



HAL
open science

Luminescence de Ce^{3+} et Pr^{3+} dans les fluorures denses en vue de la réalisation de cristaux scintillateurs à déclin rapide

Patricia Mesnard

► **To cite this version:**

Patricia Mesnard. Luminescence de Ce^{3+} et Pr^{3+} dans les fluorures denses en vue de la réalisation de cristaux scintillateurs à déclin rapide. Matériaux. Université de Bordeaux I, 1997. Français. NNT : 1997BOR10569 . tel-00169394

HAL Id: tel-00169394

<https://theses.hal.science/tel-00169394>

Submitted on 3 Sep 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.

N° ordre : 1690

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Patricia MESNARD**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

**LUMINESCENCE DE Ce^{3+} ET Pr^{3+} DANS DES FLUORURES
DENSES EN VUE DE LA REALISATION DE CRISTAUX
SCINTILLATEURS A DECLIN RAPIDE**

Soutenue le 16 juin 1997

Après avis de MM. : J. C. Krupa

Rapporteurs

C. Pédrini

Devant la commission d'examen formée de :

J. Etourneau

Président

J. P. Chaminade

Rapporteur

C. Fouassier

Examineurs

J. C. Krupa

A. Minvielle

C. Pédrini

A Fabrice

A celle que nous attendons

A ma mère

A Eric et Isabelle

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à Monsieur J. Etourneau, Directeur de l'Institut, pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Messieurs les Directeurs de Recherche, J. C. Krupa de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay et C. Pédrini, Directeur du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents de Lyon, trouvent ici le témoignage de toute ma gratitude pour avoir aimablement accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur A. Minvielle, Ingénieur Crismatec, de m'avoir fait l'honneur de sa présence à ce jury de thèse.

Toute ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent à Monsieur C. Fouassier, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a initié aux travaux de recherche avec beaucoup de compétence et de gentillesse. Sa disponibilité quotidienne et sa riche expérience de la luminescence ont été pour moi, tout au long de ce travail, une aide précieuse.

Je tiens à associer à ces remerciements Monsieur J. P. Chaminade, Ingénieur de Recherche au CNRS, qui a contribué à la réalisation de cette étude en m'initiant aux techniques de croissance cristalline. Je suis heureuse de le voir compter au nombre de mes examinateurs. Je lui exprime ma sincère reconnaissance et ma profonde amitié.

Monsieur F. Guillen a également participé en grande partie à ce travail en m'apportant sa précieuse aide technique dans l'élaboration des matériaux et les mesures optiques à "froid". Je lui adresse mes remerciements les plus chaleureux malgré des discussions parfois "houleuses".

Monsieur J. Grannec a su me faire profiter de sa compétence dans le domaine de la chimie des fluorures. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je tiens

à y associer également Monsieur L. Lozano qui m'a apporté une aide précieuse en matière de fluoration.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur C. Dujardin, Maître de Conférences au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents de Lyon, pour sa précieuse collaboration dans l'étude des mécanismes de scintillation. Son expérience et les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont considérablement aidée à la rédaction de ce mémoire.

De même, qu'il me soit permis de remercier Madame C. Labrugère pour l'aide qu'elle a apportée à l'étude menée par spectroscopie des photoélectrons X.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'Equipe de Luminescence que j'ai côtoyés pendant mon séjour au laboratoire : Monsieur G. Le Flem, sa gentillesse et ses discussions à la pause-café, Jean-Marc et notre première entrée en boîte sèche qui restera à tout jamais mémorable, Alain G. et ses invitations aux voyages, Evelyne, Geneviève, Ilias, Isabelle, Virginie, Brahim et son thé à la menthe.

Je ne serais oublier l'Equipe du Fluor avec Céline, Hervé (et son gâteau basque) et Toru.

Ma reconnaissance ne saurait être complète sans remercier ceux qui ont partagé ma vie quotidienne au laboratoire mais également extra-labo : Martine, Nadine, Thierry C. et nos sorties au pub, Thierry A. et les soirées billards du vendredi soir avec Fabrice, Sylvie et Eric et les week-ends à l'île de Ré.

Mes remerciements les plus chaleureux à Alain et Jean-François qui m'ont supportée durant cette dernière année de thèse lors des "pauses-thés".

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES MATERIAUX SCINTILLATEURS

INTRODUCTION.....	5
-------------------	---

A- <u>MECANISMES PHYSIQUES MIS EN JEU DANS LES SCINTILLATEURS ET NOTION DE RENDEMENT DE SCINTILLATION</u>	5
--	---

<i>1. Interactions rayonnement-matière</i>	5
--	---

1.1. Absorption photoélectrique ($E < 1$ MeV)	5
--	---

1.2. Diffusion Compton ($E \approx 1$ MeV)	6
---	---

1.3. Production de paires électron-positon (E : quelques MeV)	8
--	---

<i>2. Processus physiques mis en jeu et notion de rendement de scintillation</i>	10
--	----

2.1. Processus de conversion.....	11
-----------------------------------	----

2.2. Transfert d'énergie à l'ion luminescent	12
--	----

2.3. Rendement quantique de fluorescence	13
--	----

B- <u>MATERIAUX SCINTILLATEURS INORGANQUES</u>	14
---	----

<i>1. Les halogénures alcalins</i>	16
--	----

<i>2. Tungstates</i>	17
----------------------------	----

<i>3. $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO)</i>	18
---	----

<i>4. CeF_3 et les autres scintillateurs dopés au Ce^{3+}</i>	18
---	----

<i>5. Scintillateurs dopés aux autres terres rares</i>	19
--	----

<i>6. BaF_2 et la cross-luminescence</i>	20
---	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	22
----------------------------------	----

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION	25
A- <u>METHODES DE SYNTHESE</u>	25
1. <i>Fluorures de départ</i>	25
1.1. Utilisation de NH_4HF_2	25
1.2. Précipitation dans l'acide fluorhydrique	26
1.3. Elaboration sous courant de fluor	26
2. <i>Préparation des matériaux pulvérulents</i>	26
2.1. Fluorures ternaires MThF_6	26
2.1.1. Réaction à l'état solide	26
2.1.2. Synthèse par coprécipitation	27
2.2. Les fluorures $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$ et KPbLaF_6	27
2.3. Elpasolites A_2BYF_6 (A = K, Rb et B = Na)	27
3. <i>Croissance cristalline (Méthode Bridgman)</i>	28
B- <u>CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES</u>	29
1. <i>Diffraction de rayons X</i>	29
2. <i>Mesure des masses volumiques</i>	29
3. <i>Analyse chimique par microsonde électronique (sonde de Castaing)</i>	29
4. <i>Spectroscopie de photoélectrons (XPS)</i>	30
C- <u>SPECTROSCOPIES OPTIQUES</u>	32
1. <i>Spectroscopie d'absorption</i>	32
1.1. Spectrophotomètre CARY 2415	32
1.2. Spectrophotomètre SPEX FL212	33
2. <i>Spectroscopie de fluorescence UV-visible</i>	33
3. <i>Fluorescence sous rayonnement à haute énergie</i>	34
3.1. Super-ACO - Le rayonnement synchrotron	35
3.2. Ligne de lumière SA 61	36

3.3. Dispositif expérimental de photoluminescence.....	37
3.3.1. Spectres d'excitation.....	37
3.3.2. Spectres d'émission.....	41
3.3.3. Mesure du déclin de fluorescence.....	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	43

CHAPITRE III

STRUCTURE DES MATERIAUX FLUORES ETUDIES

INTRODUCTION.....	45
A- <u>STRUCTURE TYSONITE ET COMPOSES MThF₆</u>.....	45
1. <i>Structure tysonite</i>	45
2. <i>Fluorures MThF₆ (M = Ba, Pb, Cd, Hg)</i>	49
2.1. <i>Structure</i>	49
2.2. <i>Système MF₂-ThF₄</i>	50
2.3. <i>Solutions solides M_{1-x}Th_{1-x}F₆-CeF₃</i>	52
B- <u>SYSTEME MF₂-LnF₃ (M = Ba, Pb et Ln = Y, ions terres rares)</u>.....	53
C- <u>COMPOSE KPbLaF₆ DE STRUCTURE GAGARINITE</u>.....	59
1. <i>Description de la structure</i>	59
2. <i>Composés KPbLnF₆ de type gagarinite et solution solide Pb_{2x}K_{3/2-x}La_{3/2-x}F₆</i>	60
D- <u>LES ELPASOLITES A₂BMF₆</u>.....	62
1. <i>Structure</i>	62
2. <i>Stabilité de la structure cubique : facteur de Goldsmith</i>	62
3. <i>Symétrie et limites d'existence des elpasolites K₂NaY_{1-x}Pr_xF₆ et Rb₂NaY_{1-x}Pr_xF₆</i>	64
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	66

CHAPITRE IV

LUMINESCENCE DU CERIUM DANS DES FLUORURES DENSES À BASE DE BARYUM

INTRODUCTION	69
A- <u>LUMINESCENCE DU CERIUM DANS LE FLUORURE BaThF₆</u>	70
1. <i>Choix du réseau-hôte</i>	70
2. <i>Caractéristiques de l'ion Ce³⁺</i>	71
3. <i>Le fluorure double de baryum et de thorium dopé au cérium</i>	73
3.1. <i>Fluorescence du cérium</i>	73
3.1.1. <i>Spectre d'excitation et d'émission</i>	73
3.1.2. <i>Influence des traitements thermiques sous atmosphère réductrice ou fluorée</i>	76
3.1.3. <i>Rendement de luminescence sous excitation UV</i>	78
3.2. <i>Influence du rapport Th/Ba sur la luminescence du cérium</i>	80
B- <u>CROISSANCE CRISTALLINE ET CARACTERISATION DES CRISTAUX DE BaThF₆ DOPE AU CERIUM</u>	82
1. <i>Travaux antérieurs sur les fluorures de type tysonite</i>	82
2. <i>Résultats de la croissance cristalline et caractérisations physico-chimiques des cristaux</i>	84
2.1. <i>Résultats des expériences de croissance cristalline</i>	84
2.2. <i>Caractérisations physico-chimiques des monocristaux</i>	86
3. <i>Caractéristiques optiques dans le domaine UV-visible</i>	87
C- <u>PROPRIETES DE SCINTILLATION DU FLUORURE BaThF₆:Ce</u>	89
1. <i>Excitation sous rayonnement à haute énergie</i>	89
1.1. <i>Emission sous rayonnement à haute énergie</i>	90
1.1.1. <i>Cristal BaThF₆:1%Ce</i>	90
1.1.2. <i>Mise en évidence d'une cross-luminescence</i>	91
1.2. <i>Etude cinétique</i>	96
1.3. <i>Rendement de scintillation</i>	101

2. Mécanismes de scintillation dans le domaine 5 à 40 eV.....	102
2.1. Analyse XPS et schéma de bande.....	102
2.2. Spectres d'excitation de 5,5 à 40 eV	103
D- LE FLUORURE DOUBLE DE BARYUM ET D'YTTRIUM $Ba_4Y_3F_{17}$ DOPE AU CERIUM	112
1. Etude spectroscopique sous excitation UV.....	112
1.1. Luminescence du cérium.....	112
1.2. Rendement de luminescence : extinction par concentration.....	116
2. Comportement des composés $Ba_4Y_3F_{17}:Ce$ sous rayonnement ionisant	118
2.1. Emission sous rayonnement à haute énergie	118
2.1.1. $Ba_4Y_3F_{17}$	119
2.1.2. Fluorure $Ba_4Y_3F_{17}$ dopé au cérium : efficacité du transfert CL- Ce^{3+}	121
2.2. Mécanismes de fluorescence de 4 à 40 eV	123
2.2.1. Analyse XPS et structure de bande	123
2.2.2. Interprétation des spectres d'excitation de 4 à 40 eV.....	125
2.2.3. Cinétique sous excitation à 30 eV.....	130
CONCLUSION.....	132
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	134

CHAPITRE V
COMPOSES FLUORES AU PLOMB
DOPE AU CERIUM

INTRODUCTION	137
A- TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA LUMINESCENCE DE Pb^{2+}	139
B- FLUORURE TYSONITE $PbThF_6$.....	141
1. Luminescence du cérium	141
2. Stabilité thermique de l'émission du cérium	143

C- <u>COMPOSE $Ba_4Y_3F_{17}$: DOPAGE AU PLOMB ET INSERTION SIMULTANEE DE PLOMB ET DE CERIUM</u>	146
1. Luminescence du plomb dans le composé $Ba_4Y_3F_{17}$	147
1.1. Influence de la concentration et la température	147
1.2. Origine de l'émission de Pb^{2+}	152
2. Luminescence du cérium dans les composés $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}$	153
2.1. Spectres d'excitation et d'émission	153
2.2. Stabilité thermique de l'émission de Ce^{3+}	156
D- <u>LE FLUORURE $KPbLaF_6$</u>	158
1. Luminescences ultraviolette et violette intrinsèques au réseau	158
2. Luminescence du cérium dans $KPbLaF_6$	161
CONCLUSION	165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	167

CHAPITRE VI
LUMINESCENCE A DECLIN RAPIDE DU PRASEODYME
DANS DES MATRICES FLUOREES

INTRODUCTION	169
A- <u>SPECTROSCOPIE DE L'ION Pr^{3+} - TRAVAUX ANTERIEURS SUR SA LUMINESCENCE A DECLIN RAPIDE</u>	171
B- <u>LUMINESCENCE DE Pr^{3+} DANS LES ELPASOLITES FLUOREES</u>	176
1. Luminescence de Ce^{3+} dans les fluorures A_2NaYF_6 ($A = K$ et Rb) et caractéristiques attendues pour celle de Pr^{3+}	176
2. $Rb_2NaYF_6:Pr$	177
2.1. Une seule émission ultraviolette	177
2.2. Rendement de luminescence de l'émission ultraviolette	180

3. $K_2NaYF_6:Pr$	184
3.1. Deux émissions ultraviolettes : effet de la concentration.....	184
3.2. Emissions secondaires de raies	188
3.2.1. Emission à partir de 3P_J	188
3.2.2. Emission à deux photons visibles	191
4. Comportement des elpasolites dopées Pr^{3+} sous excitation à haute énergie	192
4.1. Emission du Pr^{3+} sous excitation du rayonnement synchrotron.....	193
4.2. Mécanismes d'excitation du praséodyme de 4 à 35 eV	195
4.2.1. Analyse XPS.....	195
4.2.2. Interprétation des spectres d'excitation	197
C- <u>LUMINESCENCE DE Pr^{3+} DANS LE FLUORURE DOUBLE $Ba_4Y_3F_{17}$</u>.....	203
1. Emission $5d \rightarrow 4f$	204
2. Emission $f-f$ à partir de 1S_0	206
CONCLUSION.....	207
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	209
CONCLUSION GENERALE.....	211
ANNEXE 1.....	217
ANNEXE 2.....	219

INTRODUCTION

La recherche d'une nouvelle génération de cristaux scintillateurs (matériaux luminescents détecteurs de particules ou de rayonnements X ou γ) denses et rapides est devenue très active ces dernières années. Le rôle d'un scintillateur est de convertir un rayonnement ionisant de haute énergie en une radiation lumineuse détectable par un photomultiplicateur ou une photodiode. Les développements actuels des expériences en physique nucléaire et de l'imagerie médicale font appel à de nouveaux détecteurs haute résolution de plus en plus performants. Mentionnons également leurs utilisations dans le milieu industriel comme la recherche pétrolière, le contrôle des conteneurs et la sécurité dans les aéroports. Pour plusieurs de ces applications, les contraintes en terme d'efficacité, de rapidité et de résistance aux radiations sont extrêmement sévères.

Pour une application comme cristaux scintillateurs, les matériaux luminescents doivent répondre à certaines exigences. Il est nécessaire qu'ils possèdent un *pouvoir d'arrêt important des particules ou des photons X ou γ incidents* : cette absorption dépend essentiellement de la *présence d'éléments à numéro atomique Z élevé* comme constituants des réseaux-hôtes. La *forte densité* induite permet de limiter la taille des cristaux scintillateurs, critère primordial pour une application en imagerie médicale. De plus, il est indispensable que le *temps de réponse des scintillateurs soit le plus court possible* afin de séparer des événements rapprochés et d'accroître le rapport signal sur bruit. Soumis aux radiations de forte énergie, ces matériaux doivent être *résistants*.

Ce travail se place donc dans la perspective de l'obtention *de nouveaux matériaux luminescents denses* présentant sous excitation par une radiation à haute énergie un *rendement élevé et un temps de déclin rapide*.

Sous l'impact d'un rayonnement X ou γ , il se crée, au sein du matériau, un grand nombre de paires électron-trou. Le transfert de l'énergie de recombinaison de ces paires sur un centre émetteur permet son excitation et induit l'émission d'une radiation lumineuse dans le domaine de l'ultraviolet ou du visible par son retour à l'état fondamental.

Le rendement de scintillation peut alors s'écrire comme étant fonction de trois critères principaux que sont le nombre de paires électron-trou créées, la probabilité de

transfert à l'ion luminescent et le rendement de désexcitation radiative de ce dernier. Le premier critère dépend uniquement de la nature de la matrice d'accueil. En effet, le nombre de paires e^- -trou créées dans un matériau est fonction de la largeur de la bande interdite et de l'énergie de phonons. Les réseaux-hôtes les plus favorables sont les iodures qui combinent à la fois une largeur de bande interdite étroite et une énergie de phonons faible. Malheureusement, leur faible densité et leur temps de réponse relativement long limitent leurs applications. Même si NaI:Tl est très largement utilisé en imagerie médicale dans les γ -caméras, son remplacement par un scintillateur plus lourd pour minimiser le volume du détecteur fait l'objet de nombreux travaux. Le choix du réseau-hôte repose en fait sur un compromis entre les propriétés requises pour l'application. En raison de leur large bande interdite, les fluorures ne peuvent rivaliser avec les iodures sur le plan de l'efficacité. Cependant dans le cas de la détection de particules de très haute énergie, des rendements modérés, quelques milliers de photons par MeV, sont suffisants. Les fluorures ont l'avantage de posséder une température de fusion beaucoup plus basse que les oxydes ce qui facilite la croissance cristalline. Ils présentent généralement une grande stabilité chimique. De plus, de nombreux réseaux fluorés sont connus pour facilement accueillir des ions activateurs tels que les éléments de transition ou les lanthanides.

Sur le critère de la rapidité, nous avons sélectionné comme centres émetteurs les ions lanthanides à transitions permises. L'ion Ce^{3+} présente une émission $5d \rightarrow 4f$ dont le temps de déclin varie entre 20 et 50 ns suivant le réseau-hôte. Nous avons également envisagé un dopage au praséodyme, l'ion Pr^{3+} étant susceptible de présenter une émission de ce type dans certains réseaux-hôtes à fort champ cristallin. De plus, ces ions lanthanides présentent généralement des rendements quantiques de fluorescence élevés quelles que soient les matrices d'accueil.

Ainsi, notre travail porte sur *les propriétés de luminescence des ions terres rares Ce^{3+} et Pr^{3+} dans les fluorures* en vue de la réalisation de scintillateurs et comporte trois volets :

- l'investigation sur des échantillons pulvérulents de *l'influence de la nature du réseau-hôte sur les propriétés luminescentes de l'ion activateur* pour une excitation directe de leurs niveaux $5d$: temps de déclin, extinction par concentration, effet des

processus de photoionisation sur la stabilité thermique de l'émission de Ce^{3+} dans des fluorures au plomb, influence du champ cristallin sur la nature de l'émission de l'ion Pr^{3+} .

- *la croissance cristalline* de fluorures possédant les propriétés requises pour une utilisation potentielle comme scintillateur,

- *l'étude des propriétés de scintillation* : détermination des processus de transfert à l'ion luminescent de l'énergie cédée au cristal par les photons incidents de haute énergie.

Afin de pouvoir effectuer ces mesures, il est nécessaire de pouvoir disposer d'un spectrophotomètre maintenu sous ultravide et équipé d'une source de photons de longueur d'onde variable couvrant un large domaine d'énergie. Nous avons utilisé le rayonnement synchrotron, rayonnement électromagnétique issu de l'anneau de stockage de positons Super-ACO du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE). Il émet dans un large domaine spectral continu s'étendant de l'infra-rouge aux rayons X mous. Pour ce qui concerne notre étude, nous nous sommes limité au domaine d'excitation de 3 à 40 eV, domaine où tous les mécanismes fondamentaux de fluorescence mis en jeu dans les scintillateurs sont observables.

Ce mémoire se compose de six chapitres :

- Le premier chapitre traite des mécanismes fondamentaux (absorption, conversion, transfert et désexcitation) mis en jeu dans les scintillateurs après excitation sous rayonnement à haute énergie. Les principales familles de cristaux scintillateurs actuellement sur le marché ou en cours de développement sont également présentées.

- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des modes de synthèse et de techniques de caractérisations physico-chimiques et optiques des matériaux fluorés étudiés.

- Dans le troisième chapitre, nous décrivons les structures cristallines des matériaux synthétisés, à savoir les fluorures doubles $MThF_6$ à structure tysonite et $M_4Y_3F_{17}$ de structure dérivée de la fluorine ($M = Ba$ et Pb), le fluorure $KPbLaF_6$ ainsi que les elpasolites A_2NaYF_6 ($A = Rb$ et K).

- Le quatrième chapitre rassemble les résultats des propriétés de fluorescence du cérium dans les composés denses BaThF_6 et $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ pour une excitation directe dans les niveaux 5d ou par des particules ionisantes. Nous discuterons en détail suivant le domaine d'énergie des divers mécanismes d'excitation de la luminescence. L'obtention de cristaux de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ nous permettra de donner les principales caractéristiques (rendement de scintillation en photons/MeV, temps de réponse) d'un scintillateur dans les conditions réelles d'utilisation (tests sous rayons X et γ).

- Dans le chapitre suivant, nous examinerons la stabilité thermique de la luminescence du cérium dans des matrices à base d'ions à doublet $6s^2$ tels que le plomb. L'effet néfaste de la proximité des niveaux émetteurs 5d de Ce^{3+} et des états $6s6p$ du plomb pourra être mis en évidence.

- Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude de la luminescence du praséodyme dans les fluorures A_2NaYF_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) et $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$. Une émission $5d \rightarrow 4f$ a été observée pour les trois réseaux-hôtes, seule ou accompagnée d'une émission $4f-4f$ résultant de l'occupation de sites à champ faible. Une teneur élevée en ions activateurs étant favorable pour un transfert efficace de l'énergie absorbée par le réseau, l'extinction par concentration de l'émission $5d \rightarrow 4f$ a été étudiée. Les premiers résultats d'excitation par le rayonnement synchrotron sur des échantillons pulvérulents d'elpasolites nous permettront de proposer certains mécanismes de scintillation.

CHAPITRE I

**GENERALITES SUR LES MATERIAUX
SCINTILLATEURS**

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter succinctement les principes physiques de scintillation intervenant lors de la conversion du rayonnement ionisant (X ou γ) en une radiation ultraviolette ou visible. A partir de cette description, nous pourrions définir un rendement de scintillation.

Les principales classes de scintillateurs présents actuellement sur le marché ou en cours de développement seront énumérées dans la seconde partie de ce chapitre. Nous nous attarderons plus particulièrement sur les scintillateurs à déclin rapide ($\tau < 50$ ns) activés aux ions terres rares, notre travail de thèse se plaçant dans la perspective de l'obtention de nouveaux matériaux denses de ce type.

A- MECANISMES PHYSIQUES MIS EN JEU DANS LES SCINTILLATEURS ET NOTION DE RENDEMENT DE SCINTILLATION

1. Interactions rayonnement-matière

Le premier mécanisme intervenant lorsqu'un matériau est soumis à une radiation ionisante (dans notre cas rayonnements X ou γ) est l'interaction rayonnement-matière [1]. On distingue trois types d'interactions dont la prédominance est principalement fonction de l'énergie du rayonnement incident :

- l'absorption photoélectrique,
- la diffusion Compton,
- la production de paires électron-positon.

1.1. Absorption photoélectrique ($E < 1 \text{ MeV}$)

Au cours de ce processus, le photon γ incident disparaît complètement lors de l'interaction avec l'atome "absorbeur" tandis que ce dernier éjecte de l'un de ses niveaux un photoélectron de grande énergie.

L'interaction a lieu avec l'atome tout entier et ne peut avoir lieu avec les électrons libres. Pour des photons γ suffisamment énergétiques, l'origine la plus probable d'un photoélectron est la couche K de l'atome où les électrons sont les plus liés. L'énergie cinétique de ce photoélectron est :

$$E_{e^-} = h\nu - E_1$$

avec E_1 l'énergie de liaison du photoélectron sur le niveau d'origine, $h\nu$ l'énergie du photon incident. Pour des photons γ d'énergie supérieure à plusieurs centaines de keV, le photoélectron emporte la presque totalité de l'énergie du photon incident.

D'autre part, cette interaction crée un atome ionisé puisqu'il manque un électron sur un de ses niveaux. Ce trou est rapidement rempli par capture d'un électron libre, accompagnée ou non d'un réarrangement du cortège électronique par passage d'un électron des couches supérieures sur le niveau K. La différence d'énergie induit l'émission d'un ou plusieurs photons X caractéristiques. Le plus souvent, ces photons X sont réabsorbés près du lieu d'interaction initial par absorption photoélectrique impliquant des électrons moins liés. Dans quelques cas, cette absorption est suivie d'une émission d'un électron Auger se substituant au photon X. Les photons X et les électrons Auger sont caractéristiques de l'atome.

Ce processus photoélectrique est le mode d'interaction prédominant pour les rayons X ou γ de faible énergie. Il est d'autant plus important que le numéro atomique Z du milieu absorbant est élevé. En effet, la probabilité d'absorption par interaction photoélectrique, en fonction de l'énergie du photon gamma incident E_γ et du numéro atomique Z du milieu absorbant est donnée de façon approchée par la formule suivante :

$$\tau = \text{Constante} \cdot \frac{Z^n}{E_\gamma^3}$$

où n varie entre 4 et 5 suivant l'énergie E_γ .

1.2. Diffusion Compton ($E \approx 1 \text{ MeV}$)

L'interaction par diffusion Compton (choc élastique) a lieu entre un photon γ incident et un électron du milieu absorbant. Le photon γ incident est alors dévié d'un angle θ par rapport à sa direction d'origine et transfère une partie de son énergie à l'électron (supposé initialement au repos) qui est alors appelé électron de recul (Fig. I.1).

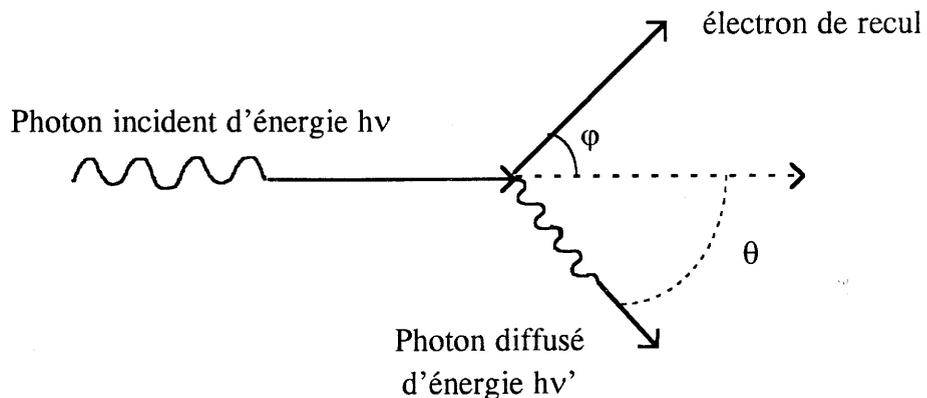


Figure I.1 : Schéma d'une diffusion Compton.

Tous les angles de la diffusion étant permis, l'énergie cinétique transférée à l'électron de recul peut varier de 0 à une grande partie de l'énergie du photon γ incident. L'écriture de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement avant et après le choc permet de calculer l'énergie du photon γ diffusé qui est donnée par :

$$hv' = \frac{hv}{1 + \frac{hv}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)}$$

où m_0c^2 est l'énergie de masse au repos de l'électron ($m_0c^2 = 0,511 \text{ MeV}$).

La probabilité de diffusion Compton dépend du nombre d'électrons disponibles comme cibles et augmente donc linéairement avec Z .

Le photon diffusé peut ressortir du cristal ou bien subir d'autres collisions élastiques. Dans le premier cas il en résulte une perte de rendement de scintillation ; dans le second cas l'énergie du photon incident est dissipée à plusieurs emplacements du cristal ce qui est néfaste si le point de départ du photon incident doit être localisé (par exemple : tomographie à positons).

1.3. Production de paires électron-positon (E : quelques MeV)

Si l'énergie du photon γ incident est supérieure à deux fois l'énergie de masse au repos de l'électron soit $2 \times 0,511 = 1,02$ MeV, le processus de production de paires est énergétiquement possible. En pratique, ce mode d'interaction demeure très faible jusqu'à ce que l'énergie du photon γ atteigne deux fois cette valeur et par conséquent concerne uniquement les photons γ de haute énergie.

Dans cette interaction, le photon γ disparaît pour être remplacé par une paire électron-positon (paire e^- , e^+). L'énergie supplémentaire transportée par le photon γ au-dessus de 1,02 MeV se répartit en énergie cinétique entre les deux particules. Le positon après avoir été ralenti par le milieu absorbant s'annihile avec un électron, ce qui conduit à la formation de deux photons d'annihilation de 511 keV, produits secondaires de l'interaction.

Il n'existe pas d'expression simple pour décrire la probabilité de production de paires mais sa valeur varie approximativement comme le carré du numéro atomique Z du milieu absorbant et, pour un atome donné, elle augmente rapidement avec l'énergie à partir de 1 MeV et jusqu'à un maximum au-delà duquel elle décroît.

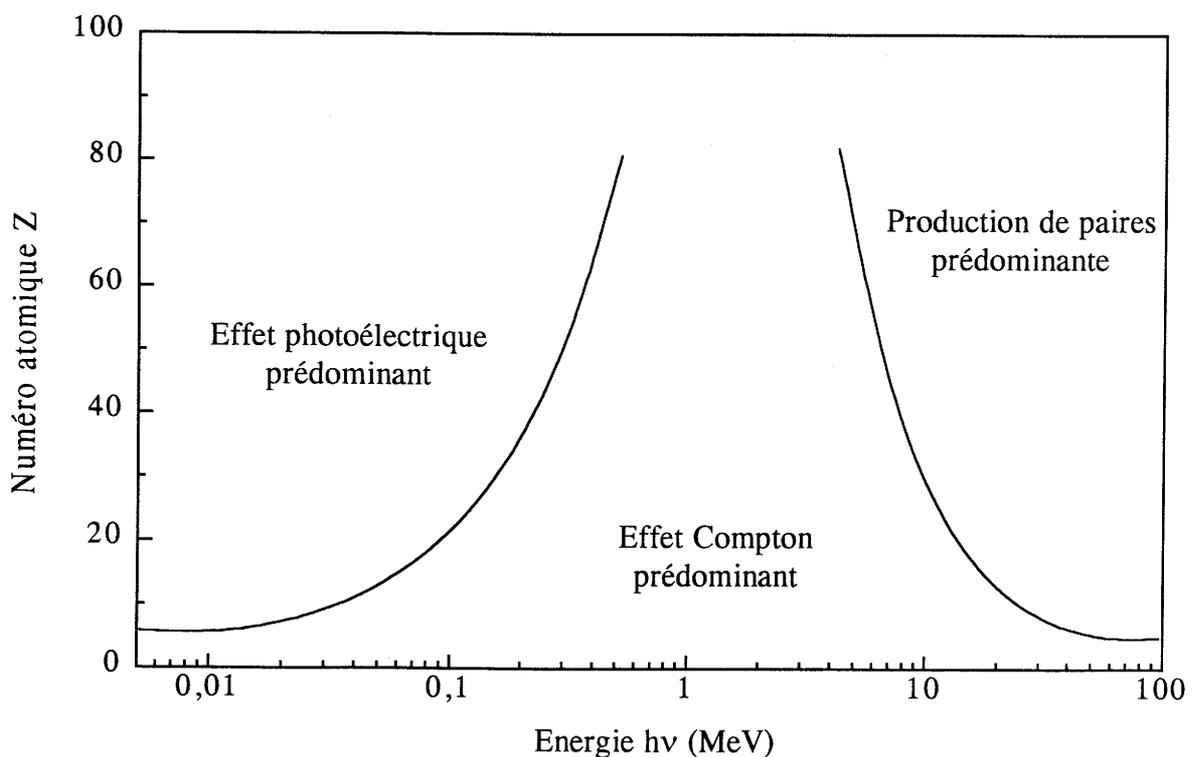


Figure I.2 : Importance relative des trois modes d'interaction des photons γ avec la matière.

La figure I.2 montre l'importance relative de ces trois processus en fonction du numéro atomique des constituants du matériau et de l'énergie des photons γ [1].

La courbe de gauche représente l'énergie pour laquelle l'absorption photoélectrique et la diffusion Compton sont équiprobables en fonction du numéro atomique Z de l'absorbant, la courbe de droite représente l'énergie pour laquelle la diffusion Compton et la production de paires sont équiprobables. On définit ainsi trois zones dans lesquelles l'effet photoélectrique, la diffusion Compton ou la production de paires sont prédominantes.

Le domaine d'énergie qui nous intéresse pour la suite de notre travail correspondant à la gamme des rayons X et γ de faible énergie ($E < 0,1$ MeV), nous nous situons dans le cas où l'absorption photoélectrique est le phénomène d'interaction prédominant, ceci d'autant plus que le numéro atomique Z du milieu absorbant est élevé.

La figure I.3 donne la variation de la photofraction $\varepsilon = \sigma_p / (\sigma_p + \sigma_c)$: rapport de la section efficace de l'absorption photoélectrique à la somme des sections efficaces de l'absorption photoélectrique et de la diffusion Compton pour des photons γ de 511 keV en fonction du numéro atomique [2].

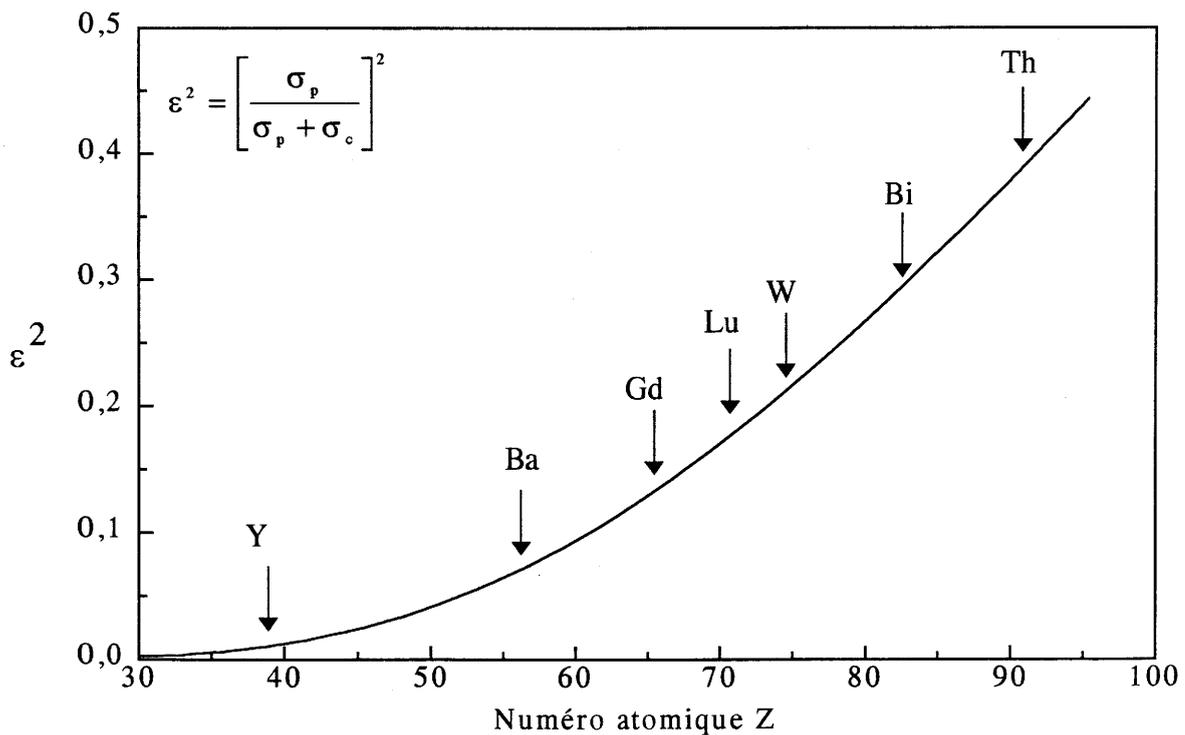


Figure I.3 : Variation de la fraction photoélectrique pour des photons γ de 511 keV en fonction du numéro atomique.

Les atomes lourds comme le bismuth ou le thorium présentent une efficacité d'absorption photoélectrique beaucoup plus importante que les éléments légers comme l'yttrium. Ceci justifie le choix du thorium comme élément constituant d'une des matrices étudiées (BaThF₆).

2. Processus physiques mis en jeu et notion de rendement de scintillation

Après absorption des rayonnements X ou γ selon les processus décrits ci-dessus, il y a, au sein du matériau, création en avalanche d'électrons secondaires et de phonons optiques. Ces électrons secondaires sont rapidement convertis en paires électron-trou (paires e⁻-trou) thermalisées, qui excitent les ions activateurs. Ces derniers relaxent ensuite vers leur état fondamental avec émission de photons ou de phonons.

Ces processus qui mènent à l'émission d'une radiation lumineuse peuvent être divisés en trois étapes principales :

- ① *la conversion* de l'énergie du rayonnement excitateur en un grand nombre de paires électron-trou,
- ② *le transfert* de l'énergie de recombinaison de ces paires électron-trou aux centres luminescents,
- ③ *le retour des centres émetteurs excités à l'état fondamental* avec une certaine probabilité d'émission de photons.

Chacune de ces étapes peut être caractérisée par un rendement propre dont le produit représente le rendement énergétique global du scintillateur qui s'écrit [3, 4] :

$$\eta = \gamma \cdot S \cdot Q \cdot \frac{h\nu}{E_g}$$

où γ représente le rendement du processus de conversion (création des paires électron-trou), S le rendement de transfert de l'énergie de recombinaison des paires e⁻-trou aux centres émetteurs, Q le rendement quantique de fluorescence de l'ion luminescent, $h\nu$ l'énergie du photon émis par l'ion activateur et E_g l'énergie de la bande interdite de la matrice.

2.1. Processus de conversion

Si l'on suppose que la probabilité de transfert de l'énergie de recombinaison des paires électron-trou aux ions luminescents est totale ($S = 1$) et que la probabilité de désexcitation non radiative de ces derniers est négligeable ($Q = 1$), on peut exprimer le rendement maximal de scintillation par la relation suivante [5] :

$$\eta_{\max.} = (1-r) \cdot (E_g/E_x) \cdot (hv/E_g)$$

- où
- r est la fraction d'énergie de la radiation ionisante réfléchie,
 - E_g est l'énergie de la bande interdite de la matrice,
 - E_x est l'énergie moyenne nécessaire pour former une paire e^- -trou,
 - hv est l'énergie du photon émis par l'ion activateur.

$(1-r)$ exprime donc la part d'énergie du rayonnement incident réellement absorbée par la matrice. Le rapport (E_g/E_x) donne le rendement énergétique pour passer d'une paire électron-trou non thermalisée à une paire thermalisée. Enfin le rapport (hv/E_g) définit la quantité d'énergie radiative obtenue par rapport à l'énergie de la paire électron-trou thermalisée.

Il est important de réaliser que l'énergie moyenne E_x , nécessaire pour former une paire électron-trou, est largement supérieure à l'énergie E_g du gap du réseau-hôte. Elle peut s'exprimer empiriquement sous la forme $E_x = \beta E_g$ où β exprime la perte d'énergie par vibration des atomes de la matrice.

Le rendement du scintillateur peut donc encore s'exprimer sous la forme simplifiée :

$$\eta_{\max.} = (1-r) \cdot \frac{hv}{\beta E_g}$$

Le rendement énergétique est d'autant plus élevé que l'écart d'énergie entre les photons émis et la bande interdite est faible.

L'efficacité du scintillateur dépend également du facteur β qui a été estimé pour la première fois par Shockley à 3 pour les semi-conducteurs [6]. Par la suite, Lehmann [7] et Robbins [8] ont estimé empiriquement les valeurs de β suivant le type de matrice envisagée. Ce paramètre dépend principalement de l'énergie maximale de vibration. D'une manière générale, les sulfures et les fluorures ont des énergies de phonons faibles (300 à 400 cm^{-1}),

contrairement aux oxydes où l'énergie de phonon peut atteindre des valeurs de 600 cm^{-1} (liaison Ln-O) à 1300 cm^{-1} (liaison P-O). Ainsi, le paramètre β égal à 3 pour les sulfures peut atteindre des valeurs allant de 4 à 8 pour les oxydes ce qui peut réduire considérablement le rendement du scintillateur.

La largeur de la bande interdite augmente avec l'électronégativité du ligand ; les valeurs typiques pour les sulfures, oxydes et fluorures, susceptibles de constituer les réseaux-hôtes sont respectivement de 4-5, 6 et 10 eV.

Pour un scintillateur fluoré dopé au cérium présentant une émission dans l'ultraviolet vers 300 nm, en prenant une valeur du gap voisine de 10 eV et un facteur β égal à 3 comme pour les sulfures, on obtient pour le rendement maximal :

$$\eta_{\text{max.}} = \frac{4,2}{3 * 10} = 14\%.$$

Le composé CsI:TI l'un des scintillateurs les plus efficaces actuellement utilisés sur le marché présente un tel rendement maximal [8].

Le rendement global du scintillateur est nécessairement inférieur à $\eta_{\text{max.}}$ du fait du piégeage des électrons excités par d'autres centres que l'ion émetteur et des pertes non radiatives. Ces deux phénomènes sont pris en considération dans les termes S et Q correspondant respectivement à la probabilité de transfert de l'énergie de recombinaison des paires e^- -trou au centre luminescent et à la probabilité de désexcitation radiative de ce dernier.

2.2. Transfert d'énergie à l'ion luminescent

Le rendement de transfert S est seulement égal à 1 si l'énergie de recombinaison des paires électron-trou est exclusivement transférée au centre luminescent. Cependant, le réseau-hôte offre plusieurs sites où les paires e^- -trou créées peuvent se recombiner : non seulement les centres luminescents intentionnellement incorporés mais aussi les impuretés, les défauts et même les sites intrinsèques du réseau. La capture des paires e^- -trou par les défauts au sens large résulte en une émission non souhaitée des défauts ou en l'absence d'émission, la recombinaison de la paire e^- -h se faisant non radiativement.

Nous verrons ultérieurement qu'il existe divers modes d'excitation des ions luminescents (Chap. IV). L'un d'entre eux est la capture successive d'un électron et d'un trou ou réciproquement. Une probabilité élevée de transfert de l'énergie de recombinaison des paires e⁻-trou aux centres luminescents est en conséquence favorisée par une aptitude de l'ion luminescent à changer de degré d'oxydation [5, 9]. Par exemple, les ions lanthanides Ce³⁺, Pr³⁺ et Tb³⁺ capturent facilement les trous, l'euporium 3+ facilement les électrons tandis que Gd³⁺ substitué par exemple à l'yttrium constitue des pièges peu profonds.

D'autre part, la matrice doit être la plus parfaite possible. Ceci exclut les solides avec des compositions et des structures cristallines complexes qui contiennent généralement une concentration élevée en défauts. Les matériaux vitreux présentent également de faible rendement de scintillation voire même aucune propriété scintillatrice [10]. Ceci s'explique par la présence dans les verres de nombreux centres pièges qui rentrent en compétition avec l'ion luminescent pour la capture des porteurs de charge.

2.3. Rendement quantique de fluorescence

Le rendement de fluorescence Q de l'ion luminescent peut être déterminé directement par l'excitation du centre sous rayonnement UV.

De nombreux ions luminescents sont connus pour présenter des rendements quantiques proches de 1. Il est à noter que la probabilité de désexcitation radiative augmente avec l'énergie des photons émis ce qui confère à l'ion Ce³⁺ dont l'émission se situe généralement dans l'ultraviolet dans les matériaux fluorés une valeur de Q voisine de 1.

Sous excitation par des particules ionisantes, le rendement de luminescence peut cependant être affecté par des interactions entre ions luminescents excités ou avec des centres créés par l'irradiation.

Les caractéristiques favorables pour l'utilisation d'un matériau fluorescent comme cristal scintillateur sont donc les suivantes :

- il doit posséder un *pouvoir d'arrêt élevé des photons X ou γ* . L'absorption photoélectrique est en effet le phénomène prédominant d'interaction rayonnement-matière dans la gamme d'énergie des photons X ou γ de faible énergie (<0,1 MeV). Les *éléments*

à *numéro atomique Z élevé* tels que le thorium, bismuth sont bien appropriés pour une absorption importante de tels rayonnements ionisants (cf. Fig. I.3).

- pour créer un nombre maximal de paires électron-trou ($\eta_{\max.} = hv/\beta E_g$), la matrice doit posséder une *largeur de bande interdite étroite* (oxydes, sulfures) et une *énergie de phonons faible* (fluorures, sulfures),

- une *aptitude des centres émetteurs à la capture des porteurs de charge* (trou ou électron) améliore le processus de transfert de l'énergie de recombinaison des paires à l'ion luminescent,

- en dernier lieu, les matériaux scintillateurs potentiels doivent être *résistants aux fortes radiations*.

B- MATERIAUX SCINTILLATEURS INORGANIQUES

Le nombre de matériaux scintillateurs étant très important, nous ne présenterons que les cristaux scintillateurs inorganiques. Nous nous sommes en grande partie aidé des articles généraux des références 1, 4 et 11 pour constituer cette classification.

Il existe également des scintillateurs organiques mais malgré les avantages d'une facilité de fabrication et d'un coût de revient faible, ils ne peuvent convenir à la détection des rayonnements X ou γ en raison de leur faible densité. De même, nous n'évoquerons pas les matériaux vitreux qui présentent les mêmes avantages avec malheureusement de très faibles rendements. De plus, ils sont peu résistants aux radiations.

Avant d'énumérer les différentes classes des scintillateurs, rappelons la diversité des domaines d'applications de ces derniers : imagerie médicale, recherche scientifique (physique des hautes énergies, physique nucléaire, astrophysique) et contrôle industriel (inspection de conteneurs, recherche pétrolière et inspection de sécurité des aéroports). Ces applications très diversifiées exigent des propriétés de scintillation différentes (Tableau I.1).

Nous pouvons donner deux exemples significatifs des applications des scintillateurs :

① les calorimètres électromagnétiques [13] : La mise en évidence de nouvelles particules élémentaires de la matière nécessite l'utilisation d'accélérateurs de plus en plus grands avec des détecteurs de plus en plus performants de très haute résolution. Ces

détecteurs sont des calorimètres électromagnétiques qui permettent de mesurer l'énergie et la position de particules émises sensibles au champ électromagnétique. Le plus grand calorimètre a été construit par le CERN à la fin des années 80 et est constitué de 12000 cristaux de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ de 24 cm de long représentant un volume total de $1,2 \text{ m}^3$. Actuellement un nouvel accélérateur est en construction avec comme détecteur un calorimètre à base de cristaux de PbWO_4 (11 m^3 soit 10 tonnes). L'énergie de la radiation étant très élevée de l'ordre du gigaélectron-volt, un rendement lumineux du scintillateur de seulement 200 photons/MeV suffit. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle exigée par la plupart des autres applications.

② l'imagerie médicale : Dans les appareillages de diagnostic médicaux, les scintillateurs servent de détecteurs de rayonnements X ou γ . Le développement de nouveaux appareillages comme les appareils de tomographie (CT, SPECT et PET) ont permis de réaliser d'importants progrès dans les analyses des tumeurs. Le fonctionnement de ces différentes techniques est largement explicité dans les références 1, 4 et 14. Ces scintillateurs, détecteurs des rayonnements émis, doivent posséder une très bonne efficacité de scintillation et une réponse rapide sans phosphorescence pour obtenir des images de bonne résolution spatiale et une excellente résolution du contraste. Une grande densité est également exigée pour réduire le volume des détecteurs.

Tableau I.1 : Propriétés exigées des scintillateurs suivant les applications [12].

Applications	Rendement lumineux (photons/MeV)	Durée de vie (ns)
Techniques de comptage		
Calorimètres		
- physique des hautes énergies	> 200	< 20
- physique des basses énergies	élevé	variable
Physique nucléaire	élevé	variable
Astrophysique	élevé	moins important
Imagerie médicale		
- tomographie PET*	élevé	< 1
- gamma caméra	élevé	moins important
Industrie	élevé	variable
Techniques d'intégration		
CT*, SPECT*	élevé	sans post-fluorescence

* PET : Positron Emission Tomography, CT : Computed Tomography, SPECT : Single Photon Emission Computed Tomography

1. Les halogénures alcalins

Le tableau I.2 résume les propriétés des halogénures alcalins utilisés comme scintillateur.

Le composé CsI présente pour une énergie d'excitation supérieure à 20 eV une émission excitonique [15]. Le centre émetteur est créé par l'interaction de plusieurs excitations élémentaires produites lors de la relaxation de l'excitation à haute énergie. Cette émission est en grande partie éteinte à la température ambiante induisant ainsi un rendement de luminescence faible. Le déclin de luminescence est court (16 ns) comparativement aux autres composés cités. Ce matériau peut être intéressant malgré sa faible intensité de luminescence pour des applications qui demandent des réponses rapides sans un rendement élevé. Dans CsI:Na, l'émission a aussi un caractère excitonique mais elle provient d'une recombinaison sur l'ion sodium.

Tableau I.2 : Quelques propriétés des scintillateurs d'halogénures alcalins [1, 16].

Propriétés	NaI:Tl	CsI:Tl	CsI:Na	CsI
Densité (g/cm ³)	3,67	4,51	4,51	4,51
Longueur d'onde du maximum d'émission (nm)	415	560	420	315
Rendement lumineux (photons/MeV)	40000	55000	42000	2000
Temps de déclin (ns)	230	1000	630	16
Emission résiduelle (% après 6 ms)	5	5	5	–

Cependant, les halogénures alcalins les plus largement utilisés sont ceux dopés au thallium en raison de leur rendement très élevé. Dans ces composés, l'exciton est piégé par l'ion Tl⁺ qui donne une luminescence correspondant aux transitions interconfigurationnelles 6s6p → 6s². NaI:Tl est probablement le scintillateur le plus répandu et est utilisé depuis plusieurs décennies comme détecteur de rayonnements γ . Il est l'un des scintillateurs les plus efficaces actuellement sur le marché.

Evidemment, ces scintillateurs ne sont pas utilisables dans tous les domaines d'applications : leur stabilité sous radiation est médiocre, le temps de réponse est long et surtout une émission résiduelle reste présente après plusieurs millisecondes. Cette dernière caractéristique exclut toute application en imagerie médicale (tomographie).

2. Tungstates

Les scintillateurs ZnWO_4 et CdWO_4 présentent l'intérêt d'une densité très élevée mais possèdent une efficacité lumineuse faible comparativement aux halogénures d'alcalins (Tableau I.3).

Le temps de déclin est relativement long (5 μs), l'émission résiduelle est pratiquement inexistante. Les cristaux de tungstates sont stables sous atmosphère ambiante mais malheureusement se clivent très facilement.

Tableau I.3 : Quelques propriétés des scintillateurs de tungstates et de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [1, 16-17].

Propriétés	ZnWO_4	CdWO_4	PbWO_4	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
Densité (g/cm^3)	7,87	7,99	8,28	7,13
Longueur d'onde du maximum d'émission (nm)	480	480	420	480
Rendement lumineux (photons/MeV)	10000	14000	< 140	9000
Temps de déclin (ns)	5000	5000	1	300
Emission résiduelle (% après 3 ms)	0,1	0,1	-	0,005

Les tungstates PbWO_4 et $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ peuvent être également cités en dépit de leur très faible efficacité lumineuse [17-19]. Leur intérêt essentiel est en effet basé sur leur temps de déclin ultra-court (<1 ns), conséquence d'une forte extinction thermique à température ambiante. Ces matériaux peuvent être de potentiels scintillateurs pour des applications demandant des réponses rapides sans exigence sur le rendement lumineux (par exemple les calorimètres électromagnétiques). PbWO_4 a été en effet choisi comme détecteur

pour le futur calorimètre du CERN pour des expériences sur la détection et la caractérisation du boson de Higgs malgré un rendement de l'ordre de 140 photons/MeV.

3. Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO)

L'efficacité de Bi₄Ge₃O₁₂ en tant que détecteur des rayons X a été découverte par Weber en 1973. Ce matériau est utilisé actuellement comme détecteur de rayonnements γ . Il est présent dans les caméras PET (positron emission tomography) en imagerie médicale. Nous avons mentionné précédemment que le calorimètre de l'expérience L3 du CERN à Genève est constitué de 12000 cristaux de BGO.

Dans le tableau I.3 sont répertoriées ses propriétés de scintillation. Les points forts sont une densité élevée, une bonne stabilité et une faible émission résiduelle. Cependant, le rendement de luminescence reste faible en raison d'une forte extinction à température ambiante et son déclin est relativement long.

4. CeF₃ et les autres scintillateurs dopés au Ce³⁺

Le tableau I.4 regroupe les propriétés luminescentes des différents scintillateurs dopés au cérium.

CeF₃ a été pendant longtemps un candidat sérieux pour la nouvelle génération de calorimètres électromagnétiques de haute précision en construction au CERN [20]. Pour ce projet, un volume total de 60 m³ (\approx 370 tonnes) de cristaux de CeF₃ aurait été nécessaire. Bien que son rendement lumineux soit relativement faible (4000 photons/MeV), le scintillateur CeF₃ répond bien aux exigences d'une telle application. En raison de cette perspective d'utilisation, de nombreuses études ont été effectuées sur CeF₃ et ont permis de caractériser au mieux ce composé du point de vue des propriétés de scintillation [21, 22].

Le coût élevé de ce projet a forcé les scientifiques à chercher une solution moins onéreuse basée sur un compromis raisonnable entre le coût et les performances, le choix définitif s'étant porté sur le scintillateur ultra-rapide PbWO₄.

Deux autres composés, Gd₂SiO₅ et Lu₂SiO₅, dopés au cérium s'avèrent des scintillateurs relativement efficaces.

$Gd_2SiO_5:Ce$ est utilisé en imagerie médicale (caméra PET) et en recherche pétrolière. Il présente cependant deux inconvénients : un rendement de seulement 9000 photons/MeV qui est due à la forte extinction thermique à 300K de l'un des deux types de centres émetteurs et un temps de déclin de 60 ns suivi d'une composante longue de 600 ns.

Quant à $Lu_2SiO_5:Ce$, son rendement est nettement supérieur avec absence d'extinction d'émission à la température ambiante. Ce composé présente de nombreux avantages avec l'inconvénient d'un coût de revient élevé en raison du prix du lutécium.

Le fort potentiel des scintillateurs CeF_3 , $Lu_2SiO_5:Ce$ et $Gd_2SiO_5:Ce$ a incité à une recherche plus systématique de nouveaux scintillateurs activés au cérium dont les plus performants sont répertoriés au tableau I.4.

Tableau I.4 : Propriétés des scintillateurs activés au cérium [1, 4, 12].

Réseaux-hôtes	Densité (g/cm ³)	Longueur d'onde du maximum d'émission (nm)	Rendement lumineux (photons/MeV)	Temps de déclin (ns)
CeF_3	6,16	285, 300	4000	30
Gd_2SiO_5	6,71	440	9000	60, 600
Lu_2SiO_5	7,4	420	25000	40
$YAlO_3$	5,55	350, 380	17000	30
$LuAlO_3$	8,34	375	20000	20
$Y_3Al_5O_{12}$	4,6	550	14000	65
CeP_5O_{14}	-	-	4000	30
$LuPO_4$	6,5	360	14000	25
$CsGd_2F_7$	5,5	340	10000	30
BaF_2	4,89	310, 325	7000	60

5. Scintillateurs dopés aux autres terres rares

De tous les ions activateurs, l'ion Ce^{3+} est sans aucun doute le plus intéressant puisqu'il donne lieu en général à une luminescence dans le proche ultraviolet ou dans le visible avec une durée de vie courte ($\tau \approx 20-60$ ns). Depuis le début des années 90, la recherche de nouveaux scintillateurs ultra-rapides s'est également tournée vers d'autres

activateurs tels que le praséodyme ou le néodyme susceptibles de présenter une émission $5d \rightarrow 4f$. Le tableau I.5 donne une liste de ces nouveaux scintillateurs. Dans le cas du néodyme les rendements restent pour l'instant inférieur à 1000 photons/MeV. Avec le praséodyme les rendements peuvent atteindre des valeurs proches de celles obtenues avec le cérium mais une part notable de l'émission correspond à des transitions f-f caractérisées par une valeur de τ de l'ordre de 10^4 ns.

Tableau I.5 : Propriétés des scintillateurs dopés au néodyme et au praséodyme [23].

Réseaux-hôtes	Densité (g/cm ³)	Longueur d'onde du maximum d'émission (nm)	Rendement lumineux (photons/MeV)	Temps de déclin (ns)
LaF ₃ :Nd	5,9	173, > 350	700, 70	5, 300
LiYF ₄ :Nd	4,0	183, > 350	150, 200	42, 3.10 ⁴
CsY ₂ F ₇ :Nd	4,8	186, > 350	300, 200	11, 2.10 ³
BaY ₂ F ₈ :Nd	5,1	188, > 350	800, 250	16, 10 ⁴
K ₂ YF ₅ :Nd	3,1	230, 260	350	20, phosphorescence
YPO ₄ :Pr	-	232, 272	-	-
Y ₂ SiO ₅ :Pr	4,4	280, 315	7000	30, lente
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Pr	4,5	316, 380	8000, 7000	18, > 10 ⁴
YAlO ₃ :Pr	5,6	240, 320, > 350	500, 12000, 1500	14, > 10 ⁴ , > 10 ⁴
Lu ₂ SiO ₅ :Pr	6,7	275, 315	18000	10

6. BaF₂ et la cross-luminescence

Le composé BaF₂ a la particularité de présenter, pour une excitation supérieure à 18 eV, deux émissions : une émission ultra-rapide appelée cross-luminescence (CL) ($\tau < 1$ ns et maxima d'émission à 195 et 220 nm) et une émission excitonique s'étendant de 200 à 500 nm avec un déclin lent de 600 ns. Cette dernière est partiellement éteinte à température ambiante [24].

Nous détaillerons plus précisément l'origine de ces luminescences dans le chapitre IV. Nous mentionnons seulement ici que l'émission CL correspond à une transition

entre la bande de valence et les premiers niveaux de coeur et qu'elle ne peut être observée que si son énergie est inférieure à l'énergie du gap.

En raison du fort intérêt pour cette émission à déclin ultra-rapide, il n'est pas surprenant que beaucoup d'autres composés aient été étudiés pour la cross-luminescence. Celle-ci a été observée dans les halogénures de potassium, rubidium, césium ou baryum. Nous avons regroupé un certain nombre de ces composés au tableau I.6. Tous les déclin sont du même ordre de grandeur, de l'ordre de la nanoseconde, les efficacités lumineuses ne dépassent pas 2000 photons/MeV. Il est encore trop tôt actuellement pour prédire si la cross-luminescence aura une application importante ou non.

Tableau I.6 : Scintillateurs présentant une émission de type cross-luminescence [25].

Réseaux-hôtes	Longueur d'onde du maximum d'émission (nm)	Rendement lumineux (photons/MeV)	Temps de déclin (ns)
BaF ₂	195, 220	1400	0,8
CsF	390	1400	2,9
CsCl	240, 270	900	0,9
RbF	203, 234	1700	1,3
KMgF ₃	140-190	1400	1,5
KCaF ₃	140-190	1400	<2
KYF ₄	140-190	1000	1,9
LiBaF ₃	230	1400	1
CsCaCl ₃	250, 305	1400	<1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Blasse et B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Ed. Springer-Verlag (1994).
- [2] S.E. Derenzo, W.W. Moses, M.J. Weber et A.C. West, *Materials Research Society, Symp. Proceedings vol. 348, Scintillator and Phosphor Materials*, San Fransico, 6-8 avril (1994).
- [3] A. Lempicki et A.J. Wojtowicz, *J. Lum.*, 60/61 (1994) 942.
- [4] G. Blasse, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1465.
- [5] G. Blasse, *J. Lum.*, 60/61 (1994) 930.
- [6] W. Shockey, *Solid State Electrochem.*, 2 (1961) 35.
- [7] W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, 118(7) (1971) 1164.
- [8] D.J. Robbins, *J. Electrochem. Soc.*, 127(12) (1980) 2694.
- [9] D.J. Robbins, B. Cockayne, J.C. Glasper et B. Lent, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1221.
- [10] B. Moine, C. Pédrini, D. Bouttet et P. Martin, *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*, Ed. Frontières (1993) p.185.
- [11] F. De Notaristefani, P. Lecoq et M. Schneegans, *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*, Ed. Frontières (1993).
- [12] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos et R. Visser, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, A348 (1994) 546.
- [13] P. Lecoq, *J. Lum.*, 60/61 (1994) 948.
- [14] W. Rossner et B.C. Grabmaier, *J. Lum.*, 48/49 (1991) 29.
- [15] A.N. Belsky, A.N. Vasil'ev, V.V. Mikhailin, A.V. Gektin, P. Martin, C. Pédrini et D. Bouttet, *Phys. Rev. B*, 49(18) (1994) 13197.
- [16] B.C. Grabmaier, *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*, Ed. Frontières (1993) p.65.
- [17] L. Nagornaya et V. Ryzhikov, *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*, Ed. Frontières (1993) p.367.
- [18] M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki et H. Yahagi, *ibidem* p.375.
- [19] V.G. Baryshesky, A.A. Fyodorov, M.V. Korzhik, V.I. Moroz et V.B. Pavlenko, *ibidem* p.361.
- [20] S. Anderson, *Nucl. Instrum. Methods*, A332 (1993) 373.

- [21] W.W. Moses, S.E. Derenzo, M.J. Weber, F. Cerrina et A. Ray-Chaudhuri, *J. Lum.*, 59 (1994) 89.
- [22] C. Pédrini, M. Moine, D. Bouttet, A.N. Belsky, V.V. Milkhailin, A.N. Viselev et E.I. Zinin, *Chem. Phys. Letters*, 206 (1993) 470.
- [23] C.W.E. van Eijk, Tenth Feofilov Symposium St-Petersbourg, 3-7 juillet (1995).
- [24] N.N. Ershov, N.G. Zakharov et P.A. Rodnyi, *Opt. Spectr.*, 53 (1982) 89.
- [25] C.W.E. van Eijk, *J. Lum.*, 60/61 (1994) 936.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

Dans ce chapitre sont tout d'abord décrites les méthodes de synthèse et de croissance cristalline (méthode Bridgman) des matériaux luminescents. Après une brève description des techniques de caractérisations physico-chimiques, nous présenterons les techniques utilisées pour étudier les phénomènes de luminescence et plus particulièrement le dispositif expérimental utilisant le rayonnement synchrotron comme source excitatrice des matériaux.

A- METHODES DE SYNTHESE

1. Fluorures de départ

Les fluorures alcalins (NaF, KF et RbF) et les fluorures de baryum BaF_2 et de plomb PbF_2 sont des produits commerciaux titrant à 99,9%. Ils sont dégazés sous vide dynamique à 200°C avant toute réaction.

Les fluorures CdF_2 et LaF_3 , produits commerciaux de haute pureté, subissent respectivement un traitement sous courant de fluor à 500°C et sous HF gazeux à 700°C pour éliminer toute trace résiduelle d'oxyde ou d'oxyfluorure.

Les autres fluorures de départ sont préparés au laboratoire à partir de chlorures, de nitrates ou d'oxydes selon les trois méthodes suivantes [1].

1.1. Utilisation de NH_4HF_2

Les trifluorures YF_3 et PrF_3 sont obtenus après chauffage à 200-300°C en creuset de platine d'un mélange de NH_4HF_2 en excès et des oxydes correspondants. Un traitement sous courant de HF gazeux à 700°C est nécessaire pour éviter la présence de traces d'oxydes ou d'oxyfluorures [2].

1.2. Précipitation dans l'acide fluorhydrique

CeF_3 et ThF_4 sont préparés par addition d'une solution des nitrates de cérium ou de thorium à une solution d'acide fluorhydrique à 40%. La solution surnageante est éliminée par centrifugation. Le précipité est lavé à l'eau distillée puis replongé dans une petite quantité de solution de HF dont l'excès est éliminé par évaporation à sec sur bain de sable. Les produits sont ensuite traités sous courant de HF gazeux à 700°C pour supprimer toutes traces d'oxygène.

1.3. Elaboration sous courant de fluor

Cette méthode fait appel à la fluoration directe par le fluor gazeux en nacelle de nickel [3]. La synthèse de HgF_2 est réalisée par action de 1 bar de fluor sur le chlorure correspondant à 400°C.

Ces fluorures sont stockés et manipulés en boîte à gants sous atmosphère rigoureusement sèche.

2. Préparation des matériaux pulvérulents

2.1. Fluorures ternaires $MThF_6$

2.1.1. Réaction à l'état solide

Les composés $MThF_6$ ($M = Cd, Ba, Hg$ et Pb) dopés au cérium sont préparés par des méthodes classiques de synthèse à l'état solide, à partir des mélanges stoechiométriques des fluorures de départ. Les réactions s'effectuent en tubes d'or ou de platine scellés sous argon sec, pendant 15 heures, à des températures variant entre 550 et 850°C selon la nature du cation divalent.

Pour l'étude du système $BaThF_6$ - BaF_2 , les traitements thermiques sont réalisés à 1000°C pendant 15 heures et sont suivis d'une trempe à l'air.

2.1.2. Synthèse par coprécipitation

Les poudres préparées par réaction à l'état solide présentant quelquefois une légère coloration grise néfaste aux propriétés de luminescence, une nouvelle technique de synthèse a donc été envisagée. Certains fluorures $MThF_6$ tels que $BaThF_6$ et $PbThF_6$ peuvent être obtenus par coprécipitation dans une solution d'acide fluorhydrique [4, 5]. $CdThF_6$ et $HgThF_6$ ne peuvent être synthétisés par cette méthode du fait de la solubilité de CdF_2 et HgF_2 dans une solution de HF. La méthode est favorable en outre pour obtenir une distribution homogène des ions dopants dans le réseau.

Les composés sont obtenus par addition d'une solution de nitrates des cations divalents (Ba^{2+} ou Pb^{2+}), de thorium et de cérium à une solution d'acide fluorhydrique à 40%. Après centrifugation et lavage à l'eau distillée pour éliminer les ions nitrates, le coprécipité est replongé dans une petite quantité de HF (40%). L'excès d'acide est éliminé par évaporation sur bain de sable. Le spectre d'absorption dans le domaine IR du produit sec présentant des bandes caractéristiques de groupements OH^- , un traitement thermique sous $Ar-H_2$ (10%) à 500°C suivi d'un recuit à 500°C dans une atmosphère fluorée (courant de HF gazeux ou addition de NH_4HF_2 sous courant d'argon) est nécessaire pour éliminer toute trace de groupements OH^- et d'ions O^{2-} . Le traitement sous $Ar-H_2$ permet également de réduire à l'état trivalent les ions cérium présents au degré 4+.

2.2. Les fluorures $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}$ et $KPbLaF_6$

Ces phases sont préparées par réaction à l'état solide des fluorures de départ en tube scellé de platine ou d'or. Les composés de formule générale $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}$ ont été synthétisés à une température de 800°C pendant 24 heures pour $0,5 \leq x \leq 1$. Les phases plus riches en baryum nécessitent un traitement thermique à une température plus élevée (950°C), suivi d'un broyage et d'un recuit à la même température. La phase $KPbLaF_6$ s'obtient facilement après un traitement thermique de 24 heures à 500°C.

2.3. Elpasolites A_2BYF_6 (A = K, Rb et B = Na)

Les phases elpasolites ont été obtenues par traitement thermique entre 600 et 700°C selon le système étudié, pendant 15 heures, des mélanges en proportions stoechiométriques

des fluorures binaires. Une nouvelle homogénéisation par broyage et un recuit à une température appropriée sont nécessaires pour achever la réaction. Tous les refroidissements sont effectués par trempe à l'air.

3. Croissance cristalline (Méthode Bridgman)

Nous avons utilisé la méthode de croissance cristalline Bridgman, méthode qui permet l'obtention de monocristaux de grande taille [6, 7].

De 10 à 20 grammes de produit sont introduits dans un creuset de platine rhodié à 10%. Le creuset est porté à 50°C au-dessus de la température de fusion du composé, puis refroidi progressivement jusqu'à solidification par un déplacement au sein d'un gradient de température à une vitesse de 0,5 à 2 mm/h. L'équipement de croissance cristalline mis au point au laboratoire par J.P. Chaminade comprend deux fours indépendants superposés et séparés par une zone isolante (Fig. II.1). Un système, mû par un moteur électrique, permet la translation lente du creuset dans le gradient thermique créé par les deux fours.

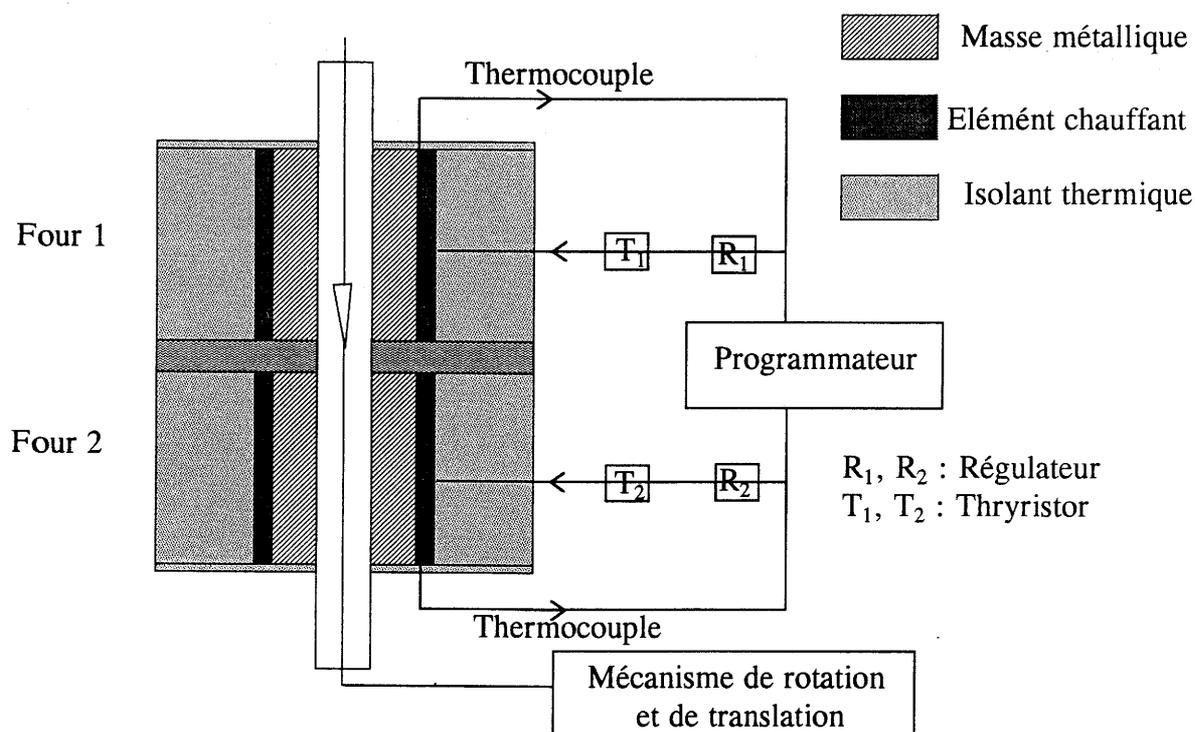


Figure II.1 : Schéma de principe de l'ensemble de croissance cristalline.

Cette méthode se caractérise par un contact permanent entre la paroi du creuset et l'interface liquide-solide. La forme du cristal dépend par conséquent de la forme du creuset,

la pointe tronconique de celui-ci permettant de sélectionner une direction unique de croissance. Un inconvénient demeure néanmoins inhérent à la méthode : au cours du refroidissement, le contact entre le creuset et le cristal crée des contraintes internes susceptibles de provoquer des fissures dans le cristal.

B- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

1. Diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction X sur poudre ont été enregistrés sur le spectrogoniomètre Philips PW 1050 utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$). En raison de leur forte teneur en ions alcalins, la caractérisation des fluorures de type elpasolite est réalisée à l'aide d'une cellule spéciale pouvant être remplie en boîte à gants.

Les acquisitions en balayage continu permettent l'identification des phases formées. Des acquisitions avec un pas angulaire $\Delta 2\theta=0,02^\circ$ et un temps de comptage de 10 à 15 s permettant d'accéder à une meilleure résolution ont été utilisées pour la détermination des limites des domaines de solutions solides et l'affinement des paramètres cristallins. Dans ce dernier cas, un recalage des raies de diffraction par rapport à un étalon interne de haute pureté (silicium ou germanium) est nécessaire. Après un calcul approché, les paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés.

2. Mesure des masses volumiques

La méthode de mesure des masses volumiques repose sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans un bain d'orthophtalate de diéthyle dont la masse volumique $\rho(T)$, en fonction de la température, est connue.

3. Analyse chimique par microsonde électronique (sonde de Castaing)

Cette technique a permis une analyse quantitative des cations (baryum, thorium et cérium) et par conséquent du fluor dans le cas de l'étude de la croissance cristalline de

monocristaux de BaThF₆ dopés au cérium. L'analyse s'effectue à l'échelle du micromètre sur des sections d'échantillons massifs présentant un excellent état de surface (cristaux et pastilles frittées polies).

Le principe d'analyse repose sur l'interaction entre le faisceau d'électrons focalisé sur la zone à analyser et les atomes de l'échantillon. La position en longueurs d'onde des raies X émises par la cible (dues aux transitions entre niveaux énergétiques discrets) est caractéristique des éléments présents. L'intensité d'une raie émise étant proportionnelle à son titre massique, les mesures quantitatives sont obtenues par comparaison avec des échantillons étalons de composition connue dans les mêmes conditions d'analyse.

4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Cette technique d'analyse de surface met en jeu l'interaction d'un rayonnement électromagnétique (rayons X) avec la matière. L'absorption par effet photoélectrique provoque l'émission d'électrons possédant une énergie caractéristique de son niveau électronique d'origine ce qui permet d'identifier les atomes, de mesurer leurs niveaux d'énergie et d'obtenir des informations sur leurs états de liaisons.

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons (XPS) est le suivant. Sous irradiation par un rayonnement, les niveaux électroniques X (X = K, L, M...) des atomes d'un élément A peuvent être excités si l'énergie du faisceau incident $E_0 = h\nu_0$ est supérieure à l'énergie de liaison E_1 de l'électron émis appartenant au niveau électronique X. Dans ces conditions, les photons incidents vont engendrer dans un premier temps l'émission de photoélectrons qui va créer des trous sur le niveau électronique considéré. Chaque trou va être "rempli" par un électron d'un niveau électronique supérieur. Cette désexcitation libère de l'énergie qui peut donner lieu à l'émission soit de photons X soit d'électrons Auger.

Le photoélectron émis du niveau électronique X possède une énergie cinétique E_e égale à $E_0 - E_1$:

$$E_e = h\nu_0 - E_1$$

qui doit être supérieure au travail d'extraction $e\Phi$ du matériau pour que ce photoélectron puisse quitter le matériau. L'énergie cinétique à la sortie de l'échantillon peut alors s'écrire :

$$E_e \leq h\nu_0 - E_I - e\Phi$$

où $h\nu_0 - E_I - e\Phi$ est l'énergie cinétique maximale des photoélectrons provenant d'une profondeur inférieure au libre parcours moyen λ_m . La prépondérance de ces photoélectrons engendre la présence d'un pic fin et intense à la valeur maximale $h\nu_0 - E_I - e\Phi$ sur le spectre d'énergie. Les électrons provenant d'une profondeur plus importante vont perdre de l'énergie par interaction au cours de leur parcours vers la surface. Ce phénomène conduit à l'apparition d'une dissymétrie vers les faibles énergies cinétiques ou vers les hautes énergies de liaison.

Dans le cas des solides, les énergies de liaison des électrons sont ramenées au niveau de Fermi. Le spectromètre et l'échantillon étant au même potentiel, leurs niveaux de Fermi sont égaux et de ce fait, le travail d'extraction se ramène à celui du métal constituant le porte-échantillon. L'équation précédente s'écrit :

$$E_e = h\nu_0 - E_I - e\Phi_{sp}$$

Les échantillons isolants présentent des effets de charge. En effet, le matériau ne peut combler les trous vacants dus au départ des photoélectrons. Il en résulte un potentiel mal défini. Pour compenser ces effets, il est nécessaire d'utiliser le "flood gun" (faisceau d'électrons permettant de remplir les trous). Dans ce cas, l'étalonnage en énergie de liaison s'effectue par rapport à un élément témoin, généralement le pic 1s du carbone toujours présent en tant que contaminant.

Les analyses XPS ont été réalisées en collaboration avec Mme C. Labrugère du Département de Microsondes Electroniques (PAM). L'enregistrement des spectres de bande de valence (4 à 40 eV) demande des conditions de résolution améliorée avec une énergie de passage de 15 eV. Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre VG Scientific 220ixL utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha$ de l'aluminium ($E_0 = 1486,6$ eV) sous ultravide (10^{-7} Pa). La surface a été analysée sur un diamètre de 1 mm.

C- SPECTROSCOPIES OPTIQUES

1. Spectroscopie d'absorption

L'enregistrement des spectres de réflexion diffuse des matériaux dopés et non dopés nous permettra de distinguer l'absorption des photons incidents par les centres luminescents de celle associée au réseau-hôte.

1.1. Spectrophotomètre CARY 2415

Les spectres de réflexion diffuse à 300K sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 2415 (VARIAN) (Fig. II.2).

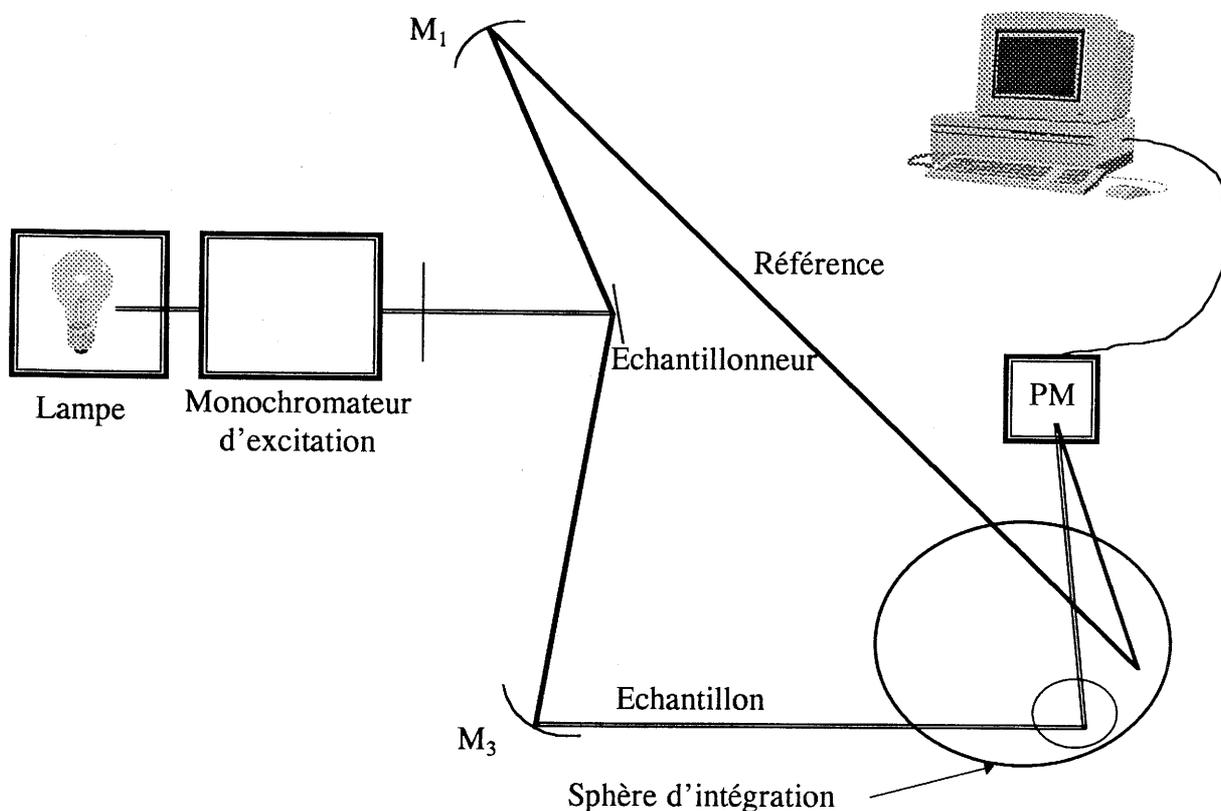


Figure II.2 : Schéma du dispositif expérimental (spectrofluorimètre CARY 2415) pour l'étude des spectres de réflexion diffuse.

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. La magnésie calcinée, dotée d'un fort pouvoir réfléchissant dans l'ultraviolet, est utilisée comme référence.

1.2. Spectrophotomètre SPEX FL212

Le fluorimètre SPEX FL212 (Fig. II.3) peut être utilisé pour les mesures de réflexion diffuse. La source excitatrice est une lampe continue au xénon de 450 W dont le domaine spectral s'étend de 200 à 1000 nm. Les rayonnements d'excitation et d'émission sont sélectionnés à l'aide de doubles monochromateurs de type Czerny-Turner de 22 cm de distance focale. Le rayonnement de fluorescence est détecté par un photomultiplicateur HAMAMATSU R928 refroidi par effet Pelletier.

Lors des mesures de réflexion diffuse, les deux monochromateurs fonctionnent en rotation simultanée. Le premier monochromateur sélectionne la longueur d'onde du rayonnement incident pendant que le second sélectionne la même longueur d'onde arrivant au détecteur. Ce système permet de détecter la lumière réfléchie à une longueur d'onde donnée, tout en éliminant le rayonnement de fluorescence éventuellement issu du matériau excité par le rayonnement incident. Le pourcentage de rayonnement réfléchi est déterminé par comparaison avec le noir de carbone et la magnésie calcinée.

2. Spectroscopie de fluorescence UV-visible

Les fluorescences dans les domaines spectraux de l'ultraviolet et du visible ont été étudiées à l'aide du spectrofluorimètre SPEX Fluorolog 212 dont une représentation schématique est donnée à la figure II.3.

Le spectre d'émission correspond à l'analyse spectrale de la luminescence du matériau pour une énergie incidente donnée et le spectre d'excitation de la luminescence à la variation de l'intensité de l'émission en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

Les spectres d'émission sont corrigés pour la variation de sensibilité de l'ensemble de détection à l'aide d'une courbe d'étalonnage fournie par le constructeur. Pour la

correction des spectres d'excitation, la variation de l'intensité du rayonnement incident est déterminée en déviant une fraction du faisceau incident à la sortie du monochromateur vers une cellule contenant de la rhodamine dont l'intensité de fluorescence est mesurée à l'aide du photomultiplicateur de référence (Fig. II.3).

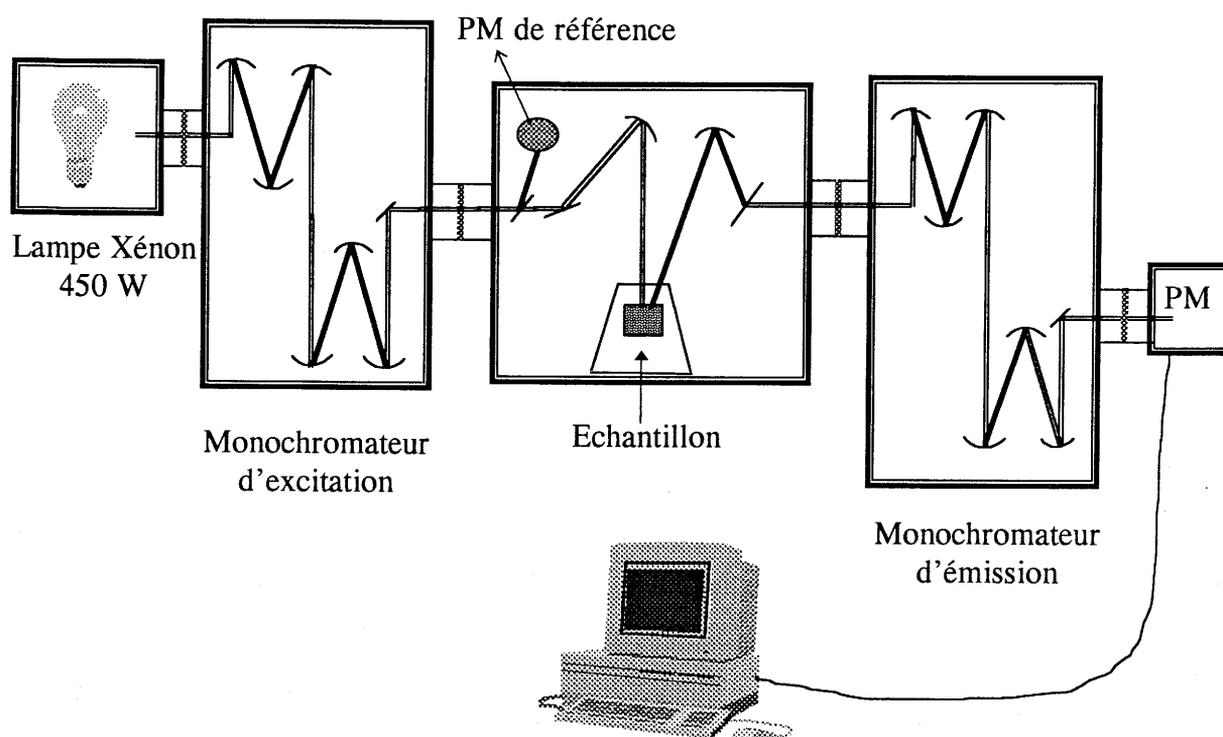


Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental (spectrofluorimètre SPEX FL212) pour l'obtention des spectres de réflexion diffuse, d'excitation et d'émission.

3. Fluorescence sous rayonnement à haute énergie

Pour caractériser les matériaux scintillateurs (rendement de scintillation, déclin de luminescence...) et mettre en évidence les différents mécanismes de scintillation, des études utilisant un rayonnement à haute énergie ont été menées. Le rayonnement utilisé était soit un rayonnement synchrotron (LURE à Orsay et à Novossibirsk), soit un rayonnement γ d'une source radioactive (CERN à Grenoble). Nous ne détaillerons dans ce paragraphe que les mesures effectuées sous rayonnement synchrotron (anneau de stockage Super-ACO) au LURE, le principe des mesures à Novossibirsk (anneau de stockage VEPP-3) étant sensiblement le même. Les données qui figurent dans cette description sont extraites de la thèse de A. Mayolet dans laquelle de plus amples informations peuvent être trouvées [8].

3.1. Super-ACO - Le rayonnement synchrotron

Toute particule chargée soumise à une accélération perd de l'énergie en émettant un rayonnement électromagnétique. Dans le cas de particules chargées relativistes soumises à l'accélération centripète d'un champ magnétique, ce rayonnement est appelé rayonnement synchrotron.

Le Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à Orsay dispose de deux anneaux de stockage : DCI et Super-ACO produisant du rayonnement synchrotron dans les gammes d'énergie X, UV et IR.

Les électrons sont produits par un canon à électrons puis accélérés à l'aide d'un accélérateur linéaire LINAC et projetés avec une énergie de 1,1 GeV sur une cible de tungstène. L'impact de ces électrons sur la cible produit des positons. Ces positons sont ensuite accélérés par la deuxième partie de l'accélérateur puis injectés dans les anneaux de stockage.

Dans l'anneau de stockage Super-ACO, les positons ont une énergie de 800 MeV produisant un rayonnement dont l'énergie s'étend des rayons X mous (environ 4000 eV) à l'infrarouge. Des électro-aimants, placés sur l'anneau, modifient la trajectoire des particules et provoquent ainsi l'émission du rayonnement synchrotron. Les pertes d'énergie des particules sont compensées, à chaque tour, par des cavités hyperfréquences accélératrices qui maintiennent les positons sur leur trajectoire initiale.

Le rayonnement émis possède les caractéristiques suivantes (Tableau II.1) :

- un régime de fonctionnement impulsionnel. La fréquence des paquets de positons circulant dans l'anneau est de 8,3 MHz (120 ns) pour un fonctionnement en "2 paquets" et 100 MHz (10 ns) pour un fonctionnement en "24 paquets",
- un spectre d'émission très intense et très large qui est caractérisé par une longueur d'onde critique ($\lambda_c = 18,5 \text{ \AA}$ soit $E_c = 670 \text{ eV}$) donnant un ordre de grandeur de la longueur d'onde où le flux est maximum,
- une faible dispersion angulaire qui contribue à la super brillance du faisceau,
- une polarisation du faisceau parallèle au plan de l'orbite des positons.

Tableau II.1 : Caractéristiques de l'émission synchrotron de l'anneau Super-ACO.

Paramètres	Anneau Super-ACO	
circonférence (m)	72	
énergie (MeV)	800	
rayon de courbure des aimants (m)	1,7	
longueur d'onde critique (Å)	18,5 (énergie critique=670 eV)	
structure temporelle		
nombre de paquets	24	2
courant maximum (mA)	420	100
durée de vie (heures)	5	3

3.2. Ligne de lumière SA 61

Cette ligne de lumière est équipée d'un système de pompage ultravide (10^{-3} à 10^{-4} Pa) et d'un monochromateur à l'incidence normale de 3 m de distance focale. Celui-ci comporte 3 réseaux holographiques interchangeables de 300, 1200 et 2400 traits par millimètre.

Tableau II.2 : Caractéristiques spectrales et optiques des réseaux holographiques constituant le monochromateur de la ligne de lumière SA 61.

Réseaux holographiques		Domaine spectral			
nombre de traits/mm	λ Blaze (Å)	$\lambda_{\min.} - \lambda_{\max.}$ (Å)	$E_{\min.} - E_{\max.}$ (eV)	résolution théorique (Å)	résolution mesurée (Å)
300	600	300 - 12000	1 - 40	0,2	≈ 1
1200	1300	300 - 3000	4 - 40	0,06	$\approx 0,1$
2400	600	300 - 1500	8 - 40	0,03	$\approx 0,07$

Le tableau II.2 donne les caractéristiques spectrales et optiques de chacun de ces réseaux. Ils permettent de balayer un large domaine d'énergie (1 à 40 eV) avec une résolution (fonction du nombre de traits par mm) et un flux de photons (fonction de la

longueur d'onde de blaze) élevés. Un miroir de refocalisation situé après la fente de sortie du monochromateur permet de focaliser le rayonnement sur l'échantillon. Notre enceinte d'irradiation, installée sur le poste d'expérience, est reliée au monochromateur par l'intermédiaire d'un pompage différentiel (10^{-1} mPa). Ceci nous permet de travailler dans l'enceinte avec des pressions supérieures à celles maintenues à l'intérieur de la ligne.

3.3. Dispositif expérimental de photoluminescence

Le dispositif expérimental de photoluminescence est commun aux différentes mesures d'émission, d'excitation et de profil de déclin. Il est constitué :

- d'une enceinte d'irradiation connectée au groupe de pompage différentiel de la ligne de lumière,
- d'un banc de pompage turbomoléculaire qui maintient l'enceinte d'irradiation à une pression de 10^{-1} mPa,
- d'un cryostat porte-échantillon en cuivre qui permet une étude en température de l'ambiante à l'hélium liquide,
- d'une chaîne de détection comprenant un photomultiplicateur HAMAMATSU 9789 alimenté par une tension de 1000 V et une chaîne de comptage interfacée avec un ordinateur.

Ce dispositif expérimental qui utilise le rayonnement synchrotron comme source excitatrice permet d'étudier les réponses des matériaux luminescents polycristallins ou sous forme de monocristaux en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

3.3.1. Spectres d'excitation

Dans notre dispositif expérimental (Fig. II.4), le domaine d'émission est sélectionné par un filtre adéquat placé devant la fenêtre du détecteur. Le rayonnement synchrotron est diffracté par le réseau sphérique du monochromateur et le faisceau monochromatique est focalisé sur la surface de l'échantillon sous incidence normale. Les photons émis sont détectés par le photomultiplicateur.

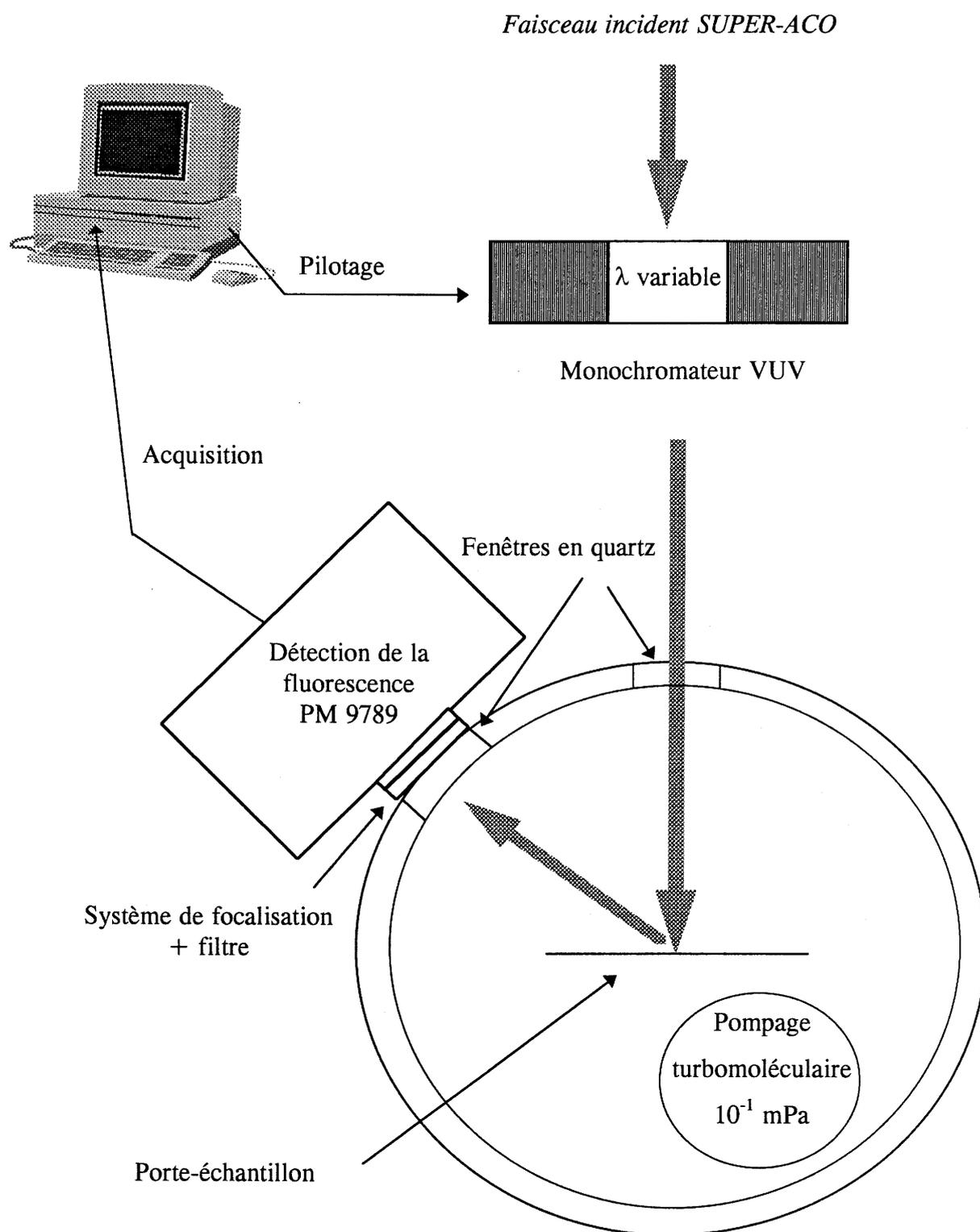


Figure II.4 : Dispositif expérimental pour les mesures des spectres d'excitation sur la ligne de lumière SA 61.

Les spectres d'excitation doivent être corrigés de la variation de l'intensité du rayonnement incident. Pour cela, on effectue, dans les mêmes conditions expérimentales, un spectre d'excitation du salicylate de sodium qui a un rendement de luminescence constant dans le domaine des courtes longueurs d'onde. La figure II.5 présente ce spectre de correction. On peut noter que dans le domaine de 4 à 13 eV, de fortes corrections sont effectuées rendant imprécise l'intensité des bandes situées dans ce domaine. De plus, on observe sur les spectres d'excitation l'effet du second ordre d'excitation qui est plus ou moins marqué suivant le domaine d'énergie. Dans le domaine 1 à 10 eV, l'utilisation d'un filtre passe-bas tel que LiF (LiF absorbe à des énergies $>$ à 11 eV) est suffisant pour s'affranchir de cet effet. Entre 10 et 20 eV, on effectue une correction proportionnelle à l'intensité du rayonnement entre 20 et 40 eV responsable de l'harmonique.

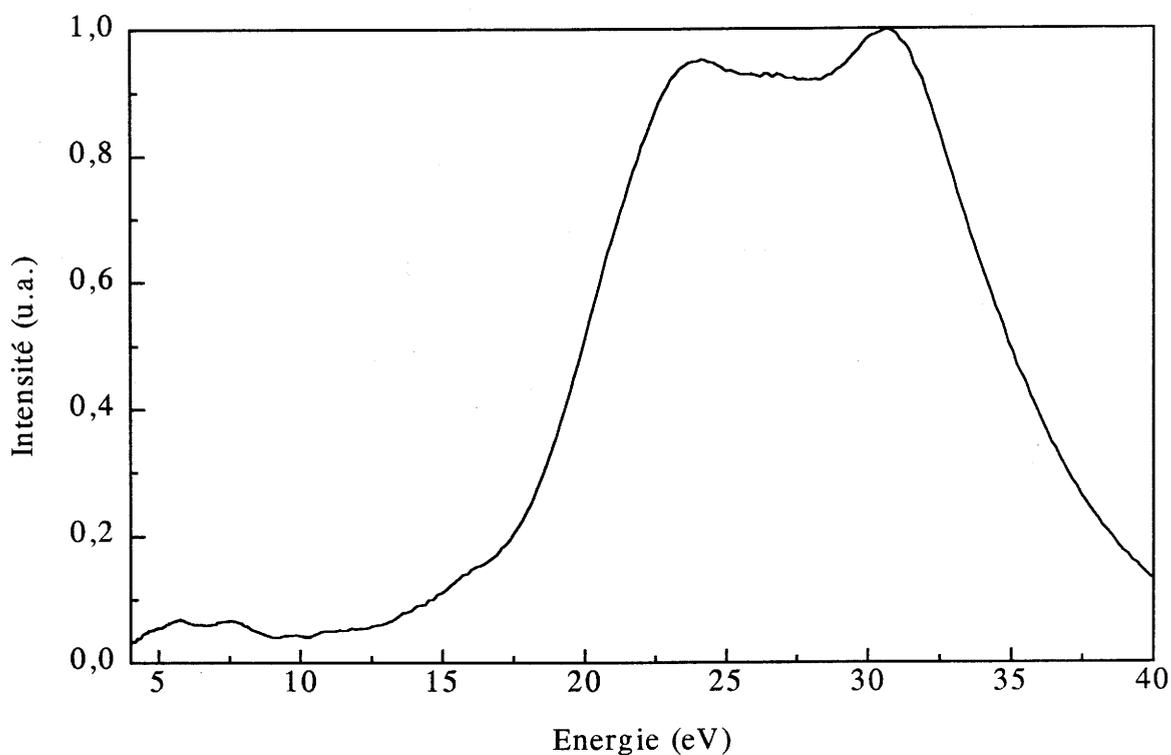


Figure II.5 : Spectre de correction des spectres d'excitation de 4 à 40 eV.

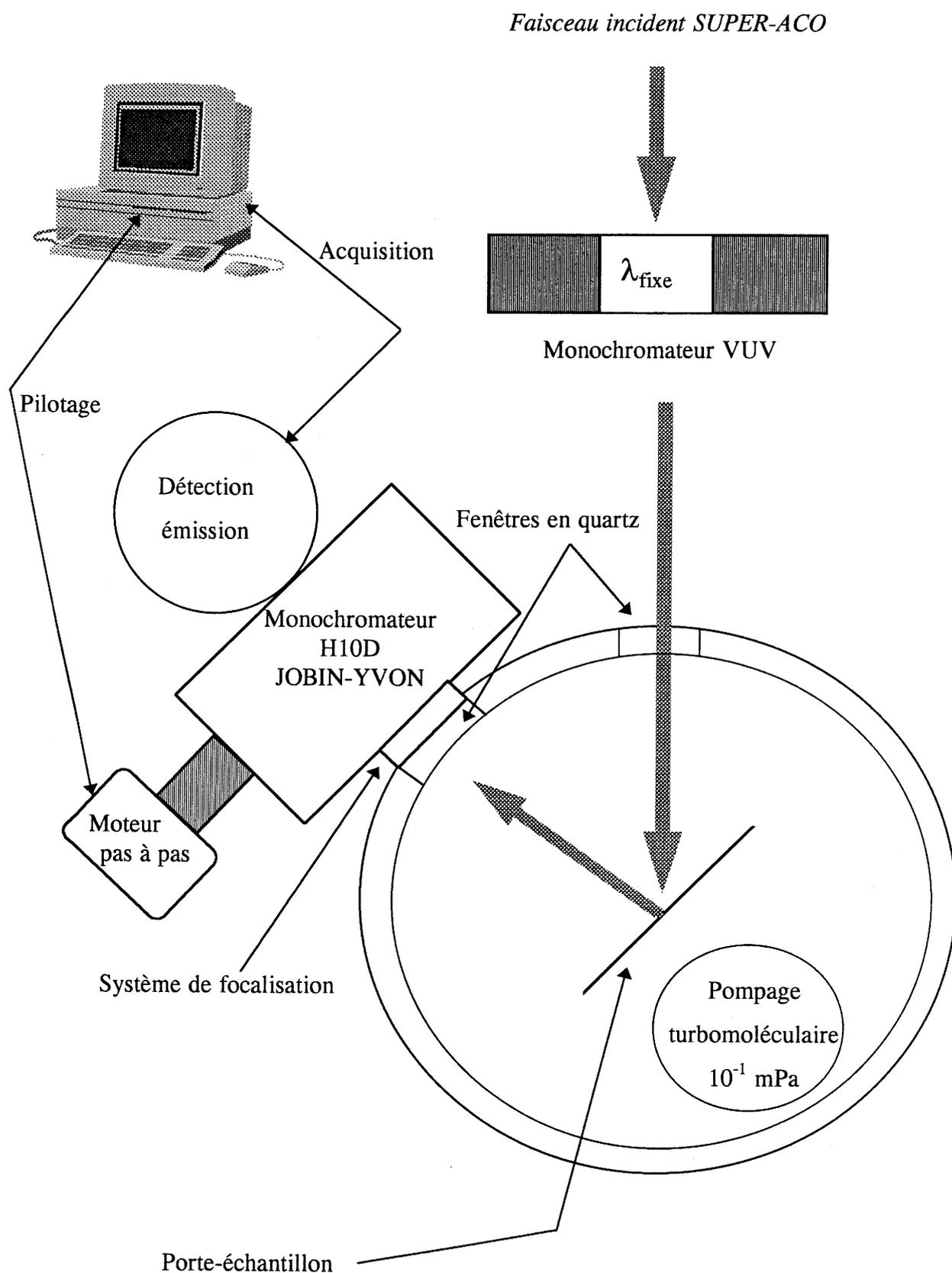


Figure II.6 : Dispositif expérimental permettant l'acquisition des spectres d'émission sur la ligne SA 61.

3.3.2. Spectres d'émission

Dans le cas des spectres d'émission (Fig. II.6), la surface de l'échantillon est positionnée à 45° par rapport à la direction du faisceau. Un système optique de focalisation permet de focaliser le rayonnement émis sur la fente d'entrée du monochromateur JOBIN-YVON HD10D (résolution $10 \text{ \AA}/\text{mm}$) situé entre l'enceinte d'irradiation et le photomultiplicateur. L'acquisition du signal à la sortie du PM s'effectue par l'intermédiaire de la chaîne de comptage et d'un ordinateur.

Les spectres d'émission sont corrigés de la variation de sensibilité de l'ensemble de détection (transmission du monochromateur et réponse du PM en fonction de la longueur d'onde) à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

3.3.3. Mesure du déclin de fluorescence

Le régime de fonctionnement impulsionnel de l'anneau de stockage rend possible la mesure du déclin de fluorescence, mais impose que ce dernier soit rapide. La structure temporelle du faisceau varie avec le mode de fonctionnement. Ainsi, pour un fonctionnement en "2 paquets", la fréquence d'émission de la radiation synchrotron est de 8,33 MHz (soit une période 120 ns), ce qui implique que le déclin soit total dans la limite des 120 nanosecondes.

La méthode de mesure du déclin (méthode dite "Start-Stop") est basée sur le principe suivant (Fig. II.7). A chaque paquet de positons excitant l'échantillon est associé une impulsion électrique qui déclenche l'ouverture d'un convertisseur temps-amplitude (CTA) donnant ainsi le "Start" de la mesure. La fluorescence est détectée à l'aide d'un photomultiplicateur rapide à galette de HAMAMATSU R1564U-03 fonctionnant comme un compteur de photons. L'impulsion électrique délivrée par ce PM provoque la fermeture du CTA et donc le "Stop" de mesure. L'analyseur multicanaux IN45 mesure une hauteur ΔV de l'impulsion proportionnelle à Δt à la sortie du CTA. L'analyseur avait été préalablement calibré en temps, l'intervalle entre 2 canaux étant d'environ 150 ps. Une accumulation répétitive sur quelques dizaines de minutes permet d'obtenir les courbes donnant $I(t)$ avec une bonne précision statistique de mesure.

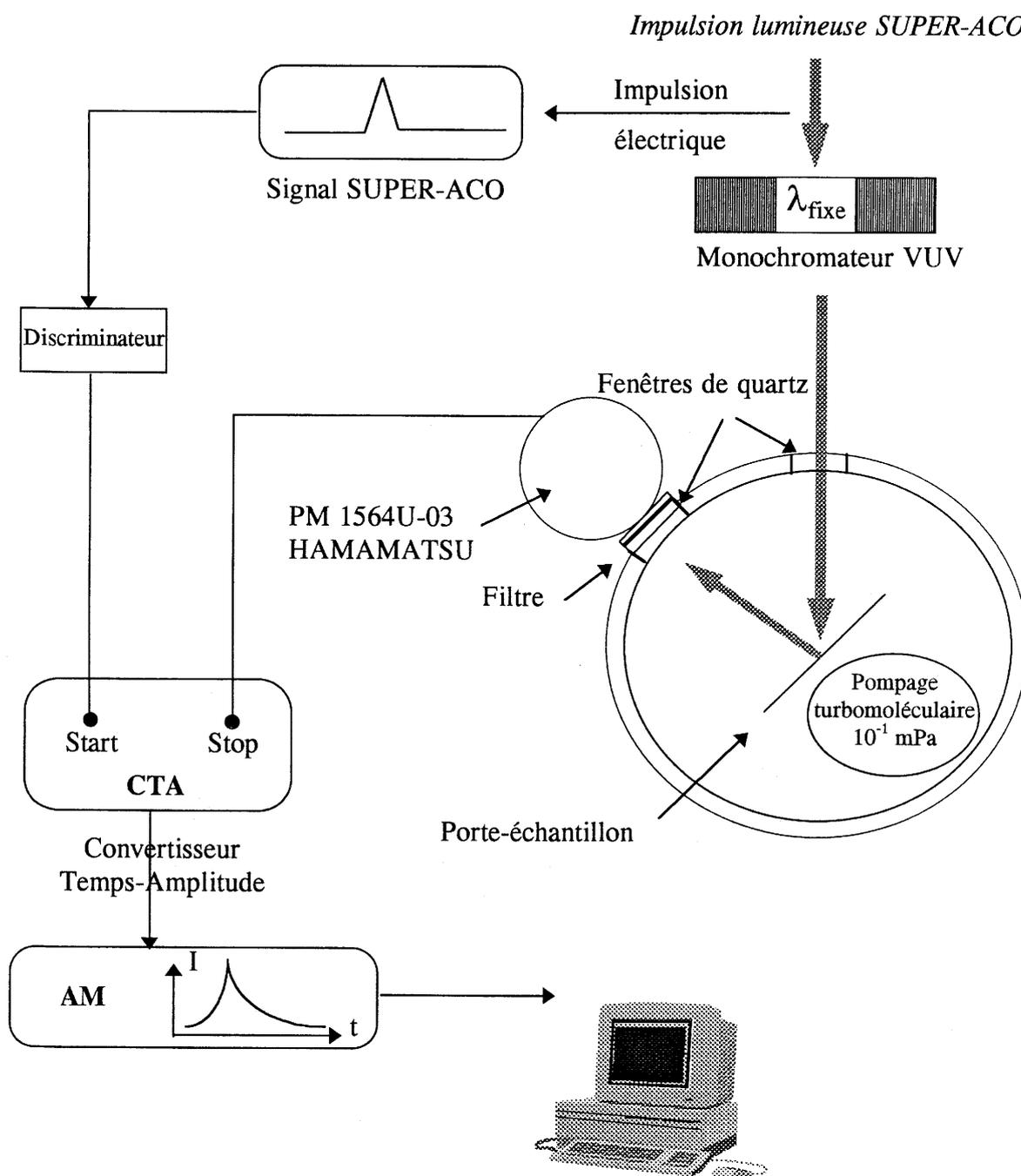


Figure II.7 : Dispositif expérimental permettant de mesurer les déclinis de luminescence.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Grannec et L. Lozano, *Inorganic Solid Fluorides*, Ed. P. Hagenmuller, 2 (1985) 17.
- [2] J. Grannec, Thèse de l'université Bordeaux I, (1970).
- [3] J. Grannec, L. Lozano, J. Portier et P. Hagenmuller, *Z. anorg. allg. Chem.*, 325 (1971) 26.
- [4] M. Salzer, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, KFK-385 (1966).
- [5] C. Keller et M. Salzer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 2925.
- [6] P.W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Sci.*, 60 (1925) 306.
- [7] I.V. Stepanov et M.A. Valis'eva, *Growth of crystals*, vol. 3, Ed. A.V. Shybnikov et N.N. Sheftal, Consultants Bureau Entreprises Inc., (1962) p.163.
- [8] A. Mayolet, Thèse de l'université de Paris XI, (1995).

CHAPITRE III

**STRUCTURE DES
MATERIAUX FLUORES ETUDIES**

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description des structures des différents composés fluorés dont les propriétés de luminescence ont été étudiées au cours de ce travail. Nous présenterons les domaines d'existence des solutions solides formées par substitution des ions Ce^{3+} ou Pr^{3+} aux cations du réseau-hôte ainsi que les écarts à la stoechiométrie présentés par les fluorures doubles de type tysonite.

A- STRUCTURE TYSONITE ET COMPOSES $MThF_6$

1. Structure tysonite

Les fluorures de terres rares LnF_3 ($Ln = La$ à Nd), les trifluorures d'actinides et les fluorures ternaires MXF_6 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb$ et $X = Ce, Th, U, Pu, Np, Am$) sont isomorphes du minéral tysonite dont la structure a été initialement déterminée par Oftedal [1] et Schlyter [2]. La tysonite cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/mcm$ ($Z = 6$) selon Oftedal et $P6_3/mmc$ ($Z = 2$) selon Schlyter. Bien qu'un nombre important de composés adoptent la structure LaF_3 , la détermination de la symétrie réelle a fait l'objet de nombreuses publications aux résultats contradictoires. Nous avons rassemblé dans un tableau à l'annexe 1 les principales études correspondantes.

Le nombre élevé de résultats convergents relatifs à la symétrie rhomboédrique et au groupe d'espace $P\bar{3}c1$, permettent de penser que ce groupe est le plus vraisemblable (Références 3-16, annexe 1). En 1985, Maximov et al. [3] d'une part et Zalkin et al. [4] d'autre part ont montré que la pseudo-symétrie hexagonale proposée antérieurement provenait d'un maillage systématique des cristaux de LaF_3 .

Il est à noter cependant la proximité des diverses structures proposées, qui ne diffèrent que par les seules positions atomiques des fluors (Tableau III.1), atomes relativement légers comparativement à ceux des lanthanides.

Tableau III.1 : Positions atomiques dans les différents groupes d'espace proposés pour LaF_3 .

	P6 ₃ cm Z = 6 De Rango 1966 [5]				P6 ₃ /mcm Z = 6 Afasaniev 1972 [6]				P $\bar{3}$ c1 Z = 6 Cheetham 1976 [7]			
	x	y	z		x	y	z	x	y	z		
La	6(c)	0,671	0	1/4	6(g)	2/3	0	1/4	6(f)	0,6609	0	1/4
F(1)	6(c)	0,276	0	0,067	12(k)	1/3	0	0,075	12(g)	0,3667	0,0540	0,0824
F(1)'	6(c)	0,372	0	0,404								
F(2)	4(b)	1/3	2/3	0,210	4(c)	1/3	2/3	1/4	4(d)	1/3	2/3	0,1855
F(3)	2(a)	0	0	0,310	2(a)	0	0	1/4	2(a)	0	0	1/4

La figure III.1 présente la structure LaF_3 dans le groupe d'espace $\text{P}\bar{3}\text{c}1$: la maille élémentaire contient six motifs et le lanthane de coordinnence 11 y occupe un site 6(f) de symétrie ponctuelle C_2 . Cette structure peut être décrite comme un empilement de plans $(\text{LaF})_n^{2n+}$, perpendiculaires à l'axe c et distants de $c/2$, séparés entre eux par deux plans d'atomes de fluor. Dans le réseau LaF_3 ($\text{P}\bar{3}\text{c}1$), les lanthanes forment des triangles isocèles pseudo-équilatéraux décalés de 60° l'un par rapport à l'autre perpendiculairement à l'axe c et séparés d'une distance $c/2$. Le réseau anionique peut être considéré comme la superposition de trois sous-réseaux appelés respectivement F(1), F(2), F(3) et contenant les atomes de fluor dans les rapports 12:4:2. La projection de la structure tysonite sur le plan xoy (Fig. III.2) met en évidence que les sites F(2) et F(3) ne sont pas équivalents, contrairement aux positions obtenues initialement avec le groupe d'espace $\text{P}6_3/\text{mcm}$. Les deux fluors de type F(3) se placent au centre de triangles cationiques perpendiculaires à l'axe c. En revanche, les quatre fluors F(2) s'écartent du plan du triangle formé par les cations les plus proches. Les fluors F(1), situés entre les couches $(\text{LaF})_n$, se projettent sur le plan xoy selon des hexagones quasi-réguliers ayant pour centre de projection F(2) ou F(3). Il semble que c'est la présence des anions F(1) qui entraîne pour des raisons électrostatiques le rejet des ions F(2) à l'extérieur des plans cationiques.

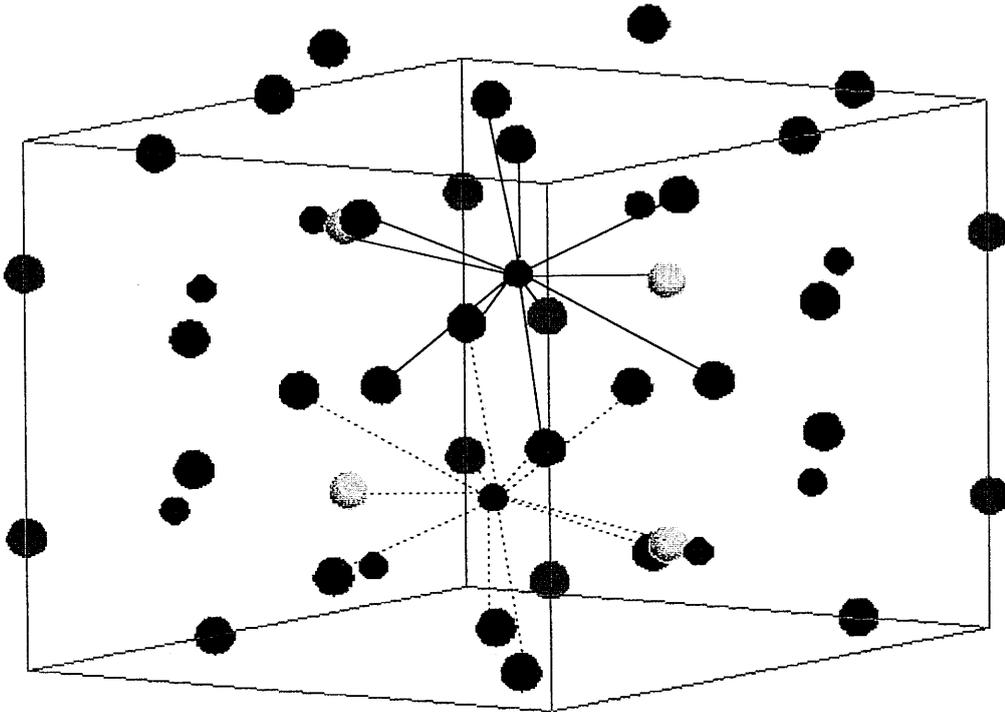


Figure III.1 : Structure du fluorure tysonite LaF_3 selon Cheetham [7].

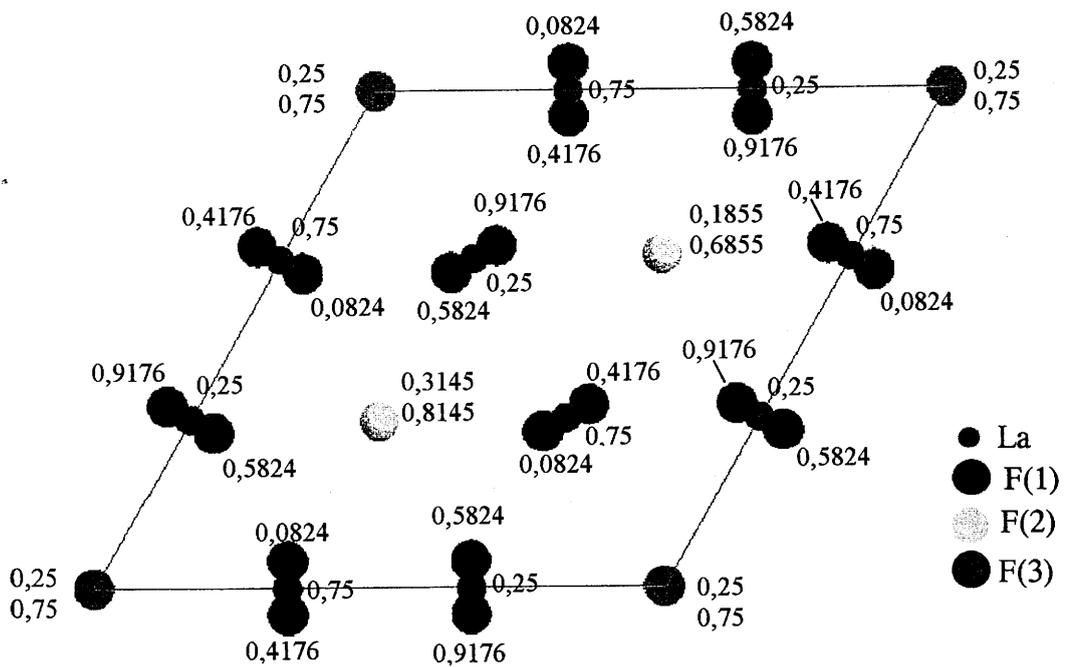
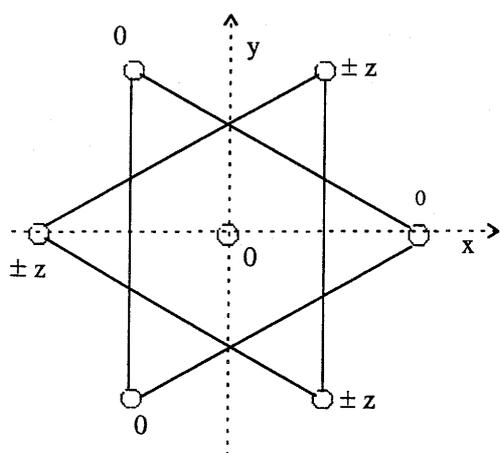


Figure III.2 : Projection de la structure LaF_3 ($P\bar{3}c1$) sur le plan xy .

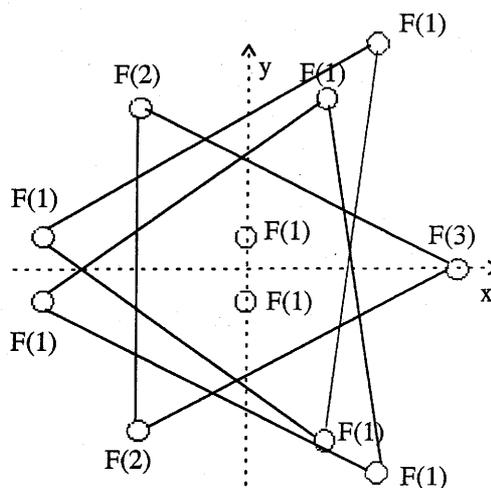
Nous donnons au tableau III.2, les distances interatomiques La-F et Ce-F déterminées par Cheetham [7]. La sphère de coordination du lanthane contient 9 atomes de fluor à une distance comprise entre 2,421 et 2,638 Å et 2 autres fluors plus éloignés à 2,999 Å. Dans le cas de CeF_3 , la disposition des anions est similaire avec des distances Ce-F plus courtes en raison du plus petit rayon atomique du cérium.

Tableau III.2 : Distances interatomiques Ln-F (Å) pour LaF_3 et CeF_3 selon Cheetham [7].

	LaF_3	CeF_3
Ln-2F(2)	2,421	2,400
Ln-1F(3)	2,436	2,419
Ln-2F(1)	2,467	2,445
Ln-2F(1)	2,482	2,460
Ln-2F(1)	2,638	2,621
Ln-2F(1)	2,999	2,974



a : symétrie ponctuelle D_{3h} proposée initialement par Schlyter [2]



b : symétrie ponctuelle C_2 selon Cheetham [7]

Figure III.3 : Polyèdre de coordination du lanthane dans LaF_3 .

Ce polyèdre assez complexe peut être mieux visualisé si nous le comparons à celui plus régulier initialement proposé par Schlyter [2] pour le minéral tysonite ($P6_3/mmc$, $Z = 2$) (Fig. III.3a). Six fluors forment un prisme ayant pour centre le lanthane, trois fluors constituent un triangle dans le plan équatorial et deux fluors supplémentaires se situent sur l'axe d'ordre 3. La symétrie du site ponctuel de La serait dans ce cas D_{3h} . La comparaison entre les figures III.3a et III.3b montre que la symétrie réelle C_2 correspond à une distorsion de ce site.

2. Fluorures $MThF_6$ ($M = Ba, Pb, Cd, Hg$)

2.1. Structure

Comme les trifluorures de lanthanides, suivant la taille de l'ion X^{4+} , les composés MXF_6 ($0,7 \text{ \AA} < rM^{2+} < 1,2 \text{ \AA}$) présentent différentes structures cristallines : pour un rayon ionique $rX^{4+} < 0,8 \text{ \AA}$, les structures dérivent des types VF_3 , $LiSbF_6$ et ReO_3 ordonné, tandis que la structure LaF_3 est observée pour un rayon ionique $rX^{4+} \geq 0,8 \text{ \AA}$ [8]. La figure III.4, représentant la distribution des différents types structuraux pour les composés MXF_6 en fonction des rayons cationiques, montre que la structure LaF_3 est uniquement adoptée par des composés contenant des ions actinides ($X = Th, U, Np, Pu$ ou Am) ou du cérium tétravalent [9].

Une analyse par diffraction X a mis en évidence l'existence d'une distribution désordonnée des 2 ions M^{2+} et X^{4+} dans les sites cationiques (6 La en f) du réseau LaF_3 . En effet, les diffractogrammes de rayons X des fluorures doubles MXF_6 ne présentent aucune raie de surstructure même quand les numéros atomiques et par conséquent les facteurs de diffusion sont très différents (par exemple $CaPuF_6$).

Tous ces composés présentent une densité bien supérieure à celle de CeF_3 . Nous n'avons retenu que les fluorures $MThF_6$ ($M = Ba, Cd, Pb, Hg$). Pour certaines applications, la radioactivité α du thorium ne devrait pas être un obstacle à une utilisation comme scintillateur. Il est à noter que les rayonnements α sont arrêtés par seulement quelques cm d'air.

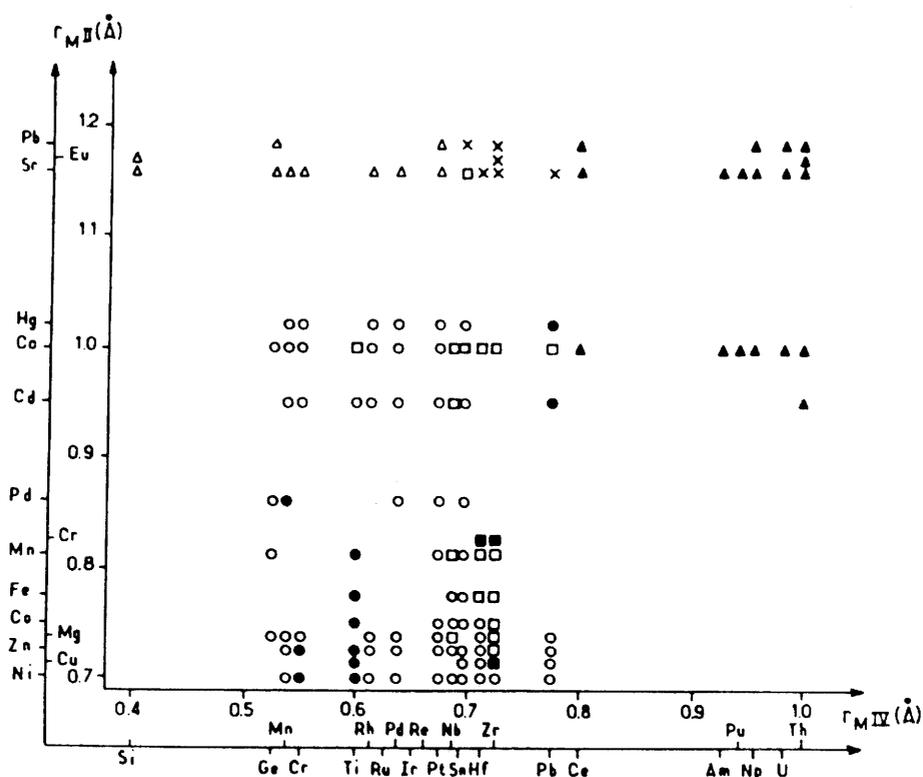


Figure III.4 : Structures des composés MXF_6 à température ambiante,

○ $LiSbF_6$, ● VF_3 , □ ReO_3 ordonné, ■ ReO_3 désordonné, ▲ LaF_3 , △ $BaSiF_6$, x divers.

2.2. Système MF_2 - ThF_4

Les premiers travaux menés par D'Eye et Fergusson [10] sur les systèmes BaF_2 - UF_4 et SrF_2 - ThF_4 ont révélé l'existence de deux domaines de solution solide :

- une solution solide cubique $M_{1-x}X_xF_{2+2x}$ avec $0 < x < 0,25$ de structure dérivée de celle de la fluorine. L'incorporation du tétrafluorure UF_4 ou ThF_4 dans la structure fluorine entraîne la présence de fluor en sites interstitiels,

- une solution solide hexagonale de structure tysonite de formule générale $M_{1-x}X_xF_{2+2x}$ ($0,45 < x \leq 0,50$). Afin de faciliter la comparaison avec les composés MXF_6 et CeF_3 , cette formule peut aussi s'écrire sous la forme $M_{1+y}X_{1-y}F_{6-2y}$. D'Eye et Fergusson ont estimé à 20% en moles la limite de la solubilité de BaF_2 et SrF_2 respectivement dans $BaUF_6$ et $SrThF_6$. L'incorporation du fluorure MF_2 dans les composés de structure tysonite s'effectue par création de lacunes en fluor [9, 10]. Elle entraîne une augmentation linéaire des paramètres de maille a et c.

Le domaine de solution solide de type fluorine a été largement étudié principalement pour des applications dans le domaine de la conductivité ionique [11, 12]. Dans la perspective de notre étude, ce domaine de composition s'avère moins intéressant que celui de type tysonite qui présente des densités supérieures.

L'écart à la stoechiométrie avec création de lacunes en fluor mis en évidence par D'Eye et Fergusson pour les composés BaUF_6 et SrThF_6 , a été observé par Salzer et Keller pour divers autres fluorures [13, 9]. Dans les systèmes $\text{MThF}_6\text{-MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) et $\text{SrXF}_6\text{-SrF}_2$ ($\text{X} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$), les limites de solubilité se situent entre 25 et 27% en moles de MF_2 et sont pratiquement indépendantes de la nature des cations M^{2+} et X^{4+} . Nous avons étudié l'étendue du domaine de solubilité dans le cas du système $\text{BaThF}_6\text{-BaF}_2$. Les solutions solides ont été obtenues par réaction à l'état solide en tube scellé à partir des fluorures binaires à 1000°C , suivie d'une trempe à l'air. Les résultats de diffraction X montrent l'existence d'un domaine de solution solide s'étendant de BaThF_6 à $\text{Ba}_{1,16}\text{Th}_{0,84}\text{F}_{5,68}$ qui correspond à une limite de 27% en moles de BaF_2 dans le système $\text{BaThF}_6\text{-BaF}_2$. Cette valeur est en parfait accord avec celle obtenue précédemment par Salzer [13].

Le déficit en thorium dans les composés de formule générale $\text{Ba}_{1+y}\text{Th}_{1-y}\text{F}_{6-2y}$ entraîne une augmentation linéaire des paramètres de maille avec la teneur en BaF_2 (Fig. III.5). Comme dans le cas du système $\text{SrThF}_6\text{-SrF}_2$ [10], on peut attribuer l'écart à la stoechiométrie à une substitution du thorium par le baryum avec la création de lacunes en fluor. L'augmentation des paramètres s'explique par la taille plus grande et la charge moins importante du baryum.

Lorsqu'on s'enrichit en baryum au-delà de la limite de la solution solide tysonite, il apparaît sur les spectres de diffraction de rayons X les raies de la composition limite de la phase de type fluorine. Pour un rapport $\text{ThF}_4/\text{BaF}_2$ supérieur à 1, on observe un domaine biphasé où coexistent les phases BaThF_6 et ThF_4 .

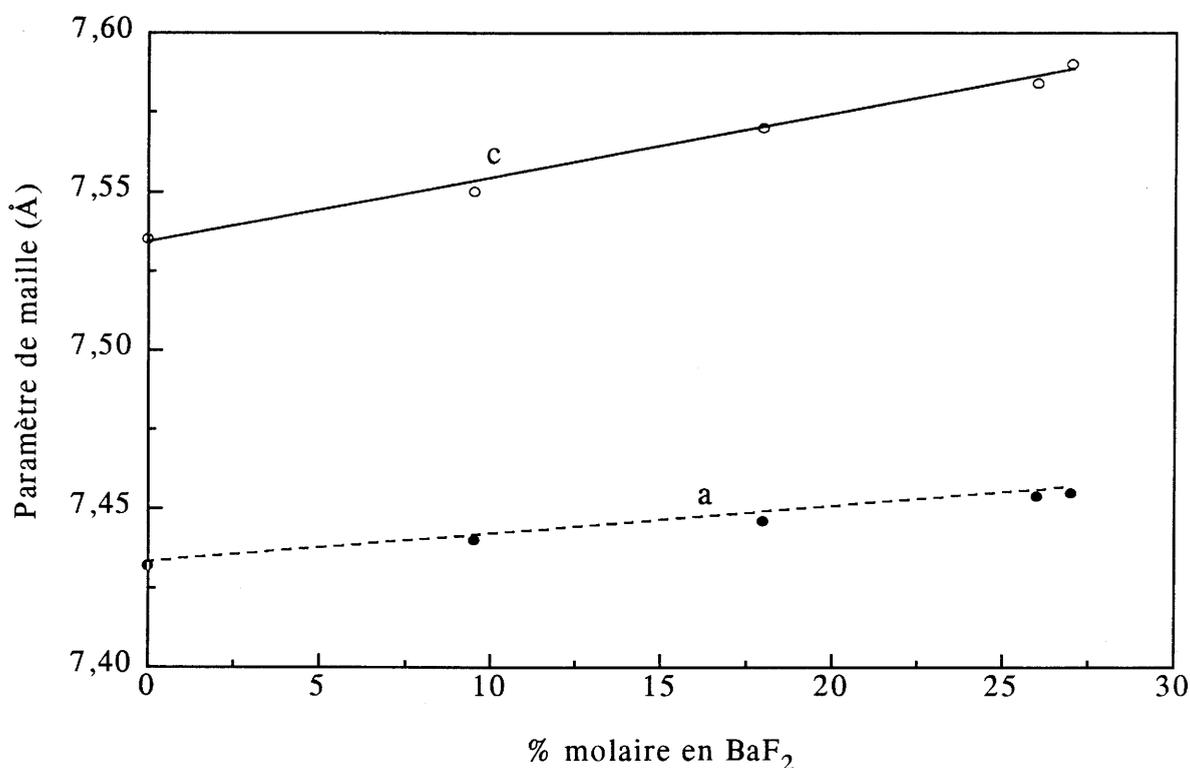


Figure III.5 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du pourcentage molaire de BaF_2 dans le système BaF_2 - $BaThF_6$.

2.3. Solutions solides $M_{1-x}Th_{1-x}F_6$ - CeF_3

Notre objectif étant l'étude des propriétés de luminescence du cérium trivalent dans les composés $MThF_6$, nous avons vérifié si, comme on pouvait l'espérer puisque CeF_3 cristallise selon la structure tysonite, il existait un large domaine de solution solide. L'incorporation du cérium s'effectue par une double substitution d'un ion M^{2+} et d'un ion Th^{4+} par 2 ions Ce^{3+} . La distribution aléatoire des cations M^{2+} et Th^{4+} dans les sites du lanthane du réseau LaF_3 implique aussi une distribution statistique de l'ion cérium dans les sites cationiques.

Des échantillons pulvérulents correspondant à la composition $Ba_{1-x}Th_{1-x}Ce_{2x}F_6$ ont été préparés par coprécipitation dans l'acide fluorhydrique suivie de deux recuits à $500^\circ C$ respectivement sous $Ar-H_2$ (10%) et sous atmosphère fluorée (Chap. II, A-2.1.2). Les résultats de diffraction des rayons X montrent l'existence d'une solution solide continue entre $BaThF_6$ et CeF_3 . Nous observons pour des valeurs de x croissantes une diminution des paramètres de maille a et c (Fig. III.6) provoquée par la substitution des cations Ba^{2+} et

Th^{4+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,47 \text{ \AA}$, $r_{\text{Th}^{4+}} = 1,09 \text{ \AA}$) de rayon moyen plus grand que celui de Ce^{3+} ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$). Les rayons des ions sont tirés de la table de Shannon [14].

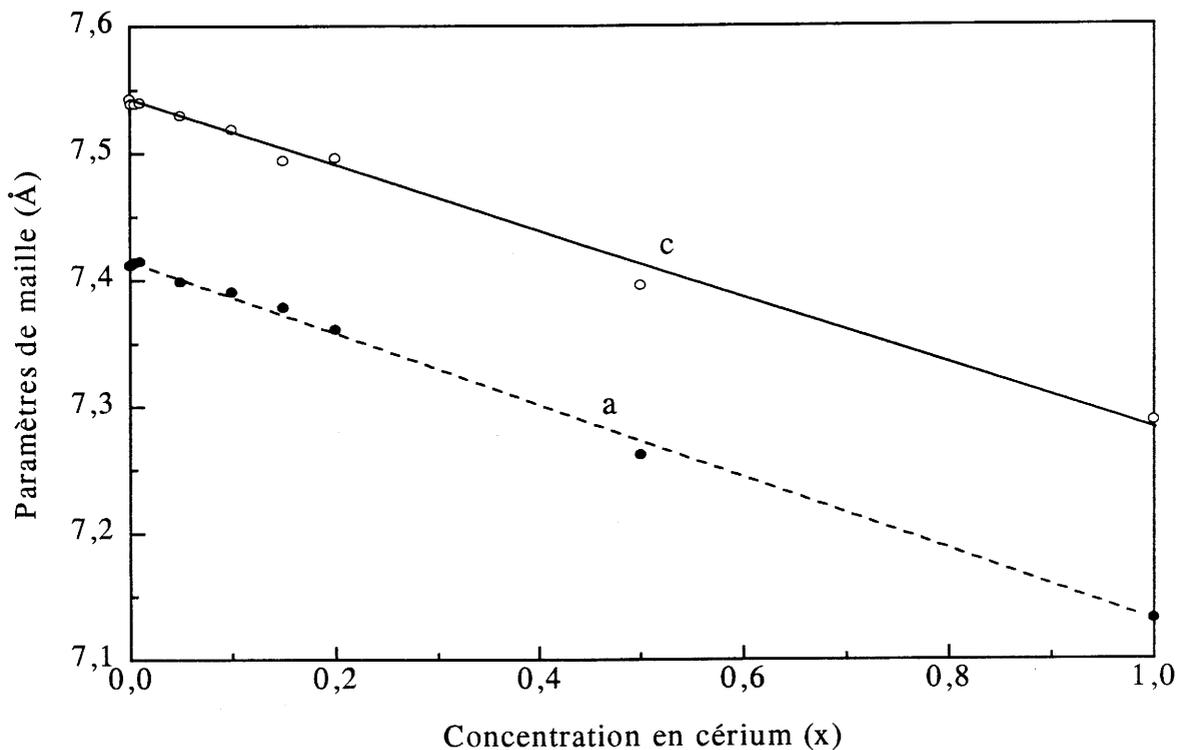


Figure III.6 : Evolution des paramètres de maille de la solution solide $\text{Ce}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{Th}_{1-x}\text{F}_6$ en fonction de la concentration en cérium.

B- SYSTEME $\text{MF}_2\text{-LnF}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Pb}$ et $\text{Ln} = \text{Y}$, ions terres rares)

Il est maintenant bien connu que les fluorures MF_2 de type fluorine ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ et Pb) réagissent avec les fluorures tétravalents, trivalents, divalents et parfois monovalents pour donner lieu à des solutions solides de même type structural (Fm3m), dans un domaine de concentration souvent assez large. L'établissement d'un ordre entre les cations permet parfois l'obtention de composés définis correspondant à une surstructure fluorine.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux systèmes $\text{MF}_2\text{-YF}_3$ ($M = \text{Ba}$ et Pb) dans lesquels les ions terres rares peuvent, a priori, facilement se substituer à l'yttrium.

Dans ces deux systèmes ont pu être mis en évidence :

- une phase non stoechiométrique $M_{1-x}Y_xF_{2+x}$ de type fluorine Fm3m,
- deux composés dérivant de la fluorine auxquels ont été attribuées les formules M_2YF_7 ($MX_{2,33}$) et $M_4Y_3F_{17}$ ($MX_{2,41}$). Il existe également dans le système BaF_2 - YF_3 une phase riche en yttrium, BaY_2F_8 ; elle n'a pas été isolée dans le système binaire à base de PbF_2 .

Les phases M_2YF_7 ($M = Ba, Pb$) ont été obtenues pour la première fois dans les années 80, à partir des mélanges de composition voisine de 2 MF_2 , YF_3 chauffés à $500^\circ C$ puis après broyage recuits à cette même température pendant 3 semaines [15, 16]. Au-delà de $600^\circ C$, elles sont décomposées en un mélange de la solution solide limite de type fluorine et de la phase $M_4Y_3F_{17}$ ($M = Ba$ et Pb). Ces difficultés d'obtention et cette faible stabilité nous ont conduit à écarter les phases M_2YF_7 .

Nous avons retenu les phases $M_4Y_3F_{17}$ qui présentent une densité élevée et un grand domaine de solution solide avec les phases homologues des autres terres rares.

Elles ont été synthétisées comme les phases M_2YF_7 à partir des mélanges de composition voisine de 4 MF_2 , 3 YF_3 [15, 16]. Formées dès $400^\circ C$, elles restent stables jusqu'à $800^\circ C$ et au-delà de $950^\circ C$ respectivement pour les phases au plomb et au baryum. Les diffractogrammes de poudre de ces composés montrent une déformation de la maille cubique de type fluorine avec éclatement de certaines raies et de nombreuses raies supplémentaires de faible intensité. Ils ont pu être indexés dans le système rhomboédrique. Les paramètres de la maille hexagonale sont donnés au tableau III.3 [15, 16].

Tableau III.3 : Paramètres de la maille hexagonale multiple, angle α du rhomboèdre de base et densité de certaines phases $M_4Ln_3F_{17}$ [15, 16].

Composés	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)	$\alpha_{\text{rhom.}}$ (°)	densité
$Ba_4Y_3F_{17}$	11,0659	20,366	$60^\circ,19$	5,25
$Ba_4Ce_3F_{17}$	11,3321	20,901	$60^\circ,09$	5,54
$Ba_4Pr_3F_{17}$	11,297	20,819	$60^\circ,13$	5,61
$Pb_4Y_3F_{17}$	10,817	19,942	–	6,99

L'ordre entre les ions baryum ou plomb et l'yttrium s'établit sans modification appréciable de l'angle α de la maille rhomboédrique de base (obtenue en ne prenant en compte que les raies dérivant du spectre de la fluorine).

La structure de $Ba_4Y_3F_{17}$ n'a été déterminée que très récemment par Maskismov et al. [17]. Les positions atomiques sont rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Positions atomiques et sites occupés par les différents ions dans la phase $Ba_4Y_3F_{17}$ (groupe d'espace $R\bar{3}$) [17].

Atomes	Sites	x	y	z
Ba(1)	6(c)	0	0	0,26641(1)
Ba(2)	18(f)	0,22840(1)	0,03016(1)	0,08486(1)
Y	18(f)	0,08697(1)	0,61326(1)	0,08227(1)
F(1)	18(f)	0,0419(1)	0,7778(1)	0,0437(1)
F(2)	18(f)	0,4229(1)	0,3000(1)	0,1167(1)
F(3)	18(f)	0,4751(6)	0,0770(1)	0,0358(1)
F(4)	18(f)	0,2078(1)	0,5047(1)	0,0508(1)
F(5)	18(f)	0,2407(1)	0,3685(1)	0,1686(1)
F(6)	6(c)	0	0	0,1388(1)
F(7)	3(a)	0	0	0
F(8)	18(f)	0,948(1)	0,9302(4)	0,4945(5)

Le passage de la structure fluorine à la structure $Ba_4Y_3F_{17}$ nécessite l'introduction de fluors supplémentaires. Dans les structures de type $Ba_4Y_3F_{17}$, les polyèdres cationiques ne sont plus des cubes mais sont transformés en antiprismes à base carrée monocapés YF_9 pour l'atome d'yttrium et en deux polyèdres occupés par les cations divalents, l'un à 10 sommets $Ba(1)F_{10}$ et l'autre à 11 sommets $Ba(2)F_{11}$. La modification des polyèdres de coordination de l'yttrium peut être visualisée à partir de la transformation d'un cube vide F_8 de la structure fluorine en un cuboctaèdre F_{13} avec en son centre un fluor (Fig. III.7).

Dans la structure fluorine, un cube vide est entouré de 14 cubes MF_8 , 6 cubes partageant les 6 faces du cube et 8 autres cubes connectés par les sommets. La substitution

de ce cube par un cuboctaèdre implique que les 6 polyèdres cationiques partageant les faces avec le cube se transforment en antiprismes à base carrée (Fig. III.7). Ces antiprismes, occupés par l'yttrium, sont en plus monocapés par le fluor qui se situe au centre du cuboctaèdre. Les entités YF_9 se regroupent par 6 autour du cuboctaèdre pour former des groupements Y_6F_{37} .

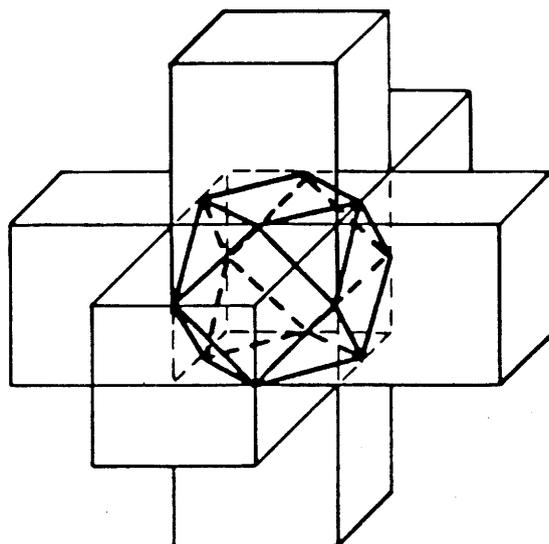


Figure III.7 : Remplacement d'un cube F_8 dans la structure fluorine par un cuboctaèdre, convertissant les 6 sites cubiques voisins en antiprismes à base carrée [18].

Les 8 polyèdres cationiques, liés par un sommet au cube F_8 de départ, sont transformés en polyèdre de coordinence 10 par le remplacement du sommet commun par une face triangulaire du cuboctaèdre. Dans ces polyèdres, appelés "sphenocrowns", sont localisés les atomes Ba(1). L'occupation de tous les sites cubiques de la structure fluorine mène à la formation de clusters $M_8R_6F_{69}$ (Fig. III.8).

Un deuxième mode de coordination du baryum est un polyèdre à 11 sommets, $Ba(2)F_{11}$, qui n'est pas représenté sur la figure III.8. La juxtaposition des groupements $M_8R_6F_{69}$ forme des couches parallèlement au plan du réseau hexagonal. Cet assemblage ne forme pratiquement aucun vide à l'exception d'une cavité cubique formée par les clusters située le long de l'axe 3 (Fig. 5b de la référence [17]). Un fluor supplémentaire, occupant le centre de ce cube (position F(7)), porte à 11 la coordinence des baryums Ba(2). Ces

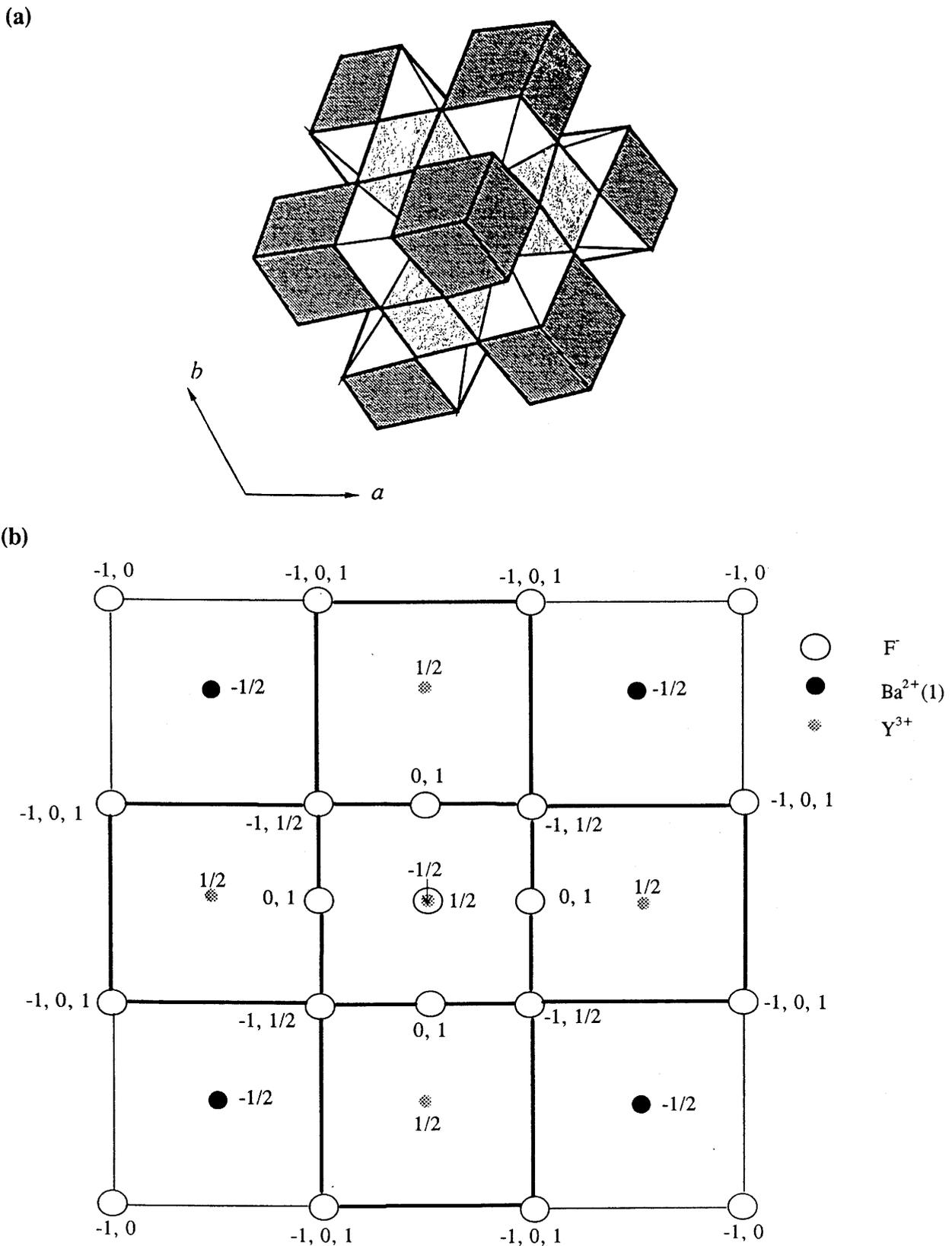


Figure III.8 : (a) Clusters $M_8R_6F_{69}$ (polyèdres de coordination en gris clair de Y^{3+} et en gris foncé de $Ba^{2+}(1)$). (b) Relation entre le cluster $Ba_8Y_6F_{69}$ et un réseau de type fluorine, symbolisé par les traits en gras. Les cotes sont exprimées en arêtes des cubes F_8 . Les cations du cluster à la cote $3/2$ et leur environnement n'ont pas été représentés.

polyèdres correspondent à des "sphenocrowns" monocapés par le fluor au centre du site cubique. Ce fluor supplémentaire est partagé par six polyèdres $Ba(2)F_{11}$.

Le passage d'un ensemble de 6 cubes anioniques de la structure fluorine, M_6F_{32} , à un cluster R_6F_{37} de la structure $Ba_4Y_3F_{17}$ et la conservation de la neutralité électrique impliquent donc l'apport de six fluors supplémentaires au sein de cette structure selon le schéma suivant :



Ce mécanisme, envisagé antérieurement par Bevan et al. [19], conduit donc à la fois à la substitution d'un cube vide F_8 par un cuboctaèdre occupé en son centre par un fluor et à l'occupation d'un site cubique vacant par un fluor.

En tentant de préparer des cristaux de la phase homologue avec le plomb, Dib et Aléonard ont en fait obtenu un oxyfluorure dont l'étude structurale a conduit à la formule $Pb_8Y_6F_{32}O$ [18]. Les structures des phases $Pb_8Y_6F_{32}O$ et $Ba_4Y_3F_{17}$ sont très voisines. Les ions yttrium occupent des antiprismes anioniques à base carrée disposés autour d'un cuboctaèdre F_{12} mais ce dernier est vacant. L'oxygène se substitue au fluor $F(7)$ dans le site cubique créé par l'empilement des entités $Pb_8Y_6F_{68}$. L'atome d'yttrium possède donc une coordinence 8. La coordinence des ions divalents est inchangée : les plombs $Pb(1)$ sont entourés par 10 fluors, les plombs $Pb(2)$ sont liés en plus à un oxygène.

Il est intéressant de noter que malgré le remplacement de l'ion baryum par l'ion yttrium moins lourd le composé $Ba_4Y_3F_{17}$ présente un gain de densité comparativement à BaF_2 : $5,25 \text{ g/cm}^3$ au lieu de $4,9 \text{ g/cm}^3$. Ce gain s'explique par le positionnement en sites interstitiels des ions fluors supplémentaires. La substitution par l'yttrium ou d'autres ions terres rares induit une contraction de la maille. Les fluors supplémentaires en sites interstitiels créent un champ négatif plus important que dans le réseau BaF_2 . Ce champ a tendance à minimiser les répulsions électroniques entre les cations et entraîne une diminution des paramètres de maille. La phase $Pb_4Y_3F_{17}$ possède une densité très élevée ($\rho = 6,99 \text{ g/cm}^3$).

Des phases de type $Ba_4Y_3F_{17}$ ont été isolées avec toutes les terres rares du cérium au lutécium [15]. Les paramètres de maille pour les phases au cérium et au praséodyme ainsi que la densité sont indiqués dans le tableau III.3. La substitution de l'yttrium par le cérium ou le praséodyme de rayon ionique plus grand a tendance à augmenter les paramètres de maille.

A la température de 700°C , les phases $Pb_4Ln_3F_{17}$ ont été observées avec $Ln = \text{Sm-Lu}$ [16]. Les paramètres de maille et les volumes moléculaires varient linéairement avec le rayon ionique de la terre rare.

C- COMPOSE $KPbLaF_6$ DE STRUCTURE GAGARINITE

1. Description de la structure

Le composé $KPbLaF_6$ appartenant au diagramme ternaire $KF\text{-}PbF_2\text{-}LaF_3$ est isotype du minéral gagarinite de formule idéale $NaCaLnF_6$ qui a été signalé pour la première fois par Stepanov et Severov en 1961 [20]. Sa détermination structurale est due à Voronkov et al. qui lui ont attribué la formule $Na_{0,8}Ca_{0,8}Ln_{1,2}F_6$ et la décrivent dans le groupe spatial $P3$ [21].

Ce même type structural a également été attribué à $NaYF_4$ puis à toutes les formes basse température des composés $NaLnF_4$ par Burns à qui l'on doit la détermination structurale de $NaNdF_4$ (groupe spatial $P\bar{6}$) [22, 23].

Cette structure est caractérisée par la présence dans la maille élémentaire de 6 atomes de fluor situés dans 2 plans perpendiculaires à la direction c , aux cotes z et $z+1/2$ et délimitant 3 cavités dans lesquelles se logent les cations en coordinence 9. Cette coordinence correspond à un prisme triangulaire tricapé.

Si dans $NaCaLnF_6$ et $NaNdF_4$ la plus large cavité contient l'ion monovalent, les 2 autres de dimensions plus ou moins équivalentes accueillent les ions trivalents seuls ou mixtes.

La structure KPbLaF_6 a été déterminée sur un cristal maclé par Dib et al. [24]. La structure moyenne correspond au groupe d'espace $P\bar{6}m2$. Les paramètres de maille sont $a = 6,544 \text{ \AA}$ et $c = 3,804 \text{ \AA}$. Les positions atomiques des différents ions de la structure KPbLaF_6 sont consignées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Positions atomiques des différents ions de la structure KPbLaF_6 (groupe spatial $P\bar{6}m2$) [24].

Atomes	Sites	x	y	z
$\frac{1}{2} \text{Pb}(1), \frac{1}{2} \text{La}(1)$	1(a)	0	0	0
$\frac{1}{2} \text{Pb}(2), \frac{1}{2} \text{La}(2)$	1(f)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
K	1(d)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2} \text{F}(1)$	6(l)	0,411	0,358	0
$\frac{1}{2} \text{F}(2)$	6(m)	0,250	0,004	$\frac{1}{2}$

Les 6 atomes de fluor de la structure ne peuvent pas occuper à la fois tous les sites F(1) et F(2) et la structure ne peut correspondre qu'aux arrangements représentés à la figure III.9. La présence d'une macule dans le cristal se traduit par l'interruption de la périodicité des atomes de fluor le long du plan de macule ($\bar{1}20$), plan miroir du groupe $P\bar{6}m2$.

Les ions Pb^{2+} et La^{3+} sont distribués statistiquement dans les prismes tricapés 1(a) et 1(f) sensiblement de mêmes dimensions et le potassium occupe les sites plus volumineux 1(d). La liaison entre les polyèdres $[(\text{Pb}, \text{La})\text{F}_9]$ situés alternativement aux cotes z et $z+1/2$ constitue la charpente de cette structure.

2. Composés KPbLnF_6 de type gagarinite et solution solide $\text{Pb}_{2x}\text{K}_{3/2-x}\text{La}_{3/2-x}\text{F}_6$

Des composés isotypes de "KPbLaF₆" ont pu être isolés avec $\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$ [24].

L'étude, menée par Dib et al., a montré que la composition de certains d'entre eux s'écartait en fait de la formule KPbLnF_6 . Ces phases sont également susceptibles de présenter un assez large domaine de solutions solides dont les compositions limites

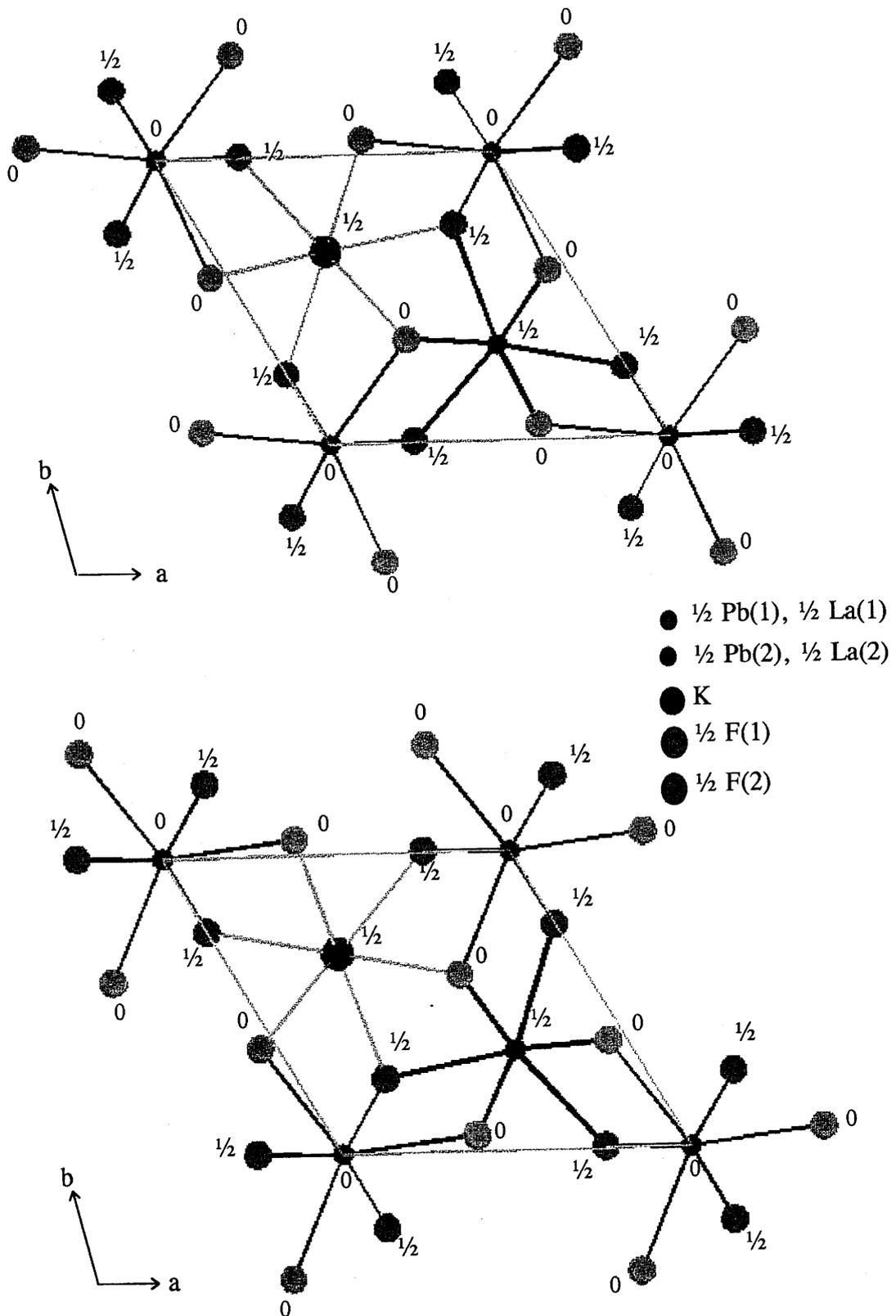


Figure III.9 : Projection sur le plan (001) de la structure $KPbLaF_6$ pour les deux macles du cristal étudié par Dib et al. [24].

dépendent certainement du rayon ionique de la terre rare [24]. Avec le lanthane, une telle solution solide a été observée pour un rapport KF/PbF_2 compris entre $\frac{3}{4}$ et 2 mais uniquement pour un rapport $\text{KF}/\text{LaF}_3 = 1$. Il peut donc lui être attribué la formule $\text{Pb}_{2x}\text{K}_{3/2-x}\text{La}_{3/2-x}\text{F}_6$ avec $3/10 \leq x \leq 3/5$.

Les fluorures KPbLnF_6 présentent des densités relativement élevées, $\rho = 5,87 \text{ g/cm}^3$ dans le cas de la phase au lanthane, 5,97 dans celui de celle au cérium.

D- LES ELPASOLITES $A_2\text{BMF}_6$

1. Structure

Les composés de formule $A_2\text{BMF}_6$ appartiennent à une vaste famille dont la structure est apparentée à celle de l'elpasolite K_2NaAlF_6 . Celle-ci cristallise dans le système cubique avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [25].

La structure de l'elpasolite dérive de celle de la perovskite par un ordre cationique entre les ions M^{3+} et B^+ entraînant un doublement du paramètre de maille. La charpente tridimensionnelle d'octaèdres $(\text{MF}_6)^{3-}$ et $(\text{BF}_6)^{5-}$ alternés peut se décrire comme un réseau cubique à faces centrées de groupements $(\text{MF}_6)^{3-}$. Les ions B^+ en coordinence octaédrique sont situés au milieu des arêtes et au centre de la maille. Les gros cations A^+ en coordinence 12 par rapport au fluor, occupent tous les sites tétraédriques formés par les octaèdres $(\text{MF}_6)^{3-}$ (Fig. III.10).

2. Stabilité de la structure cubique : facteur de Goldsmith

La stabilité du réseau cubique est exprimée par le facteur de Goldsmith modifié :

$$t' = \frac{\sqrt{2} (r_{A^+} + r_{F^-})}{(r_{B^+} + r_{M^{3+}} + 2 r_{F^-})} \quad [26]$$

t' est calculé à partir d'un rayon ionique du fluor de 1,33 Å. Les rayons des ions B^+ et M^{3+} sont tirés de la table de Shannon [14]. Le rayon du cation A^+ est calculé à partir de la valeur proposée par Ahrens [27], empiriquement multipliée par 1,06 pour tenir compte de la coordinence 12.

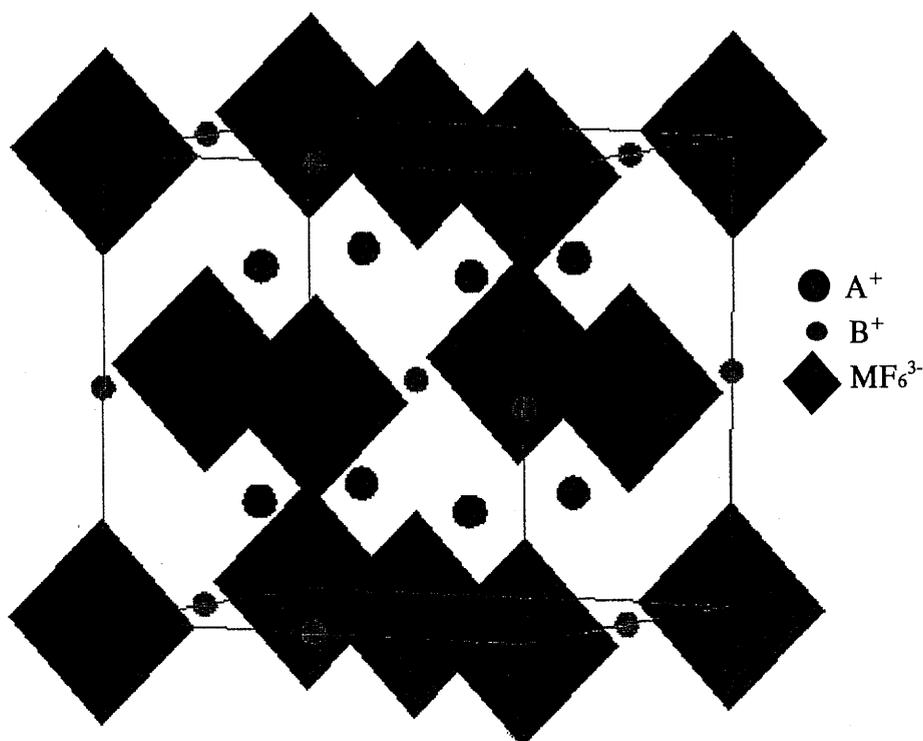


Figure III.10 : Structure elpasolite A_2BMF_6 .

Bien que la condition stricte de stabilité corresponde à $t' = 1$, K_2NaAlF_6 présente un facteur de Goldsmith de 0,920. De nombreuses elpasolites, pour lesquelles t' est compris entre 1 et 0,88 demeurent ainsi cubiques jusqu'à très basse température. Pour des valeurs inférieures, la trop petite taille du cation A^+ entraîne une distorsion de la maille. Lorsque t' est supérieur à 1, on observe différents polytypes hexagonaux dont les séquences d'empilements des plans compacts sont intermédiaires entre celles du cubique faces centrées et d'un hexagonal compact [8].

Les composés pour lesquels le facteur t' est voisin de la limite inférieure de la stabilité de la maille cubique ($0,80 \leq t' \leq 0,88$) possèdent la particularité de présenter des transitions structurales de phases. La série Rb_2KMF_6 est particulièrement propice à l'observation de tels phénomènes [28].

Ces transitions de phases dépendent essentiellement de deux facteurs :

- de la taille relative des cations,
- de la configuration électronique de l'élément de transition. Par exemple dans la série Rb_2NaMF_6 , seuls les composés avec un ion à effet Jahn-Teller présentent une transition quadratique \leftrightarrow monoclinique.

L'abaissement de symétrie qui découle des transitions de phases peut être dû soit à une rotation des octaèdres $(MF_6)^{3-}$ soit à de légers déplacements des atomes monovalents. Ces deux phénomènes peuvent être par ailleurs couplés [29].

3. Symétrie et limites d'existence des elpasolites $K_2NaY_{1-x}Pr_xF_6$ et $Rb_2NaY_{1-x}Pr_xF_6$

Le tableau III.6 indique les valeurs de t' ainsi que le système cristallin à température ambiante présenté par les composés elpasolites que nous avons préparé ou essayé de préparer.

La phase Rb_2NaYF_6 avec t' égal à 0,892 est cubique à température ambiante. Son paramètre de maille, déduit d'un diffractogramme de rayons X à déroulement lent avec étalon de Ge, est de 8,869 Å. Cette valeur est en parfait accord avec les résultats antérieurs [30]. En revanche, le composé K_2NaYF_6 possède un facteur de Goldsmith relativement éloigné de la limite inférieure de stabilité de la structure cubique ($0,88 \leq t' \leq 1$) : la structure est distordue à température ambiante.

Tableau III.6 : Facteur de Goldsmith t' et système cristallin de quelques elpasolites fluorées.

Composés	K_2NaYF_6	K_2NaPrF_6	Rb_2NaYF_6	Rb_2NaPrF_6
t'	0,846	0,830	0,892	0,875
Système cristallin	monoclinique	–	cubique $Fm\bar{3}m$	–

On aurait pu s'attendre à l'existence d'une phase Rb_2NaPrF_6 puisque t' est notablement supérieur à la limite de stabilité des elpasolites prévue par le facteur de Goldsmith : 0,80. Cependant Aléonard et al. ont trouvé que les phases Rb_2NaLnF_6 et Cs_2NaLnF_6 ne se formaient que lorsque le cation lanthanide Ln possédait un rayon ionique au plus égal à celui du samarium [30].

Nous avons effectué une étude du système $\text{Rb}_2\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_6$ qui a montré que seulement 1/4 des atomes d'yttrium pouvaient être substitués par des atomes de praséodyme. Les raies de diffraction supplémentaires qui apparaissent pour un taux de substitution supérieur à 25% en PrF_3 n'ont pu être identifiées. Tout au moins, on peut affirmer qu'elles ne peuvent correspondre à une quelconque déformation de la maille cubique. Le cas de K_2NaPrF_6 est encore plus défavorable puisque le facteur de Goldsmith n'est que de 0,83. De ce fait, le domaine de solution solide $\text{K}_2\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_6$ est beaucoup moins étendu que pour l'elpasolite au rubidium.

D'autres composés tels que Rb_2LiYF_6 et Cs_2LiYF_6 , qui au regard de leurs valeurs de t' devraient exister, n'ont pu être obtenus [31]. D'après Védrine et al., il est possible que l'introduction dans les sites octaédriques, d'un cation monovalent de trop faible rayon par rapport à celui du cation trivalent empêche la structure perosvkite de se former. En revanche, la phase chlorée $\text{Rb}_2\text{NaPrCl}_6$ existe. Le chlore étant nettement plus gros et plus polarisable, il peut engendrer une distorsion plus importante des octaèdres YCl_6 permettant ainsi une substitution totale de l'yttrium par la terre rare.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Oftedal, Z. Phys. Chem., B5 (1929) 272 ; B13 (1931) 190.
- [2] K. Schlyter, Ack. Kem., 5(8) (1952) 73.
- [3] B. Maximov et H. Schulz, Acta Cryst., B41 (1985) 88.
- [4] A. Zalkin et D.H. Templeton, Acta Cryst., B41 (1985) 91.
- [5] C. De Rango , G. Tsoucaris et C. Zelwer, C.R. Acad. Sci. Paris, C263 (1966) 64.
- [6] M.L. Afanasiev, S.P. Habuba et A.G. Lundin, Acta Cryst., B28 (1972) 2903.
- [7] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, H. Fuess et A.F. Wright, Acta Cryst., B32 (1976) 94.
- [8] D. Babel et A. Tressaud, Inorganic Solid Fluorides, Ed. P. Hagenmuller, 3 (1985).
- [9] C. Keller et M. Salzer, J. inorg. nucl. Chem., 29 (1967) 2925.
- [10] R.W.M. D'eye et I.F. Fergusson, J. Chem. Soc., (1959) 3401.
- [11] J.M. Réau, A. Rhandour, C. Lucat, J. Portier et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 13 (1978) 827.
- [12] A. Rhandour, J.M. Réau, S.F. Matar, S.B. Tian et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 20 (1985) 1309.
- [13] M. Salzer, Kernforschungszeutrum, KFK-385 (1966).
- [14] R.D. Shannon, Acta Cryst., A32 (1976) 751.
- [15] M. Kieser et O. Greis, Z. anorg. allg. Chem., 469 (1980) 164.
- [16] A. Dib, S. Aléonard et M.T. Roux, J. Solid State Chem., 2 (1984) 292.
- [17] B.A. Maksimov et al., Crystallography Reports, 41(1) (1996) 50.
- [18] A. Dib et S. Aléonard, J. Solid State Chem., 64 (1986) 148.
- [19] D.J. Bevan, S.E. Ness et M.R. Taylor, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 25 (1988) 527.
- [20] A.V. Stepanov et E.A. Severov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 141 (1961) 954.
- [21] A.A. Voronkov, N.G. Sumjackoja et J.U.A. Pjatenko, J. Struct. Chem. SSSR, 3 (1962) 3.
- [22] J.H. Burns, Inorg. Chem., 4 (1965) 881.
- [23] B.P. Sobolev, D.A. Mineev et V. Pastutin, Sov. Phys., 6 (1962) 791.
- [24] A. Dib, M.T. Roux et S. Aléonard, J. Solid State Chem., 66 (1987) 47.
- [25] H. Bode et E. Voss, Z. anorg. allg. Chem., 290 (1957) 1.
- [26] D. Babel, R. Haegde, G. Pausewang et F. Wall, Mat. Res. Bull., 8 (1973) 1371.

- [27] L.H. Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2 (1952) 155.
- [28] H. Guengard, Thèse de l'université de Bordeaux I, (1994).
- [29] C. Brosset, *Z. anorg. allg. Chem.*, 235 (1937) 139.
- [30] S. Aléonard et C. Pouzet, *J. Appl. Cryst.*, 1 (1968) 113.
- [31] A. Védrine, J.P. Besse, G. Baud et M. Capestan, *Rev. Chim. Minér.*, 7 (1970) 593.

CHAPITRE IV

LUMINESCENCE DU CERIUM DANS DES
FLUORURES DENSES A BASE DE BARYUM

INTRODUCTION

Un matériau, candidat potentiel comme scintillateur détecteur de rayonnement X ou γ , doit répondre à certaines exigences. En particulier, il est nécessaire qu'il possède un fort pouvoir d'arrêt vis-à-vis des photons incidents de haute énergie (Chap. I). Cette propriété est d'autant plus marquée que le numéro atomique des éléments est élevé ce qui confère en général au matériau une forte densité.

Ainsi, la première partie de notre travail sera consacrée aux fluorures ternaires de thorium et de cations divalents $MThF_6$ ($M = Ba, Cd, Hg, Pb$) dopés au cérium sachant que le candidat désigné comme scintillateur pour des applications à très haute énergie au CERN a été pendant longtemps le fluorure CeF_3 . De plus, le thorium ($Z = 90$) possède l'une des valeurs de photofraction (rapport entre la section efficace de l'absorption photoélectrique et la somme des sections efficaces des mécanismes d'absorption d'une radiation ionisante par effet photoélectrique et diffusion Compton) les plus élevées des éléments du tableau périodique (Fig. I.3), caractéristique favorable quand une localisation précise du point de départ du photon incident est recherchée [1]. Ces fluorures de structure tysonite comme CeF_3 , possèdent l'avantage sur ce dernier d'une masse volumique plus importante permettant de limiter la taille des scintillateurs. On pouvait par ailleurs espérer conserver la rapidité du déclin de l'ion Ce^{3+} dont l'émission correspond à des transitions permises.

Nous nous proposons d'étudier les propriétés de luminescence des fluorures $MThF_6$ dopés au cérium où nous analyserons en détail la fluorescence du cérium dans des échantillons pulvérulents de $BaThF_6$, seul réseau-hôte parmi les fluorures denses $MThF_6$ permettant une luminescence de Ce^{3+} à température ambiante.

$BaThF_6$ dopé au cérium répondant aux premières exigences requises pour être un scintillateur (rendement de luminescence élevé sous excitation UV, temps de réponse rapide), nous avons entrepris sa cristalllogénèse. Cette étude fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

En dernier lieu, nous nous sommes consacré à l'étude du comportement de ce matériau (sous forme d'échantillons pulvérulents et monocristaux) sous excitation à haute énergie (rayonnement X ou γ) c'est-à-dire dans les conditions éventuelles d'utilisation comme scintillateur. Ces résultats nous permettront de proposer différents mécanismes d'excitation des ions Ce^{3+} , mécanismes qui dépendent du domaine d'énergie des photons incidents.

La deuxième partie de ce chapitre (paragraphe D) est consacrée à un autre réseau-hôte de forte densité comportant du baryum : $Ba_4Y_3F_{17}$. La présence des ions Ba^{2+} induit dans de nombreux composés halogénés, sous excitation ionisante, une émission intrinsèque du réseau appelée cross-luminescence (CL) (Chap. I, B-6). Cette émission peut provoquer l'excitation du cérium lors d'un transfert d'énergie entre les centres émetteurs CL et les ions Ce^{3+} . Nous analyserons successivement le comportement de luminescence (émission, excitation et cinétique) du composé $Ba_4Y_3F_{17}$ pur et dopé au cérium sous excitation optique et sous irradiation à haute énergie.

A- LUMINESCENCE DU CERIUM DANS LE FLUORURE $BaThF_6$

1. Choix du réseau-hôte

En plus d'une densité élevée donnant un pouvoir d'arrêt important vis-à-vis des photons incidents de haute énergie, les matrices d'accueil doivent être transparentes dans le domaine d'émission du cérium. Les maxima d'émission du fluorure CeF_3 se situant à 285 et 300 nm [2], les matrices étudiées doivent présenter une transmission élevée jusqu'aux courtes longueurs d'onde dans l'ultraviolet. Nous avons reporté dans le tableau IV.1, les limites d'absorption et les masses volumiques des différents réseaux considérés.

Dans les composés $MThF_6$ avec $M = Ba, Cd$ et Hg , la limite d'absorption du réseau est due au transfert d'un électron du haut de la bande de valence, formée par les orbitales 2p du fluor, sur les orbitales cationiques formant le bas de la bande de conduction. Les phases au baryum et au cadmium présentent une transmission jusqu'aux courtes longueurs

d'onde dans l'ultraviolet. Au contraire, une forte absorption dans le visible est observée pour le composé au mercure ($\lambda_{\text{coupure}} = 480 \text{ nm}$). En raison du caractère oxydant de Hg^{2+} , $\text{Hg}_{1,10}\text{Th}_{0,90}\text{F}_{5,80}$ possède une bande interdite relativement étroite.

Tableau IV.1 : Limites d'absorption et masses volumiques de divers réseaux de structure tysonite.

	CeF_3	BaThF_6	CdThF_6	PbThF_6	$\text{Hg}_{1,10}\text{Th}_{0,90}\text{F}_{5,80}$
$\lambda_{\text{coupure}} \text{ (nm)}$	300	128	< 240	215	480
Nature de la transition	$4f \rightarrow 5d$ Ce^{3+}	$\text{BV} \rightarrow \text{BC}$	$\text{BV} \rightarrow \text{BC}$	$^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ Pb^{2+}	$\text{BV} \rightarrow \text{BC}$
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	6,16	6,72	7,65	8,10	8,62

Dans les composés contenant un ion à doublet $6s^2$ (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}), les limites d'absorption du réseau sont à corrélérer aux transitions électroniques entre les différents niveaux de l'ion $6s^2$. Le diagramme énergétique de l'ion libre Pb^{2+} est composé d'un état fondamental $^1\text{S}_0$ et de 4 niveaux excités $^3\text{P}_{0,1,2}$ et $^1\text{P}_1$. La transition $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ permise par la règle du changement de parité et dont l'interdiction $\Delta S \neq 0$ est levée par le couplage spin-orbite, gouverne la limite d'absorption des phases contenant du Pb^{2+} . L'absorption du réseau PbThF_6 commence au voisinage de 215 nm, à plus courte longueur d'onde que dans $\beta\text{-PbF}_2$ (285 nm) [3].

Cette étude montre que seulement trois réseaux satisfont au critère de transparence dans le domaine de longueur d'onde attendu pour l'émission du cérium : BaThF_6 , CdThF_6 et PbThF_6 . La luminescence de Ce^{3+} dans la phase au plomb sera développée dans le chapitre V lors de l'étude de la stabilité thermique de l'émission du cérium dans des matrices d'accueil contenant des ions à doublet $6s^2$. Le réseau $\text{CdThF}_6:\text{Ce}$ a été écarté de notre étude dans la recherche de scintillateur car il ne présentait pas de luminescence à 300K.

2. Caractéristiques de l'ion Ce^{3+}

L'ion Ce^{3+} est le second de la série des lanthanides et ne possède qu'un seul électron optiquement actif donnant lieu à des transitions entre les configurations $4f^1$ et $5d^1$ permises par les règles de sélection de Laporte.

La figure IV.1 présente les niveaux énergétiques du cérium dans l'ion libre et au sein d'un cristal. Dans l'ion libre, les 2 configurations $4f^1$ et $5d^1$ comportent chacune deux niveaux J, résultant de l'interaction spin-orbite, $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ pour l'état fondamental, $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$ pour l'état excité $5d^1$.

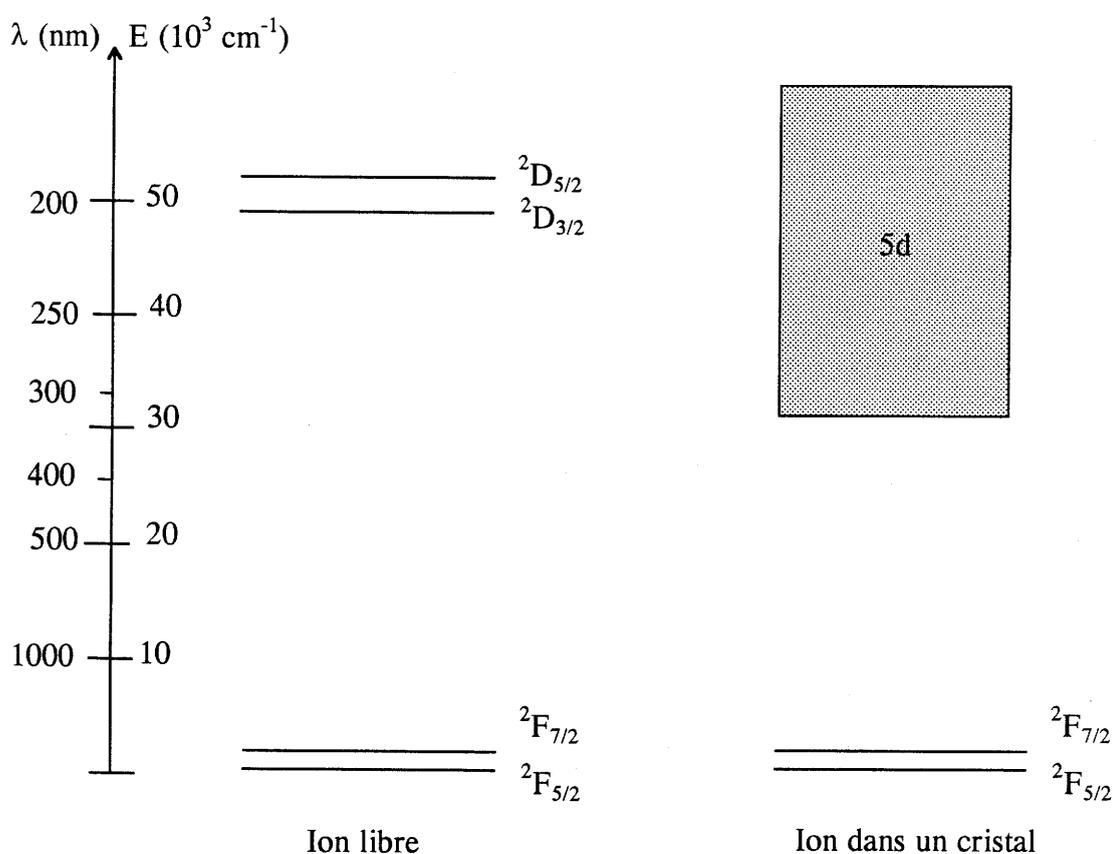


Figure IV.1 : Diagrammes énergétiques simplifiés de l'ion Ce^{3+} .

Dans un cristal, l'éclatement de chacun des niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$, séparés par environ 2000 cm^{-1} , est faible car l'électron $4f^1$ est protégé des effets du champ cristallin par le nuage électronique des couches $5s$ et $5p$. Au contraire, l'électron $5d^1$ est en forte interaction avec le réseau. Les orbitales $5d$ sont très sensibles au champ cristallin. Ce dernier lève leur dégénérescence et conduit à un nombre de niveaux au plus égal à cinq

dépendant de la symétrie ponctuelle du site du Ce^{3+} . L'éclatement total du niveau 5d peut varier de 5000 à 20000 cm^{-1} [4].

Le niveau émetteur est la composante de la configuration excitée 5d de plus basse énergie. Les transitions radiatives correspondent à des transitions dipolaires électriques et permises de spin de l'état 5d vers les multiplets de la configuration fondamentale : ${}^2\text{D} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}, {}^2\text{F}_{5/2}$. Elles présentent de ce fait des temps de déclin courts (quelques dizaines de nanosecondes).

3. Le fluorure double de baryum et de thorium dopé au cérium

3.1. Fluorescence du cérium

3.1.1. *Spectre d'excitation et d'émission*

La figure IV.2 représente les spectres d'excitation et d'émission, réalisés à l'aide du rayonnement synchrotron, de $\text{BaThF}_6:0,1\% \text{Ce}$ à 10K et à température ambiante.

Sur le spectre d'excitation, entre 180 et 290 nm s'étendent les 5 composantes dues aux transitions $4f ({}^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow 5d$ de Ce^{3+} . L'ion Ce^{3+} occupant un seul site de basse symétrie (symétrie C_2) au sein du réseau BaThF_6 , son spectre d'excitation est donc composé de 5 bandes correspondant à la levée totale de dégénérescence de la configuration excitée 5d. Ce spectre présente des similitudes avec celui de $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ [5, 6]. Toutes ces transitions $4f \rightarrow 5d$ sont totalement permises par les règles de Laporte. Cependant, l'intensité de ces bandes décroît progressivement quand l'énergie du niveau 5d augmente. Cette variation reflète la probabilité d'absorption de Ce^{3+} . Une telle tendance a déjà été observée sur les spectres de transmission de cristaux de $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ [6, 7]. Nous le confirmerons plus tard par un spectre d'absorption réalisé sur un cristal de $\text{BaThF}_6:1\% \text{Ce}$.

Pour une excitation dans la bande 5d ou les niveaux d'énergie supérieure, on observe une large bande d'émission, centrée à 302 nm, de forte intensité correspondant aux transitions du bas de la bande 5d vers les niveaux 4f. A basse température, le maximum de cette bande est déplacé d'environ 10 nm vers les grandes longueurs d'onde par rapport à $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ [2].

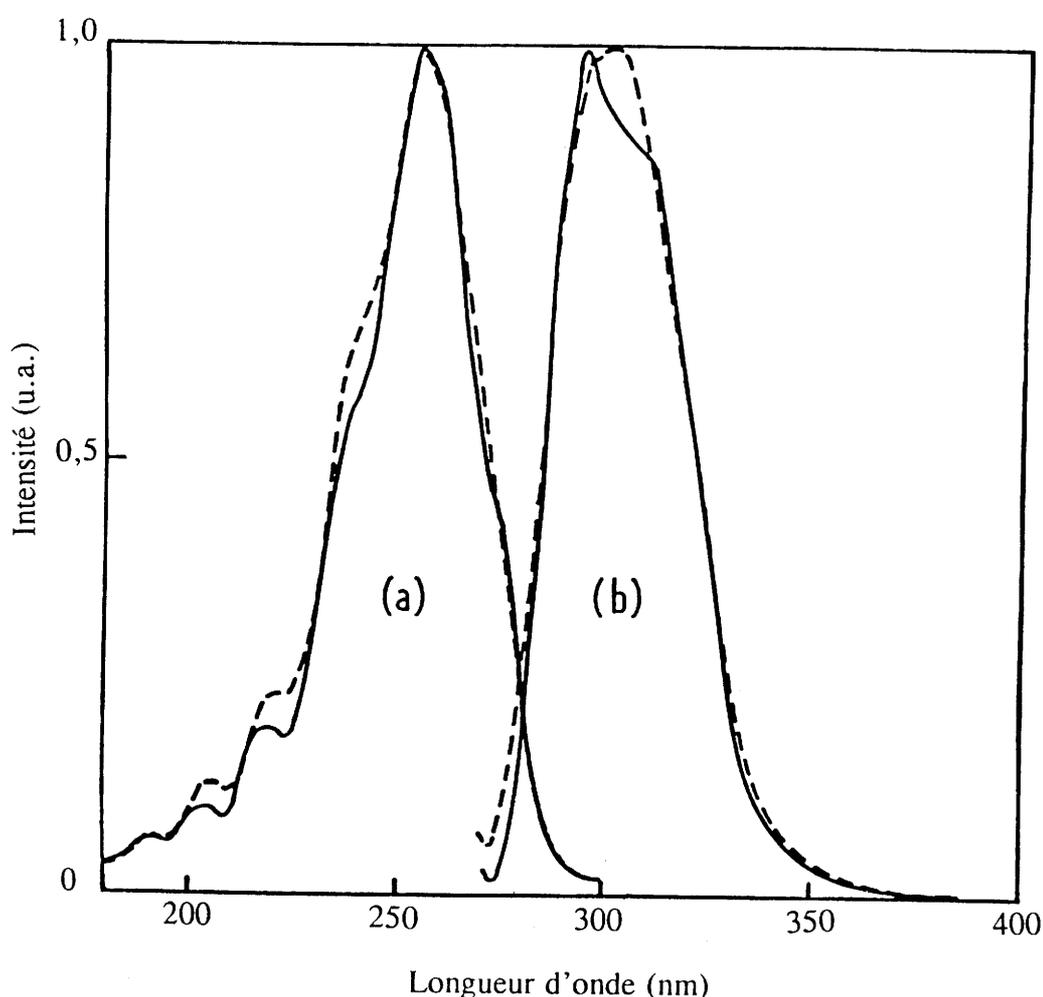


Figure IV.2 : Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) de BaThF₆:0,1%Ce à 10K (—) et à 300K (-----) ($\lambda_{em.} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$).

Aux faibles concentrations en cérium, en raison de la grande différence de taille entre les ions baryum et thorium ($r_{Ba^{2+}} = 1,47 \text{ \AA}$, $r_{Th^{4+}} = 1,09 \text{ \AA}$), l'environnement du cérium dans le réseau varie considérablement. Ceci implique un élargissement des bandes d'absorption et d'émission. L'intensité de la composante de plus courtes longueurs d'onde de la transition $5d \rightarrow 4f$ est nettement réduite par la réabsorption. A basse température, il est cependant possible de distinguer les 2 composantes dues aux transitions du plus bas niveau $5d$ vers les 2 sous-niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ issus de l'éclatement du niveau fondamental $4f$ sous l'effet du couplage spin-orbite. Ces 2 niveaux sont séparés par environ 2100 cm^{-1} .

Le décalage de Stokes (ΔE) à 10K s'élève à 5400 cm^{-1} , valeur proche de celle observée dans LaF_3 , 5200 cm^{-1} [5]. Comparativement aux valeurs de ΔE du cérium dans d'autres réseaux fluorés ($\text{LiYF}_4 = 1750 \text{ cm}^{-1}$ [8], $\text{BaY}_2\text{F}_8 = 3200 \text{ cm}^{-1}$ [9], $\text{CeF}_3 = 4100 \text{ cm}^{-1}$ [6], $\text{YF}_3 = 4600 \text{ cm}^{-1}$ [10], $\text{LuF}_3 = 4700 \text{ cm}^{-1}$ [5]), $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ présente un décalage de Stokes relativement élevé impliquant un faible recouvrement entre les bandes d'absorption et d'émission.

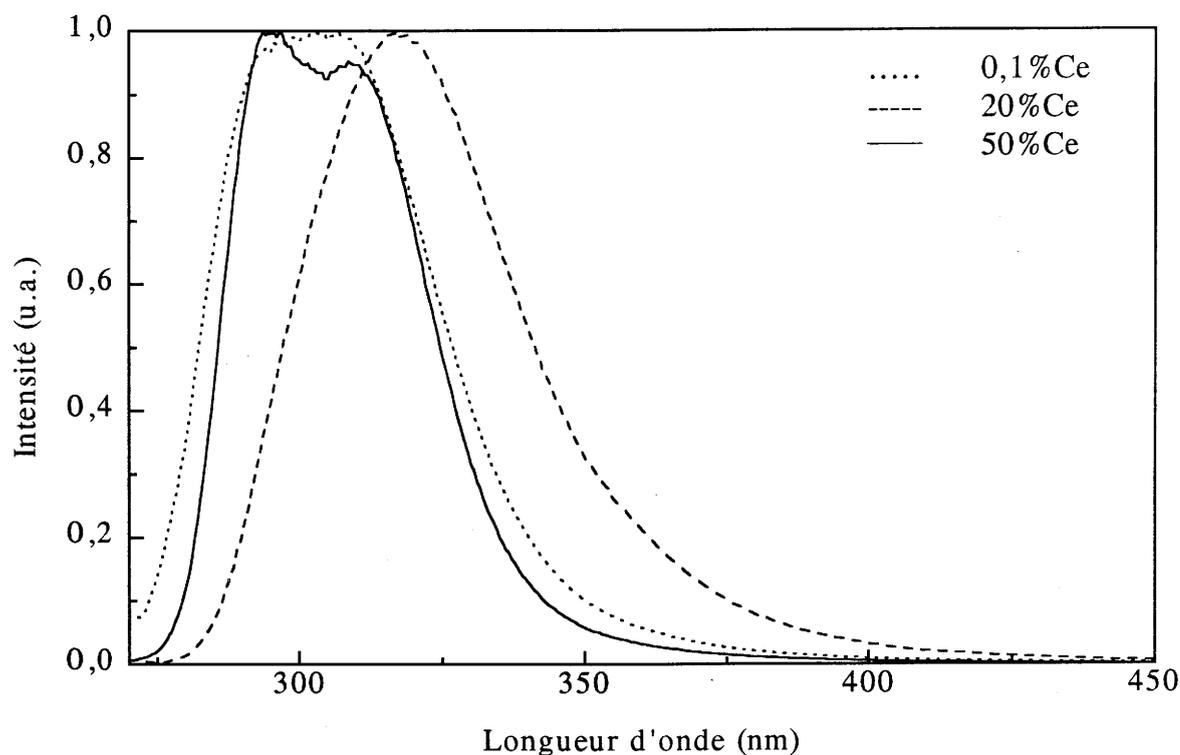


Figure IV.3 : Spectres d'émission de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$).

Comme attendu en raison de l'inhomogénéité des sites cationiques, avec l'augmentation de la concentration en cérium, un déplacement de l'émission vers les grandes longueurs d'onde est tout d'abord observé (Fig. IV.3). La position du maximum d'émission se décale de 15 nm quand la concentration en Ce^{3+} varie de 0,1 à 20% molaire. Les transferts d'énergie par des processus radiatifs ou non radiatifs conduisent aux ions cérium ayant les plus bas niveaux émetteurs.

Pour des fortes teneurs en cérium (50%Ce), la bande d'émission revient à une position proche de celle observée aux faibles concentrations et la composante de courtes longueurs d'onde devient prédominante. Ceci s'explique par la diminution du désordre au

sein du réseau, l'environnement du cérium devenant alors plus régulier. La valeur du décalage de Stokes est égale à 4500 cm^{-1} et est voisine de celle obtenue pour CeF_3 [6].

Le déclin de luminescence, mesuré à température ambiante, sous excitation UV pour une concentration de 0,1 % Ce, est exponentiel avec une durée de vie de 23 ns. Cette valeur est proche de celle trouvée pour $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ ($\tau = 20\text{ ns}$) [2, 11].

3.1.2. *Influence des traitements thermiques sous atmosphère réductrice ou fluorée*

Les poudres préparées par réaction à l'état solide en tube scellé présentant une légère coloration grise néfaste à l'obtention d'un rendement de luminescence élevé, une nouvelle technique de synthèse par coprécipitation en solution aqueuse d'acide fluorhydrique a donc été mise en oeuvre. Le spectre d'absorption dans le domaine IR du coprécipité séché sur bain de sable présente des bandes caractéristiques des groupements OH^- , susceptibles d'affecter la luminescence en raison de leur fréquence élevée de vibration. Des traitements thermiques sous atmosphère réductrice ou fluorée ont donc été réalisés. La comparaison des spectres d'émission des échantillons pulvérulents de BaThF_6 dopés à 5 et 50% en cérium (Fig. IV.4) met en évidence l'influence de ces traitements sur l'émission du cérium.

Le traitement réducteur consiste à un passage sous courant d' Ar-H_2 (10%) à 500°C pendant 2 heures. Les intensités de photoluminescence après ce traitement sont toujours supérieures à celles obtenues pour les échantillons non retraités. L'amélioration apportée par le traitement réducteur est plus prononcée pour des concentrations élevées en cérium. L'examen des spectres de réflexion diffuse (Fig. IV.5) montre que le traitement sous Ar-H_2 permet une réduction considérable de l'absorption nuisible située entre 315 et 500 nm qui est probablement due aux ions Ce^{4+} . Ces ions affectent la luminescence soit par des transferts d'énergie soit par une réabsorption de l'émission de Ce^{3+} .

Avec un traitement sous HF gazeux, l'intensité de luminescence est nettement plus élevée, en particulier pour les fortes concentrations en cérium. Pour les échantillons non traités sous atmosphère fluorée, la bande d'émission est décalée vers les grandes longueurs

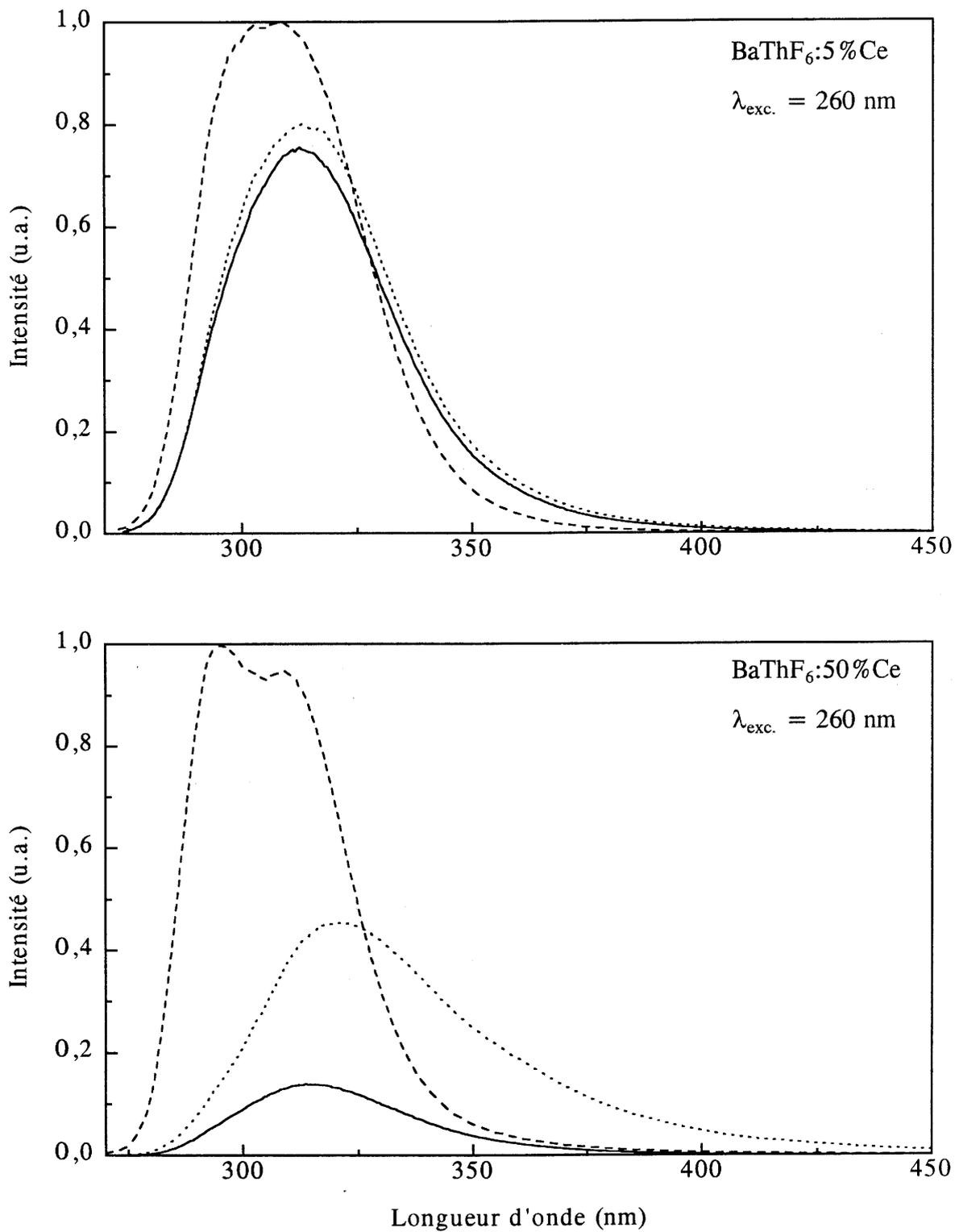


Figure IV.4 : Effet des traitements réducteur et fluoré sur l'émission de BaThF₆: Ce

— précipité non retraits, traité à 500°C sous Ar-H₂, ---- traité à 500°C sous Ar-H₂ et sous HF.

d'onde quand la concentration en cérium excède quelques pour-cent : les maxima se situent à 313 et 321 nm, respectivement pour 5 et 50%. Les transferts d'énergie favorisent l'émission des ions Ce^{3+} localisés près des groupements hydroxydes ou des atomes d'oxygène ; le champ plus fort créé par ces anions provoque un éclatement plus important de la bande 5d créant ainsi un niveau émetteur à plus basse énergie.

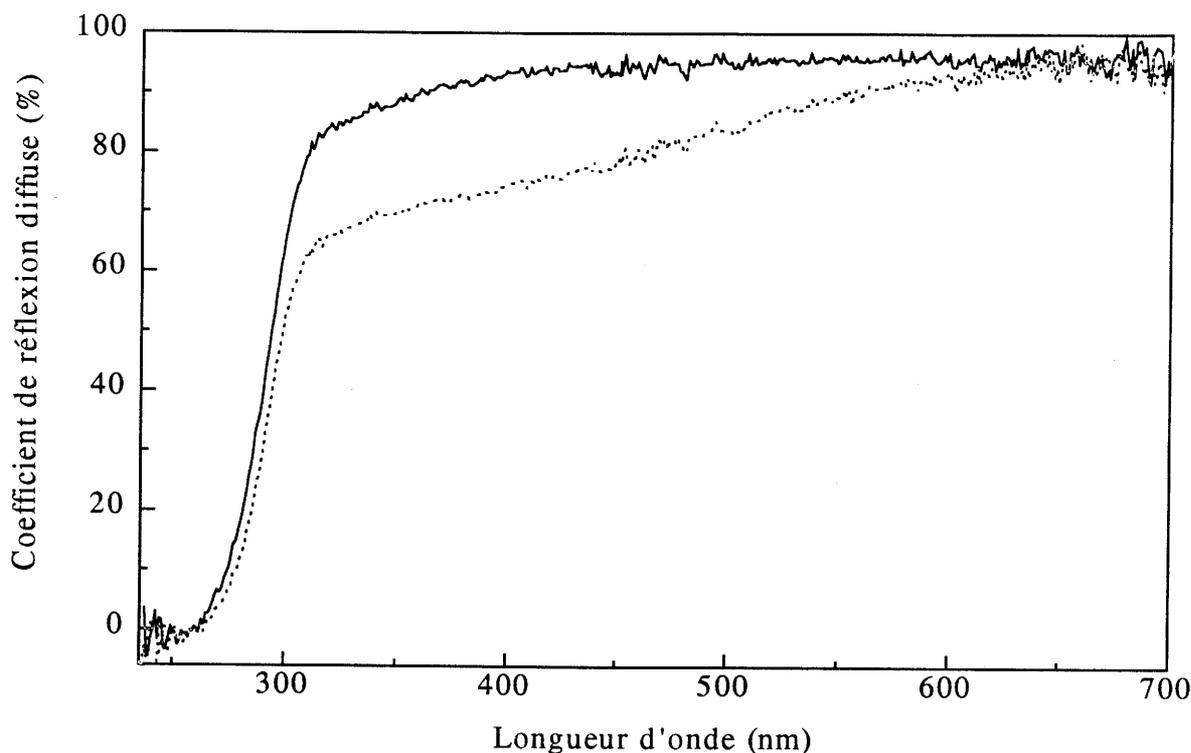


Figure IV.5 : Spectres de réflexion diffuse de $BaThF_6:50\%Ce$
 précipité non traité, — traité à $500^\circ C$ sous $Ar-H_2$.

3.1.3. Rendement de luminescence sous excitation UV

La figure IV.6 présente la variation des rendements quantiques externes $\rho_{ext.}$ (nombre de photons émis sur nombre de photons incidents) et internes $\rho_{int.}$ (nombre de photons émis sur nombre de photons absorbés) en fonction de la concentration en cérium pour une longueur d'onde d'excitation proche du maximum de la bande d'excitation $4f \rightarrow 5d$, à 260 nm ($\rho_{ext.} = (1-r)\rho_{int.}$ avec r coefficient de réflexion diffuse). Les échantillons ont été préparés par coprécipitation dans une solution de HF suivie d'un traitement sous $Ar-H_2$ et sous atmosphère fluorée (courant de HF ou addition de NH_4HF_2).

Les rendements sont déterminés par comparaison avec le composé standard $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$ (NBS1032) [12]. Des données plus explicites sur le calcul des rendements sont présentées en annexe 2.

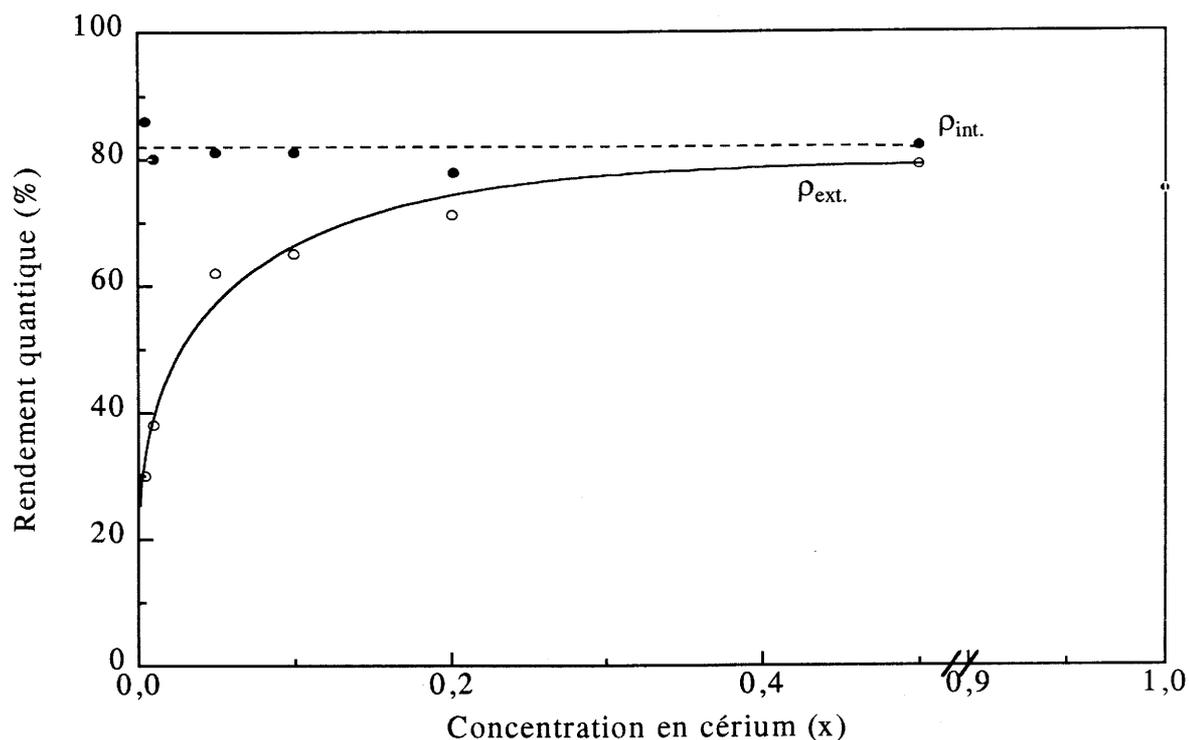


Figure IV.6 : Variation des rendements quantiques externes ρ_{ext} et internes ρ_{int} de la solution solide $\text{Ce}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{Th}_{1-x}\text{F}_6$ en fonction de la concentration en cérium ($\lambda_{\text{exc.}} = 260 \text{ nm}$).

L'intensité de luminescence croît rapidement aux faibles teneurs en cérium puis faiblement jusqu'à 50% en Ce^{3+} . Cette évolution reflète la variation des propriétés d'absorption. Le rendement interne quant à lui est élevé (> à 80%) et reste constant dans tout ce domaine de concentration. Le décalage de Stokes relativement important pour l'ion cérium dans le réseau BaThF_6 permet d'éviter le phénomène d'extinction par concentration en centres activateurs. En effet, l'extinction de la luminescence par concentration dépend de la probabilité de transfert d'énergie entre les ions activateurs. Cette probabilité de transfert entre les ions cérium est faible dans le réseau BaThF_6 en raison du faible recouvrement des bandes d'absorption et d'émission.

Un rendement interne de 90% a été obtenu par Yang et Deluca pour $\text{LaF}_3:0,1\% \text{Ce}$ [5]. CeF_3 , préparé dans les mêmes conditions que les échantillons de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$, présente

un rendement de 75%. Son spectre ne comporte que les bandes centrées à 285 et 300 nm attribuées à l'émission des sites "normaux" du cérium. La bande supplémentaire aux alentours de 340 nm caractéristique de l'émission des ions Ce^{3+} occupant des sites "perturbés" n'apparaît pas [13]. Ces sites sont dits "perturbés" en raison de la présence d'ions O^{2-} à la place des ligands F^- ou de lacunes anioniques. Ceci confirme bien la nécessité et l'efficacité du traitement fluoré effectué sur nos échantillons.

3.2. Influence du rapport Th/Ba sur la luminescence du cérium

La possibilité d'écarts à la stoechiométrie par création de lacunes en fluor pour les composés de la famille MThF_6 (Chap. III, A-2.2), nous a conduit à étudier l'influence du rapport Th/Ba sur la luminescence du cérium. En vue de cette étude, une série d'échantillons pulvérulents de formule générale $\text{Ce}_{0,02}\text{Ba}_{0,99+y}\text{Th}_{0,99-y}\text{F}_{6-2y}$ ($y = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20$) a été synthétisé par réaction à l'état solide à 1000°C pendant 15 heures, le refroidissement s'effectuant par trempe à l'air.

Les diffractogrammes de rayons X de ces composés comportent les raies de diffraction d'une seule phase sauf pour le composé $y = 0,20$ où une phase secondaire correspondant à la limite de la solution solide BaF_2 apparaît. On observe une augmentation linéaire des paramètres de maille a et c (Tableau IV.2).

L'étude spectroscopique menée sur ces échantillons montre que la bande d'émission se déplace vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la valeur de y : pour une excitation au maximum d'absorption de la composante $4f \rightarrow 5d$ de plus basse énergie, le centre de la bande varie de 305 nm pour $y = 0$ à 317 nm pour $y = 0,15$ (Tableau IV.2). Sur le spectre d'excitation enregistré au maximum d'émission, un déplacement, de l'ordre de 10 nm, de la première bande $4f \rightarrow 5d$ vers les basses énergies est observé. Ce même décalage est également présent sur les spectres de réflexion diffuse.

L'environnement du cérium est modifié par la présence des lacunes en fluor entraînée par le déficit en thorium. La coordinence plus faible de certains ions cérium et la diminution des distances Ce-F provoque une augmentation de la force du champ cristallin et

un éclatement plus important de la bande 5d. Le maximum d'excitation est donc déplacé vers les grandes longueurs d'onde pour les phases lacunaires.

Tableau IV.2 : Position de la bande d'émission et d'excitation et paramètres de maille de la solution solide $Ce_{0,02}Ba_{0,99+y}Th_{0,99-y}F_{6-2y}$ en fonction de la teneur en BaF_2 incorporée.

Rapport Th/Ba	1	0,904	0,817	0,737
y	0	0,05	0,10	0,15
% lacunes anioniques	0	1,7	3,3	5
Position de la bande d'émission (nm)	305	308	312	317
Position de la bande d'excitation (nm)	255	256	260	264
a (Å)	7,425	7,434	7,441	7,446
c (Å) $\pm 0,005$	7,528	7,544	7,564	7,578

Il faut également noter une dépendance de la position de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation spécialement pour les phases les plus riches en lacunes anioniques. Pour la composition $Ce_{0,02}Ba_{1,14}Th_{0,84}F_{5,70}$, la position de la bande passe de 317 nm à 323 nm respectivement pour une excitation à 270 et 290 nm. Pour une telle concentration en cérium, la probabilité de transfert reste relativement faible. Ces résultats montrent que l'environnement des ions Ce^{3+} présente une grande inhomogénéité.

Le désordre plus important résultant de la création des lacunes a tendance à élargir les bandes d'absorption et d'émission, comme le montre la comparaison des spectres d'émission à une température proche de celle de l'hélium liquide de la phase stoechiométrique $BaThF_6$ et la phase lacunaire ($y = 0,15$) dopées à 1% en cérium (Fig. IV.7). Ce désordre supplémentaire a pour conséquence la quasi-disparition des

composantes dues aux deux états fondamentaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ pour la phase lacunaire à basse température. Deux phénomènes en sont responsables :

- la superposition des bandes d'émission correspondant aux divers environnements,
- la réabsorption de la composante de courte longueur d'onde ($5d \rightarrow ^2F_{5/2}$) de l'émission des ions possédant les niveaux émetteurs les plus élevés.

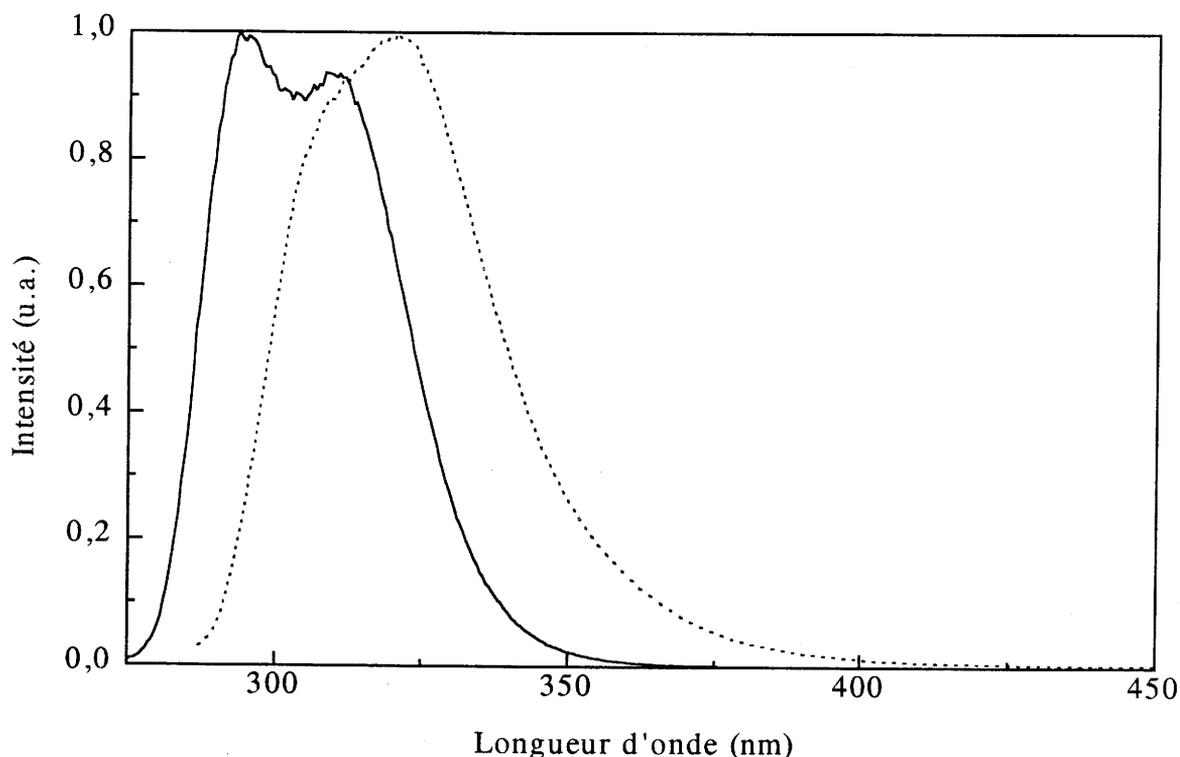


Figure IV.7 : Spectres d'émission de $BaThF_6:1\%Ce$ (—, $\lambda_{exc.} = 266 \text{ nm}$) et $Ba_{1,15}Th_{0,85}F_{5,70}:1\%Ce$ (....., $\lambda_{exc.} = 285 \text{ nm}$) à basse température.

B- CROISSANCE CRISTALLINE ET CARACTERISATION DES CRISTAUX DE $BaThF_6$ DOPE AU CERIUUM

1. Travaux antérieurs sur les fluorures de type tysonite

Les travaux relatifs à la croissance cristalline des composés $MThF_6$ de structure tysonite sont en nombre très réduit. Les tentatives de croissance de $BaUF_6$ et $SrUF_6$ par

Catalano et Wrenn 1975 [14] sont restées infructueuses ne conduisant qu'à des cristaux de dimension microscopique.

Ces auteurs qui observent, comme signalé antérieurement [15], que ces composés sont à fusion congruente, supposent que les échecs d'obtention de cristaux macroscopiques sont dus :

- soit à une transformation de phase à l'état solide en dessous de la température de fusion,
- soit à une phase métastable cristallisant au début du refroidissement et qui est ensuite transformée en plusieurs phases de type LaF_3 stables à basse température.

Des examens microscopiques des échantillons n'ont pas permis aux auteurs de lever l'ambiguïté sur cette interprétation.

Nous nous sommes donc intéressé aux études menées, dans les années 80, sur la croissance cristalline des phases LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) dans le cadre d'une recherche de matériaux laser solides ou pour d'autres applications telles que les détecteurs à gaz ou des dispositifs électrochimiques. Plus récemment, un engouement pour la croissance de CeF_3 en vue de la réalisation de scintillateurs a fait l'objet de nombreuses études menées autant par des scientifiques que par des fabricants de cristaux (Optovac, Crismatec...).

Les composés LnF_3 peuvent être obtenus sous forme monocristalline à la fois par la méthode Bridgman et par tirage Czochralski. Ces fluorures nécessitent des températures relativement élevées ($T_f \text{CeF}_3 = 1460^\circ\text{C}$) et un contrôle rigoureux de l'atmosphère gazeuse. La présence de gaz fluorhydrique préserve les matériaux d'une éventuelle attaque de l'eau ou de l'oxygène susceptible d'opacifier la surface des cristaux. Cependant, diverses variantes de ce procédé, permettant d'éviter l'utilisation de ce gaz, ont été proposées pour une croissance de type Bridgman-Stockbarger en creuset de graphite :

- la circulation de gaz inertes tels que l'azote ou l'hélium dans l'enceinte du four pendant toute la durée de la croissance permet d'obtenir des cristaux de bonne qualité optique [16, 17],

- une croissance sous vide en présence de PbF_2 qui se comporte comme un excellent piège à traces d'eau et d'oxygène grâce à la formation de PbO stable, est effectuée par la société Optovac pour la fabrication des cristaux de LaF_3 et CeF_3 [18].

2. Résultats de la croissance cristalline et caractérisations physico-chimiques des cristaux

2.1. Résultats des expériences de croissance cristalline

Les échantillons pulvérulents de BaThF_6 dopé au cérium ont été préparés par la méthode de coprécipitation décrite au chapitre II (A-2.1.2) suivie d'un traitement à 500°C sous atmosphère réductrice. En vue de l'élimination des traces d'eau et d'oxygène, les poudres ont été également soumises à l'action d'une atmosphère fluorée (décomposition de NH_4HF_2 sous courant d'argon) à 500°C pendant 2 heures.

Une étude ATD sur un échantillon pulvérulent de BaThF_6 non dopé a montré une température de fusion congruente de $1100 \pm 5^\circ\text{C}$. La croissance cristalline de BaThF_6 dopé à 1 et 10% de Ce^{3+} a alors été entreprise par la méthode Bridgman. Les conditions optimales d'obtention de monocristaux de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ sont les suivantes :

- une vitesse de refroidissement lente (0,5 mm/h),
- un gradient de température élevé (20 K/cm).

Le lingot obtenu se compose de trois parties distinctes. Un certain nombre d'observations peut être alors énoncé :

- le bas du creuset est constitué d'un bloc monocristallin de bonne qualité optique de taille importante ($\approx 1 \text{ cm}^3$),
- le long des parois du creuset, on observe des monocristaux transparents de plus petite dimension,
- le haut ainsi que la partie centrale du lingot est polycristallin. Une analyse X a révélé la présence d'un domaine biphasé où coexistent une phase de type tysonite et le fluorure ThF_4 .

Le cristal de grande dimension a été orienté par diffraction de rayons X selon la direction [001] et découpé sous forme de cube à l'aide d'une scie à fil diamanté. Il est ensuite poli à la pâte d'alumine diluée dans l'éthanol. La figure IV.8, présentant le cristal à l'état brut et poli, montre bien la transparence des cristaux obtenus.

D'autres expériences de croissance cristalline ont été menées avec changement de certains paramètres (augmentation de la vitesse de refroidissement, diminution du gradient

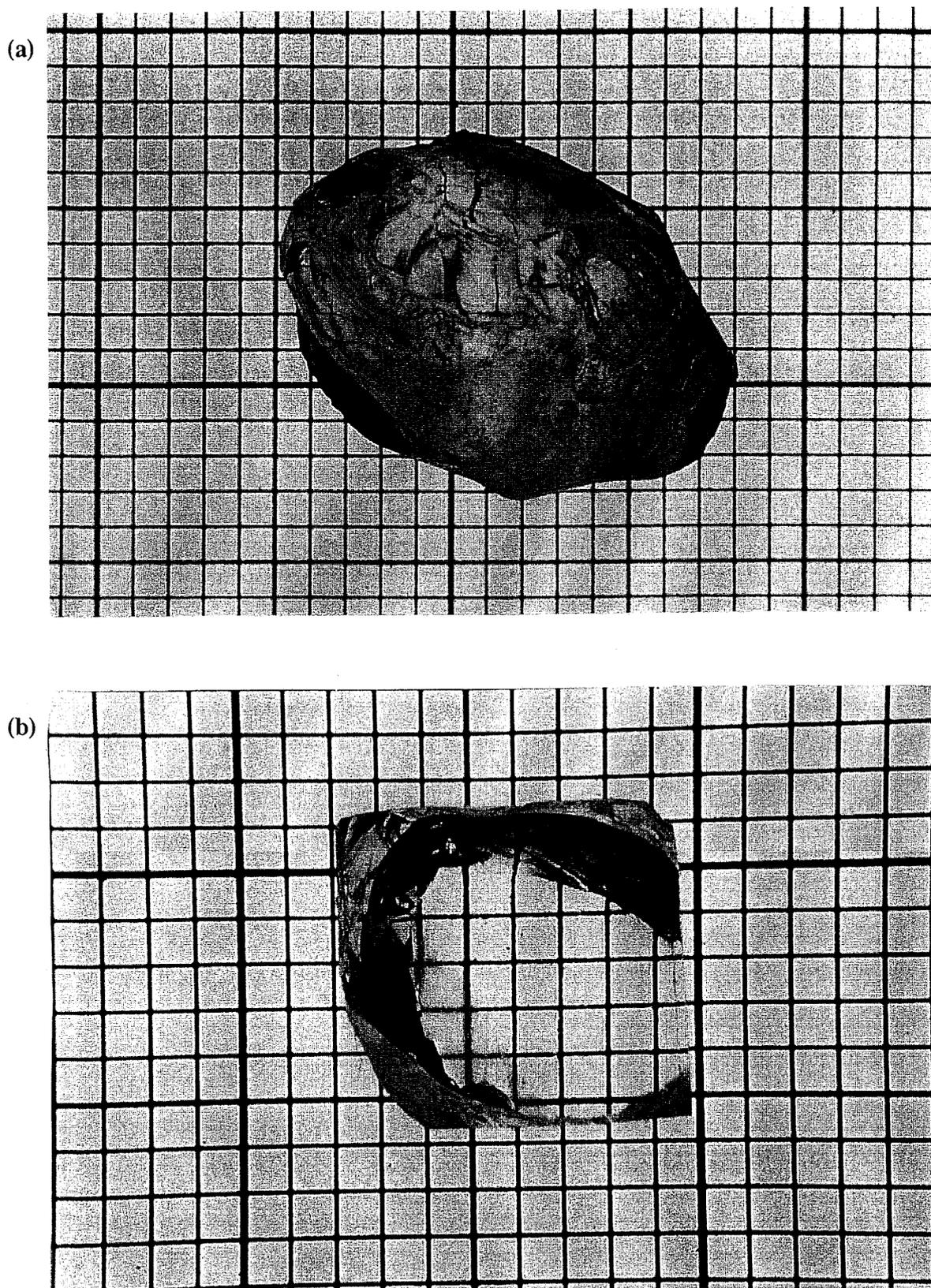


Figure IV.8 : Photographies d'un cristal de $BaThF_6:1\%Ce$ (a) brut de croissance et (b) orienté et poli (1 graduation = 1 mm).

thermique, effet de la présence d'un excès de ThF_4) conduisant cependant à l'obtention de cristaux de taille inférieure. Une rotation du creuset n'a également pas permis d'éviter la formation de la "cheminée" polycristalline.

Dans tous les cas, les cristaux sont de bonne qualité optique, transparents dans tout le domaine du visible. Ils possèdent aussi une bonne stabilité chimique, résistants à la plupart des acides.

2.2. Caractérisations physico-chimiques des monocristaux

La composition chimique des monocristaux bruts a été déterminée par des analyses à l'aide de la microsonde électronique. Les paramètres de maille ont été obtenus par diffraction X avec un étalon de silicium sur des cristaux broyés. Les masses volumiques sont mesurées par une technique reposant sur le principe de la poussée d'Archimède (Chap. II, B-2). Ces diverses analyses ont été faites sur différents échantillons choisis le long du lingot pour chaque essai de croissance. Les résultats des analyses de microsonde, les paramètres de maille ainsi que les masses volumiques sont indiqués au tableau IV.3 pour un essai de croissance avec une concentration initiale de cérium de 1%. Un dosage quantitatif précis du taux en cérium ne peut être donné du fait de la faible quantité introduite, située dans la limite d'erreur des analyses par microsonde.

Les dosages à l'aide de la microsonde électronique montrent que si les cristaux obtenus dans la partie supérieure du creuset sont proches de la stoechiométrie, ceux formés dans la partie inférieure présentent un important déficit en thorium.

Nous avons vu qu'un déficit en thorium avec formation de lacunes anioniques entraînait un accroissement des paramètres de la maille [15]. La comparaison des valeurs obtenues pour les cristaux (Tableau IV.3) avec celles des poudres (Tableau IV.2) confirme les variations observées à l'aide de la microsonde électronique.

La masse volumique mesurée est proche de celle attendue pour une compensation de charge par formation de lacunes anioniques.

Cet écart à la stoechiométrie est certainement lié à la volatilité du fluorure ThF_4 relativement élevée à la température de fusion [19]. Le fluorure double de baryum et de

thorium cristallise tout d'abord avec un fort déficit en ThF_4 . Par la suite de l'enrichissement du bain en ThF_4 , le déficit en thorium tend à diminuer au cours de la cristallogénèse.

Tableau IV.3 : Rapport atomique Th/Ba mesuré par microsonde électronique, paramètres de maille et masse volumique de cristaux obtenus à trois niveaux du creuset : haut (H), milieu (M) et bas (B) pour une composition de la poudre de départ $\text{Ce}_{0,02}\text{Ba}_{0,99}\text{Th}_{0,99}\text{F}_6$.

	H	M	B
Th/Ba	1	0,96	0,81
% en lacunes anioniques	0	0,7	3,3
a (Å)	7,424	7,436	7,439
c (Å) $\pm 0,005$	7,526	7,540	7,556
$\rho_{\text{exp.}}$ (g/cm ³)	6,71	6,66	6,52
$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)	6,691	6,620	6,461

3. Caractéristiques optiques dans le domaine UV-visible

La variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde du cristal représenté à la figure IV.8, de concentration en cérium voisine de 1% et d'épaisseur de 5 mm, ainsi que son spectre d'absorption (plaquette de 150 μm d'épaisseur) sont donnés à la figure IV.9. L'absorption dans l'UV est due aux transitions $4f \rightarrow 5d$ du cérium. Dès un dopage à 1%Ce, cette absorption est totale au-dessous de 290 nm. La coupure de l'absorption n'est pas aussi franche que pour le réseau LaF_3 [7] en raison de l'environnement inhomogène des ions cérium résultant de leur distribution aléatoire dans les sites Ba^{2+} et Th^{4+} de taille très différente et du taux élevé de lacunes dans le réseau anionique ($\approx 3,3\%$). Le spectre d'absorption qui reflète les propriétés d'absorption du cérium montre une décroissance progressive de l'intensité des bandes $4f \rightarrow 5d$ avec l'augmentation en énergie du niveau 5d. Cette même évolution avait précédemment été observée sur le spectre d'excitation de la figure IV.2.

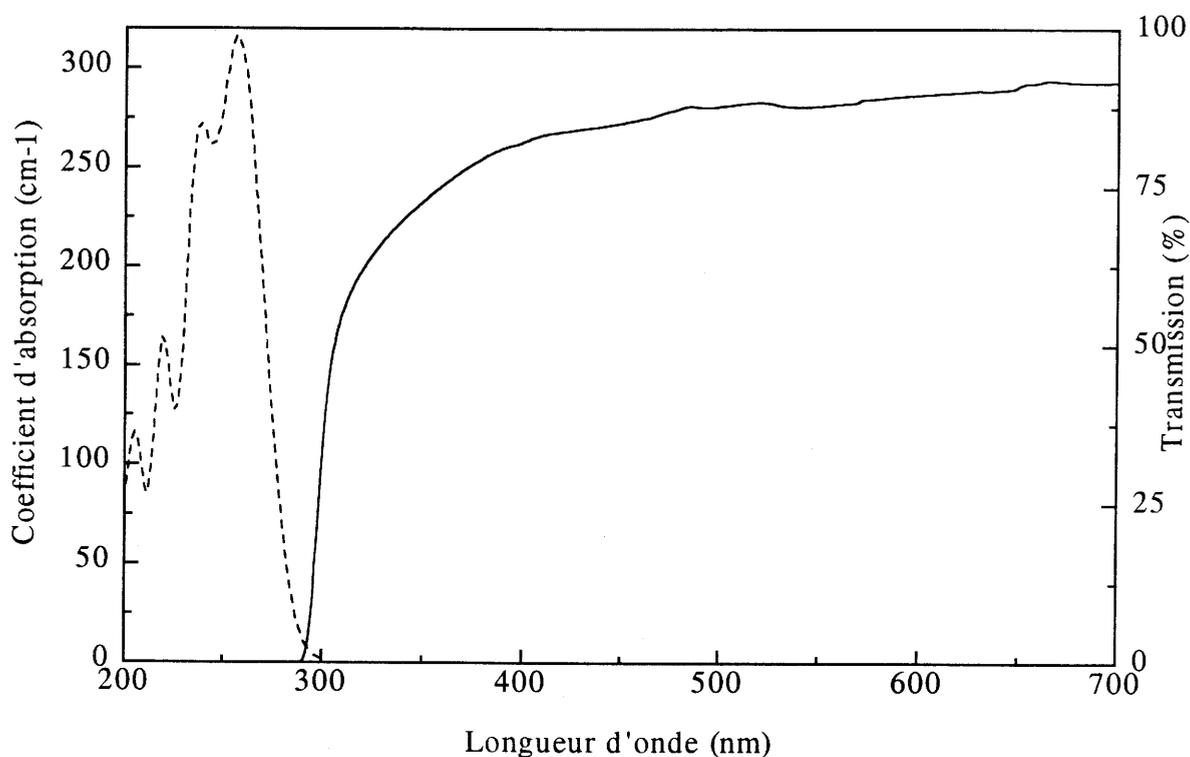


Figure IV.9 : Spectres de transmission (épaisseur 5 mm) et d'absorption (épaisseur 150 μm) du cristal de "BaThF₆:1%Ce".

Le tableau IV.4 donne la longueur d'onde du maximum d'émission, pour une excitation au maximum d'absorption de la bande $4f \rightarrow 5d$, et la position de la bande d'excitation pour des cristaux présentant des rapports atomiques Th/Ba variables suivant leur position dans le creuset.

Pour les cristaux dopés à 1% en cérium, nous observons, comme dans le cas des poudres $\text{Ce}_{0,02}\text{Ba}_{0,99+y}\text{Th}_{0,99-y}\text{F}_{6-2y}$ avec $0 \leq y \leq 0,15$ (cf. A-3.2), un déplacement du maximum d'excitation et d'émission vers les basses énergies spécialement pour les compositions les plus riches en lacunes anioniques. De même, la position de l'émission dépend fortement de l'énergie du rayonnement d'excitation. Ces décalages sont dus à l'augmentation du champ cristallin lié à la présence des lacunes anioniques créées par le déficit en thorium qui se produit lors de la croissance. L'accord entre ces résultats et ceux de la série $\text{Ba}_{1+y}\text{Th}_{1-y}\text{F}_{6-2y}:1\% \text{Ce}$, montre qu'à partir des caractéristiques optiques, on peut remonter de manière relativement précise à la composition des cristaux.

Tableau IV.4 : Variation du rapport Th/Ba et des positions de la bande d'émission et de la première bande d'excitation de cristaux broyés issus du haut H, du milieu M et du bas B du creuset, obtenus à partir d'une poudre de composition $BaThF_6:1\%Ce$.

	H	M	B
Th/Ba	1	0,96	0,81
% lacunes	0	0,7	3,3
Position de la bande d'émission (nm)	306	309	311
Position de la bande d'excitation (nm)	256	257	259

Aux concentrations élevées en cérium, le comportement de luminescence est quelque peu différent. Les transferts d'énergie entre les ions luminescents menant aux cériums ayant les états émetteurs de plus basse énergie, le décalage de la bande d'émission est alors accru. Pour des cristaux obtenus à partir d'une poudre de composition initiale $Ce_{0,20}Ba_{0,90}Th_{0,90}F_6$, l'émission est centrée à 320 nm au lieu de 308 nm pour la poudre de départ en raison du déficit en thorium créé lors de la croissance cristalline. Un faible déplacement du maximum d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation peut être observé. Ce décalage intervient uniquement pour une excitation au bas de la bande $4f \rightarrow 5d$ où nous excitions seulement une minorité de Ce^{3+} ayant les niveaux émetteurs les plus bas. Ces cériums étant minoritaires, la probabilité de transfert d'énergie reste relativement faible induisant ainsi une dépendance de la position de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

C- PROPRIETES DE SCINTILLATION DU FLUORURE $BaThF_6:Ce$

1. Excitation sous rayonnement à haute énergie

L'analyse des propriétés de scintillation ainsi que l'étude cinétique du cérium dans les cristaux de $BaThF_6$ ont été menées en étroite collaboration avec le Laboratoire de

Physico-chimie des Matériaux Luminescents de l'Université de Lyon I avec la participation du Laboratoire du Rayonnement Synchrotron de Moscou et de l'Institut de Physique Nucléaire de Novossibirsk.

Les spectres d'émission et les profils de déclin sous excitation de photons X ont été effectués à Novossibirsk en utilisant le rayonnement synchrotron issu de l'anneau de stockage VEPP-3.

Les caractéristiques principales de ce rayonnement sont les suivantes :

- l'énergie des photons X s'étend de 5 à 40 keV avec un maximum d'intensité à 20 keV,
- le flux de photons arrivant sur l'échantillon est approximativement de 10^{16} photons/s.cm²,
- la période de répétition du pulse de la radiation synchrotron est de 248 ns.

Les déclins mesurés doivent donc être inférieurs à 248 ns. La résolution en temps (de l'ordre de 100 ps) est limitée par la durée du pulse du rayonnement.

1.1. Emission sous rayonnement à haute énergie

1.1.1. Cristal $BaThF_6:1\%Ce$

Le spectre d'émission d'un cristal de $BaThF_6:1\%Ce$ (Fig. IV.10), sous irradiation X, est similaire au-dessus de 270 nm à celui obtenu par excitation directe des ions cérium sous rayonnement UV.

L'émission se présente sous la forme d'une large bande centrée à 311 nm caractéristique des transitions $5d \rightarrow 4f$ du cérium. Le décalage de la position du maximum d'émission par rapport à une poudre de même composition initiale (308 nm) s'explique, comme nous l'avons vu précédemment, par un déficit en thorium créé lors de la croissance cristalline. Pour le cristal dopé à 10%Ce, la même constatation est observée : l'émission se situe à 320 nm comme sous excitation UV.

Sous excitation UV, les ions cérium sont directement excités. L'énergie d'excitation procure une énergie suffisante pour faire passer l'électron 4f dans les orbitales 5d. Cependant, pour une excitation à haute énergie, le processus d'excitation est différent. En effet, l'absorption d'une radiation ionisante entraîne au sein du réseau $BaThF_6:Ce$ la

création d'un certain nombre de paires e^- -trou plus ou moins liées dépendant de l'énergie excitatrice. L'énergie de recombinaison de ces paires transférée aux ions cérium provoque leur passage à l'état excité. Leur désexcitation donne lieu comme pour une excitation UV à l'émission $5d \rightarrow 4f$. Divers mécanismes d'excitation seront proposés au paragraphe 2.2 à partir des spectres d'excitation entre 10 et 40 eV.

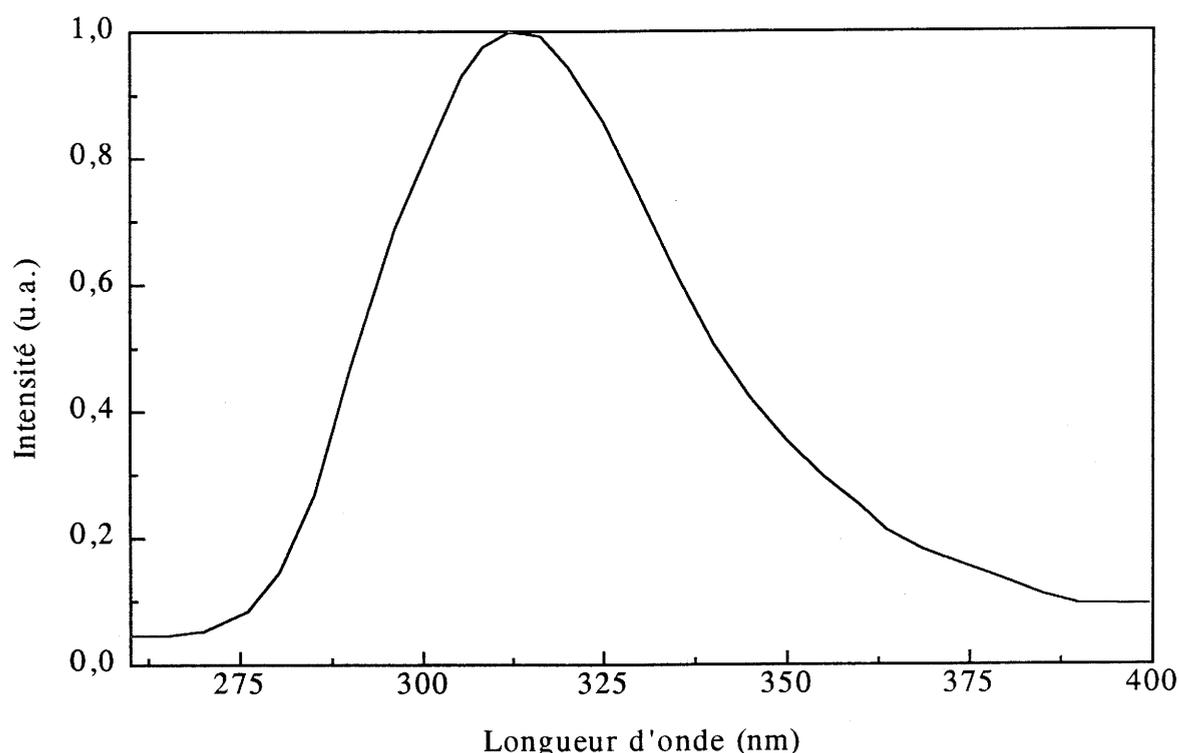


Figure IV.10 : Spectre d'émission du cristal "BaThF₆:1%Ce" sous excitation de rayons X.

1.1.2. Mise en évidence d'une cross-luminescence

Nous avons mentionné au chapitre I que les fluorures contenant du baryum étaient susceptibles de présenter une cross-luminescence. Afin de mieux comprendre les mécanismes de scintillation mis en jeu au sein de ce matériau, nous avons étudié la luminescence d'échantillons à faible taux de dopage sous excitation par des rayonnements ionisants.

Cette étude a été effectuée sur des échantillons pulvérulents sous excitation synchrotron au LURE. Le dispositif utilisé et les méthodes d'acquisition sont décrits au chapitre "Techniques Expérimentales".

La figure IV.11 montre les spectres d'émission de BaThF₆ dopés à 0,1% et 1%Ce pour une excitation à 22 eV. Dans ce domaine d'énergie, l'absorption a lieu dans les premières couches atomiques et par conséquent l'émission est due principalement aux ions cérium présents en surface. Dans le domaine de longueur d'onde 200 à 450 nm, deux bandes d'émission sont observées.

Emission au voisinage de 300 nm

Les spectres des deux compositions comportent une large bande d'émission centrée vers 300 nm (300 nm pour 0,1%Ce et 305 nm pour 1%Ce) qui est attribuée aux transitions 5d → 4f du cérium. Ces émissions sont en tout point similaires à celles observées sous excitation UV.

Emission à 234 nm

Contrairement à la série LaF₃:Ce [7], BaThF₆ faiblement dopé en cérium (0,1%Ce) présente une émission supplémentaire de forte intensité à courte longueur d'onde dans l'UV pour une excitation à haute énergie (22 eV). L'intensité de cette émission à 234 nm chute considérablement quand la concentration en cérium augmente et devient presque inexistante pour un dopage à 1%.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer l'apparition de cette nouvelle émission sous irradiation ionisante :

- ① elle peut être due à des transitions radiatives issues du niveau 6s vers l'état fondamental 4f du cérium. L'augmentation de la concentration en cérium entraînerait sa disparition par transfert d'énergie vers les niveaux 5d. Cependant, le niveau 6s et les niveaux 5d ont des positions énergétiques très voisines dans les deux réseaux BaThF₆ et LaF₃. Une excitation dans les états 6s du cérium dans LaF₃ mène à une désexcitation non radiative par un processus multiphononique jusqu'au niveau 5d de plus basse énergie et est suivie d'une transition radiative 5d → 4f. Même si la probabilité de transition non radiative 6s → 5d dans le cas de BaThF₆ est réduite, l'énergie des phonons étant plus faible, l'hypothèse d'une transition radiative 6s → 4f semble donc être assez peu probable pour expliquer l'émission à 234 nm.

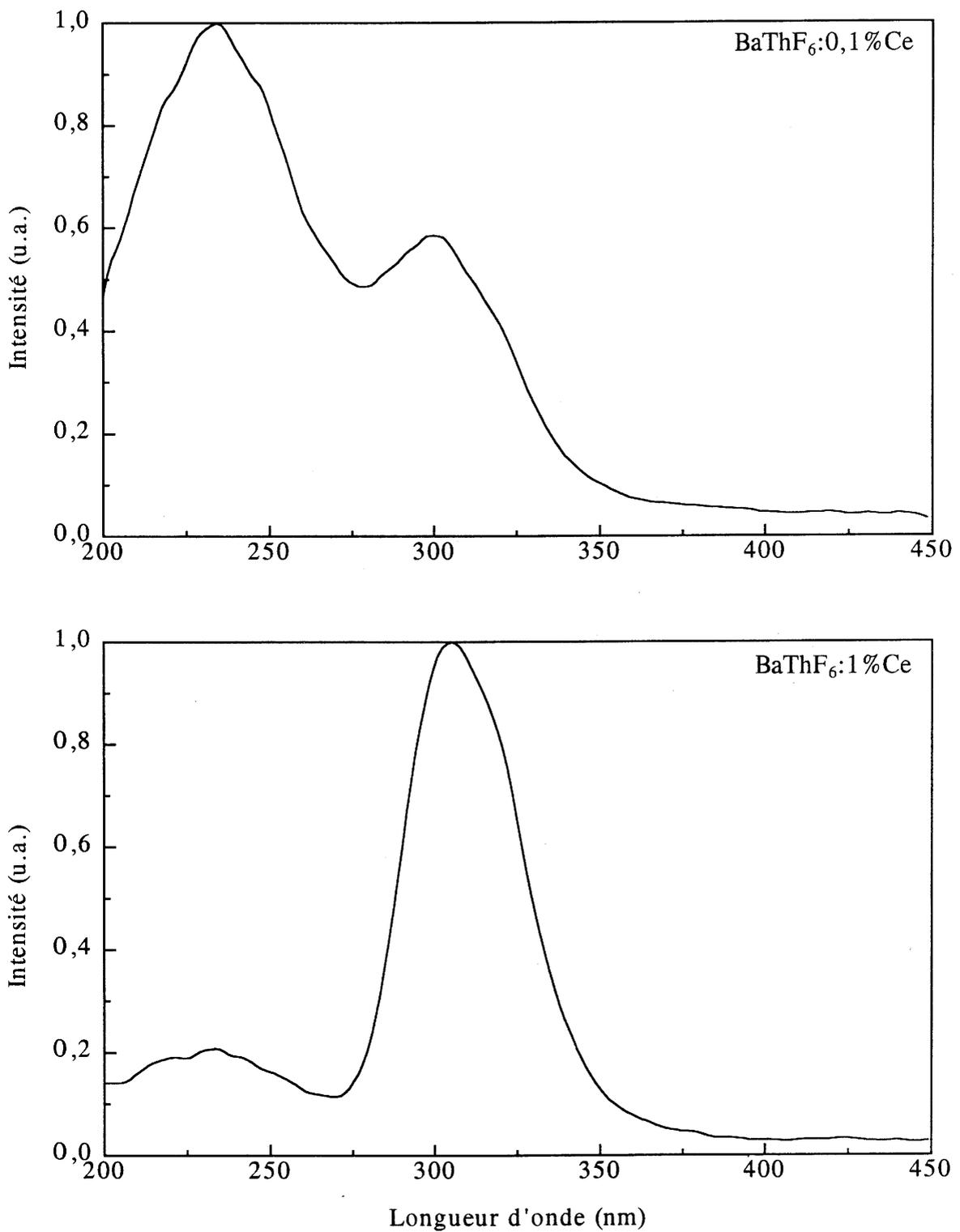


Figure IV.11 : Spectres d'émission de BaThF₆:0,1%Ce et BaThF₆:1%Ce sous excitation à 22 eV.

- ② la deuxième hypothèse est que l'émission ne soit pas due au cérium mais soit intrinsèque au réseau BaThF_6 . En effet, dans un certain nombre de composés halogénés non dopés, il existe deux types d'émissions dont l'une, l'émission de cross-luminescence à courte longueur d'onde dans l'UV, n'existe que sous excitation à haute énergie [20].

Cette émission dans l'UV appelée cross-luminescence (CL) a été mise en évidence pour la première fois en 1982 pour le fluorure BaF_2 par Ershov et al. [21]. Elle se compose dans BaF_2 de deux bandes à 195 et 220 nm attribuées aux transitions $\text{F}^- (2p) \rightarrow \text{Ba}^{2+} (5p)$. Le diagramme des niveaux d'énergie de BaF_2 (Fig. IV.12) permet de visualiser les processus radiatifs présents dans ce composé [20].

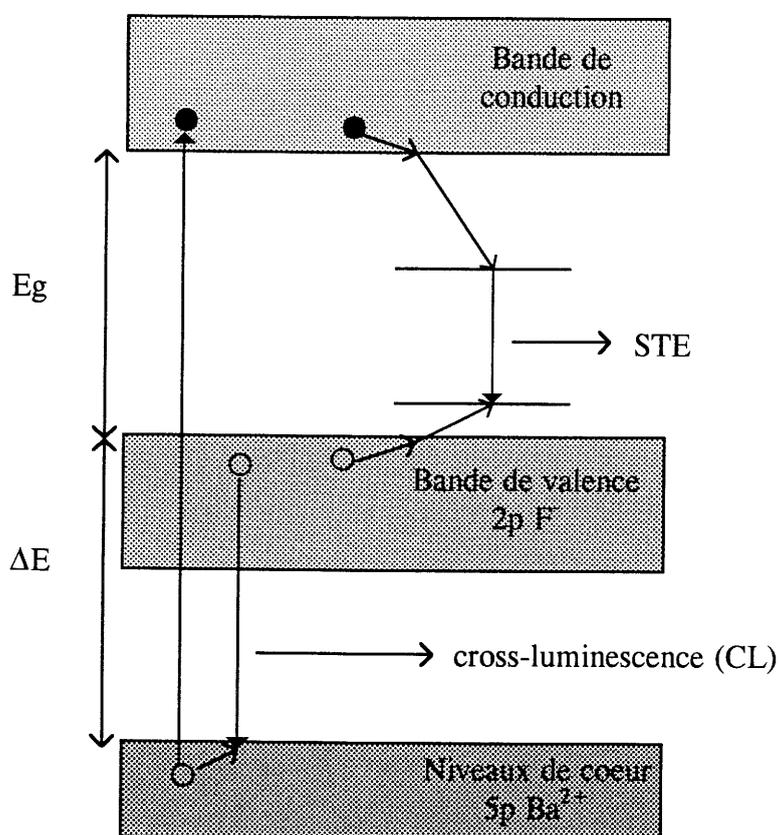


Figure IV.12 : Diagramme des niveaux d'énergie de BaF_2 montrant la cross-luminescence (CL) et l'émission excitonique (STE).

Sous excitation d'une radiation ionisante, un électron des niveaux de coeur est excité vers la bande de conduction. Le trou formé dans les états 5p de Ba^{2+} relaxe très rapidement

(temps de l'ordre de la picoseconde) vers le haut de la bande 5p. Par la suite, la recombinaison de ce trou avec un électron de la bande de valence provoque l'émission à déclin subnanoseconde, dite de cross-luminescence, d'un photon UV. Une condition nécessaire pour avoir luminescence est que l'énergie du photon émis soit inférieure à l'énergie de la bande interdite sinon d'autres mécanismes de scintillation telle que la relaxation Auger peuvent avoir lieu. Une discussion sur ces mécanismes de cross-luminescence et de relaxation Auger sera développée plus loin dans ce chapitre.

La cross-luminescence est souvent accompagnée d'une autre émission à déclin lent de l'ordre de 600 ns couvrant le domaine 200-500 nm. Le trou de la bande de valence résultant de la cross-luminescence et l'électron dans la bande de conduction s'annihilent pour former un exciton qui relaxe ultérieurement pour donner une émission excitonique (appelée en anglais STE : self-trapped exciton).

A température ambiante, l'émission CL à 200 nm présente une faible extinction thermique tandis que l'émission STE est pour une grande part éteinte [22].

Il est donc très probable qu'une émission de type cross-luminescence (CL) à déclin rapide existe dans BaThF₆. On peut donc attribuer à ce mécanisme l'origine de l'émission centrée à 234 nm observée aux très faibles concentrations en cérium. Son spectre d'émission recouvre le spectre d'absorption des bandes 4f → 5d de Ce³⁺. Sa chute d'intensité quand la concentration en cérium augmente peut donc être attribuée à un transfert d'énergie entre les centres responsables de la CL et les ions cérium. Visser et al. ont également observé une telle variation d'intensité entre les émissions dues à la cross-luminescence et à Ce³⁺ en fonction de la teneur en cérium dans BaF₂:Ce [22].

Les spectres d'émission présentés à la figure IV.11 ne font pas apparaître la seconde émission excitonique même pour le plus faible dopage à 0,1%. Ceci peut être dû à une extinction thermique plus prononcée que celle de BaF₂ à température ambiante. Rodnyi et al. ont également constaté que le rendement quantique de la luminescence excitonique dans les fluorures complexes (BaLiF₃, BaY₂F₈...) était négligeable comparativement à celui dans BaF₂ [23].

Nous avons mentionné précédemment (cf. C-1.1.1) que les ions Ce^{3+} peuvent être excités par des électrons et des trous libres ou piégés créés par la radiation ionisante au sein du matériau. L'existence de la cross-luminescence pour BaThF_6 permet un second mode d'excitation par transfert d'énergie entre les centres CL et les ions Ce^{3+} . Ce transfert est très efficace puisqu'il suffit d'une concentration en cérium de 1% pour réduire très fortement l'intensité de la bande de cross-luminescence. L'étude cinétique de l'émission du cérium pour une excitation X nous apportera de plus amples renseignements sur ces processus de transfert CL (éventuellement STE) $\rightarrow \text{Ce}^{3+}$.

Afin de lever les incertitudes à la fois sur la nature de l'émission à 234 nm et l'absence d'une émission excitonique, il sera nécessaire d'effectuer des mesures complémentaires sous excitation à haute énergie sur le composé non dopé BaThF_6 afin de déterminer si les deux émissions (cross-luminescence et excitonique) existent, comme dans le cas de BaF_2 , dans ce réseau. Par ailleurs, la cross-luminescence est un processus radiatif très rapide de l'ordre de la nanoseconde alors que si l'émission à 234 nm correspond aux transitions $6s \rightarrow 4f$, son déclin devrait être voisin de la dizaine de nanosecondes en tenant compte de la variation du temps de déclin en fonction de la longueur d'onde (la probabilité de transition radiative est proportionnelle à $\nu^3 |\mu|^2$ où ν est la fréquence et $|\mu|$ l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire [24]).

1.2. Etude cinétique

En l'absence de processus non radiatifs, le cérium présente un déclin exponentiel avec une constante de temps (τ) variant de 20 à 30 ns. Sous excitation UV, le déclin de luminescence de BaThF_6 dopé au cérium est exponentiel avec τ égal à 23 ns. Cependant, comme le montre la figure IV.13 (mesure réalisée avec le rayonnement synchrotron de l'anneau VEPP-3 à Novossibirsk), la courbe de déclin sous rayonnement X du cristal $\text{BaThF}_6:1\%\text{Ce}$ ne reste pas exponentielle. Elle peut être décomposée, dans les 50 premières nanosecondes, en la somme de 2 exponentielles présentant une composante courte ($\tau_s = 2,5$ ns) au début du déclin et une composante plus longue caractérisée par une constante de déclin τ_l de 16,5 ns. Au-delà de 50 ns, le déclin ralentit et s'écarte de l'exponentialité en raison d'une faible phosphorescence.

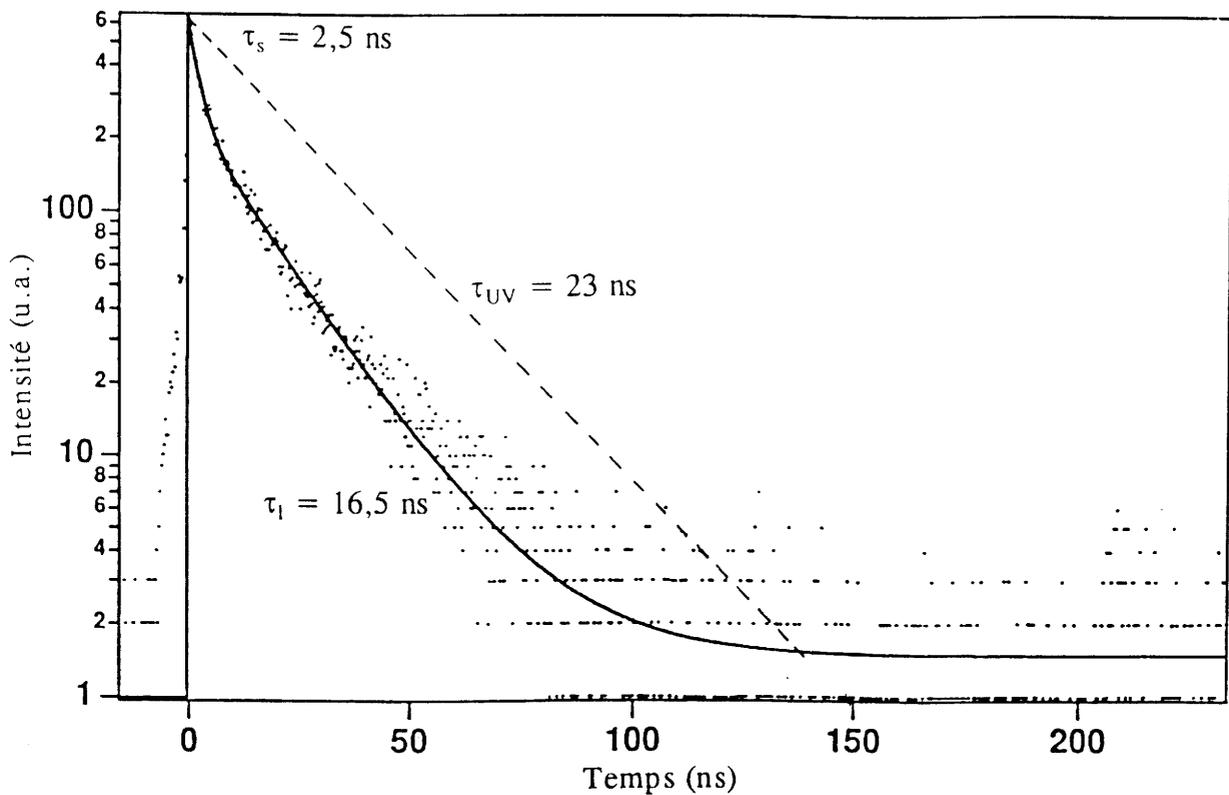


Figure IV.13 : Déclin de luminescence de l'émission de Ce^{3+} dans le cristal $\text{BaThF}_6:1\% \text{Ce}$ après irradiation X.

Origine du déclin lent $\tau_l = 16,5 \text{ ns}$

Le temps de déclin lent est caractéristique de l'émission du Ce^{3+} . Il est néanmoins plus court que celui obtenu sur un échantillon pulvérulent, $\text{BaThF}_6:0,1\% \text{Ce}$, pour une excitation dans les niveaux excités de Ce^{3+} : 23 ns.

Les ions Ce^{3+} peuvent être excités soit par capture des porteurs de charge créés sous excitation à haute énergie, soit par transfert d'énergie de l'émission de cross-luminescence vers les ions Ce^{3+} . Les centres CL ayant une très courte durée de vie ($< 1 \text{ ns}$), le transfert d'énergie $\text{CL} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ne peut affecter le déclin de luminescence de Ce^{3+} . Aucun temps de montée lié à un mécanisme de transfert n'est visible sur la courbe de la figure IV.13.

Contrairement à la cross-luminescence, l'émission STE a une durée de vie plus grande que celle de Ce^{3+} ($\approx 600 \text{ ns}$) et si on suppose l'existence d'un transfert d'énergie $\text{STE} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, celui-ci doit avoir une influence notable sur le déclin de l'émission de Ce^{3+} . Dans BaF_2 dopé au cérium, ce transfert provoque une augmentation du temps de déclin

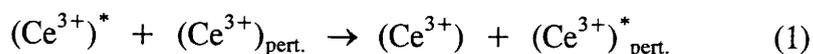
particulièrement si la concentration en centres luminescents est faible [25]. Dans notre cas où la concentration en Ce^{3+} est également faible, nous n'observons pas d'augmentation du déclin sous irradiation à haute énergie. Nous pouvons certainement éliminer l'hypothèse d'un transfert $STE \rightarrow Ce^{3+}$ pour expliquer l'absence de l'émission excitonique dans $BaThF_6:Ce$.

Origine du déclin ultra-court $\tau_s = 2,5$ ns

Ce type de déclin très rapide qui se manifeste au stade initial du déclin exponentiel caractéristique de Ce^{3+} , uniquement après une excitation à haute énergie, a également été observé dans la série $LaF_3:Ce$ [26, 27]. Ces déclins courts sont la conséquence de processus non radiatifs.

Le scintillateur CeF_3 , qui présente ce déclin ultra-court, a donné lieu à de nombreuses études de cinétique sous diverses énergies d'excitation afin de déterminer l'origine de ce comportement particulier en fonction du temps [26-31]. Tous les auteurs observent, en effet, un déclin initial de l'ordre de 2 à 5 ns pour une énergie excitatrice supérieure à 16 eV.

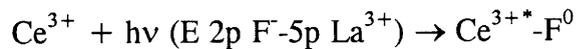
Néanmoins, il faut signaler qu'une décroissance rapide en fonction du temps a été observée sous excitation directe des ions Ce^{3+} pour certains cristaux de CeF_3 [28, 31]. Dans ce cas, l'extinction de luminescence est liée à des transferts d'énergie entre ions cérium excités $(Ce^{3+})^*$ et des ions appelés "pièges". Pour des cristaux de CeF_3 contenant une forte concentration en ions cérium "perturbés" (cériums au voisinage de lacunes en fluor, de fluors en position interstitielle ou d'ions O^{2-}) jouant le rôle de pièges, le transfert peut se traduire de la manière suivante :



Lorsque la concentration en centres "perturbés" est faible, le déclin de l'émission tend alors vers l'exponentialité (Fig. 3 [28]).

Deux principaux mécanismes ont été proposés pour expliquer l'extinction de luminescence sous excitation à haute énergie [27-29, 31].

Un premier mécanisme est un transfert d'énergie vers des centres formés transitoirement par l'irradiation. D'après Rodnyi et al., ce processus intervient dans $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ seulement pour une énergie excitatrice supérieure à 22,5 eV, énergie qui correspond à la création d'un trou dans les niveaux de coeur 5p du lanthane [27]. Les trous profonds peuvent se recombinaison avec des électrons provenant de la bande de valence. L'énergie de la transition $2p \text{ F}^- \rightarrow 5p \text{ La}^{3+}$ (6 eV) correspond à l'excitation directe des ions Ce^{3+} . Un transfert de l'énergie de recombinaison vers les ions Ce^{3+} par processus Auger est donc possible et peut se traduire de la manière suivante :



Les centres F^0 au voisinage des ions Ce^{3+} excités par ce processus seraient responsables des pertes non radiatives, se traduisant par une composante rapide dans la courbe de déclin.

Le second mécanisme est un transfert d'énergie entre deux ions cérium dans l'état excité [28]. L'absorption d'une radiation ionisante (photon X ou γ) crée des régions d'excitation de haute densité le long de son trajet dans le matériau. Il existe une probabilité élevée pour avoir deux ions cérium excités voisins. Un transfert d'énergie peut avoir lieu menant à l'extinction partielle ou totale de la luminescence. La figure IV.14 schématise ce mécanisme de perte par relaxation Auger.

Dans la première étape, les 2 ions cérium sont à l'état excité et ont donc la possibilité de réémettre deux photons UV. Mais leur interaction provoque le retour non radiatif du cérium Ce_1 sur le niveau fondamental et le passage à l'état ionisé du cérium Ce_2 . L'électron libre dans la bande de conduction possède une faible probabilité de se recombinaison radiativement avec un centre Ce^{4+} -trou. Ce mécanisme mène donc à une extinction de luminescence provoquant une chute rapide de l'intensité au début du déclin. Ce processus d'extinction ne peut se produire qu'à des énergies des photons incidents supérieures à l'énergie seuil de multiplication des excitations électroniques secondaires ($E > 2E_g \approx 20$ eV). Pédrini et al. [28] ainsi que Nikl et al. [29] ont conclu qu'il était responsable de la composante rapide initiale du déclin de CeF_3 .

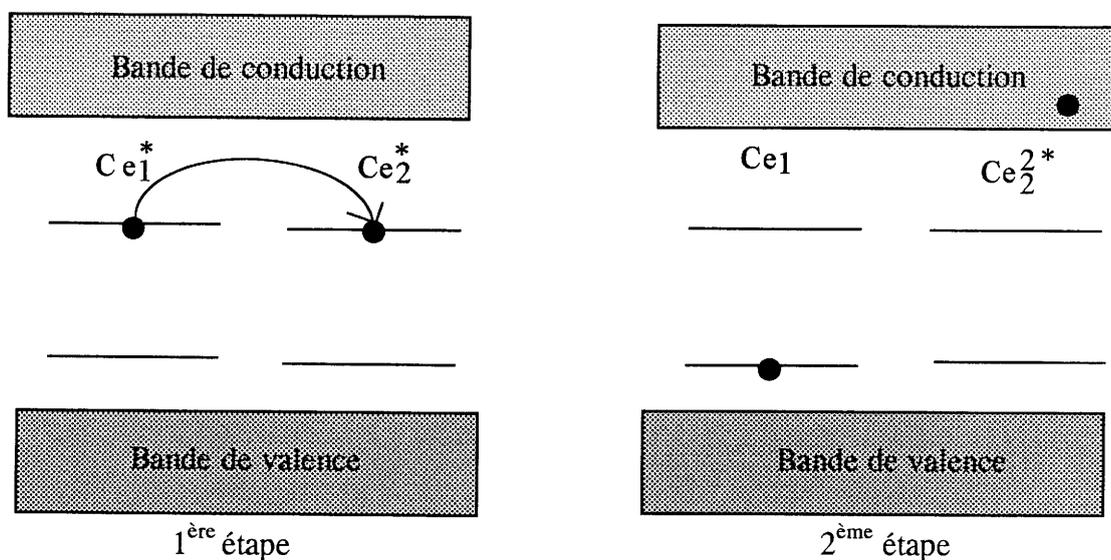


Figure IV.14 : Schéma représentant le processus d'extinction de luminescence par relaxation Auger.

Le premier processus d'extinction (centres émetteurs $\text{Ce}^{3+*}\text{-F}^0$) semble le plus plausible en raison de la faible concentration en ions Ce^{3+} dans les composés étudiés (1%Ce). Le mécanisme par interactions $\text{Ce}^{3+*}\text{-Ce}^{3+*}$ dépendant uniquement de la distance entre les atomes de cérium n'est certainement efficace qu'aux fortes concentrations en ions luminescents.

Nous pouvons estimer approximativement l'intensité des pertes introduites par les processus non radiatifs en comparant les aires sous la courbe du déclin non exponentielle (Fig. IV.13, courbe en trait plein) et sous la courbe hypothétique exponentielle (Fig. IV.13, courbe en tirets). En effet, en l'absence de processus non radiatifs, le déclin de l'émission devrait être exponentiel avec τ voisin de 23 ns. La comparaison des surfaces nous donne une réduction d'environ 60% de l'intensité de luminescence. Une valeur comparable (50%) avait été estimée pour le réseau CeF_3 [29]. Ceci montre que quel que soit le mécanisme d'extinction la perte de luminescence est similaire. Le premier mécanisme est certainement inexistant aux fortes concentrations ; la recombinaison d'un électron sur le centre F^0 est fort probable en raison du nombre important d'électrons dans la bande de conduction.

Une étude cinétique a été également effectuée sous excitation par des photons γ de 662 keV (source Cs^{137}) pour les deux cristaux dopés à 1 et 10%Ce. Comme sous irradiation X le déclin peut être divisé en deux composantes avec un τ_s variant de 4 à 7 ns suivant la concentration en cérium et un $\tau_1 \approx 28$ ns. On peut noter une augmentation de la constante de temps aux temps longs (28 ns au lieu de 23 ns sous excitation UV). Moses et Derenzo avaient également observé ce phénomène pour le réseau $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ [32]. Les pertes d'intensité de luminescence sont comparables à celles sous excitation X avec un accroissement pour un dopage de 10%Ce.

1.3. Rendement de scintillation

Le rendement lumineux L s'exprime en photons/MeV. Les mesures ont été effectuées au CERN en irradiant des cristaux dopés à 1 et 10%Ce par une source radioactive de Cs^{137} émettant des photons ayant une énergie de 662 keV. En raison de la radioactivité du thorium, deux mesures sont nécessaires : l'une sans source d'irradiation permettant de connaître la fluorescence induite par le rayonnement α du thorium et l'autre sous irradiation avec la source de Cs^{137} . La différence entre les 2 spectres permet d'obtenir uniquement la contribution du Cs^{137} . La détermination du rendement a été effectuée par comparaison avec une mesure sur un cristal de CeF_3 .

Un photopic correspondant aux photons de 662 keV du Cs est clairement visible pour le cristal à 1% de cérium. Le cristal dopé à 10 % ne fait pas apparaître de photopic mais le phénomène de scintillation est tout de même présent. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette absence :

- la taille du cristal ($L \approx 3$ mm) doit être trop petite pour arrêter entièrement le faisceau incident,
- la lumière émise est sans doute relativement mal collectée en raison d'un polissage de qualité non optique et une grande partie du rayonnement émis est alors perdue,
- l'intensité du photopic peut être du même ordre de grandeur que celle du plateau Compton.

Le rendement lumineux du cristal $\text{BaThF}_6:1\%\text{Ce}$ est d'environ 600 ph/MeV. Cette valeur est certainement largement sous-estimée. En effet, la longueur de pénétration d'un

rayonnement γ de 662 keV au sein du réseau BaThF₆ est d'environ 2 cm. Ainsi seulement une fraction du rayonnement incident est arrêtée par notre cristal de 5 mm de long. L'optimisation de la croissance cristalline (taille des cristaux de l'ordre de 2 cm) et l'amélioration du polissage devrait permettre d'obtenir un rendement de scintillation beaucoup plus élevé.

A titre de comparaison, CeF₃ présente un rendement lumineux variant de 2000 à 4500 ph/MeV. Cependant, il semble que le rendement le plus élevé soit dû pour une grande part à une concentration élevée en ions Ce³⁺ "perturbés" jouant un rôle néfaste pour une application éventuelle comme scintillateur [31]. Le rendement de CeF₃ (sans cériums "perturbés") est alors seulement 4 fois supérieur à celui de BaThF₆:1%Ce pour une concentration en cérium multipliée par un facteur 100. LaF₃ dopé à 1% en cérium possède un rendement inférieur à 400 ph/MeV. Les premiers résultats obtenus avec le réseau BaThF₆ sont donc très encourageants puisqu'un rendement de scintillation de 50% supérieur a été obtenu pour cette concentration en ions activateurs et sur des cristaux de taille légèrement inférieure [31, 32]. Ceci est certainement à attribuer à l'effet de la cross-luminescence résultant de la présence du baryum.

2. Mécanismes de scintillation dans le domaine 5 à 40 eV

Le fluorure BaThF₆ dopé au cérium possédant des propriétés scintillatrices très encourageantes, il nous est apparu intéressant de mieux comprendre les différents mécanismes d'excitation des ions Ce³⁺ suivant le domaine d'énergie des photons incidents.

Pour cette étude, nous nous sommes largement inspiré des récents travaux menés sur l'interprétation des mécanismes de scintillation dans CeF₃ en raison de l'analogie structurale entre ces deux composés [7, 26, 30]. La description précise de la structure électronique du composé BaThF₆:Ce nous apportera les renseignements nécessaires pour identifier les différents niveaux d'énergie participant aux processus de fluorescence. La caractérisation par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) nous a permis de construire le schéma de bande. L'analyse XPS donne les positions des niveaux d'énergie des orbitales électroniques des différents éléments de la matrice par rapport au niveau de Fermi (Chap. II, B-4).

2.1. Analyse XPS et schéma de bande

L'analyse XPS du composé $\text{BaThF}_6:1\% \text{Ce}$ nous permet de connaître le positionnement relatif des différents niveaux de tous les constituants de la matrice. Cette méthode n'étant pas sensible à de faibles concentrations, nous avons en plus entrepris une caractérisation par XPS d'un échantillon fortement concentré en cérium ($\text{BaThF}_6:50\% \text{Ce}$) pour déterminer la position du niveau 4f de Ce^{3+} dans la bande interdite.

Les spectres XPS pour les compositions $\text{BaThF}_6:1\% \text{Ce}$ et $\text{BaThF}_6:50\% \text{Ce}$ sont donnés à la figure IV.15.

La bande de valence est formée uniquement des orbitales 2p du fluor situées à 7 eV sur le spectre XPS. L'écart énergétique entre les états 2p du fluor et les états 4f de Ce^{3+} localisés dans la bande interdite est d'environ 4 eV, comme observé pour le fluorure CeF_3 [7, 26].

Les premiers niveaux de coeur (états 5p de Ba^{2+}) se situent à environ 7 eV en dessous de la bande de valence. Les orbitales 5p éclatent sous l'effet du couplage spin-orbite en deux sous-niveaux séparés de 3 eV [33]. A 22 eV de la bande de valence, les niveaux plus profonds 5s (Ba^{2+}) et 6p (Th^{4+}) se superposent pour former une large bande.

Pour le composé fortement concentré en cérium ($\text{BaThF}_6:50\% \text{Ce}$), nous voyons apparaître, sur le spectre XPS, à 18,5 et 22 eV, juste en dessous des états 5p du baryum, deux pics relatifs respectivement aux états $5p_{3/2}$ et $5p_{1/2}$ de l'ion Ce^{3+} . Ces états se situent à 11 et 15 eV de la bande de valence, valeurs voisines de celles observées pour CeF_3 [7].

Les énergies de liaison des orbitales 2s (F^-) et 5s (Ce^{3+}) sont attendues dans la région 30-40 eV mais la présence de pics n'a pu être mise en évidence sur les spectres XPS.

D'après ces positions relatives vis-à-vis de la bande de valence et en prenant une largeur de bande interdite de 10 eV, déduite des spectres d'excitation, nous pouvons représenter le schéma de bande de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ (Fig. IV.16).

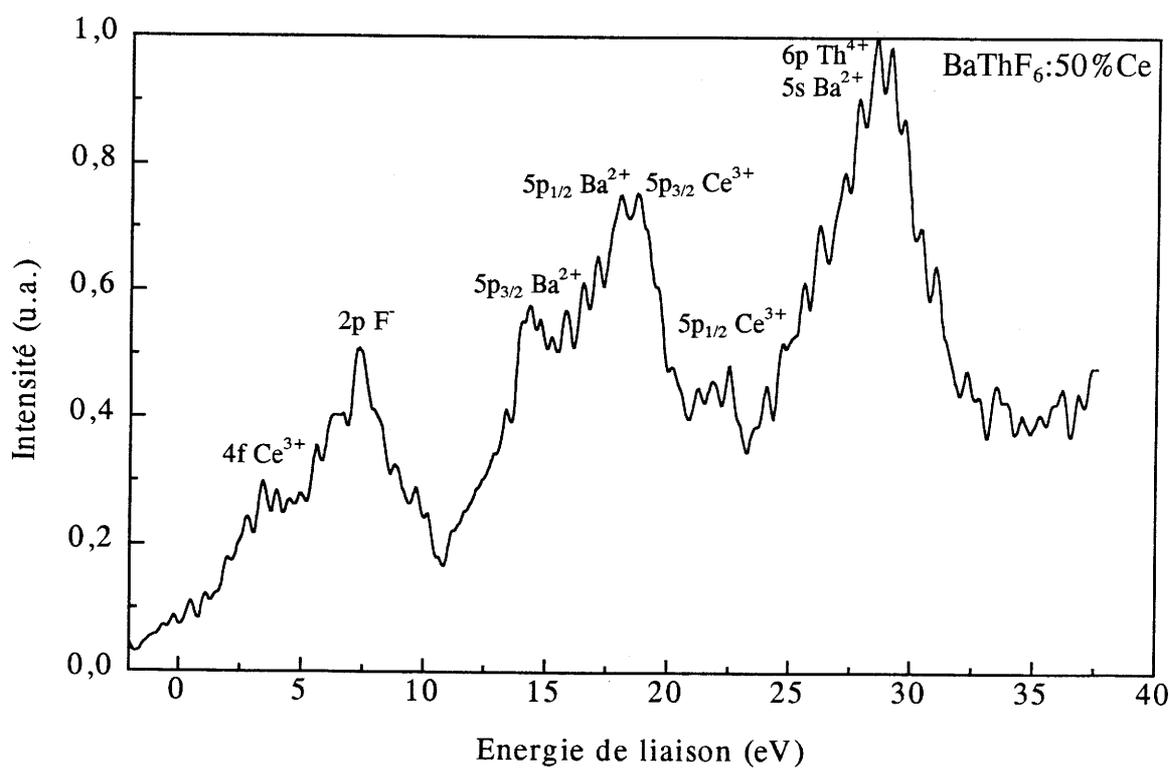
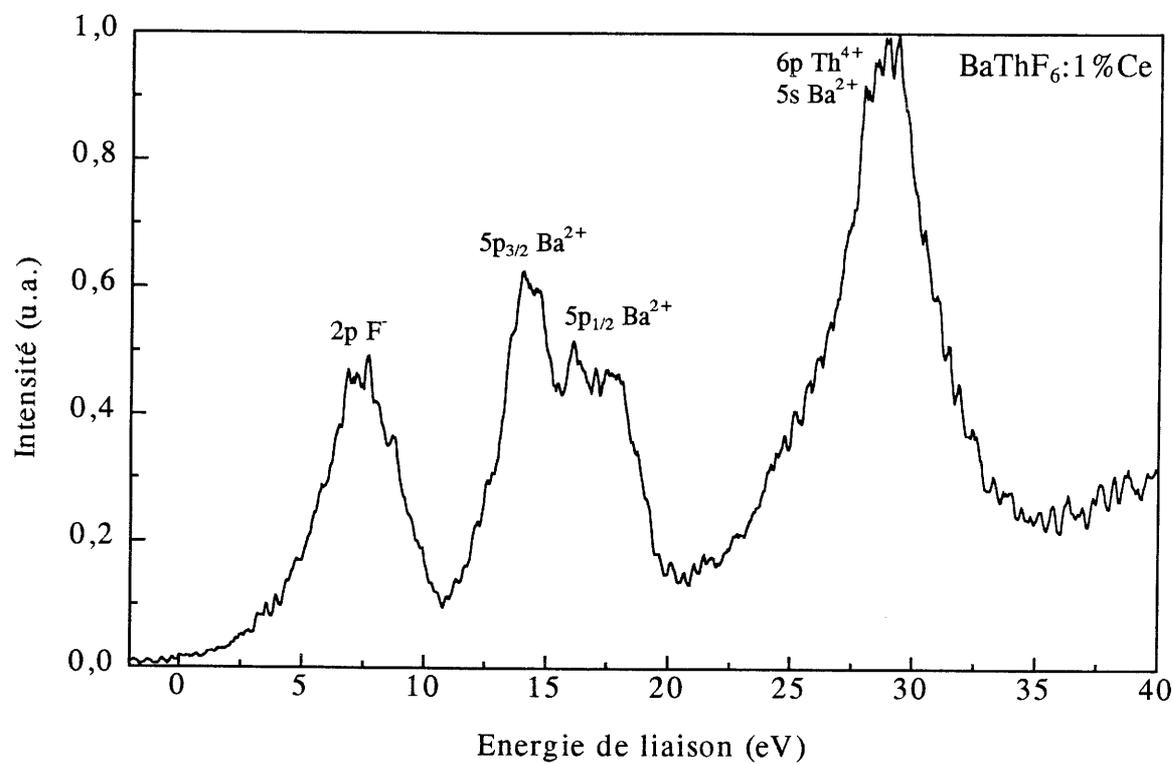


Figure IV.15 : Spectres XPS des composés BaThF₆:1%Ce et BaThF₆:50%Ce.

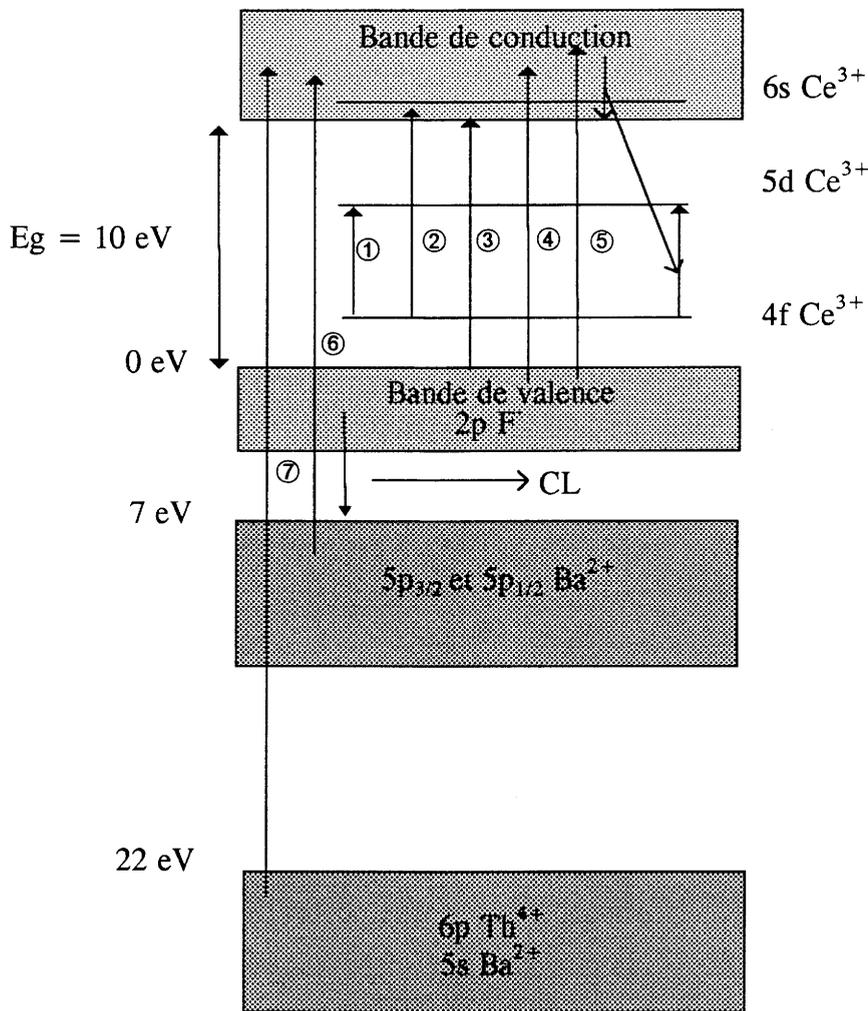


Figure IV.16 : Schéma de bande simplifié des composés $BaThF_6:Ce$.

2.2. Spectres d'excitation de 5,5 à 40 eV

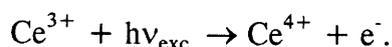
La figure IV.17 donne les spectres d'excitation de 5,5 à 40 eV pour 2 compositions de $BaThF_6:Ce$ correspondant à des teneurs en cérium de 0,1 et 10%. L'émission du cérium est sélectionnée à l'aide d'un filtre interférentiel de bande passante centrée à 299 nm ayant une largeur à mi-hauteur de 11 nm. Chaque spectre peut être divisé en 6 domaines d'énergie, chaque domaine correspondant à des mécanismes de fluorescence spécifiques. Nous avons visualisé sur la figure IV.16 du schéma de bande simplifié du fluorure $BaThF_6:Ce$ les transitions (de 1 à 7) mises en jeu dans les différents mécanismes. Il faut mentionner que le spectre de $BaThF_6:10\%Ce$ présente de grandes similitudes avec celui obtenu par Terekhin et al. pour $LaF_3:10\%Ce$ [30].

① Excitation directe dans les niveaux 5d des ions cérium (< 7 eV - transition n°1)

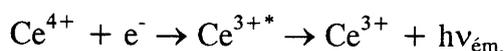
Dans le domaine de basse énergie sont présentes les bandes d'excitation attribuées aux transitions $4f \rightarrow 5d$ du Ce^{3+} , représentées plus en détail au paragraphe A-3.1.1 (Fig. IV.2). Cette région correspond à l'excitation directe des ions Ce^{3+} qui est suivie d'une émission $5d \rightarrow 4f$ dans l'UV avec un temps de déclin de l'ordre de 20 ns.

② Excitation dans le niveau 6s des ions cériums (7 à 9 eV - transition n°2)

Entre 7 et 9 eV, nous observons une large bande correspondant au passage de l'électron $4f$ sur les niveaux $6s$. Il est à noter que ces niveaux étant situés dans le bas (ou à proximité) de la bande de conduction, l'électron peut être délocalisé. Nous sommes en présence d'un processus d'auto-ionisation de l'ion Ce^{3+} :



L'émission $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} se produira après capture par un centre ionisé Ce^{4+} d'un électron du bas de la bande de conduction :



La recombinaison de l'électron avec le centre ionisé créant ainsi un ion Ce^{3+} excité présente une très grande probabilité car l'électron reste lié au cérium Ce^{4+} . Ce mécanisme d'excitation des ions Ce^{3+} s'avère donc relativement efficace. L'intensité de l'excitation n'augmente pas plus vite que celle correspondant aux niveaux $5d$.

③ Création d'excitons (10 à 11 eV - transition n°3)

Le maximum d'excitation vers 10,5 eV est lié à la création d'excitons et aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. Une telle bande a été observée sur les spectres d'excitation de différents ions lanthanides au sein de réseau ThF_4 [34]. Aux faibles concentrations, cette bande est masquée par la forte absorption de la transition $4f \rightarrow 6s$ et n'apparaît nettement que pour le dopage à 10% de cérium.

Pour cette concentration, au seuil d'absorption fondamentale, l'intensité augmente fortement. A cette énergie (10,5 eV), la fluorescence est due à un transfert de l'énergie de recombinaison d'un exciton ou d'une paire e^{-} -trou liée sur l'ion cérium.

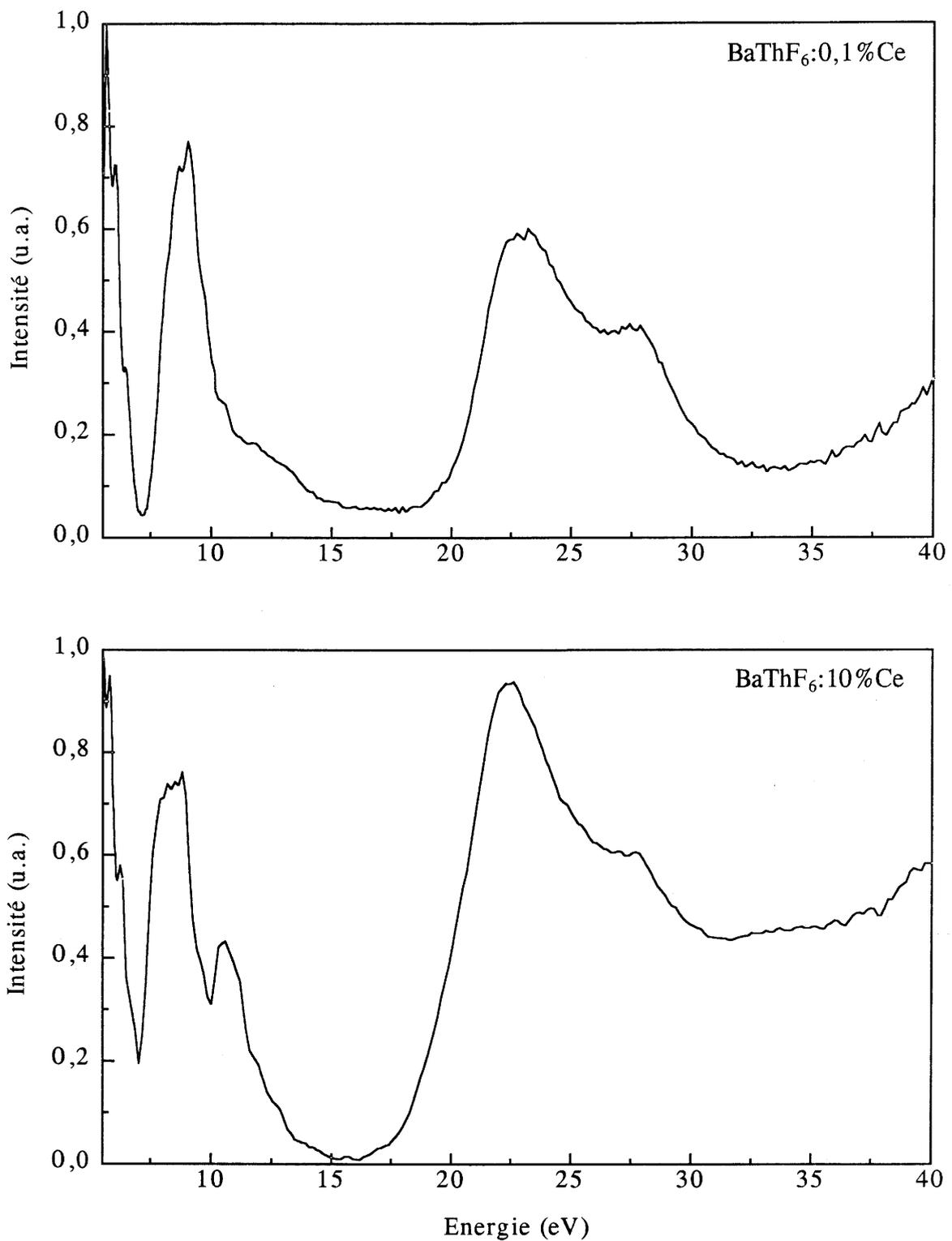
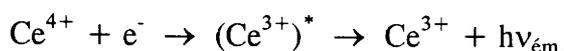
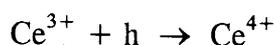


Figure IV.17 : Spectres d'excitation de 5,5 à 40 eV du composé BaThF₆:Ce pour des teneurs en cérium de 0,1% et 10% ($\lambda_{ém.} = 300$ nm) (mesure sur des échantillons sous forme de poudre).

④ Transfert de l'énergie de recombinaison des paires e^- -trou ($E_g < E < E_g + E(4f-5d)$ -transition n°4)

Au delà de 10,5 eV, l'intensité de luminescence diminue avec l'augmentation de l'énergie d'excitation. Cette chute a deux origines :

- des pertes de surface résultant de la diminution de la profondeur de pénétration des photons incidents lorsque l'absorption augmente,
- la diminution de la stabilité des excitons. L'excitation de l'ion Ce^{3+} résulte alors de la capture séparée d'un trou de la bande de valence suivie par celle d'un électron de la bande de conduction.



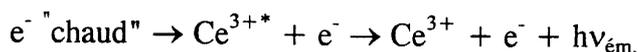
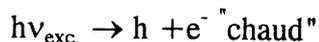
Comme l'énergie d'excitation augmente, l' e^- photoionisé possède une énergie cinétique suffisante pour migrer dans la bande de conduction et une plus faible probabilité d'être capturé par un cérium tout proche du point d'ionisation.

Ce mécanisme moins efficace que celui d'excitation par recombinaison d'un exciton explique la chute d'intensité dans le domaine d'énergie $E_g < E < E_g + E(4f-5d)$.

⑤ Multiplification des excitations électroniques ($E > 16$ eV - transition n°5)

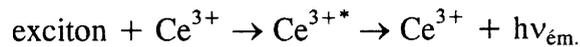
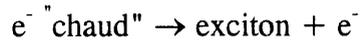
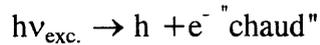
Sous excitation à une énergie supérieure à 16 eV, les électrons de la bande de valence passent dans la bande de conduction avec une énergie cinétique relativement importante. Ces électrons sont appelés des e^- "chauds" et peuvent migrer dans la bande de conduction à longue distance.

L'excitation par impact des ions Ce^{3+} par des photoélectrons provenant de la bande de valence peut contribuer à l'augmentation de l'intensité de luminescence qui se manifeste à partir de 16 eV dans l'échantillon dopé à 10% [7, 26, 30, 35]. L'excitation par impact ou la multiplication des excitations électroniques est un mécanisme de scintillation qui apparaît pour des énergies supérieures à $E_g + E(4f-5d)$.



Si l'énergie de l'électron "chaud" est supérieure à l'énergie d'ionisation d'un fluor (21 eV), l'électron primaire va transférer par impact un second électron dans la bande de

conduction et créer ainsi des excitations électroniques secondaires. Suivant la valeur de l'énergie cinétique de l' e^- primaire, les excitations secondaires se trouvent sous forme d'excitons ou de paires e^- -trou libres.



© Transitions des niveaux de coeur (17 à 40 eV)

Nous pouvons mettre en évidence dans ce domaine d'énergie deux mécanismes de fluorescence différents :

- une excitation des ions Ce^{3+} par transfert d'énergie après l'émission de type cross-luminescence,
- la relaxation Auger des trous profonds formés par la radiation ionisante aboutit à la création de paires e^- -trou libres, leur recombinaison avec un ion Ce^{3+} permet l'excitation de ce dernier.

Cross-luminescence (transition n°6)

La bande à 22 eV peut être associée, en plus de la multiplication des excitations électroniques, en grande partie au passage d'un électron des états 5p du baryum dans la bande de conduction. Sur le schéma de bande du composé $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$, les états $5p_{3/2}$ et $5p_{1/2}$ s'étendent en effet entre environ 17 et 23 eV en dessous de la bande de conduction.

Rodnyi et al. ont déjà observé dans plusieurs fluorures à base de baryum ($\text{BaF}_2:\text{Ln}^{3+}$, BaLiF_3 , BaMgF_4 , BaY_2F_8 , $\text{BaZnF}_4\dots$) cette même bande située à 22 eV. Ils l'associent à l'émission de cross-luminescence à déclin ultra-rapide présente dans tous ces fluorures [23, 36].

Le trou formé par la radiation ionisante dans la bande 5p du baryum va être comblé par un électron 2p F^- de la bande de valence (Fig. IV.16, transition 6) provoquant ainsi une émission de type CL. Nous avons vu précédemment que pour une excitation à 22 eV, on observe aux faibles concentrations en cérium une émission avec un maximum à 234 nm (Fig. IV.11). Les ions Ce^{3+} peuvent être excités par transfert d'énergie à partir des centres

CL, l'énergie de la transition $2p F^- \rightarrow 5p Ba^{2+}$ correspondant à l'énergie d'excitation $4f \rightarrow 5d$ des ions cérium.

Dans ce domaine d'énergie, les ions cériums peuvent donc être excités soit par les mécanismes de multiplication des excitations électroniques (mécanisme ⑤) soit par transfert des centres CL vers les ions Ce^{3+} .

La deuxième bande située à 27 eV est quelque peu délicate à attribuer. Sur les spectres XPS des composés $BaThF_6:Ce$, les états 5p du baryum éclatent sous l'effet du couplage spin-orbite en deux sous-niveaux $5p_{3/2}$ et $5p_{1/2}$ séparés de 3 eV. L'écart énergétique entre les deux bandes d'excitation à 22 et 27 eV semble cependant trop important pour attribuer ces dernières aux deux états 5p du baryum. On peut noter que dans la solution solide $LaF_3:Ce$, une bande vers 26 eV a aussi été observée sur les spectres d'excitation [30, 35].

Relaxation Auger des trous profonds (transition n°7)

Dans le composé $BaThF_6:Ce$, en dessous des niveaux 5p du baryum, se situent vers 21 eV de la bande de valence à la fois les états 6p du thorium et les états 5s du baryum. Une excitation dans ces niveaux fait intervenir un nouveau processus d'excitation par relaxation Auger des trous profonds (Fig. IV.18).

Ce processus intervient dès que l'énergie d'excitation peut exciter les niveaux de coeur situés à une énergie $E_c > E_g$. Dans le cas contraire, c'est le processus radiatif de cross-luminescence qui existe.

Un mécanisme possible est schématisé à la figure IV.18. La formation de trous dans les niveaux profonds 6p (Th^{4+}) et 5s (Ba^{2+}) induit la création de deux électrons dans la bande de conduction et de deux trous dans la bande de valence ainsi qu'une émission de type cross-luminescence. La cross-luminescence se produit après le passage d'un électron 5p du baryum sur les états 6p (Th^{4+}) et 5s (Ba^{2+}) pour venir combler le trou créé par la radiation ionisante.

Les ions Ce^{3+} sont donc excités par capture séquentielle d'une paire e^- -trou créée par relaxation Auger des trous profonds ou par transfert d'énergie des centres CL vers les ions Ce^{3+} . Ce mécanisme explique la luminescence observée pour les énergies d'excitation de l'ordre de 30 à 35 eV.

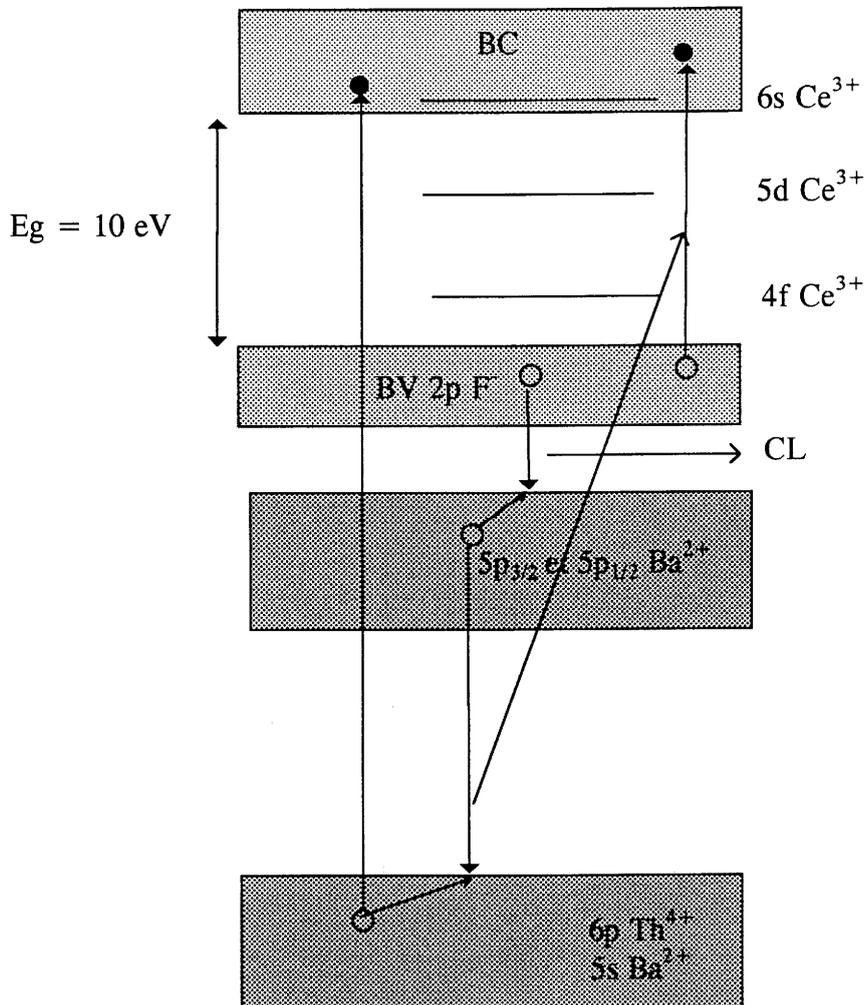


Figure IV.18 : Relaxation Auger, induisant une cross-luminescence, des trous profonds créés par la radiation ionisante ($E > 25$ eV).

L'augmentation de l'intensité de luminescence qui se dessine au-delà de 40 eV est à relier aux processus de multiplication des excitations électroniques qui engendre un nombre important de paires e^- -trou libres.

D- LE FLUORURE DOUBLE DE BARYUM ET D'YTTRIUM $Ba_4Y_3F_{17}$ DOPE AU CERIUM

Le composé $Ba_4Y_3F_{17}$ s'avère particulièrement intéressant à étudier dans le cadre de notre recherche de nouveaux scintillateurs denses pour trois raisons essentielles :

- une densité élevée,
- une possibilité de substitution totale de l'yttrium par le cérium,
- une transparence jusqu'aux courtes longueurs d'onde dans l'UV.

En effet, $Ba_4Y_3F_{17}$, de densité 5,25, est l'un des composés fluorés à base de baryum les plus denses après $BaThF_6$. De plus, les phases $Ba_4Ln_3F_{17}$ ont pu être isolées avec l'yttrium mais également avec toutes les terres rares du cérium au lutécium (Chap. III, B). La substitution totale de l'yttrium par le cérium confère à ce composé, en plus d'une densité plus importante ($d = 5,54$), la perspective d'un rendement de scintillation élevé puisqu'une forte concentration en ions activateurs est favorable à un transfert efficace de l'énergie de recombinaison des paires e^- -trou aux centres luminescents. Il est également intéressant de voir si la présence des ions Ba^{2+} induit comme dans de nombreux composés halogénés à base de baryum une émission intrinsèque du réseau (cross-luminescence) sous excitation à haute énergie [23, 37].

La matrice d'accueil doit cependant répondre, en tout premier lieu, au critère de transparence dans le domaine d'émission du cérium. Cette émission se situe généralement dans les matériaux fluorés à une longueur d'onde supérieure à 250 nm. Le spectre de réflexion diffuse montre que le réseau-hôte $Ba_4Y_3F_{17}$ est transparent au-delà de 210 nm et satisfait donc à cette exigence.

1. Etude spectroscopique sous excitation UV

1.1. Luminescence du cérium

La figure IV.19 donne les spectres de réflexion diffuse de 3 échantillons pulvérulents de $Ba_4Y_3F_{17}:Ce$ de composition croissante en cérium (5, 20 et 50%Ce). Nous observons sur ces spectres deux bandes d'absorption situées à 256 et 293 nm. L'absorption à 293 nm augmente avec la teneur en cérium alors que l'absorption à 256 nm est déjà presque maximale pour un dopage en cérium de 5%.

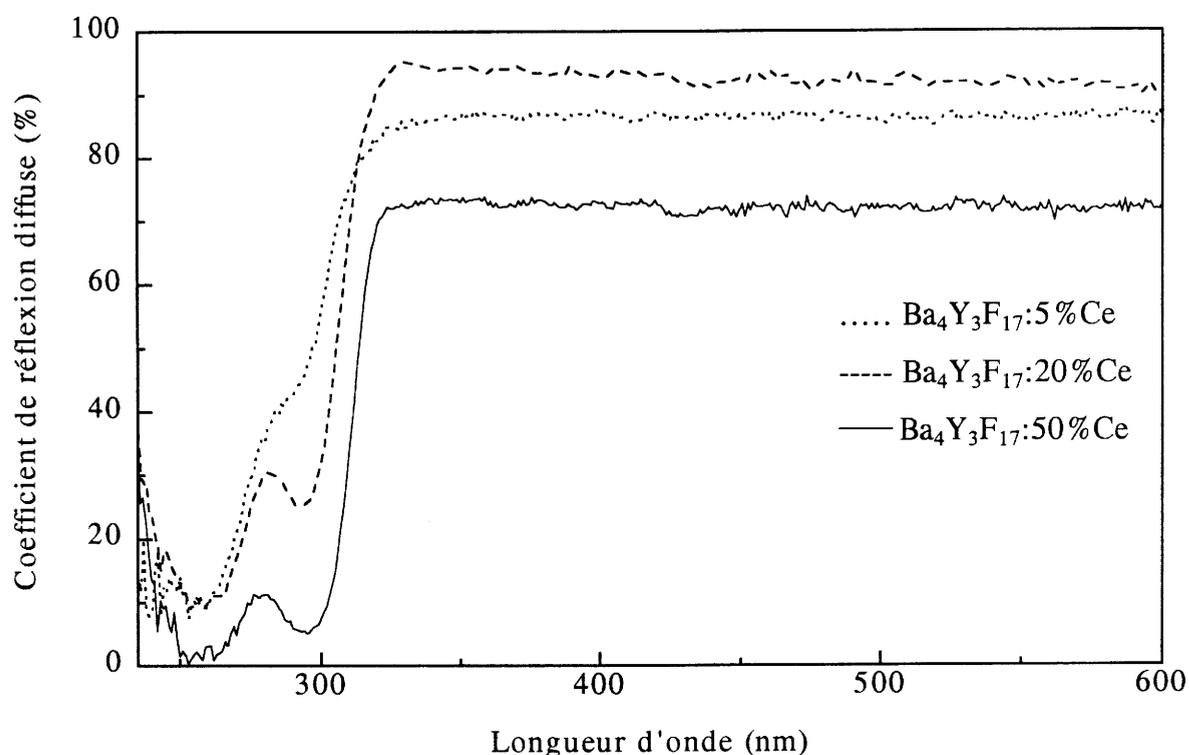


Figure IV.19 : Spectres de réflexion diffuse des composés $Ba_4Y_3F_{17}:Ce$.

La faible intensité de la bande à 293 nm peut être due soit à une faible force d'oscillateur, soit à la présence en faible proportion d'ions cérium dans un second type de sites. Les spectres d'émission pour des excitations dans l'une ou l'autre bande, réalisés à basse température et pour un faible taux de dopage afin de réduire la probabilité de transfert d'énergie, présentent une légère différence (Fig. IV.20). Il est donc vraisemblable qu'il s'agisse d'émissions issues de cérium occupant des sites différents. On peut attribuer la bande d'absorption à 256 nm aux ions cérium majoritaires occupant les sites de l'yttrium et celle à 293 nm à des ions Ce^{3+} substitués aux ions baryum. La bande d'absorption de plus grande longueur d'onde du cérium se situe à 263 nm dans YF_3 [10] et à 292 nm dans BaF_2 [38].

Sous excitation au voisinage de 256 nm, l'émission de $Ba_4Y_3F_{17}$ dopé à 1% en cérium comporte deux composantes situées à 316 et 332 nm (Fig. IV.20). Ces composantes sont attribuées aux transitions issues du bas de la bande 5d vers l'état fondamental 4f qui éclate, sous l'effet du couplage spin-orbite, en 2 sous-niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$.

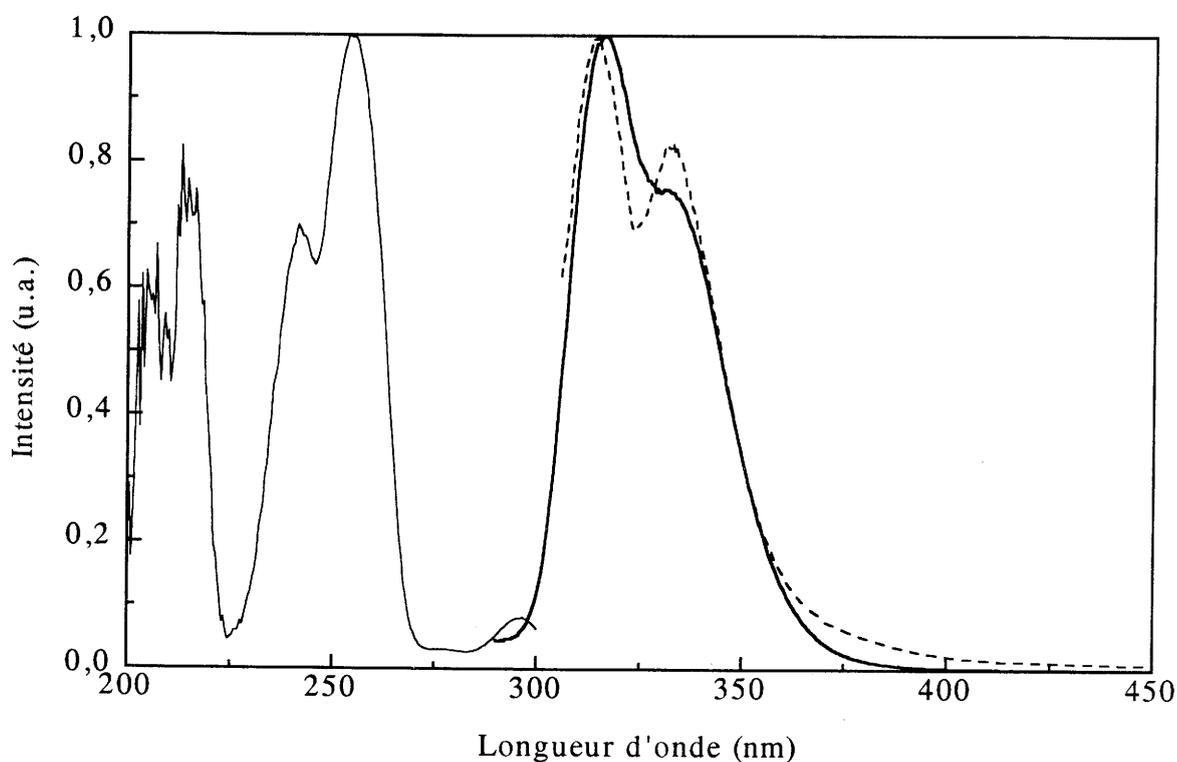


Figure IV.20 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) au voisinage de 4K de $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Ce$ ($\lambda_{ém.} = 315$ nm, — $\lambda_{exc.} = 257$ nm, ---- $\lambda_{exc.} = 296$ nm).

Le spectre d'excitation comporte quatre bandes à 207, 216, 241 et 255 nm caractéristiques des transitions $4f (^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$. Le décalage de Stokes est très élevé : 7500 cm^{-1} . Ceci est lié à l'occupation des sites cationiques voisins par du baryum qui en raison de sa taille élevée n'oppose qu'une faible résistance au déplacement des ions fluor lors du passage du cérium dans l'état excité. Comme usuel dans le cas d'un fort décalage de Stokes, les deux composantes de l'émission $5d \rightarrow 4f$ ne sont pas nettement résolues.

Quand la concentration en cérium croît, les 2 composantes de l'émission intrinsèque dues aux transitions $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ sont de moins en moins distinctes (Fig. IV.21). L'intensité de la composante de plus courtes longueurs d'onde diminue pour des teneurs croissantes en Ce^{3+} et disparaît totalement pour le composé $Ba_4Ce_3F_{17}$. Ceci s'explique par le phénomène de réabsorption qui s'amplifie aux fortes concentrations.

L'émission des cériums minoritaires présente dans $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Ce$ un faible décalage de Stokes, 2000 cm^{-1} à 4K. Une valeur un peu supérieure, 3200 cm^{-1} , a été obtenue dans le fluorure BaY_2F_8 [9].

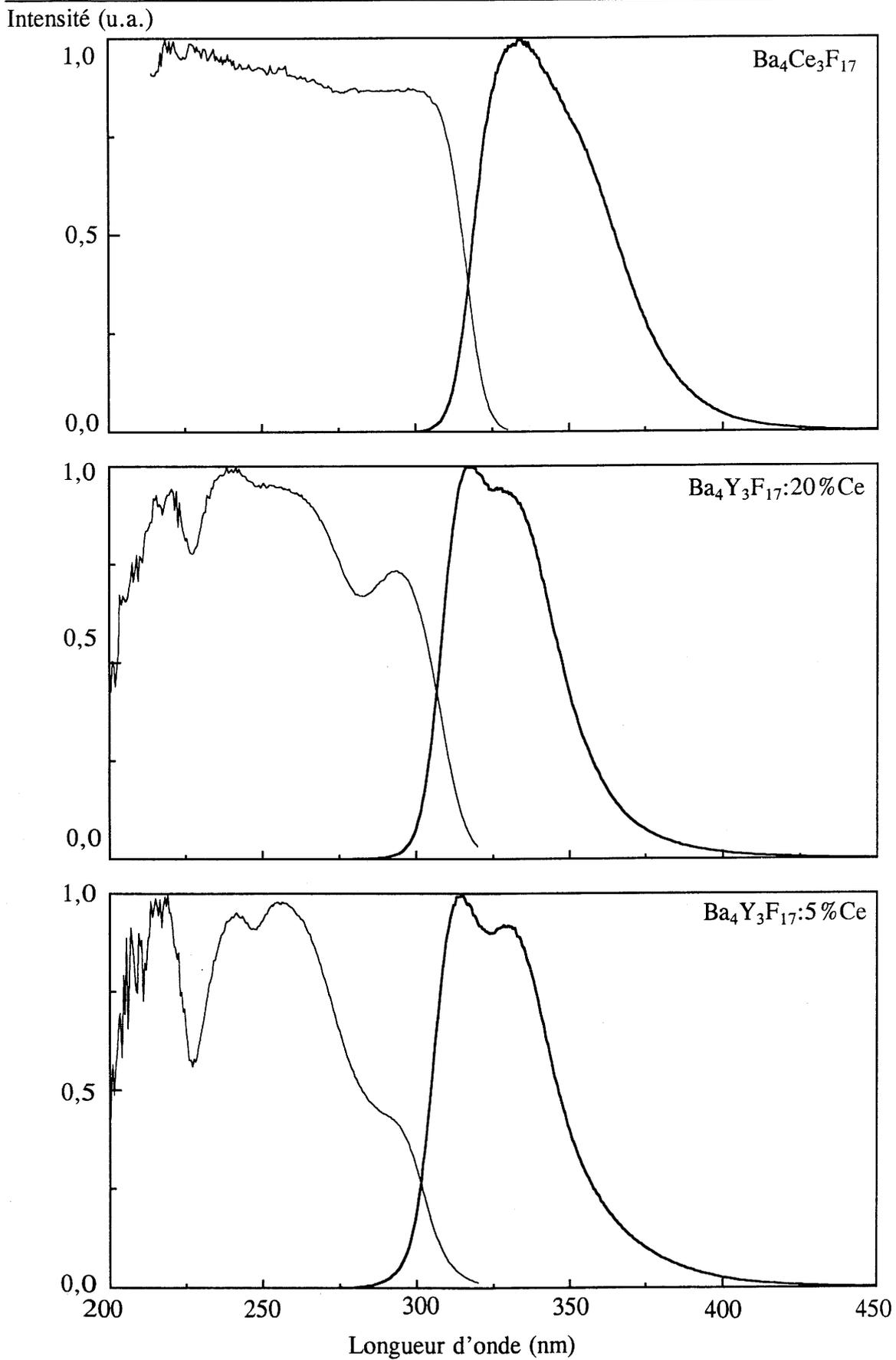


Figure IV.21 : Evolution des spectres d'excitation et d'émission des composés $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ en fonction de la concentration en cérium à 300K ($\lambda_{\text{ém.}} = 333 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{exc.}} = 257 \text{ nm}$).

La figure IV.21 montre sur les spectres d'excitation effectués à température ambiante pour une longueur d'onde d'émission de 333 nm, l'augmentation de la bande d'excitation à 293 nm en fonction de la concentration, en accord avec la variation d'absorption observée sur les spectres de réflexion diffuse.

1.2. Rendement de luminescence : extinction par concentration

A la figure IV.22 est présentée la variation des rendements quantiques externes $\rho_{\text{ext.}}$ (nombre de photons émis sur nombre de photons incidents) et internes $\rho_{\text{int.}}$ (nombre de photons émis sur nombre de photons absorbés) en fonction de la concentration en ions Ce^{3+} pour une excitation au maximum de la bande d'excitation $4f \rightarrow 5d$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 257 \text{ nm}$). Les rendements sont déterminés par comparaison avec le composé standard $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$ (NBS 1032) (cf. annexe 2).

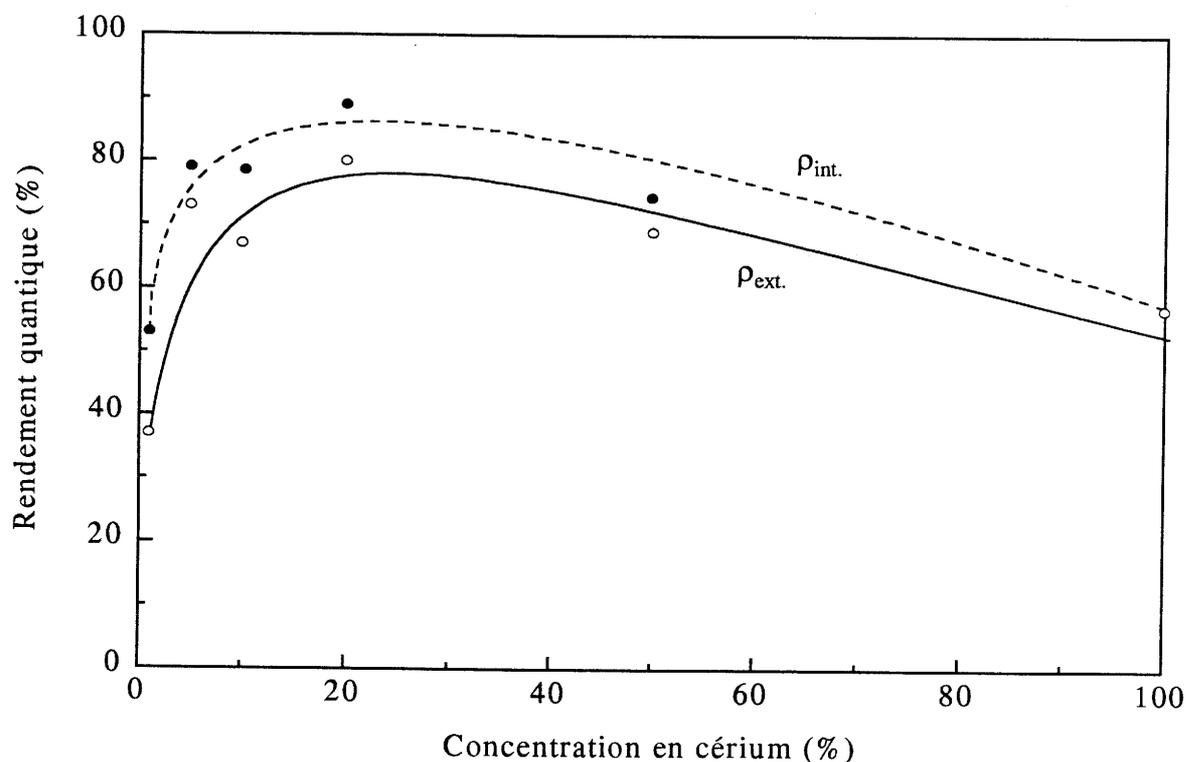


Figure IV.22 : Variation des rendements quantiques externes $\rho_{\text{ext.}}$ et internes $\rho_{\text{int.}}$ des composés $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ en fonction de la concentration en cérium ($\lambda_{\text{exc.}} = 257 \text{ nm}$).

Les deux courbes $\rho_{\text{ext.}}$ et $\rho_{\text{int.}}$ ont des profils très semblables puisque dès une teneur en cérium de 5 % l'absorption à la longueur d'onde d'excitation est presque totale. Les rendements externes et internes augmentent rapidement dès les faibles dopages en Ce^{3+} et atteignent leurs maxima pour une concentration de 20% en Ce^{3+} . La diminution du rendement interne aux faibles concentrations montre que les défauts concurrencent les ions Ce^{3+} pour l'absorption du rayonnement incident. Pour les concentrations supérieures à 20%, une chute progressive est observée jusqu'à 100% en Ce^{3+} où le rendement interne est encore proche de 60% au lieu de 90% pour la concentration optimale en cérium (20%Ce). Contrairement au réseau BaThF_6 où le rendement interne ($> 80\%$) reste constant dans tout le domaine de concentration, le composé $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ présente une faible extinction de luminescence par concentration pour une teneur en cérium supérieure à 20%.

La figure IV.23 montre les courbes de déclin de la fluorescence pour les compositions $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\% \text{Ce}$ et $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 250 \text{ nm}$).

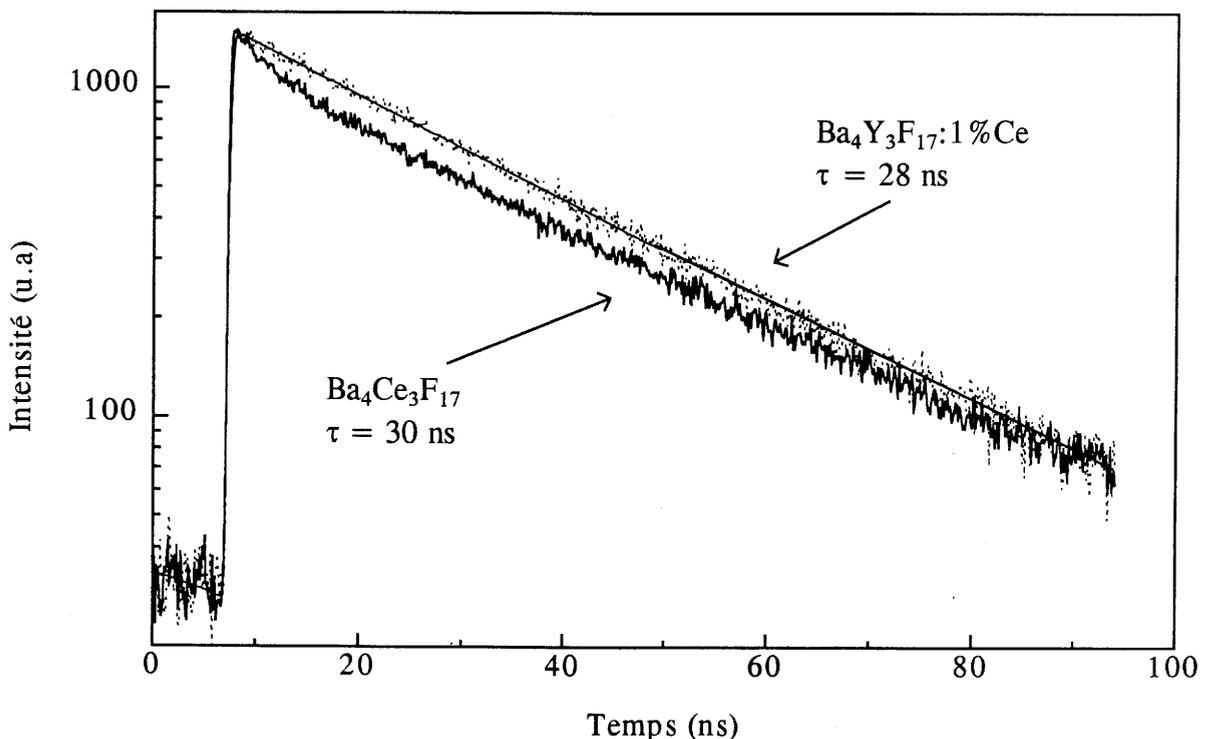


Figure IV.23 : Déclin de luminescence de l'émission de Ce^{3+} dans $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\% \text{Ce}$ (.....) et $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$ (—) ($\lambda_{\text{exc.}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ém.}} = 320 \text{ nm}$) à 300K.

Le déclin reste exponentiel avec une constante de temps (τ) proche de 28 ns jusqu'à une concentration de 20% en cérium. Cette valeur est caractéristique de l'ion cérium qui, en l'absence de processus non radiatifs, est caractérisé par une constante τ variant de 20 à 30 ns. Aux fortes concentrations en cérium la courbe de déclin présente une composante initiale rapide suivie d'une composante exponentielle caractérisée pour $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$ par une constante de temps de 30 ns. Le léger accroissement de τ s'explique par le déplacement de l'émission vers les faibles énergies [24].

Ces résultats montrent que la baisse du rendement n'est pas due à une extinction par migration d'énergie à longue distance entre ions Ce^{3+} jusqu'à des défauts. En effet, il en résulterait sur la cinétique de l'émission une chute importante du temps de déclin avec l'augmentation de la concentration en ions luminescents et non un écart à l'exponentialité aux temps courts. L'extinction observée est très certainement due à des transferts d'énergie à courte distance vers des défauts, peut-être des ions Ce^{4+} .

2. Comportement des composés $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ sous rayonnement ionisant

Le fluorure $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ dopé au cérium présentant les exigences requises (rendement de luminescence élevé avec une faible extinction par concentration et un temps de déclin court sous photoexcitation) pour une éventuelle utilisation comme scintillateur, nous focaliserons dorénavant notre étude sur le comportement de luminescence et les mécanismes de scintillation mis en jeu sous une excitation à haute énergie.

L'étude spectroscopique (émission, excitation et mesures de déclin) a été effectuée au LURE avec le même dispositif expérimental que pour la caractérisation sous rayonnement à haute énergie des composés $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ (Chap. II, C). Ce travail a été mené en étroite collaboration avec C. Dujardin du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents de l'université de Lyon I.

2.1. Emission sous rayonnement à haute énergie

Le comportement de luminescence a été étudié sur une série de compositions $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ à teneur croissante en cérium ainsi que sur le fluorure non dopé $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$. Pour le composé BaThF_6 , nous avons mis en évidence une émission intrinsèque au réseau

de type cross-luminescence (CL). Cette émission, identifiée pour la première fois dans le fluorure BaF_2 , est associée à la présence des ions Ba^{2+} [21]. Il était donc intéressant de voir si une telle émission existait également dans le réseau $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$.

2.1.1. $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$

Le spectre d'émission au-dessus de 200 nm sous excitation à 90 eV de $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, présenté à la figure IV.24, comporte deux bandes d'émission dans le domaine de l'UV : l'une centrée à 225 nm et l'autre à plus grandes longueurs d'onde vers 350 nm.

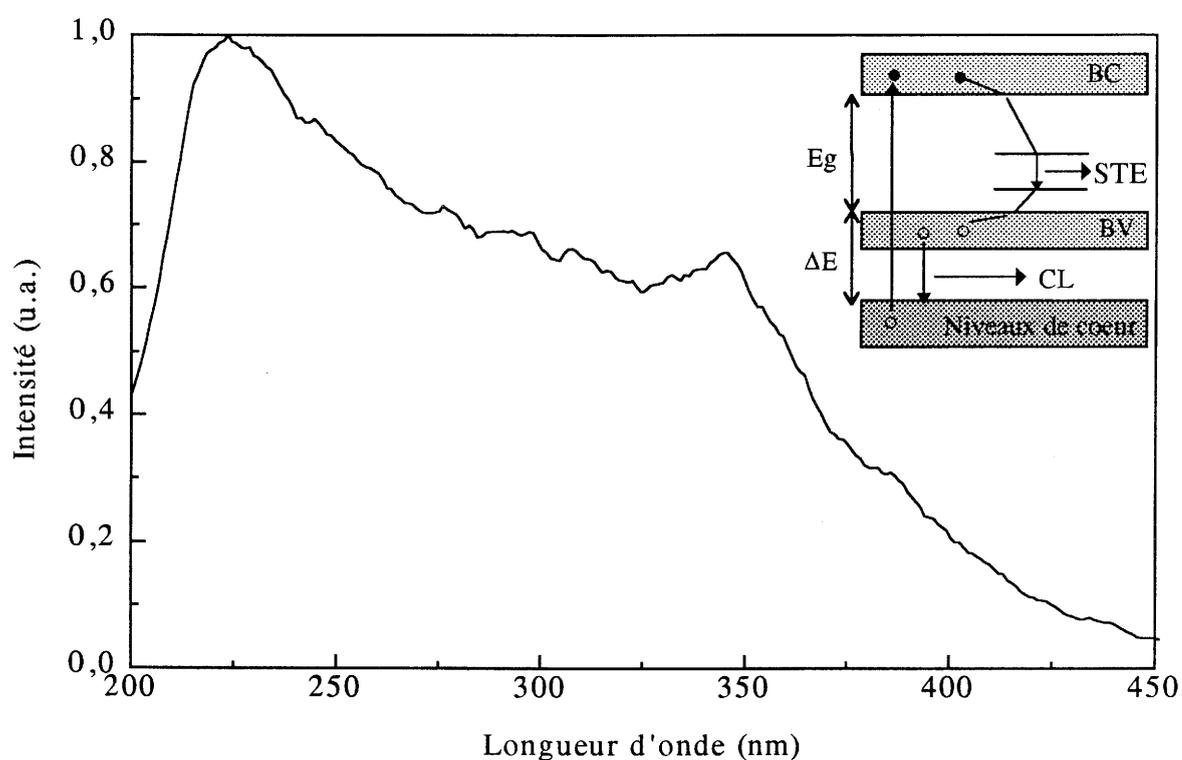


Figure IV.24 : Spectre d'émission du fluorure $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ sous excitation à 90 eV.

L'émission de cross-luminescence de BaF_2 se compose de deux bandes situées à 195 et 220 nm [22]. Il était donc très vraisemblable que l'émission de courte longueur d'onde présentée par $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ soit due à ce type de transition, c'est-à-dire au passage d'un électron de la bande de valence vers les niveaux de cœur pour compenser le trou créé par l'excitation ionisante. Ceci a été confirmé par le spectre d'excitation effectué pour une longueur d'onde d'émission de 230 nm : il montre comme pour BaF_2 un seuil d'excitation voisin de 18 eV correspondant à l'énergie nécessaire pour transférer un électron 5p du

baryum dans la bande de conduction. Des mesures de déclin sous excitation à 30 eV ont confirmé également l'origine de type cross-luminescence pour l'émission à 225 nm. Cette émission présente une durée de vie de 0,8 ns identique à celle observée pour BaF₂ (Fig. IV.25). L'émission CL de BaF₂ est accompagnée d'une émission excitonique (STE) à 310 nm. Les deux processus radiatifs (CL et STE) sont rappelés en encart à la figure IV.24.

Pour l'émission à 350 nm, dont la position est voisine de celle de l'émission STE de BaF₂, le spectre d'excitation est caractérisé par un seuil d'absorption vers 10 eV correspondant au pic excitonique. Le profil de déclin de cette émission comporte en plus du déclin rapide associé à la cross-luminescence une composante lente aux temps longs. Il semble donc raisonnable au vue de ces résultats d'attribuer la luminescence à 350 nm à l'émission excitonique STE.

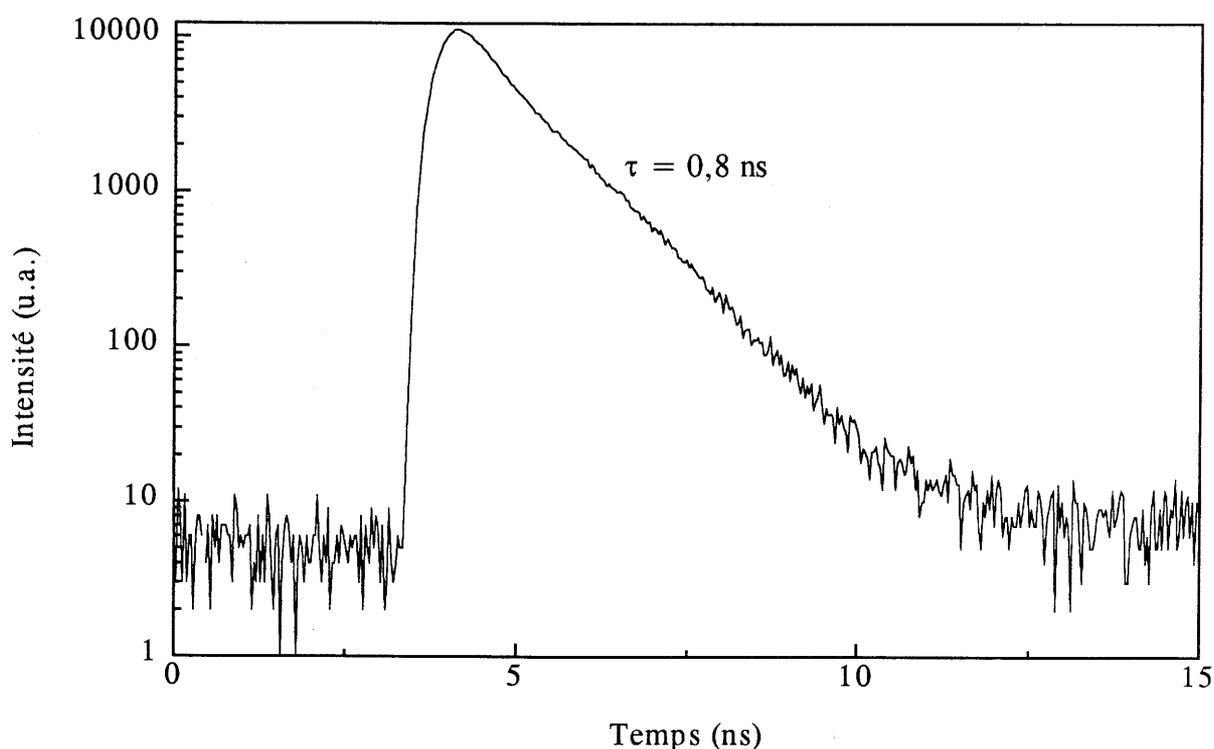


Figure IV.25 : Déclin de luminescence de l'émission de cross-luminescence dans Ba₄Y₃F₁₇
($E_{exc.} = 30 \text{ eV}$, $\lambda_{ém.} = 230 \text{ nm}$).

La présence d'ions baryum dans une matrice fluorée semble donc entraîner systématiquement l'existence d'une cross-luminescence à déclin subnanoseconde. Ceci est

lié à la position élevée des niveaux 5p du baryum qui se localisent à environ 18 eV du bas de la bande de conduction. En prenant pour l'énergie de la bande interdite une valeur de 10 eV typique des matériaux fluorés on obtient un écart énergétique entre les niveaux 2p du fluor formant la bande de valence et les états 5p de Ba^{2+} de l'ordre de 8 eV. Cette énergie est inférieure à la largeur du gap, condition requise pour obtenir une luminescence de type cross-luminescence à la place d'un mécanisme de relaxation Auger.

2.1.2. Fluorure $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ dopé au cérium : efficacité du transfert CL- Ce^{3+}

La figure IV.26 montre l'évolution de la luminescence des composés $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ en fonction de la concentration en cérium sous une excitation à 90 eV.

Les composés les plus fortement dopés (20 et 100%Ce) présentent une unique bande, centrée au voisinage de 325 nm, similaire à celle observée sous excitation UV. Cette émission est due aux transitions $5d \rightarrow 4f$ du cérium.

Pour les plus faibles dopages (1 et 5%Ce), nous observons, en plus de l'émission du cérium centrée vers 325 nm, une luminescence de faible intensité vers 225 nm. Cette émission secondaire correspond à la cross-luminescence présente dans le composé non dopé au Ce^{3+} (Fig. IV.24). Nous retrouvons le comportement observé lors de l'étude de la série $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ sous excitation à haute énergie : présence simultanée de la cross-luminescence et de l'émission du cérium aux faibles dopages (cf. C-1.1.2, Fig. IV.11).

L'intensité de l'émission à 225 nm chute considérablement quand la concentration en Ce^{3+} augmente et disparaît pratiquement pour un dopage à 5%. La disparition de cette émission est due au transfert d'énergie entre les centres responsables de la cross-luminescence et les ions Ce^{3+} . Visser et al. avaient précédemment observé pour le fluorure $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ cette chute d'intensité de la cross-luminescence en fonction du taux de dopage [22, 25]. Le domaine d'émission de la cross-luminescence dans $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ (200-270 nm) recouvre le spectre d'absorption des bandes $4f \rightarrow 5d$ du cérium (Fig. IV.21).

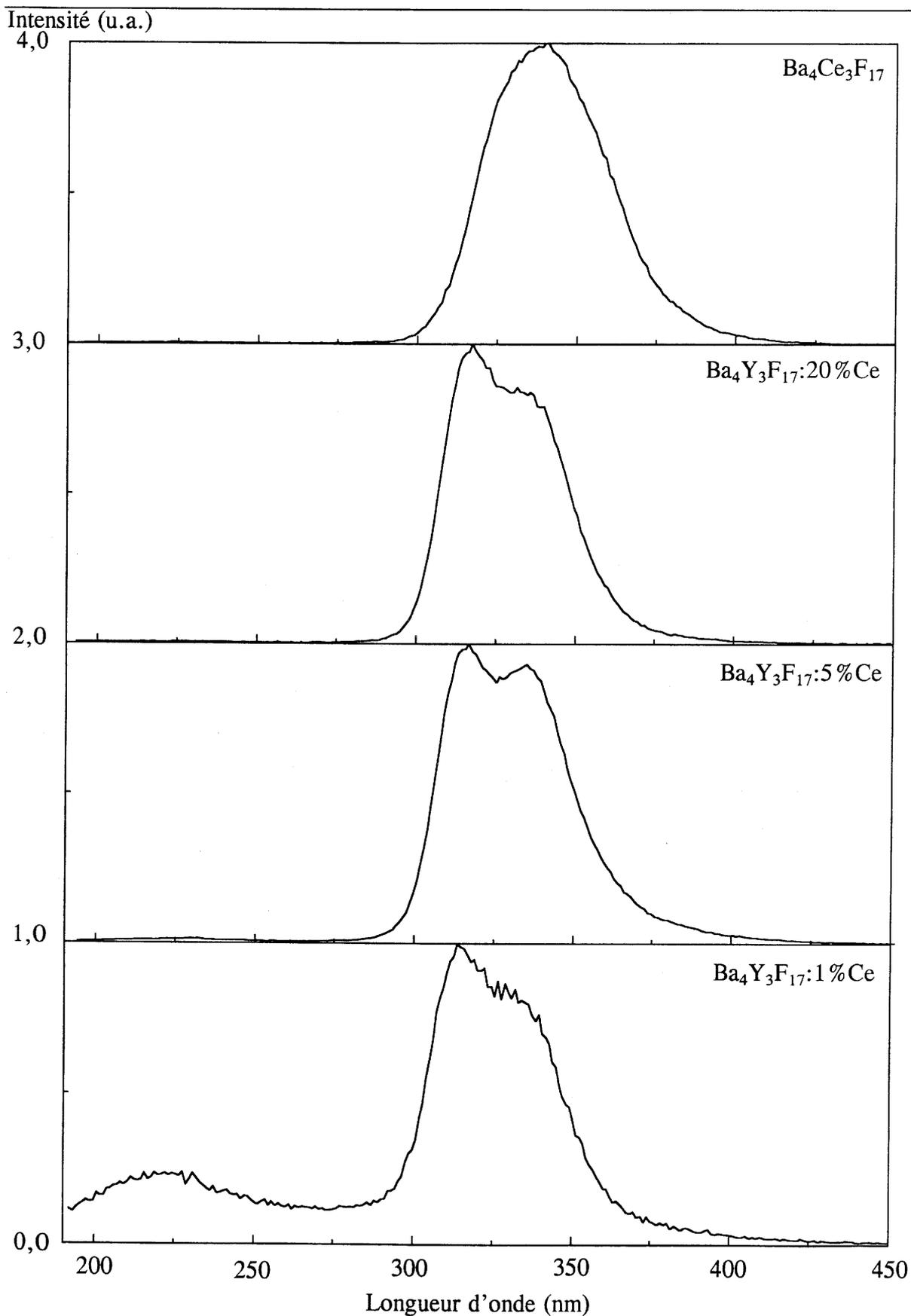


Figure IV.26 : Evolution de la luminescence des composés $Ba_4Y_3F_{17}:Ce$ en fonction de la concentration en cérium ($E_{exc.} = 90$ eV).

Sous excitation ionisante, l'excitation des ions luminescents est liée habituellement à la création de paires électron-trou. L'énergie de recombinaison de ces paires est transférée aux ions luminescents qui passent alors à l'état excité. L'existence de la cross-luminescence par l'intermédiaire du transfert efficace entre les centres CL et Ce^{3+} permet un second mode d'excitation des ions cériums comme pour le fluorure $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$. Le rendement de transfert $\text{CL} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ est vraisemblablement beaucoup plus élevé que celui du transfert paires e^- -trou $\rightarrow \text{Ce}^{3+}$ qui est limité par l'étape de migration des électrons.

2.2. Mécanismes de fluorescence de 4 à 40 eV

Nous avons étudié les mécanismes d'excitation du cérium dans les deux compositions extrêmes : $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\% \text{Ce}$ et $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$.

Pour connaître au mieux les différents mécanismes de fluorescence, il est important de pouvoir décrire précisément la structure électronique des composés. Nous avons construit, comme pour l'étude de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$, un schéma simplifié des niveaux d'énergie des composés $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ à l'aide des spectres XPS (spectroscopie des photoélectrons X) (Chap. II, B-4).

2.2.1. Analyse XPS et structure de bande

Nous avons reporté à la figure IV.27, les spectres XPS obtenus pour les compositions $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\% \text{Ce}$ et $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$.

Nous pouvons déduire de ces spectres les renseignements suivants :

- l'écart énergétique entre les niveaux 4f et les orbitales 2 p du fluor, qui forment la bande de valence, est de 4,5 eV entre les deux maxima (spectre XPS de $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$),
- les premiers niveaux de coeur correspondant aux états 5p du baryum peuvent être placés à 7 eV en dessous de la bande de valence. L'éclatement dû au couplage spin-orbite est de 2 eV.
- pour le composé $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\% \text{Ce}$, les états 4p de l'yttrium se situent à 18 eV de la bande de valence et les états 5s du baryum sont séparés par 21,5 eV de la bande de valence.

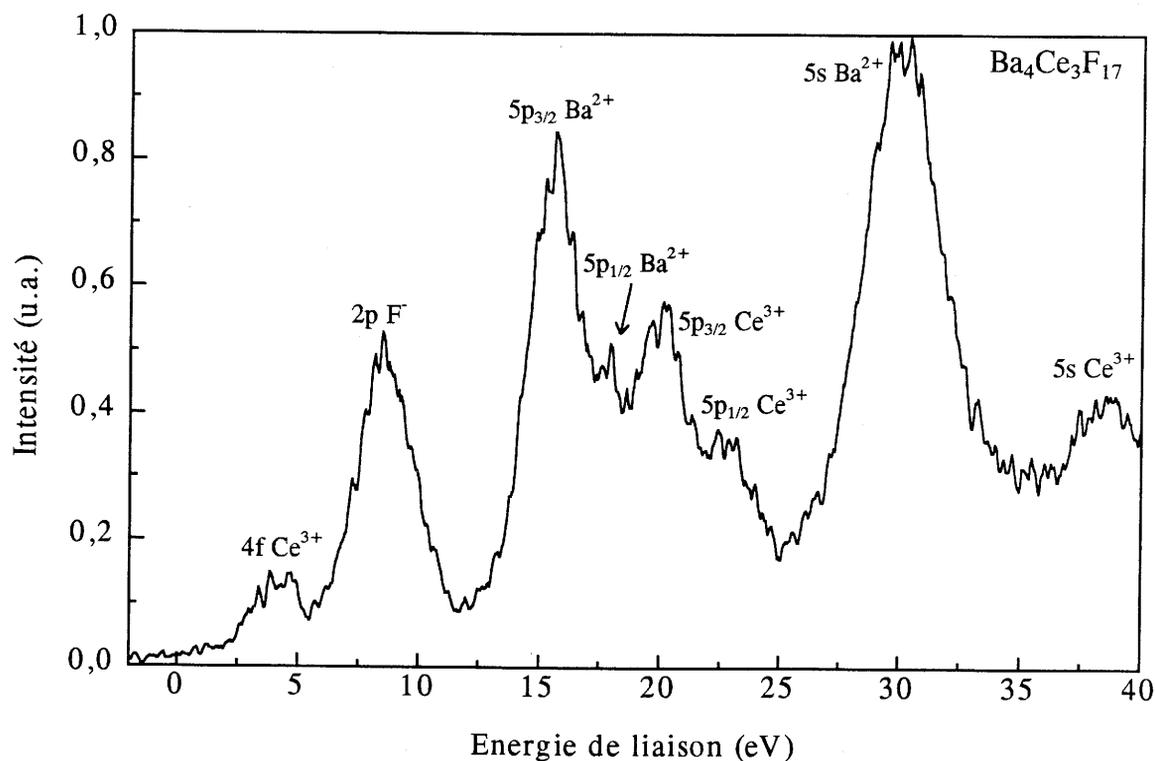
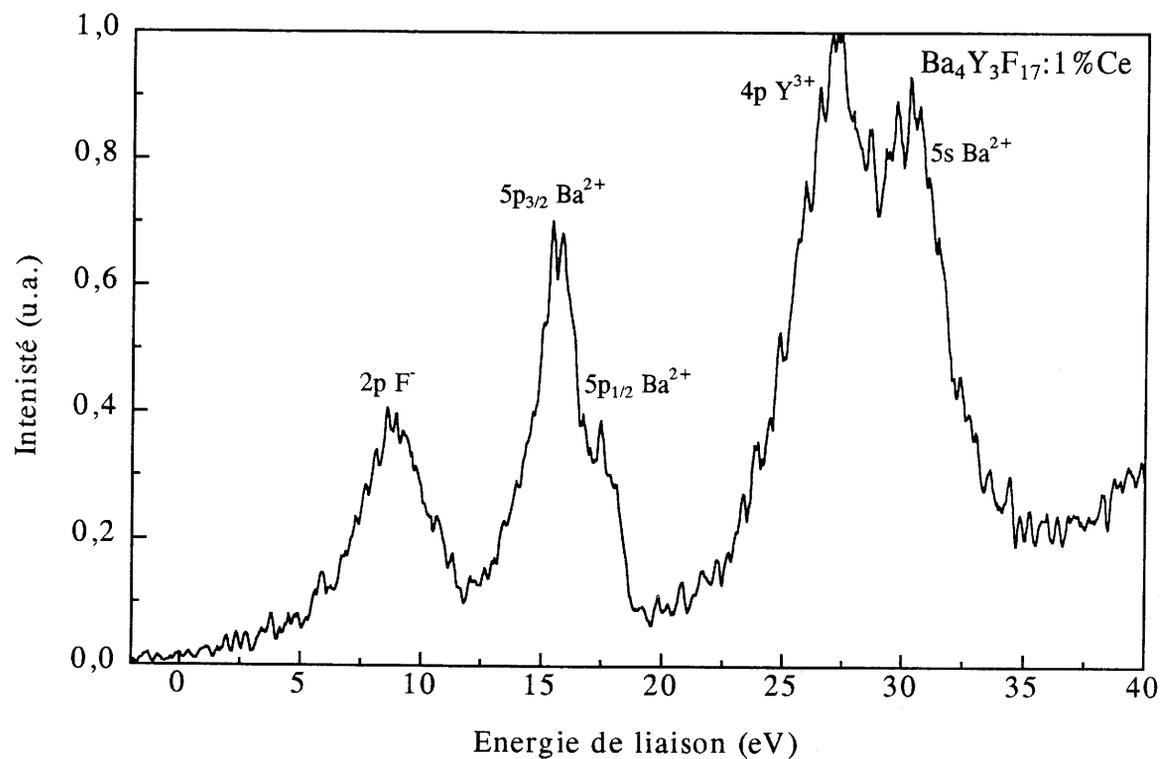


Figure IV.27 : Spectres XPS des composés $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\% \text{Ce}$ et $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$.

• les états 5p du cérium, éclatés en deux sous-niveaux $5p_{3/2}$ et $5p_{1/2}$ séparés de 2,5 eV, sont localisés respectivement à 12 et 14,5 eV en dessous de la bande de valence et les états 5s à 30 eV.

En prenant une largeur de 2 à 3 eV pour les bandes et une valeur de 10 eV pour la bande interdite, valeur déduite des spectres d'excitation des composés $Ba_4Y_3F_{17}:Ce$, nous pouvons construire les schémas de bande simplifiés de $Ba_4Y_3F_{17}:Ce$ et $Ba_4Ce_3F_{17}$ (Fig. IV.28).

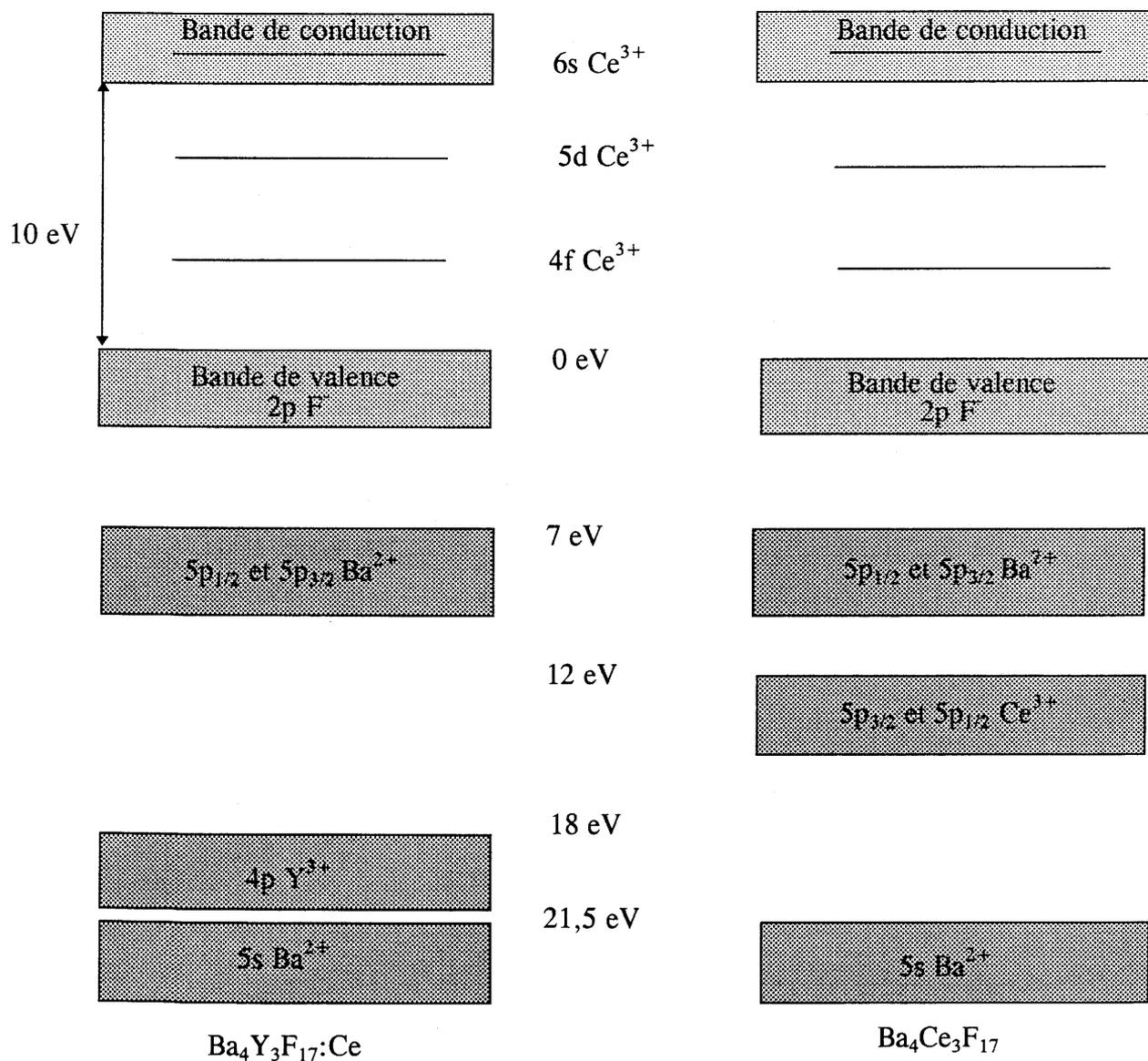


Figure IV.28 : Schémas de bande des fluorures $Ba_4Y_3F_{17}:Ce$ et $Ba_4Ce_3F_{17}$.

2.2.2. Interprétation des spectres d'excitation de 4 à 40 eV

Les spectres d'excitation des composés $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\%\text{Ce}$ et $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$ de 4 à 40 eV sont représentés sur la figure IV.29. Chaque spectre peut être divisé en 4 domaines d'énergie correspondant à des mécanismes de fluorescence spécifiques.

① Excitation directe des ions cériums dans les niveaux 5d (4-7 eV)

Le site de l'yttrium étant dépourvu d'élément de symétrie la levée de dégénérescence des orbitales 5d des ions Ce^{3+} est totale. On observe 5 bandes $4f \rightarrow 5d$ situées aux environs de 196, 209, 220, 243 et 267 nm pour $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\%\text{Ce}$. La bande à 173 nm peut être due à une impureté présente dans le fluorure d'yttrium de départ (peut-être du praséodyme).

② Excitation des ions cérium dans les niveaux 6s (7-8,5 eV)

La bande d'excitation entre 7 et 8,5 eV (150 nm) dans $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\%\text{Ce}$ peut être attribuée, comme dans les fluorures LaF_3 et BaThF_6 dopés au cérium, à une transition électronique issue de l'état fondamental 4f vers le niveau 6s du centre luminescent situé au voisinage du bas de la bande de conduction.

Cette bande est difficilement discernable dans le spectre de $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$. Il est surprenant qu'elle disparaisse avec l'augmentation de la concentration en ions luminescents. Sa faible intensité peut être due à une légère contraction de la bande interdite, entraînant une probabilité accrue de transfert électronique du niveau 6s vers la bande de conduction.

③ Création d'excitons et absorption du réseau (9-11,5 eV)

La limite de transparence de BaF_2 se situe au voisinage de 9 eV [39]. La bande d'excitation comprise entre 9 et 11,5 eV peut être attribuée à la création d'excitons et aux transitions inter-bandes $2p \text{ F}^- \rightarrow 6s \text{ Ba}^{2+}$ auxquelles s'ajoutent pour des énergies légèrement supérieures des transitions vers les orbitales des ions terre rare.

Au seuil d'absorption fondamentale, l'intensité de luminescence augmente fortement. La fluorescence est due au transfert de l'énergie de recombinaison d'un exciton ou d'une paire e^- -trou proches sur l'ion Ce^{3+} . Au-delà de 10 eV, l'intensité de

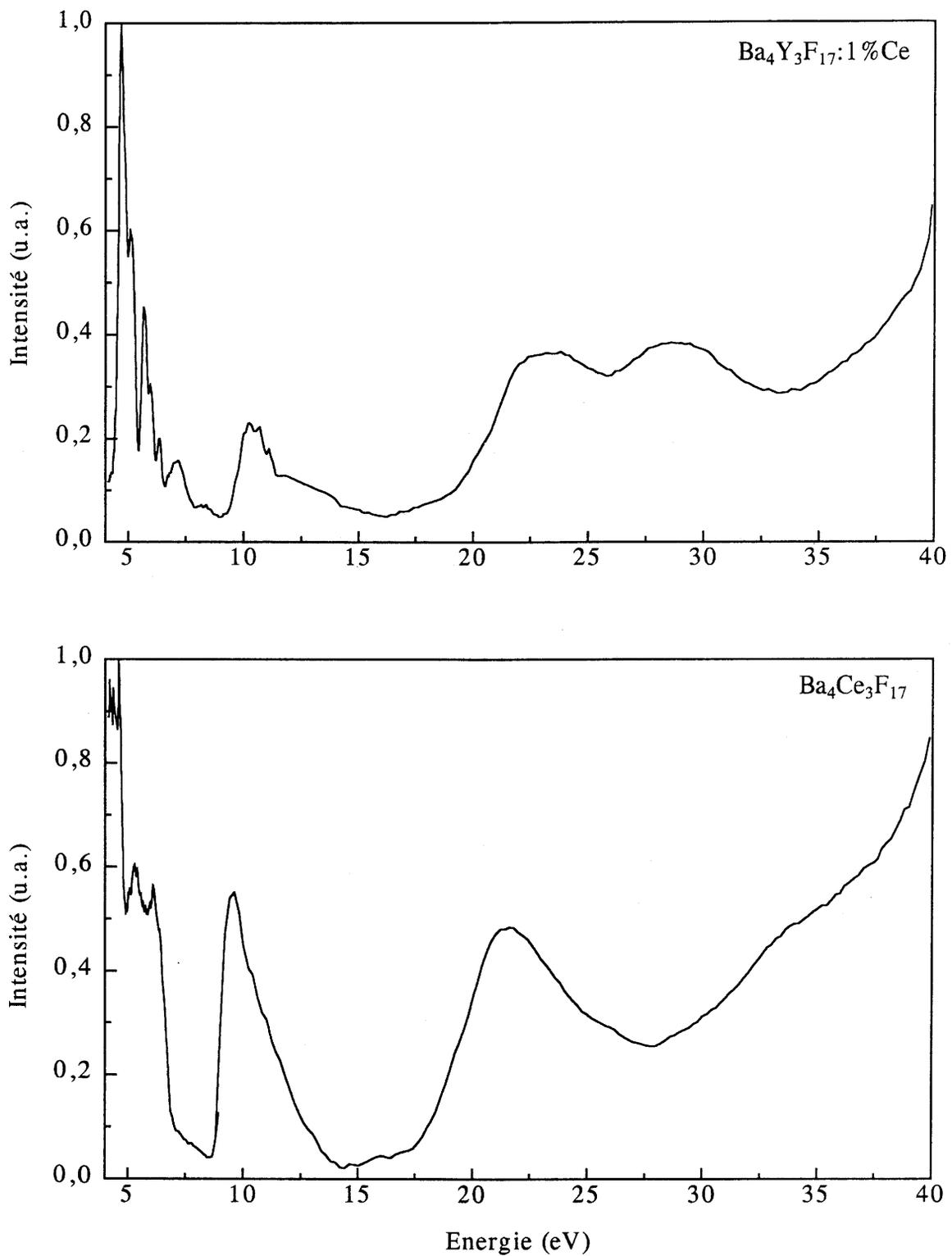


Figure IV.29 : Spectres d'excitation de 4 à 40 eV des composés $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Ce$ et $Ba_4Ce_3F_{17}$ ($\lambda_{ém.} = 320\text{ nm}$).

luminescence du centre diminue lorsque l'énergie des photons incidents augmente en raison de la diminution de la création d'exciton et de l'augmentation des pertes en surface.

L'intensité de cette bande d'excitation augmente avec la concentration en ions Ce^{3+} . Aux fortes concentrations, la distance de migration de l'exciton avant la capture par un ion Ce^{3+} est courte, limitant la probabilité de piégeage par des défauts.

④ Multiplication des excitations électroniques et transitions des niveaux de coeur (17-40 eV)

La partie à plus haute énergie du spectre d'excitation est généralement délicate à analyser en raison de la valeur élevée du coefficient d'absorption dans cette région. Entre 15 et 40 eV, le phénomène d'anticorrélation entre les spectres d'excitation et d'absorption est souvent observé et est lié aux mécanismes de pertes non radiatives en surface [26].

L'enregistrement des spectres d'absorption et des mesures de déclin à différentes énergies seraient nécessaires pour déterminer avec plus de certitude les différents mécanismes de scintillation. Néanmoins, la construction du schéma de bande par XPS nous apporte les renseignements suffisants pour identifier les principaux mécanismes d'excitation des ions Ce^{3+} dans ce domaine d'énergie.

Cross-luminescence et multiplication des excitations électroniques

Nous observons à partir de 18 eV une augmentation de l'intensité avec un maximum situé vers 22 eV. Cette bande d'excitation est à associer, en grande partie, aux transitions 5p (Ba^{2+}) vers la bande de conduction comme nous pouvons le déduire du schéma de bande de $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ (Fig. IV 28). Cette absorption est responsable de la cross-luminescence qui est suivie comme dans le cas de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ par un transfert d'énergie vers les ions Ce^{3+} (cf. IV.2.1.1)

Dans ce domaine d'énergie se produisent également :

- les processus de multiplication des excitations électroniques [7, 26, 30, 35].

Pour des énergies supérieures à $E_g + E(4f-5d)$ (17 eV), un centre Ce^{3+} peut être excité par un électron "chaud", pour des énergies supérieures à $2E_g$ (20 eV) un second exciton peut être créé.

- les transitions des niveaux 5p de Ce^{3+} vers ses niveaux excités.

Comme pour $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$, aux faibles concentrations en cérium, la cross-luminescence permet une excitation efficace au voisinage de 22 eV. Tandis que dans le cas de la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$, l'intensité relative dans ce domaine d'excitation vis-à-vis des bandes $4f \rightarrow 5d$ est réduite par un ordre de grandeur aux faibles concentrations [7], elle est ici d'un ordre de grandeur comparable.

Relaxation Auger des trous

La bande d'excitation à 28 eV pour $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\%\text{Ce}$ peut être corrélée aux transitions des niveaux de coeur $4p$ de Y^{3+} vers la bande de conduction comme nous pouvons le déduire des schémas de bande (Fig. IV.28). Au voisinage de 30 eV les transitions issues des niveaux $5s$ (Ba^{2+}) peuvent contribuer à l'excitation dans les deux réseaux. Dans le cas de $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$, l'épaule vers 35 eV est certainement à relier aux transitions issues des niveaux $5s$ du cérium.

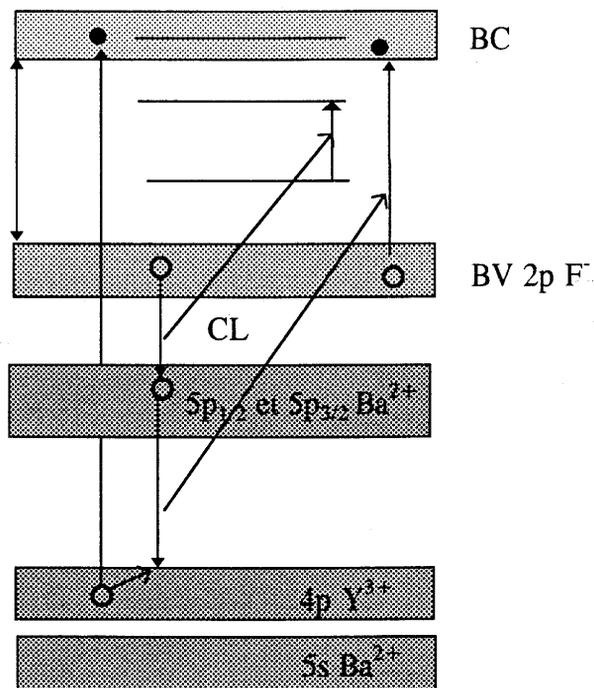


Figure IV.30 : Relaxation Auger, induisant une cross-luminescence, des trous profonds créés par la radiation ionisante ($E > 25$ eV).

Les trous formés dans les niveaux de coeur se relaxent très rapidement suivant un processus Auger. Celui-ci peut induire la création de deux électrons dans la bande de

conduction et deux trous dans la bande de valence avec en plus la possibilité d'une émission de cross-luminescence lors du passage d'un électron des orbitales 5p du baryum vers les niveaux plus profonds pour venir combler le trou formé par la radiation ionisante (Fig. IV.30).

La forte augmentation d'intensité de luminescence à partir de 35 eV est à relier au processus de multiplication des excitations électroniques qui génère dans ce domaine d'énergie plusieurs paires e⁻-trou. Ce processus semble plus efficace que pour les composés BaThF₆:Ce (Fig. IV.17).

2.2.3. Cinétique sous excitation à 30 eV

Ce domaine d'énergie où les mécanismes de multiplication des excitations électroniques et la relaxation Auger des trous induisant l'émission CL sont dominants est caractérisé par un déclin de luminescence non exponentiel même dans le cas du composé le plus faiblement dopé (Fig. IV.31). Ba₄Y₃F₁₇:1%Ce, au contraire de Ba₄Ce₃F₁₇, présente sous photoexcitation lors de l'excitation directe des ions cérium un déclin de luminescence exponentiel avec un τ égal à 28 ns (Fig. IV.23).

La courbe de déclin du composé Ba₄Y₃F₁₇:1%Ce sous excitation à 30 eV peut être décomposée durant les 50 premières nanosecondes en la somme de deux exponentielles présentant une composante courte ($\tau_s = 1,8$ ns) au début du déclin et une composante plus longue caractérisée par une constante de déclin τ_1 de 21 ns. Au-delà de 50 ns le déclin ralentit et s'écarte de l'exponentialité en raison de la phosphorescence. Nous retrouvons la même situation que nous avons observée pour le composé BaThF₆:1%Ce lors de l'excitation sous rayonnement X (cf. C-1.2).

Le temps de déclin lent ($\tau_1 = 21$ ns) est caractéristique de l'émission de Ce³⁺ mais néanmoins plus court que celui obtenu sous photoexcitation lors de l'excitation directe des ions cériums. La montée relative au transfert CL \rightarrow Ce³⁺, second mode d'excitation des ions cérium, ne peut être mise en évidence sur les courbes de déclin en raison de la durée de vie très courte des centres CL ($\tau = 0,8$ ns).

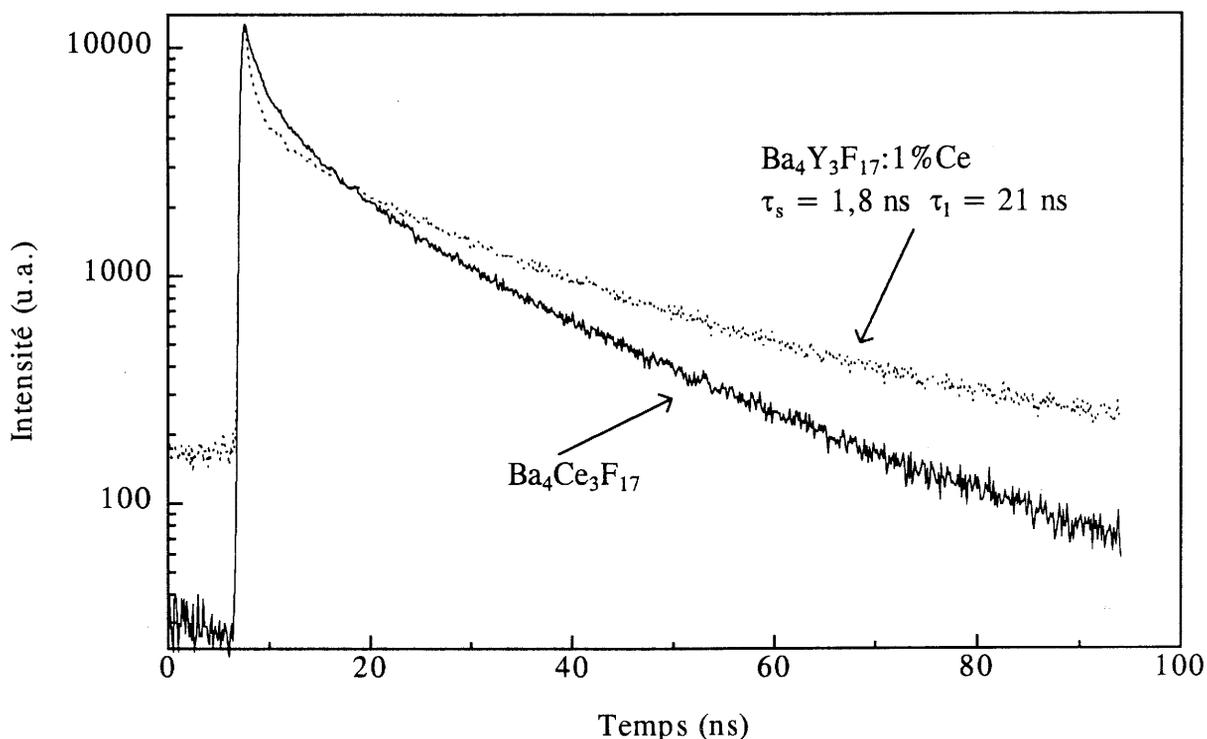


Figure IV.31 : Déclin de luminescence de l'émission de Ce^{3+} dans $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Ce$ (.....) et $Ba_4Ce_3F_{17}$ (—) ($E_{exc.} = 30 \text{ eV}$, $\lambda_{ém.} = 320 \text{ nm}$).

Le déclin très rapide ($\tau_s = 1,8 \text{ ns}$) qui se manifeste au stade initial du déclin exponentiel de l'émission de Ce^{3+} uniquement sous excitation à haute énergie, observé également dans la série $LaF_3:Ce$, est la conséquence de processus non radiatifs [25, 26]. Nous pouvons proposer pour expliquer cette extinction de luminescence sous excitation à haute énergie les mécanismes que nous avons envisagés dans le cas de $BaThF_6:1\%Ce$ (cf. C-1.2) :

- la création lors de l'irradiation de centres néfastes pour la luminescence [27],
- l'interaction entre deux ions Ce^{3+} à l'état excité [28, 29].

Pour Rodnyi et al. [27], la luminescence d'un ion Ce^{3+} excité par transfert de l'énergie d'une transition électronique depuis un niveau $2p F^-$ de la bande de valence vers un trou d'une couche plus profonde est affectée par la présence de l'atome F^0 formé dans son voisinage.

Aux faibles concentrations en ions luminescents, le premier mécanisme d'extinction est certainement prépondérant en raison des grandes distances qui séparent les ions Ce^{3+} limitant ainsi leurs interactions. Il faut noter que la cross-luminescence qui subsiste pour un taux de dopage de 1 %, est présente à 320 nm et fournit une contribution au déclin rapide initial.

Sous excitation à 30 eV, le déclin de $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$ dans le domaine de temps analysé ne peut être reproduit à l'aide de seulement deux exponentielles. Il en est de même pour CeF_3 dont Nikl et al. ont interprété la courbe de déclin comme étant l'addition d'un nombre plus élevé d'exponentielles correspondant à des probabilités de désexcitation décroissantes avec la distance entre ions Ce^{3+} excités [29].

CONCLUSION

L'étude spectroscopique sous excitation UV a montré que les deux réseaux de forte densité BaThF_6 et $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ dopés au cérium présentaient deux caractéristiques requises pour une éventuelle utilisation comme scintillateur : rendement de luminescence élevé et temps de réponse court. Le fluorure $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ possède un rendement quantique supérieur à 80 % constant dans tout le domaine de concentration étudié (0,1 à 50 %Ce) et un déclin de luminescence exponentiel de 23 ns. Le second réseau $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$ présente une légère extinction par concentration pour des taux de dopage supérieurs à 20 %. Ceci se reflète par une chute du rendement lumineux ($\rho_{\text{int.}} = 90\%$ pour $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:20\%\text{Ce}$ et 60 % pour $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$) et par un écart à l'exponentialité aux temps courts sur la courbe de déclin, la durée de vie aux temps longs de l'ion Ce^{3+} demeurant pratiquement inchangée ($\tau = 28$ ns). La faible extinction par concentration dans BaThF_6 est la conséquence du fort décalage de Stokes qui réduit la probabilité de transfert d'énergie entre ions Ce^{3+} : 5400 cm^{-1} .

Sous irradiation ionisante (rayonnements X et γ), ces matériaux présentent des propriétés de scintillation très encourageantes (temps de réponse court et intensité de luminescence élevée). A l'émission ultraviolette caractéristique de l'ion Ce^{3+} s'ajoute une émission à plus courte longueur d'onde de type cross-luminescence pour les faibles concentrations en ions luminescents.

Différents mécanismes d'excitation des ions Ce^{3+} par des particules ionisantes ont été proposés suivant le domaine d'énergie d'excitation :

- excitation directe des ions Ce^{3+} par collisions inélastiques avec les excitations secondaires,

- transfert des excitations électroniques de la matrice.

Dans ce dernier cas, l'énergie des paires e^- -trou est transférée à l'ion cérium soit par piégeage d'un exciton soit par capture consécutive des porteurs de charge. Lors d'excitation à haute énergie, les processus de multiplication des excitations électroniques ($E > 2E_g$) et la relaxation Auger des trous profonds des niveaux de coeur ($E_c > E_g$) permettent la création d'un nombre important de paires e^- -trou.

La particularité des réseaux fluorés BaThF_6 et $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ de présenter sous excitation à haute énergie une émission intrinsèque de type cross-luminescence entraîne un mode d'excitation supplémentaire des ions cérium par transfert d'énergie entre les centres CL et Ce^{3+} . Ce mécanisme s'avère bien plus efficace aux faibles concentrations en ions luminescents que le mécanisme de capture des porteurs de charge qui est limité par la faible probabilité de capture d'un trou par le centre Ce^{3+} en raison de la barrière énergétique élevée (2,5-3 eV) entre le haut de la bande de valence et les niveaux 4f de Ce^{3+} .

Les déclins enregistrés après excitation par des particules ionisantes montrent que comme pour les fluorures $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ la luminescence est affectée par des phénomènes d'extinction (transfert d'énergie vers des défauts transitoires à l'irradiation, interactions entre cériums excités).

Le rendement de scintillation déterminé sur un cristal de $\text{BaThF}_6:1\%\text{Ce}$ est de 600 photons/MeV. Il est de 4500 photons/MeV pour les meilleurs cristaux de CeF_3 . La valeur obtenue pour $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ est certainement sous-estimée en raison de la petite taille du cristal et pourrait être améliorée par une augmentation de la teneur en cérium. Le fluorure totalement substitué au cérium $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$ est très certainement un composé de choix si des monocristaux de taille acceptable peuvent être obtenus.

Il est à noter également que la luminescence intrinsèque des réseaux halogénés à base de baryum peut également présenter un intérêt, l'extrême rapidité du déclin de luminescence ($\tau < 1$ ns) permettant de compenser le rendement relativement faible généralement présenté par la cross-luminescence [20].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.E. Derenzo, W.W. Moses, M.J. Weber et A.C. West, MRS, Symps. Proceeding, Scintillation and Phospor Materails, San Fransico, Ca USA, vol. 348, 6-8 avril (1994).
- [2] L.R. Elias, W.S. Heaps et W.M. Yen, Phys. Rev. B, 8(11) (1973) 4989.
- [3] I. Kosacki et J.M. Langer, Phys. Rev. B, 33(8) (1986) 5972.
- [4] G. Blasse, Prog. Solid State Chem., 18 (1988) 79.
- [5] K.H. Yang et J.A. Deluca, Appl. Phys. Lett., 31(9) (1977) 594.
- [6] C. Pédrini, B. Moine, J.C. Gacon et B. Jacquier, J. Phys. Condens. Matter, 4 (1992) 5461.
- [7] W.W. Moses, S.E. Derenzo, M.J. Weber, A.K. Ray-Chaudhuri et F. Cerrina, J. Lum., 59 (1994) 89.
- [8] D.J. Ehrlich, P.F. Moulton et R.M. Osgood, Optics Lett., 4 (1979) 184.
- [9] S.P. Chernov, L.I. Devyatkova, O.N. Ivanova, A.A. Kaminskii, V.V. Mikhailin, S.N. Rudnev et T.V. Uvarova, Phys. Stat. Sol. (a), 88 (1985) K169.
- [10] M. Dominé-Bergès et J. Loriers, C. R. Acad. Sc. Paris, série II, 301(13) (1985) 915.
- [11] L.J. Lyu et D.S. Hamilton, J. Lum., 48/49 (1991) 251.
- [12] A. Brill et W. Hoeskstra, Philips Res. Rept., 16 (1961) 356.
- [13] C. Pédrini, B. Moine, D. Bouttet et P. Martin, Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Ed. Frontières, (1993) p.173.
- [14] E. Catalano et E.W. Wrenn, J. Cryst. Growth, 30 (1975) 54.
- [15] C. Keller et M. Salzer, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2925.
- [16] A. Ross, Mat. Res. Bull., 18 (1983) 405.
- [17] W. Korczak et P. Mikolajczak, J. Cryst. Growth, 61 (1983) 601.
- [18] A.J. Wojtowicz, M. Balcezyk, E. Berman et A. Lempicki, Phys. Rev. B, 49 (1994) 14880.
- [19] R.C. Pastor et K. Arita, Mat. Res. Bul., 9 (1974) 579.
- [20] C.W.E. van Eijk, J. Lum., 60/61 (1994) 936 ; Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Ed. Frontières, (1993) p.161.
- [21] N.N. Ershov, N.G. Zakharov et P.A. Rodnyi, Opt. Spectr., 53 (1982) 89.
- [22] R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A. Meijerink, G. Blasse et H.W. den Hartog, J. Phys. Condens. Matter, 5 (1993) 1659.

- [23] P.A. Rodnyi, M.A. Terekin et E.N. Melchakov, *J. Lum.*, 47 (1991) 281.
- [24] P. Caro, *Structure électroniques des éléments de transition*, Presses universitaires de France, (1976).
- [25] R. Visser, P. Dorenbos et C.W.E. van Eijk, *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*, Ed. Frontières, (1993) p.201.
- [26] D. Bouttet, Thèse de l'université de Lyon I, (1995).
- [27] P. Rodnyi, E.N. Melchakov, N. Zakharov, I. Munro et A. Hopkirk, *J. Lum.*, 65 (1995) 85.
- [28] C. Pédrini, B. Moine, D. Bouttet, A.N. Belsky, V.V. Mikailin, A.N. Vasil'ev et E.I. Zinin, *Chem. Phys. Lett.*, 206(5-6) (1993) 470.
- [29] M. Nikl, J.A. Mares, M. Dusek, P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray, G.D. Pazzi, P. Fabeni, J. Jindra et Z. Skoda, *J. Phys. Condens. Matter*, 7 (1995) 6355.
- [30] M.A. Terekin, I.A. Kamenskiki, V.N. Makhov, V.A. Kozlov, I.H. Munro, D.A. Shaw, C.M. Gregory et M.A. Hayes, *J. Phys. Condens. Matter*, 8 (1996) 497.
- [31] A.J. Wojtowicz, M. Balcerzyk, E. Berman et A. Lempicki, *Phys. Rev. B*, 49(21) (1994) 14880.
- [32] W.W. Moses et S.E. Derenzo, *Nucl. Instr. Methods in Phys Res.*, A299 (1990) 51.
- [33] *Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Ed. D Briggs, (1977).
- [34] I. Girard, Thèse de l'Université Paris-Sud, (1993).
- [35] Y.M. Aleshendrov, V.N. Makhov et M.N. Yakimenko, *Sov. Phys. Solid State*, 29 (1987) 1092.
- [36] E.N. Melchakov, P.A. Rodnyi et M.A. Terekin, *Opt. Spectr.*, 69 (1990) 1069.
- [37] M.A. Macdonald, E.N. Melchakov, I.H. Munro, P.A. Rodnyi et A.S. Voloshinovskiy, *J. Lum.*, 65 (1995) 19.
- [38] E. Loh, *Phys. Rev.*, 154(2) (1967) 270.
- [39] T. Tomiki et T. Miyata, *J. Phys. Soc. Japan*, 27(3) (1969) 658.

CHAPITRE V

COMPOSES FLUORES AU PLOMB
DOPES AU CERIUM

INTRODUCTION

Une forte densité alliée à la présence d'ions à numéro atomique Z élevé est une des conditions requises pour qu'un scintillateur puisse avoir un pouvoir d'arrêt efficace vis-à-vis du rayonnement ionisant X ou γ . L'incorporation dans des réseaux d'ions lourds tels que Tl^+ , Pb^{2+} et Bi^{3+} peut apporter à la fois l'avantage d'une densité élevée et la présence de centres luminescents efficaces. Divers scintillateurs présents actuellement sur le marché possèdent comme activateur ces ions à doublet $6s^2$ (Chap. I, B). Par exemple $NaI:Tl$ est utilisé depuis plusieurs décennies comme détecteur de rayonnements γ en imagerie médicale (gamma caméra). Actuellement, $Bi_4Ge_3O_{12}$ appelé communément BGO, est le cristal scintillateur présent dans les caméras à positrons (PET : "positron emission tomography"). Néanmoins, ces deux composés à rendement lumineux élevé ont l'inconvénient de présenter des déclinés relativement longs (≈ 300 ns) néfastes à l'obtention d'images de bonne qualité (résolution du contraste moindre, non-séparation d'événements rapprochés). Une exception à ces longues durées de vie est le cas de $PbWO_4$ qui présente un temps de déclin ultra-court (quelques nanosecondes) en raison de l'extinction très prononcée de sa luminescence à température ambiante. Ce gain en rapidité se fait au détriment de l'efficacité du scintillateur (≈ 140 photons/MeV) qui est utilisé uniquement pour des applications sous rayonnement à très haute énergie (supérieure au gigaélectron-volt).

Pour pallier aux déclinés lents des ions à doublet s^2 , il serait intéressant d'associer la forte densité obtenue avec les matrices à base d'ions lourds (Tl^+ , Pb^{2+} ...) et la rapidité de déclin d'un ion activateur à transitions permises tel que le cérium. Cette voie n'a été que très peu explorée dans le cadre de la recherche de nouveaux scintillateurs. En effet, les niveaux excitoniques du plomb ou du thallium s'étendant jusqu'à basse énergie recouvrent très certainement au moins en partie les niveaux $5d$ du cérium entraînant ainsi son extinction de luminescence. Seule une tentative avec le composé $PbF_2:Ce$ a été signalée : aucune propriété scintillatrice n'a été obtenue [1].

Le but de notre étude est donc d'examiner l'effet de la présence d'ions $6s^2$ tels Tl^+ et Pb^{2+} sur le rendement de l'émission de Ce^{3+} . Dans un premier temps nous avons sélectionné des matrices pouvant accueillir l'un ou l'autre de ces ions et un ion terre rare. Ces matrices doivent être dépourvues d'absorption dans le domaine d'absorption du cérium.

Dans le système $TlF-YF_3$, trois composés de formule TlY_3F_{10} , TlY_2F_7 et Tl_3YF_6 ont été isolés [2].

Nous avons écarté TlY_2F_7 , une phase très difficile à synthétiser ; son obtention nécessite des recuits de longue durée (≈ 8 jours). En revanche les deux autres phases, TlY_3F_{10} et Tl_3YF_6 , sont obtenues par traitement thermique de 24 heures respectivement à $630^\circ C$ et $330^\circ C$ [2]. Le début d'absorption associé aux transitions $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ de Tl^+ se situe respectivement au voisinage de 260 et 310 nm.

Des essais d'incorporation de cérium dans la phase TlY_3F_{10} ont été effectués. Ils se sont révélés infructueux, l'émission du cérium dans le produit obtenu étant caractéristique de CeF_3 . Notons que seuls les composés $TlLn_3F_{10}$ avec $Ln = Tb-Lu$ ont été isolés [3]. Pour l'ion europium de taille nettement inférieure à Ce^{3+} , seulement 13% d'ions Eu^{3+} peuvent être incorporés au réseau [4].

Nous nous sommes donc limité à des composés à base de plomb pour lesquels nous étudierons consécutivement la luminescence de Pb^{2+} , qui peut dans certains cas particuliers présenter des déclins relativement rapides, et la stabilité thermique de l'émission du Ce^{3+} . Nous détaillerons en outre le phénomène de photoionisation qui est à l'origine de l'extinction de l'émission du cérium avec la température. Trois matrices à base de plomb de densité élevée ont été sélectionnées :

- le réseau $PbThF_6$ de structure tysonite : il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement du cérium (effet de la température) dans ce composé en parallèle de l'étude menée sur $BaThF_6:Ce$ (Chap. IV, A-2),
- le système $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}$ qui a l'intérêt de constituer une solution solide continue entre les phases entièrement à base de baryum ou de plomb,
- le composé $KPbLaF_6$.

Il convient de noter que ce travail n'est qu'une ébauche d'une étude sur le comportement de la luminescence d'ions activateurs Ln^{3+} dans des composés comportant

des ions à doublet $6s^2$. Beaucoup d'interrogations sur l'interprétation de la luminescence, notamment celle de Pb^{2+} , restent en suspens.

A- TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA LUMINESCENCE DE Pb^{2+}

Certains des composés étudiés possédant une luminescence intrinsèque, nous présentons dans cette première partie un aperçu bibliographique des différentes émissions observées dans des réseaux-hôtes contenant du plomb en tant que dopant ou constituant à part entière du réseau.

Les nombreuses publications relatives à la luminescence des ions à doublet s^2 (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}) nous montrent que ces ions sont particulièrement intéressants en raison de leur large gamme de longueur d'onde d'émission s'étendant suivant le réseau-hôte de l'ultraviolet au visible. L'émission de ces ions dépend en effet fortement de la liaison [5-8].

Les ions de configuration s^2 présentent une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet en raison des transitions $s^2 \rightarrow sp$ de parité permise. La configuration s^2 donne un seul niveau pour l'état fondamental appelé 1S_0 . La configuration excitée sp est constituée par les niveaux 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 et 1P_1 d'énergie croissante (Fig. V.1). En tenant compte de la règle de sélection de spin, seule la transition $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ est totalement permise. Cependant, la transition $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ est relativement intense grâce au couplage spin-orbite des états 3P_1 et 1P_1 . De même, l'interdiction de la transition $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ ($\Delta J = 2$) est partiellement levée par couplage vibronique des états 3P_2 et 1P_1 . Seule la transition $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ reste interdite car son moment angulaire total J reste égal à zéro lors de la transition. Les bandes d'absorption observées correspondent donc aux transitions $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ et $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ communément appelées bandes A, B et C (Fig. V.1). Une bande d'absorption située à plus haute énergie (bande D) a été signalée lorsque l'ion $6s^2$ est placé dans un réseau. Selon Ranfagni et al., bien que son origine exacte ne soit pas complètement comprise, un transfert ligand-métal semble être l'explication la plus plausible [7].

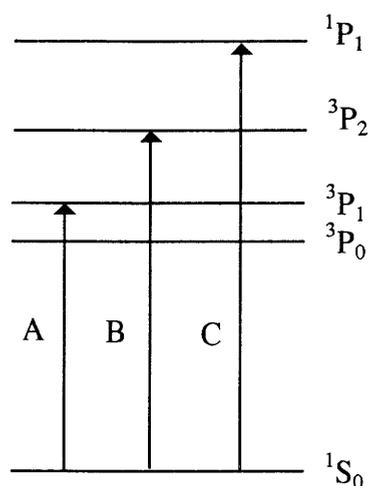


Figure V.1 : Schéma énergétique de l'ion Pb^{2+} libre.

Suivant la nature du réseau-hôte, plusieurs types de luminescence ont été observés. Dans les composés à large bande interdite tels que les fluorures, l'excitation dans les niveaux excités supérieurs est suivie de transitions non radiatives jusqu'aux niveaux 3P_0 , 3P_1 à partir desquels est issue l'émission.

L'émission $s \rightarrow p$ du plomb est généralement caractérisée par un fort décalage de Stokes (ΔE) qui peut dépasser 15000 cm^{-1} . L'ion $6s^2$ a tendance à occuper les sites asymétriques où la paire d'électrons libres se localise du côté opposé aux liaisons courtes. Le passage dans l'état excité $6s6p$, plus symétrique, entraîne un important déplacement de l'atome. L'émission se présente en conséquence sous forme d'une large bande avec un décalage de Stokes élevé [9]. En revanche dans quelques composés (CaO , CaF_2 , $CaSO_4\dots$) dans lesquels le plomb se situe dans des sites relativement symétriques (octaédriques, cubiques...) de petite taille, l'émission présente un faible décalage de Stokes ($\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$) ; elle se présente alors sous forme d'une bande étroite à laquelle peuvent se superposer des structures vibroniques [10-12].

Dans des composés tels les fluorochlorures et carbonates d'alcalino-terreux, l'émission à caractère $sp \rightarrow s^2$ située dans l'ultraviolet est présente uniquement à basse température. Avec l'augmentation de la température grâce à l'activation thermique apparaît une seconde émission de type transfert de charge [7]. Cette émission se localise à plus grande longueur d'onde dans le domaine du visible [13, 14].

B- FLUORURE TYSONITE PbThF₆

Ce composé de densité (8,10 g/cm³) voisine de celle de PbF₂ apparaît particulièrement intéressant à étudier afin de déterminer l'influence de la présence d'ions à doublet 6s² dans le réseau par comparaison à BaThF₆:Ce. Rappelons que dans la phase tysonite au baryum, l'émission ultraviolette de Ce³⁺ présente un rendement de luminescence très élevé ($\rho_{\text{int.}} > 80\%$) à température ambiante.

Au cours de ce paragraphe nous nous intéresserons uniquement à la luminescence du cérium et à sa stabilité thermique. Aucune émission du plomb même à basse température n'a été observée pour le réseau-hôte PbThF₆. Notons que l'intensité du rayonnement d'excitation de la lampe est très faible à la longueur d'onde utilisée ($\lambda_{\text{exc.}} = 208 \text{ nm}$).

1. Luminescence du cérium

A la figure V.2 sont donnés les spectres de réflexion diffuse des composés PbThF₆ et PbThF₆:1%Ce.

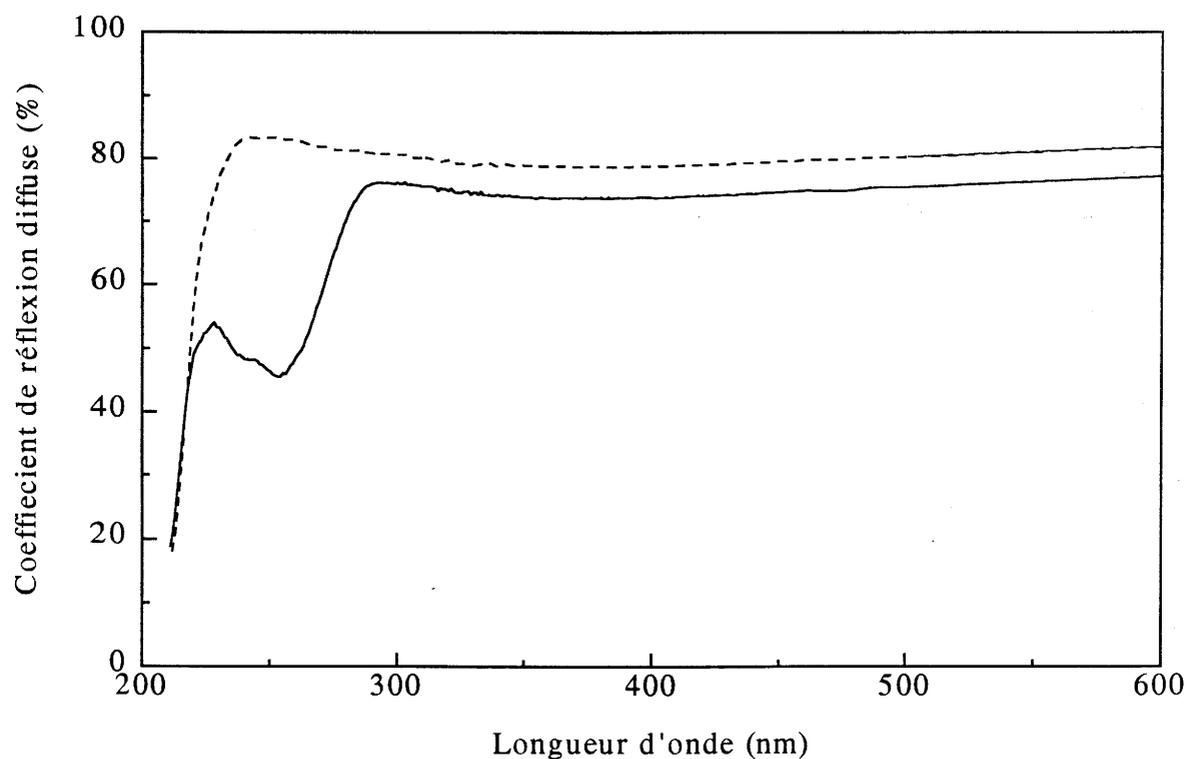


Figure V.2 : Spectres de réflexion diffuse de PbThF₆ (-----) et PbThF₆:1%Ce (—).

L'absorption du réseau PbThF_6 commence au voisinage de 215 nm, à plus courte longueur d'onde que dans $\beta\text{-PbF}_2$ [15]. Cette absorption est à associer aux transitions internes au plomb $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$. Sur le spectre du composé dopé au cérium apparaît une bande d'absorption supplémentaire centrée à 253 nm similaire à celle observée dans $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ (Chap. IV, A-3.1.2, Fig. IV.5). Cette bande correspond aux transitions $4f \rightarrow 5d$ de plus basse énergie de Ce^{3+} .

Aucune émission n'a été détectée à température ambiante pour une excitation dans la bande à 253 nm. L'émission du cérium apparaît uniquement à plus basse température. La figure V.3 présente les spectres d'excitation et d'émission de $\text{PbThF}_6:1\%\text{Ce}$ à 4K. L'émission se compose d'une large bande à deux composantes situées à 290 et 307,5 nm. Ces composantes correspondent aux transitions issues du niveau 5d de plus basse énergie vers les 2 sous-niveaux $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ issus de l'éclatement du niveau fondamental 4f sous l'effet du couplage spin-orbite. Ces deux niveaux sont séparés d'environ 1960 cm^{-1} .

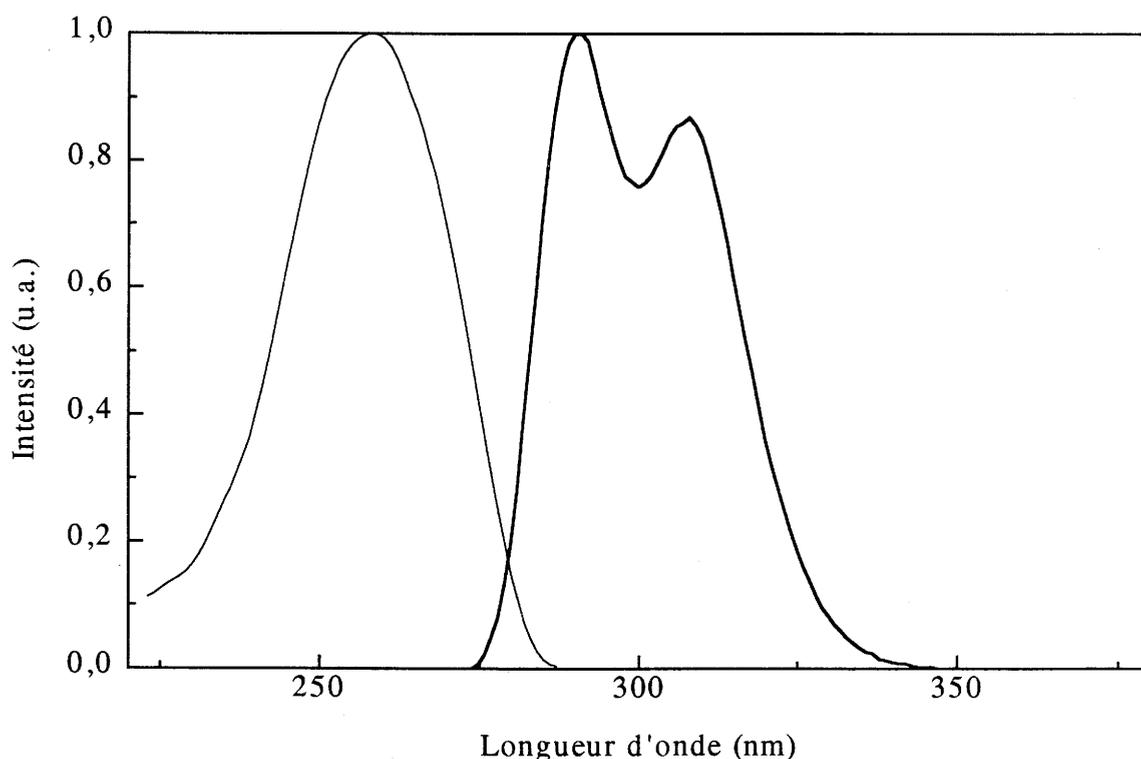


Figure V.3 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) de $\text{PbThF}_6:1\%\text{Ce}$ à 4K ($\lambda_{ém.} = 310\text{ nm}$, $\lambda_{exc.} = 260\text{ nm}$).

Cette émission présente de grandes similitudes avec celles observées dans les fluorures LaF_3 et BaThF_6 dopés au cérium [16, 17]. En raison de la plus petite différence de taille entre les deux cations Pb^{2+} et Th^{4+} , l'environnement du cérium est plus régulier que dans BaThF_6 , ainsi les deux composantes ${}^2\text{F}_{5/2}$ et ${}^2\text{F}_{7/2}$ apparaissent plus distinctement (Chap. IV, A-3.1.1, Fig. IV.2). Cependant, avec l'augmentation de la température, nous n'observons plus qu'une seule bande.

Le spectre d'excitation comporte une large bande centrée à 258 nm, correspondant à la transition du niveau fondamental ${}^2\text{F}_{5/2}$ vers les niveaux 5d de plus basse énergie.

Le décalage de Stokes de l'ion Ce^{3+} est d'environ 4300 cm^{-1} à 4K, valeur légèrement inférieure à celle trouvée pour le cérium dans BaThF_6 ($\Delta E = 5400 \text{ cm}^{-1}$).

2. Stabilité thermique de l'émission du cérium

Nous venons de voir que la substitution de l'ion baryum par le plomb dans la phase tysonite n'entraîne pratiquement aucune modification des spectres d'excitation et d'émission du cérium. Néanmoins, la présence des ions Pb^{2+} apporte un changement draconien sur la stabilité thermique de l'émission de Ce^{3+} . Le rendement de luminescence très élevé à température ambiante de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$ montre que l'extinction thermique ne débute qu'au-dessus de 300K. Au contraire pour le composé PbThF_6 aucune émission du cérium n'est détectée à cette température. La figure V.4 montre que l'extinction commence aux alentours de 20K menant à une complète disparition de l'émission autour de 200K. L'émission du cérium dans PbThF_6 présente donc une faible stabilité thermique liée à la présence des ions lourds Pb^{2+} .

Le cérium 3+ est connu pour être un ion luminescent à rendement de luminescence élevé même à haute température dans de nombreux réseaux-hôtes : borates, silicates, phosphates, oxydes, fluorures, aussi bien que dans les polymères ou les complexes organométalliques [18-20]. Cependant, quelquefois, comme observé ici, la luminescence de Ce^{3+} présente une forte extinction thermique ; il en est ainsi dans les titanates, vanadates ou tungstates [8]. Dans les composés La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, le cérium ne présente aucune luminescence même à 4K alors que d'autres terres rares à transitions $4f \rightarrow 5d$ possèdent dans ces réseaux un rendement de luminescence élevé à température ambiante [21, 22].

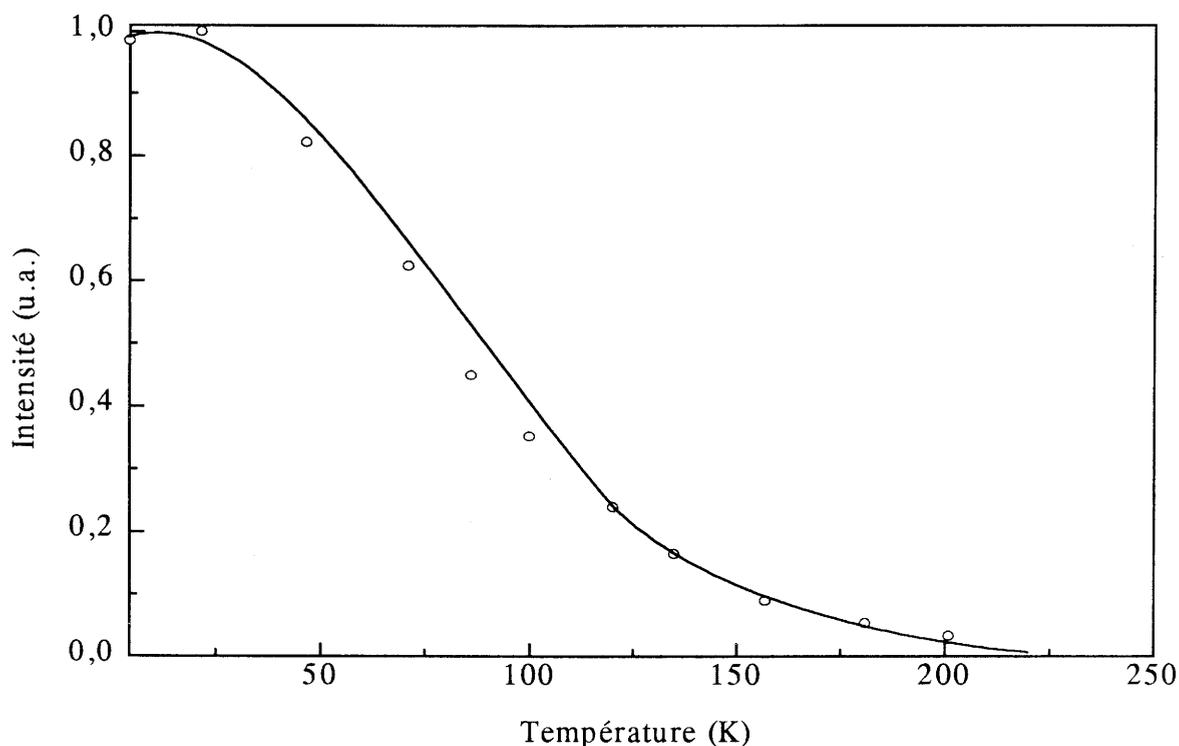


Figure V.4 : Variation de l'intensité de luminescence de l'émission du cérium dans $\text{PbThF}_6:1\% \text{Ce}$ en fonction de la température ($\lambda_{\text{exc.}} = 260 \text{ nm}$).

Plusieurs explications peuvent être proposées pour l'extinction de l'émission de Ce^{3+} :

- *un décalage de Stokes très important* : il entraîne la diminution de l'énergie d'activation nécessaire pour un retour à l'état fondamental non radiatif par émission de phonons [22, 23],
- *une extinction par transfert d'électron* : l'électron 5d de Ce^{3+} peut être transféré sur un atome ou groupement voisin [24],
- *une extinction par photoionisation* : suivant la position des états 5d vis-à-vis du bas de la bande de conduction, l'électron 5d peut se délocaliser dans celle-ci et donner un centre ionisé Ce^{4+} [24].

Le décalage de Stokes de Ce^{3+} ($\Delta E = 4300 \text{ cm}^{-1}$) est trop faible pour attribuer l'extinction d'émission à si basse température au croisement des courbes de configuration. Dans bon nombre de composés fluorés où ΔE est similaire voire supérieur (CeF_3 , BaThF_6 , Rb_2NaYF_6), l'émission du cérium est stable jusqu'à température ambiante.

L'absence de luminescence à basse température peut, dans certains composés dopés au cérium, être attribuée à un transfert de charge lié au caractère réducteur de Ce^{3+} lors de la présence dans son voisinage de cations oxydants. Les deux exemples suivants illustrent ce mécanisme [24] :

- à la différence de divers ions terre rare, Ce^{3+} , Pr^{3+} et Tb^{3+} ne présentent pas de luminescence dans YVO_4 . Ceci s'explique par le transfert de charge qui intervient entre l'ion Ce^{3+} et le groupement VO_4^{3-} pour former le couple $\text{Ce}^{4+}-\text{VO}^{4-}$. Ce transfert s'effectue à plus basse énergie pour ces trois ions que pour les autres lanthanides.

- de même, Eu^{3+} ainsi que les ions lanthanides les plus oxydants sont dépourvus de luminescence dans des composés au cérium. L'absence d'émission est due au transfert entre Ce^{3+} et Eu^{3+} qui conduit au couple $\text{Ce}^{4+}-\text{Eu}^{2+}$.

Pour $\text{PbThF}_6:\text{Ce}$, ce mécanisme n'est certainement pas à l'origine de l'extinction de luminescence car les espèces en présence n'ont pas tendance à changer de degré d'oxydation.

Par comparaison avec les résultats obtenus sur la luminescence de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{MF}_2:\text{Yb}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ et Ca), il est très probable que l'extinction de luminescence dans PbThF_6 est à associer au phénomène de photoionisation des ions Ce^{3+} [25, 26]. Si les niveaux 5d se situent dans la bande de conduction, l'électron peut se délocaliser dans cette dernière et être auto-ionisé. Cet électron peut se recombiner avec un trou de façon non radiative (cas de $\text{BaF}_2:\text{Yb}$) ou s'il reste lié au centre luminescent former un exciton qui a une certaine probabilité de se désexciter radiativement (cas de $\text{SrF}_2:\text{Yb}$) [26].

La figure V.5 représente de façon très schématique le diagramme des niveaux de $\text{PbThF}_6:1\%\text{Ce}$. Il est légitime de penser que comme dans PbF_2 [15] les niveaux 6s du plomb se situent au-dessus de la bande formée par les niveaux 2p du fluor [27]. Les orbitales 5d de plus haute énergie se situent à une énergie supérieure à celles des niveaux excitoniques des ions Pb^{2+} qui forment le bas de la bande de conduction.

Dans $\text{PbThF}_6:\text{Ce}$, nous observons à une température inférieure à 200K une émission caractéristique du cérium ($5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$). Ceci signifie qu'à basse température l'électron reste localisé sur ses niveaux d de plus basse énergie qui doivent se situer juste en

dessous de la bande de conduction, et retourne à l'état fondamental par émission de photons UV.

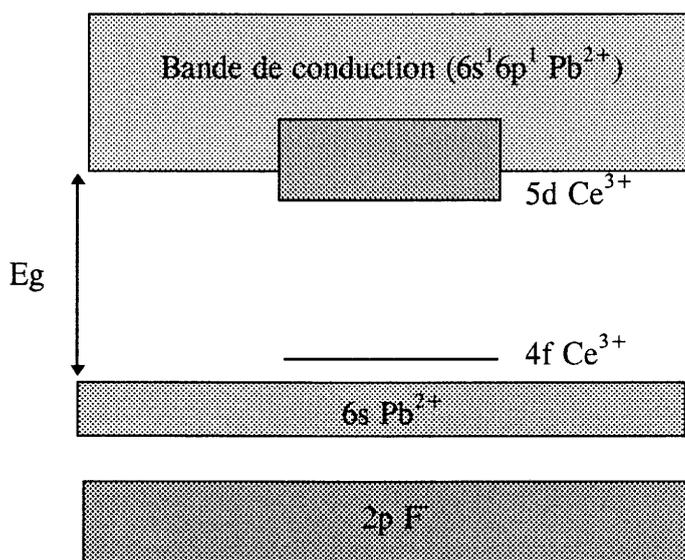


Figure V.5 : Schéma des niveaux d'énergie de $PbThF_6:1\%Ce$ mettant en évidence le processus de photoionisation.

Ces résultats nous montrent que la substitution d'un cation divalent tel que le baryum par un ion à doublet $6s^2$ tel que le plomb entraîne une importante modification du comportement de la luminescence de Ce^{3+} en fonction de la température. L'extinction de l'émission du Ce^{3+} est déterminée par la position relative des niveaux 5d du cérium et des niveaux 6s6p du plomb.

C- COMPOSE $Ba_4Y_3F_{17}$: DOPAGE AU PLOMB ET INSERTION SIMULTANEE DE PLOMB ET DE CERIUM

Le composé $Ba_4Y_3F_{17}$ offre la possibilité d'une substitution totale du baryum par le plomb et de l'yttrium par le cérium. Nous nous sommes donc intéressé dans un premier temps à l'influence de la concentration en plomb sur ses propriétés luminescentes et plus particulièrement sur son efficacité. La stabilité thermique de l'émission du plomb a été examinée dans les cas du composé faiblement dopé $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Pb$ et du composé totalement substitué, $Pb_4Y_3F_{17}$.

L'intérêt premier de ce travail étant d'associer l'apport de densité amené par l'ion lourd et la rapidité du déclin de Ce^{3+} , nous avons étudié tout d'abord le comportement de l'émission du cérium dans le composé au plomb. Malheureusement, le fluorure $Pb_4Y_3F_{17}$ dopé au cérium ne présente aucune luminescence caractéristique de l'émission de Ce^{3+} dans ce réseau même à la température de l'hélium liquide. Contrairement à la phase au baryum, le cérium s'insère très difficilement dans cette matrice (les phases $Pb_4Ln_3F_{17}$ ont été obtenues pour $Ln = Sm$ à Lu [28]) et l'émission que nous observons à température ambiante est due à l'insertion du cérium dans des traces de fluorure YF_3 non détectées sur les diffractogrammes de rayons X. A la suite de ce résultat, nous avons focalisé notre étude sur la luminescence du cérium dans les phases $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}$ partiellement substituées au plomb.

Ce paragraphe abordera donc successivement :

- la luminescence du plomb dans $Ba_4Y_3F_{17}$, en particulier l'extinction par concentration et l'extinction thermique,
- la stabilité thermique de l'émission du cérium en fonction de la concentration en plomb dans les phases de type $Ba_4Y_3F_{17}$.

1. Luminescence du plomb dans le composé $Ba_4Y_3F_{17}$

1.1. Influence de la concentration et la température

Nous avons synthétisé des composés $Ba_4Y_3F_{17}:Pb$ avec des teneurs croissantes en Pb^{2+} (0,05 - 1 - 25 - 50 - 100%).

Les spectres de réflexion diffuse sont donnés à la figure V.6 pour des teneurs de 1, 50 et 100%.

La figure V.7 présente les spectres d'excitation et d'émission des deux compositions extrêmes $Ba_4Y_3F_{17}:0,05\%Pb$ et $Pb_4Y_3F_{17}$ à basse température. Nous avons également ajouté les spectres à température ambiante pour le composé $Ba_4Y_3F_{17}:0,05\%Pb$. Le fluorure totalement substitué ne possède aucune luminescence à 300K.

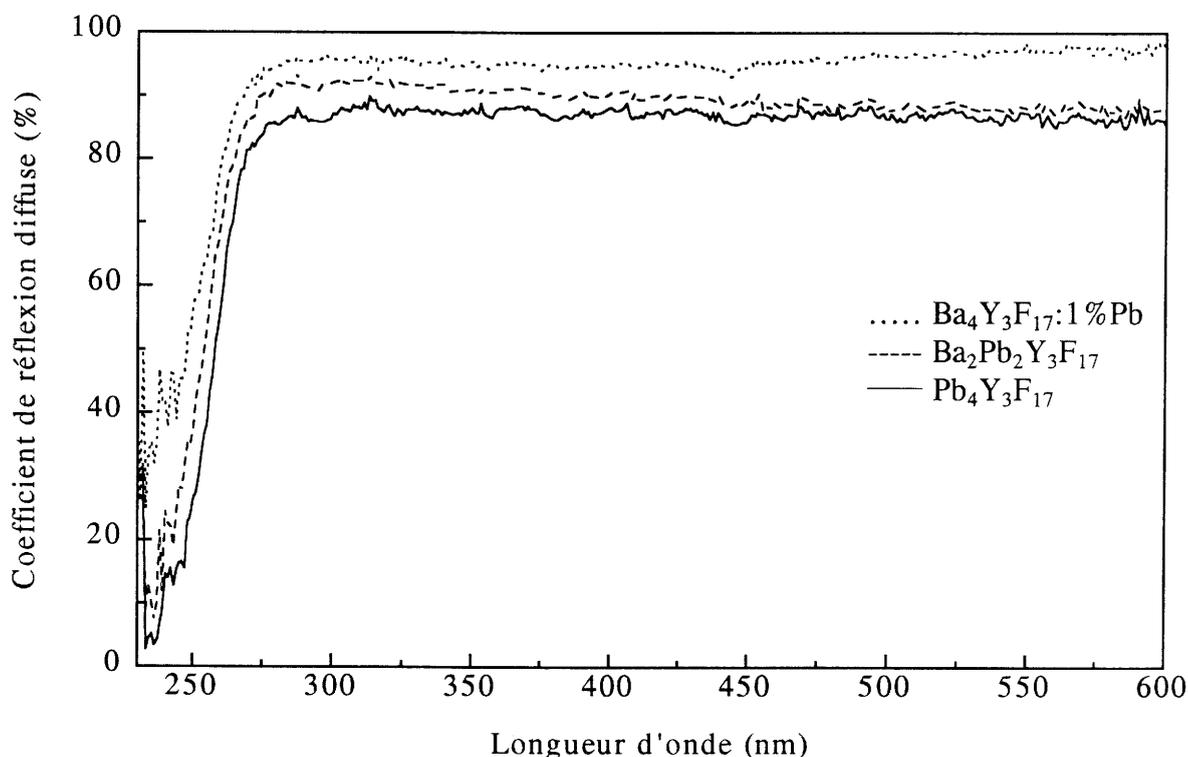


Figure V.6 : Spectres de réflexion diffuse des composés $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}$.

A basse température, l'émission de Pb^{2+} est caractérisée par une large bande centrée à 400 nm pour le composé le plus faiblement dopé. Le maximum d'émission se déplace de 20 nm vers les grandes longueurs d'onde pour le composé $Pb_4Y_3F_{17}$. Les spectres d'excitation comportent une bande vers 235 nm, coïncidant avec la bande d'absorption dans les spectres de réflexion diffuse, que nous pouvons attribuer aux transitions $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ du plomb. On peut observer un élargissement et un léger déplacement de la bande d'excitation vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la teneur en plomb. L'émission bleue du plomb est caractérisée par un décalage de Stokes très important respectivement de 17500 et 19000 cm^{-1} à 4K pour les teneurs de 0,05 et 100%.

A la température ambiante, l'émission du plomb dans $Ba_4Y_3F_{17}:0,05\%Pb$ se déplace vers les grandes longueurs d'onde (425 nm) avec une augmentation de la largeur à mi-hauteur. La valeur du décalage de Stokes passe de 17500 à 18500 cm^{-1} de 4K à 300K.

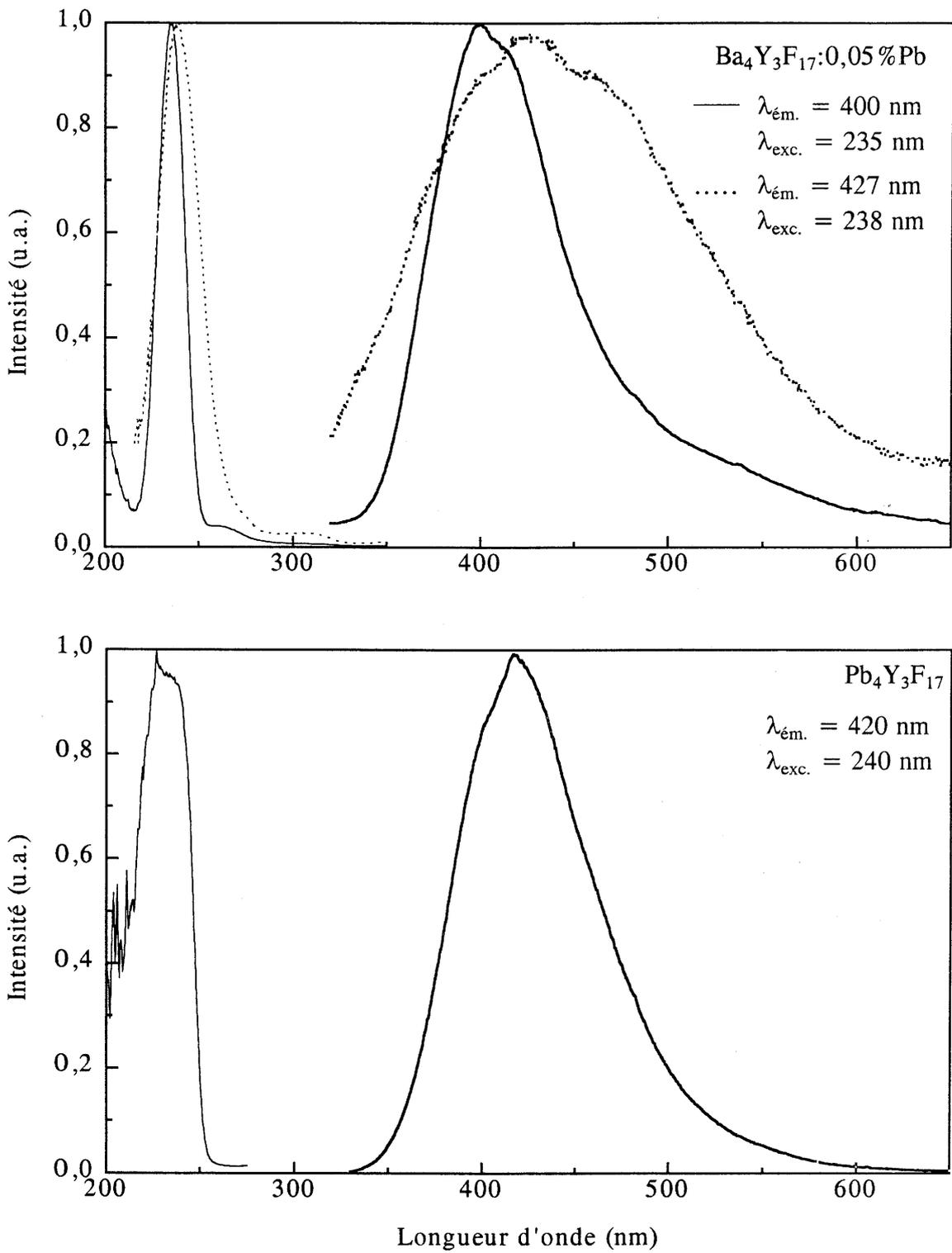


Figure V.7 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) de $Ba_4Y_3F_{17}:0,05\%Pb$ à 4K (—) et 300K (.....) et de $Pb_4Y_3F_{17}$ à 4K.

Pour les compositions intermédiaires (25 et 50%Pb) à température ambiante, le déplacement de l'émission vers les grandes longueurs d'onde par rapport au composé dopé à 0,05%Pb est plus marqué : les maxima d'émission se situent vers 450 nm. Le désordre local résultant de la différence de taille entre les ions Ba^{2+} et Pb^{2+} est très certainement à l'origine de ce décalage. De plus, malgré les précautions prises, on ne peut exclure totalement la présence de traces d'oxygène. L'étude structurale de la phase au plomb effectuée par Dib et al. avait montré que le cristal étudié avait la composition $Pb_8Y_6OF_{32}$ (Chap. III, B) [29].

Nous avons rassemblé au tableau V.1 les rendements externes $\rho_{ext.}$ et internes $\rho_{int.}$ de l'émission de Pb^{2+} à température ambiante en fonction de la concentration en plomb pour une excitation à 250 nm. Cette longueur d'onde d'excitation ne correspond pas au maximum d'excitation mais en deçà de cette longueur d'onde, l'incertitude sur les coefficients de réflexion diffuse devient relativement élevée. Les rendements de la luminescence bleue (420-450 nm) sont déterminés par comparaison avec le composé standard $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ (KYOKKO KX 501A) (cf. annexe 2).

Tableau V.1 : Rendements externes $\rho_{ext.}$ et internes $\rho_{int.}$ des fluorures $Ba_4Y_3F_{17}:Pb$ à 300K en fonction de la concentration en Pb^{2+} pour une excitation à 250 nm.

Concentration en Pb^{2+} (%) (taux de substitution du baryum)	1	25	50
Coefficient d'absorption	0,44	0,52	0,64
$\rho_{ext.}$ (%)	31	6	1,5
$\rho_{int.}$ (%)	71	11	2

Ces résultats montrent que la luminescence du plomb possède un rendement élevé uniquement aux faibles dopages en Pb^{2+} (quelques pour-cent).

La figure V.8 représente les variations de l'intensité de luminescence de l'ion Pb^{2+} dans les composés $Pb_4Y_3F_{17}$ et $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Pb$. Elle montre que l'extinction thermique du composé totalement substitué au plomb est très prononcée avec une chute d'intensité qui débute aux alentours de 50K et la disparition totale de l'émission au voisinage de 150K. Au contraire dans le fluorure $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Pb$, l'intensité d'émission reste sensiblement constante jusqu'à 125K et l'extinction totale n'a lieu qu'au-dessus de la température ambiante. La diminution de la stabilité thermique de l'émission est à l'origine de la chute du rendement à 300K lorsque la concentration en plomb augmente.

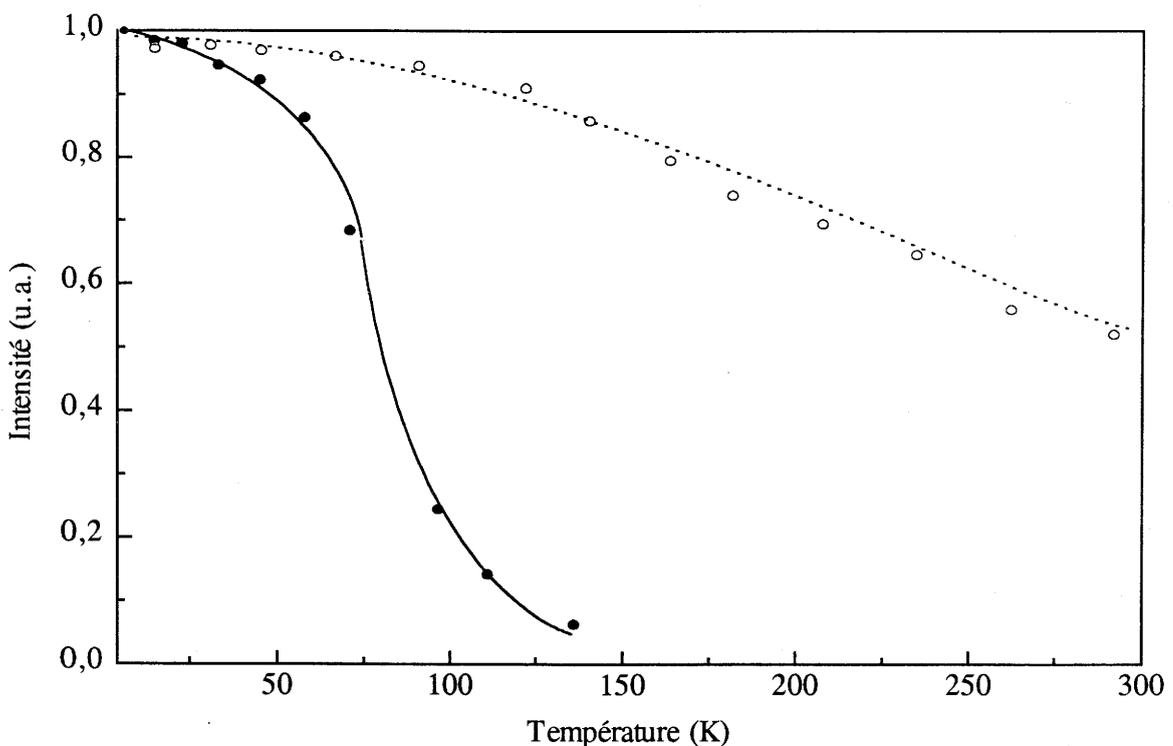


Figure V.8 : Variation de l'intensité de luminescence de l'émission de Pb^{2+} dans $Pb_4Y_3F_{17}$ (●, —, $\lambda_{exc.} = 245\text{ nm}$) et $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Pb$ (○, ----, $\lambda_{exc.} = 238\text{ nm}$) en fonction de la température.

L'absence de recouvrement entre les bandes d'émission et d'absorption exclut que la migration d'énergie jusqu'à des défauts soit responsable de cette évolution. La différence de comportement en température est vraisemblablement à relier au plus fort décalage de Stokes présenté par les compositions riches en plomb (22000 cm^{-1} pour des teneurs de 25 et 50% au lieu de 17500 cm^{-1} pour 0,05%). Ce fort décalage provoque l'intersection des courbes de

configuration des états excités et de l'état fondamental à plus basse énergie, induisant une température d'extinction plus basse pour le composé totalement substitué ($T_{1/2} = 90\text{K}$ pour $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ et $T_{1/2} > 300\text{K}$ pour $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:1\% \text{Pb}$).

1.2. Origine de l'émission de Pb^{2+}

La luminescence de Pb^{2+} dans $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, de structure dérivée de la fluorine, ne présente aucune similitude avec celle observée dans le fluorure BaF_2 . Ce dernier faiblement dopé au plomb est caractérisé par une luminescence dont la bande d'excitation se situe à 205 nm et l'émission à 256 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions intra Pb^{2+} $^1\text{S}_0 \leftrightarrow ^3\text{P}_1$ [11, 30]. Dans les composés $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pb}$ même aux faibles concentrations en ions Pb^{2+} aucune luminescence à faible décalage de Stokes n'apparaît à basse température. Seule l'émission visible est présente.

Cette émission bleue possède en revanche une certaine analogie avec celle observée pour les fluorohalogénures $\text{MFX}:\text{Pb}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [13]. Ces composés sont caractérisés par deux émissions de Pb^{2+} de nature différente dont l'intensité dépend de la température. La première luminescence, observée à basse température, se situe dans le domaine de l'ultraviolet et est caractéristique des transitions $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^1\text{S}_0$ du plomb. Quand la température augmente cette émission disparaît en faveur d'une luminescence à fort décalage de Stokes située dans le domaine du visible. Cette luminescence est issue d'un niveau de plus haute énergie (niveau D) peuplé thermiquement. Cette émission, caractérisée de transfert de charge par Ranfagni et al. [7], peut s'apparenter à une émission excitonique. Elle présente une extinction thermique au-delà de la température ambiante dans la série des composés $\text{MFX}:\text{Pb}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Une étude des luminescences ultraviolette et visible dans une grande variété de composés (sulfates, fluorochlorures, carbonates...) [12-14, 31] a permis récemment de déterminer les facteurs favorables à l'émission à grandes longueurs d'onde : une coordinence élevée du site accueillant l'ion Pb^{2+} ou la substitution à un ion volumineux tel que Ba^{2+} ont tendance à déstabiliser les niveaux de configuration sp par rapport à l'état D, favorisant alors l'émission visible.

La série de composés $\text{MSO}_4:\text{Pb}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba) est un exemple qui illustre bien l'effet de taille du site accueillant l'ion luminescent Pb^{2+} [12]. $\text{CaSO}_4:\text{Pb}$ présente

uniquement l'émission intrinsèque ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$ alors que dans $\text{SrSO}_4:\text{Pb}$ apparaît successivement avec la température l'émission ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$ et l'émission issue du niveau D. Seule la luminescence visible (niveau D) est présente même à basse température dans $\text{BaSO}_4:\text{Pb}$.

Dans $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pb}$, les ions Pb^{2+} occupent les sites de grande taille de l'ion baryum, Ba(1) et Ba(2) respectivement de coordinence 10 et 11 (Chap. III, B). L'émission visible à fort décalage de Stokes (18000 à 22000 cm^{-1} suivant la concentration en Pb^{2+}) peut donc être apparentée à l'émission de type transfert de charge à caractère excitonique récemment observée dans divers réseaux-hôtes [12-14, 31]. En comparaison avec le fluorure PbF_2 de structure fluorine, $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ est néanmoins caractérisé par une plus grande stabilité thermique de son émission. Malgré un décalage de Stokes plus faible (13600 cm^{-1}) la luminescence de PbF_2 , attribuée aux transitions ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$, est totalement éteinte dès 30K [32]. Les deux autres émissions présentes dans le composé PbF_2 disparaissent également dans ce même domaine de température. L'écart important entre les températures d'extinction dans les deux composés PbF_2 et $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ peut être relié à une différence d'origine des émissions : transitions intra Pb^{2+} ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$ pour PbF_2 et émission de type transfert de charge pour $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$.

2. Luminescence du cérium dans les composés $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$

Nous avons vu précédemment que le fluorure $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ dopé à 5%Ce présente une luminescence ultraviolette à rendement élevé ($\rho_{\text{int.}} \approx 80\%$) à température ambiante (Chap. IV, D-1.2). Son émission est caractérisée à 300K par une bande à deux composantes situées à 314 et 330 nm pour une excitation à 217, 242 et 256 nm.

Nous avons étudié l'influence de la teneur en plomb sur l'efficacité de la luminescence et sa stabilité thermique pour les compositions $\text{Ba}_3\text{PbY}_3\text{F}_{17}$ et $\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Y}_3\text{F}_{17}$ dopées à 5% en cérium.

2.1. Spectres d'excitation et d'émission

Les spectres de réflexion diffuse des composés $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}:5\%Ce$ présentent les mêmes bandes d'absorption relatives au Ce^{3+} à 256 et 292 nm que la phase non substituée au plomb, $Ba_4Y_3F_{17}:Ce$ (Fig. V.9). L'absorption entre 300 et 400 nm est due certainement à la présence d'ions cérium au degré 4, l'échantillon n'ayant pas été retraité sous atmosphère réductrice en raison des risques de réduction du plomb divalent à l'état métallique.

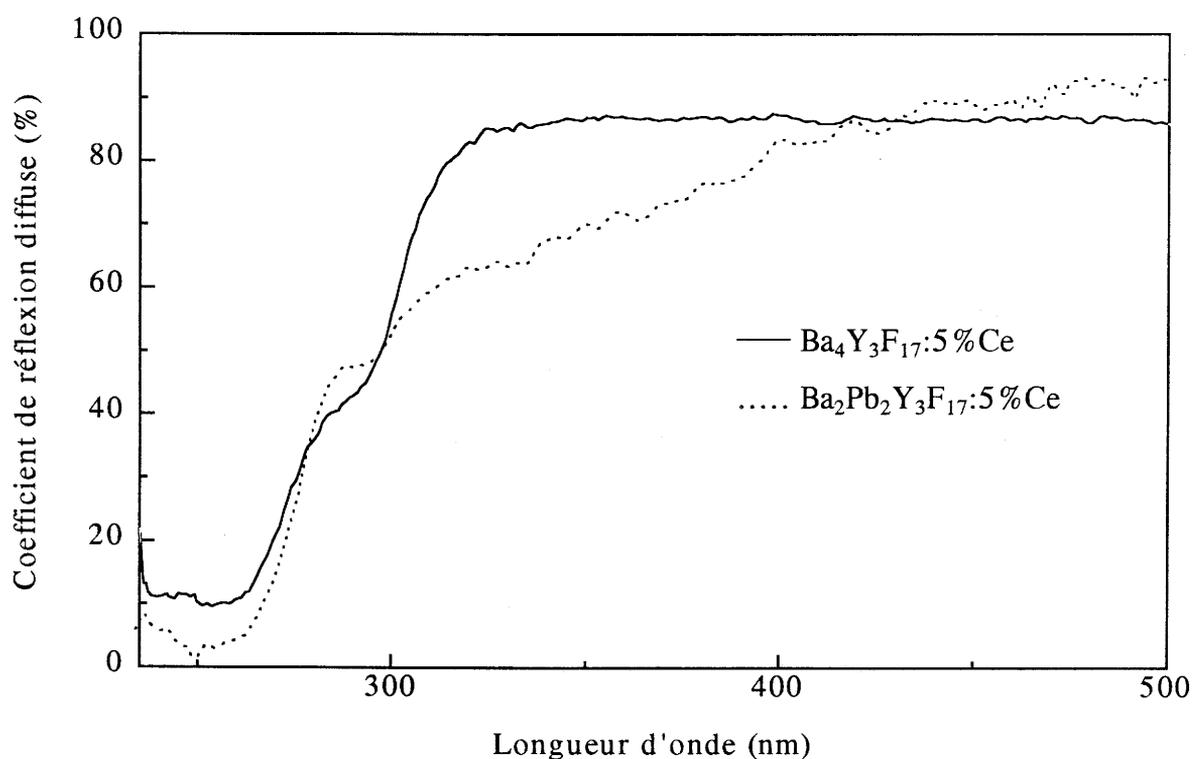


Figure V.9 : Spectres de réflexion diffuse des composés $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}:5\%Ce$.

Les spectres de luminescence des fluorures $Ba_3PbY_3F_{17}$ et $Ba_2Pb_2Y_3F_{17}$ dopés à 5% de cérium sont très proches de ceux obtenus pour $Ba_4Y_3F_{17}$. Comme avec ce dernier pour des excitations dans les bandes à 254 et 296 nm, on observe deux émissions dans le même domaine spectral, différant notamment par une meilleure résolution des deux composantes $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ dans le cas de l'excitation à 296 nm (Fig. V.10). Nous avons attribué ces émissions respectivement aux ions Ce^{3+} incorporés dans les sites de l'yttrium et du baryum (Chap. IV, D-1.1).

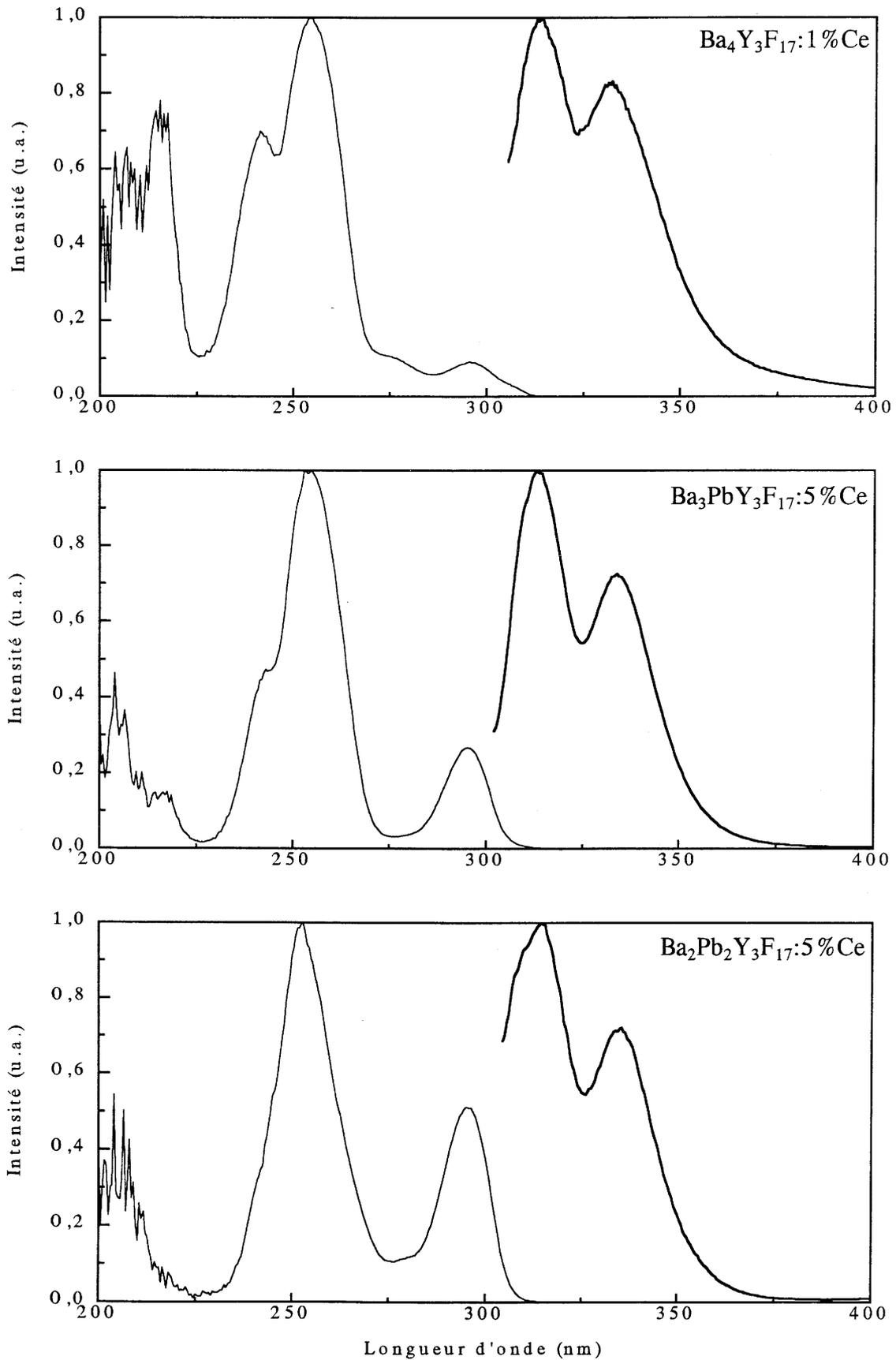


Figure V.10 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) des composés $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}:Ce$ à 6K ($\lambda_{em.} = 335$ nm, $\lambda_{exc.} = 296$ nm).

Les spectres d'excitation des composés au plomb (Fig. V.10) sont différents des spectres de la phase au baryum dans la partie haute énergie. Nous retrouvons bien les bandes à 295 et 253 nm observées sur les spectres de réflexion diffuse et sur le spectre d'excitation de la phase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$. La faible efficacité de l'excitation à plus courte longueur d'onde est à relier à l'absorption du réseau qui commence dès 250 nm (Fig. V.6) alors que le composé $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ reste transparent au-delà de 210 nm. L'effet des transitions $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ du plomb sur le spectre d'excitation de Ce^{3+} est d'autant plus prononcé que la teneur en plomb augmente, la limite d'absorption des composés $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$ se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde.

L'absence de recouvrement entre la bande d'émission de Pb^{2+} et les bandes d'absorption de Ce^{3+} exclut un transfert d'énergie. Pour une excitation dans les niveaux du plomb à 237 nm, l'émission de Pb^{2+} est de loin prédominante (Fig. V.11).

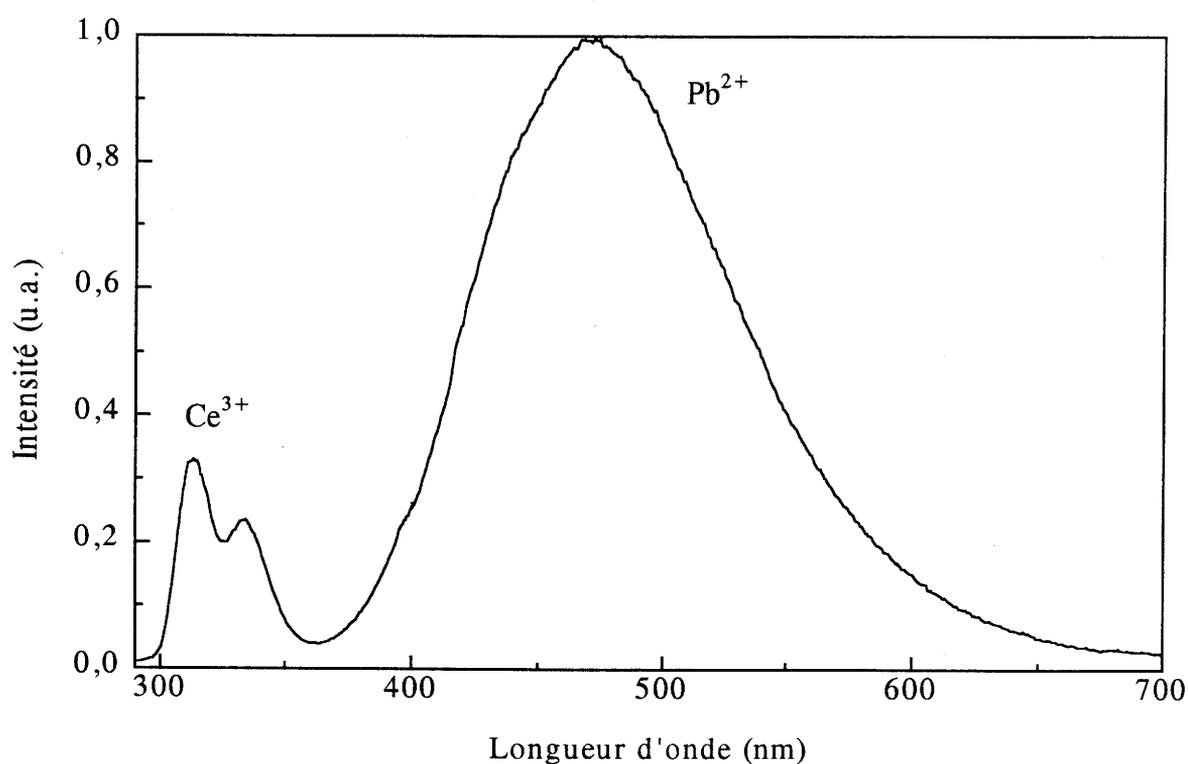


Figure V.11 : Spectre d'émission de $\text{Ba}_3\text{PbY}_3\text{F}_{17}:5\%\text{Ce}$ à 4K ($\lambda_{\text{exc.}} = 237 \text{ nm}$).

2.2. Stabilité thermique de l'émission de Ce^{3+}

La luminescence du cérium n'a été détectée à température ambiante que pour la composition la moins riche en plomb ($\text{Ba}_3\text{PbY}_3\text{F}_{17}$). Le fluorure non substitué $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ possède en revanche à température ambiante un rendement de luminescence élevé ($\rho_{\text{int.}} \approx 90\%$ pour un dopage de 20%Ce), indiquant que l'extinction thermique ne débute qu'au-dessus de 300K.

Ces constatations nous ont donc amené à étudier l'influence de la température sur l'émission du cérium dans le cas des deux composés $\text{Ba}_3\text{PbY}_3\text{F}_{17}$ et $\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Y}_3\text{F}_{17}$ dopés à 5%Ce.

Afin de s'affranchir de l'influence du réseau dont la limite d'absorption se déplace en fonction de la température, nous avons effectué notre étude pour une excitation à 292 nm correspondant à la bande d'absorption $4f \rightarrow 5d$ de plus basse énergie des niveaux 5d des ions Ce^{3+} minoritaires. La figure V.12 montre l'extinction thermique de l'émission de Ce^{3+} dans les deux composés. La composition la plus riche en plomb présente la chute d'intensité la plus brutale, débutant dès 25 K. L'émission de Ce^{3+} disparaît totalement aux alentours de 220K. Pour le composé $\text{Ba}_3\text{PbY}_3\text{F}_{17}$ la chute d'intensité est moins prononcée. L'intensité est réduite de moitié à 135K au lieu de 95K pour le composé substitué à 50% en plomb.

Les caractéristiques de la luminescence de Ce^{3+} étant pratiquement inchangées lorsque l'on substitue du plomb au baryum, la photoionisation, responsable de l'extinction de la luminescence de Ce^{3+} en fonction de la température dans PbThF_6 , est à l'origine également de celle des composés $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Ce}$.

L'accroissement de l'extinction thermique avec x s'explique par l'élargissement de la bande formée par les niveaux du plomb avec l'augmentation de la concentration en plomb. Dans les réseaux de type tysonite et $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, les niveaux 4f du cérium présentent approximativement le même écart avec la bande de valence formée par les orbitales 2p du fluor (≈ 4 eV avec le centre de la bande). Les niveaux 6s du plomb étant sans doute un peu plus proches de la bande de valence, l'écart d'énergie entre les transitions $4f \rightarrow 5d$ du cérium et $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ du plomb est insuffisant pour éviter une forte extinction thermique par des processus de photoionisation.

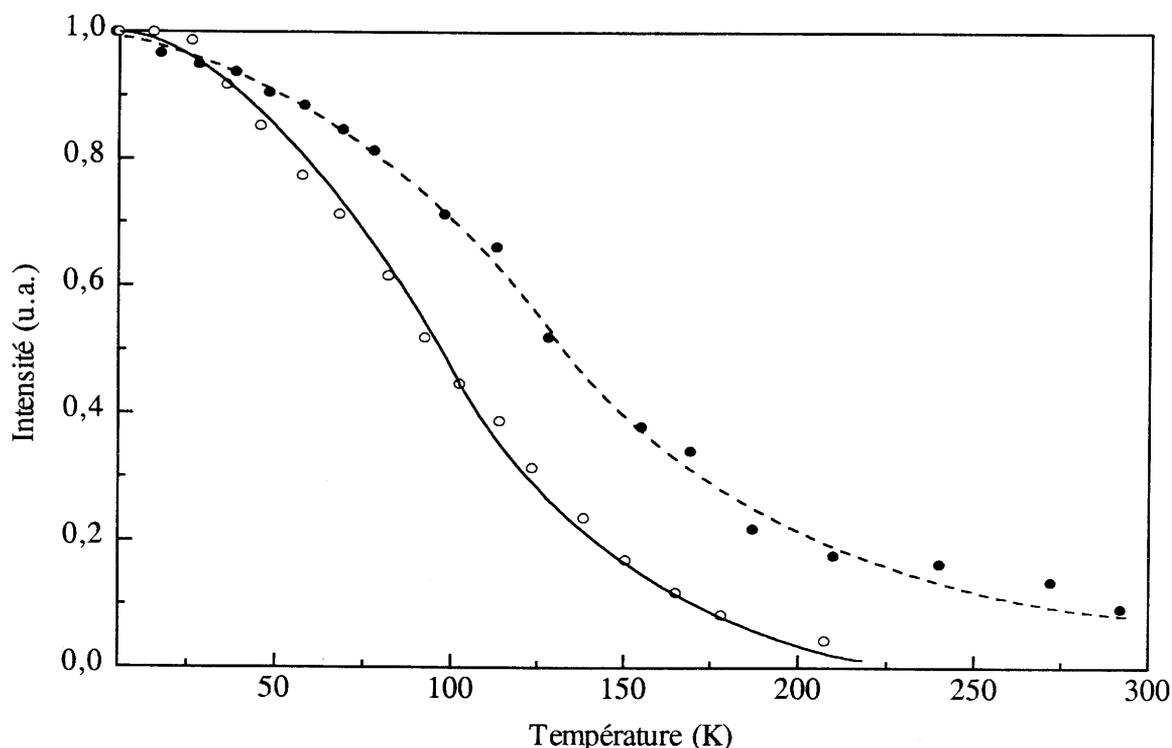


Figure V.12 : Variation de l'intensité de luminescence de l'émission du cérium dans $Ba_3PbY_3F_{17}:5\%Ce$ (●, - - -) et $Ba_2Pb_2Y_3F_{17}:5\%Ce$ (○, —) en fonction de la température ($\lambda_{exc.} = 292 \text{ nm}$).

D- LE FLUORURE $KPbLaF_6$

$KPbLaF_6$ présente une luminescence à température ambiante. La première partie de ce paragraphe sera donc consacrée aux luminescences du fluorure non dopé et à leur stabilité thermique. Nous examinerons ensuite le comportement de l'émission du cérium dans ce réseau.

1. Luminescences ultraviolette et violette intrinsèques au réseau

A basse température, le fluorure $KPbLaF_6$ présente deux émissions principales avec des maxima à 280 nm et 390 nm (Fig. V.13).

L'intensité de l'émission ultraviolette est maximale pour une longueur d'onde d'excitation de 217,5 nm. Son intensité lumineuse est 50% plus élevée que l'émission visible ($\lambda_{exc.} = 246 \text{ nm}$) à la température de l'hélium liquide.

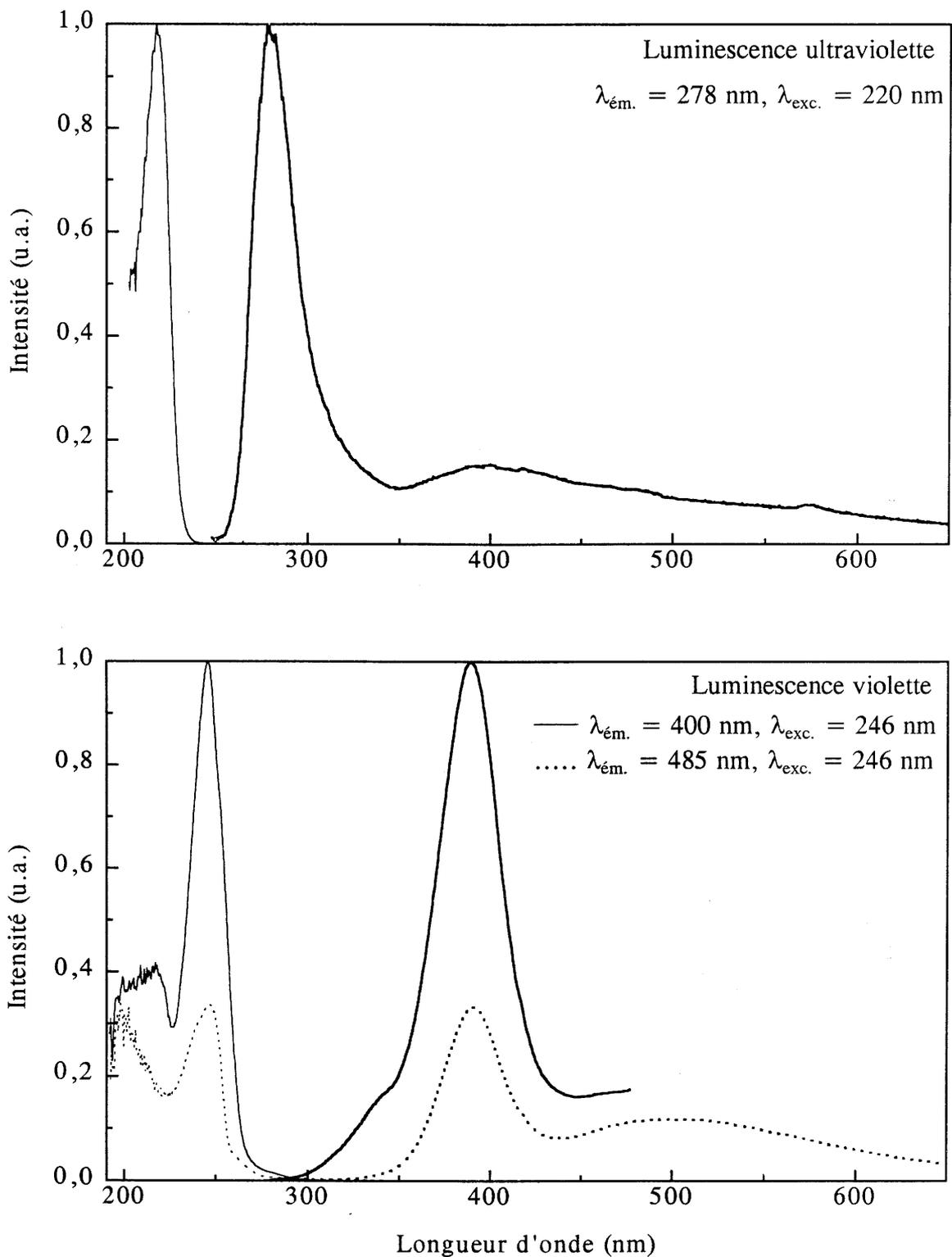


Figure V.13 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) des différentes luminescences du fluorure KPbLaF_6 (— $T = 4\text{K}$, $T = 170\text{K}$).

L'excitation de la seconde émission (390 nm) comporte une bande à 246 nm et la bande à 217,5 nm de l'émission précédente. Pour une excitation de l'émission ultraviolette ($\lambda_{\text{exc.}} = 220$ nm), nous observons également la luminescence violette vers 400 nm. Le faible recouvrement entre les spectres d'émission de la luminescence ultraviolette et d'excitation de l'émission visible permet un transfert d'énergie partiel entre les deux centres responsables de ces émissions.

Pour une excitation à 246 nm apparaît, en plus de la luminescence violette, une émission secondaire de faible intensité à plus grande longueur d'onde vers 500 nm. L'intensité relative de cette seconde bande dépend fortement de l'atmosphère sous laquelle le traitement thermique a été effectué. Un traitement sous atmosphère fluorée permet de réduire considérablement l'intensité de cette émission qui est très certainement liée à des centres Pb^{2+} proches de défauts (lacunes de fluor, présence d'oxygène).

Les décalages de Stokes présentés par les émissions ultraviolette et violette sont importants : 10300 cm^{-1} et 15000 cm^{-1} respectivement à 4K.

La comparaison avec les luminescences de Pb^{2+} dans divers composés fluorés (PbF_2 , BaF_2 , BaFCl) nous permet d'attribuer la luminescence ultraviolette à l'émission intrinsèque $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^1\text{S}_0$ des ions Pb^{2+} [11, 13, 30, 32]. Son fort décalage de Stokes ($\Delta E = 10300 \text{ cm}^{-1}$) est à relier à l'occupation par le plomb de sites asymétriques de grande taille (coordination de 9) dans la structure KPbLaF_6 . En effet, les ions $6s^2$ se localisent préférentiellement dans des sites asymétriques où la paire d'électrons libres se situe du côté des distances longues. Sous excitation, ces sites peuvent subir une forte contraction induisant alors un important décalage de Stokes. Dans PbF_2 ce dernier est encore plus élevé : 13800 cm^{-1} [33].

Dans KPbLaF_6 , les atomes de plomb sont distribués dans deux types de sites. La luminescence à plus grande longueur d'onde (390 nm) pourrait être associée à l'un de ces sites. Le spectre de réflexion diffuse montre une forte absorption ($r = 25\%$) au voisinage de la longueur d'onde d'excitation, 246 nm. Cependant les deux types de sites sont constitués par des prismes tricarpés, en coordination 9, sensiblement de même dimension (Chap. III, C-1). Cette légère différence de taille semble peu compatible avec un si grand décalage du maximum d'émission (10000 cm^{-1}). Cette luminescence peut donc également

être due à des ions Pb^{2+} en position anormale comme dans le cas des composés halogénés PbX_2 ($X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) [32-35].

La figure V.14 montre les variations d'intensité de luminescence en fonction de la température des deux émissions à 280 et 390 nm de KPbLaF_6 .

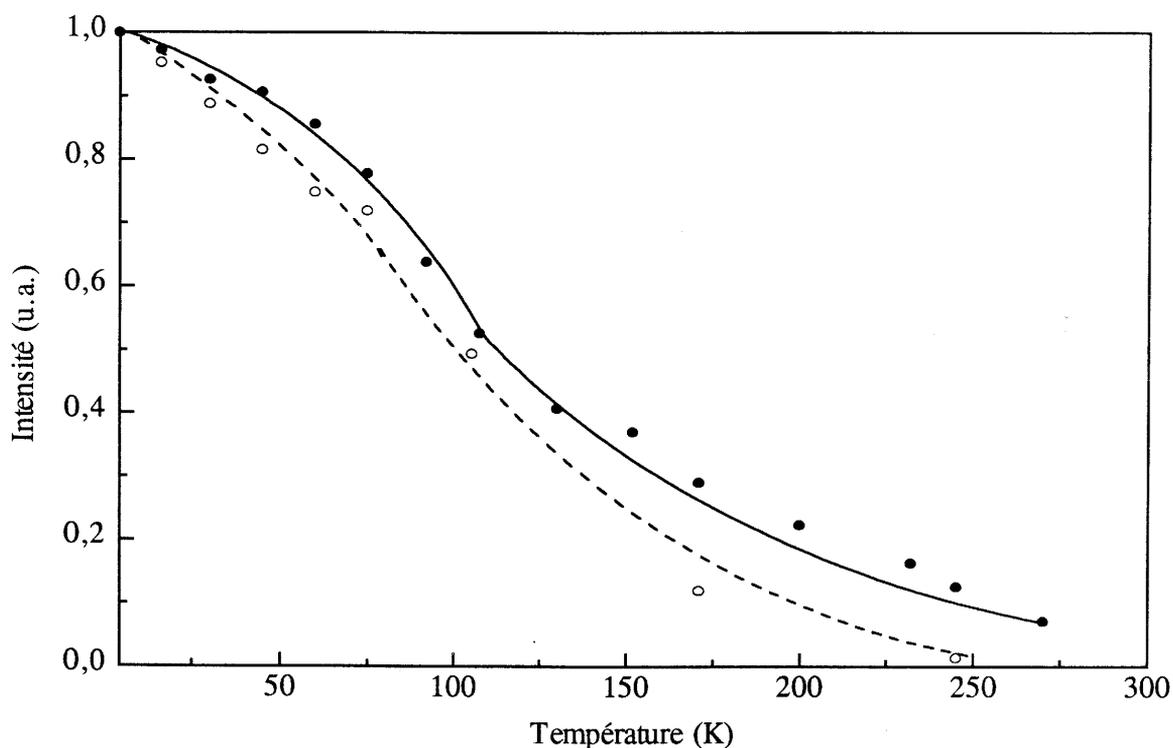


Figure V.14 : Variation de l'intensité de luminescence des émissions ultraviolette (○, ----, $\lambda_{exc.} = 220 \text{ nm}$) et visible (●, —, $\lambda_{exc.} = 246 \text{ nm}$) de KPbLaF_6 en fonction de la température.

Ces luminescences présentent une plus grande stabilité thermique que les émissions des fluorures PbF_2 et $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$.

L'extinction de l'émission ultraviolette commence dès la température de l'hélium liquide et mène à une complète disparition à 250K. L'accroissement de la probabilité de transfert d'énergie vers les centres extrinsèques résultant de l'élargissement des bandes avec la température contribue à la diminution d'intensité. L'extinction de la luminescence violette est moins prononcée. Malgré le fort décalage de Stokes ($\Delta E = 15000 \text{ cm}^{-1}$) qui limite l'extinction par concentration mais qui favorise l'extinction thermique, elle peut encore être

détectée à température ambiante, conséquence certainement de la position à haute énergie des niveaux émetteurs (≈ 5 eV).

2. Luminescence du cérium dans KPbLaF_6

La substitution du cérium au lanthane dans KPbLaF_6 entraîne dans le spectre de réflexion diffuse l'apparition d'une bande à 290 nm proche de la limite de transparence du réseau (Fig. V.15). Une excitation à cette longueur d'onde produit une luminescence de faible intensité avec un maximum à 328 nm (Fig. V.16, courbe en pointillé).

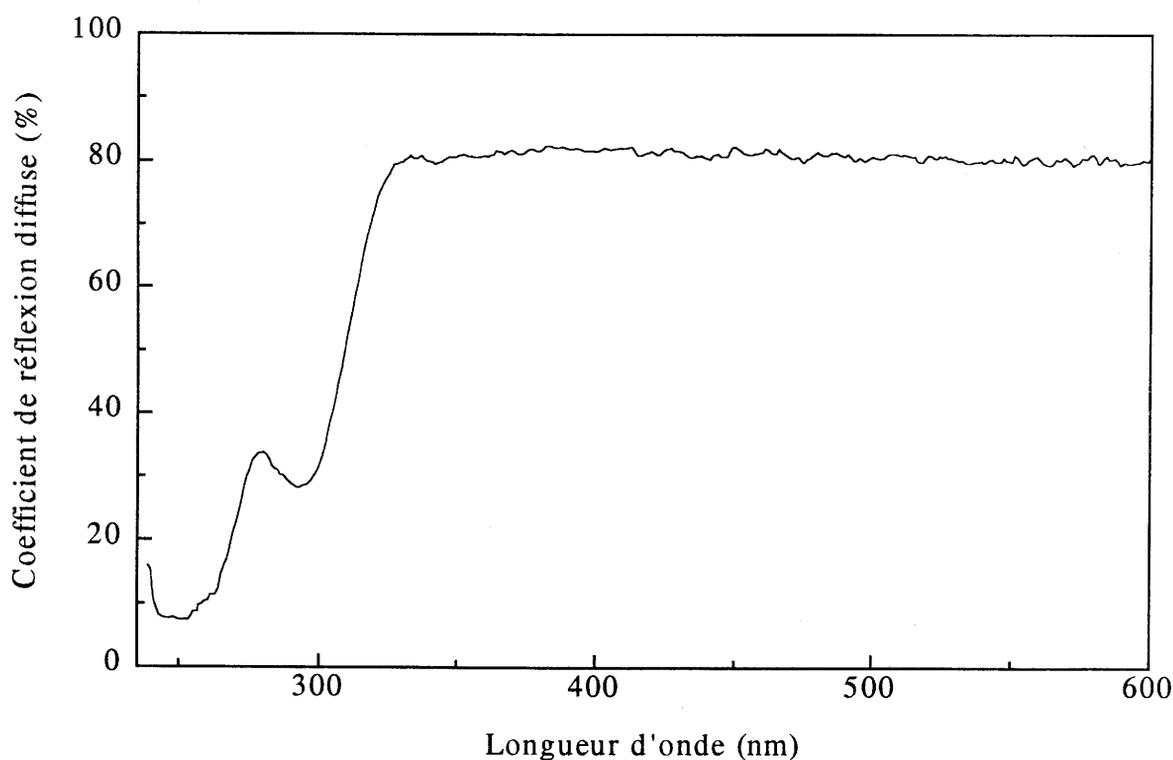


Figure V.15 : Spectre de réflexion diffuse de $\text{KPbLaF}_6:5\% \text{Ce}$.

L'incorporation du cérium entraîne la disparition de l'émission violette du plomb. Pour une excitation à 248 nm dans les niveaux du plomb responsables de cette émission, le spectre de luminescence comporte une bande à 315 nm, présentant un épaulement pouvant correspondre à l'émission obtenue pour une excitation dans la bande du cérium à 290 nm (Fig. V.16, courbe en gras). L'origine de cette émission est difficile à établir.

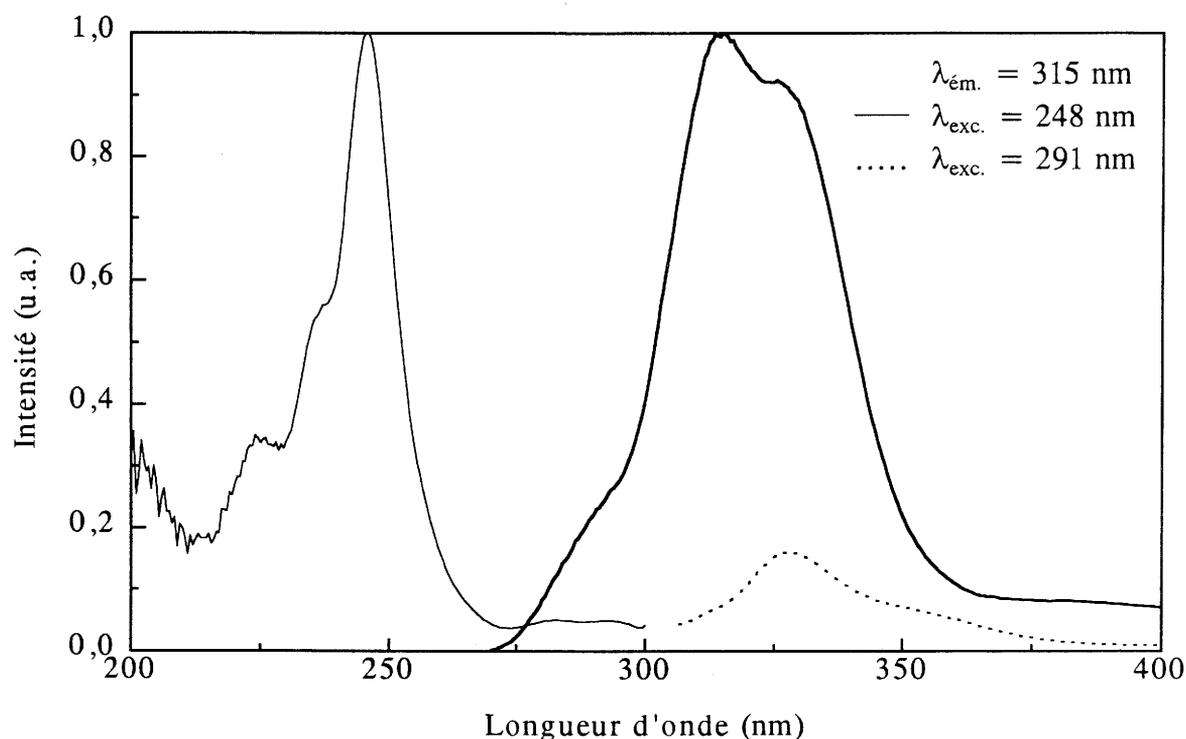


Figure V.16 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras et en pointillé) des luminescences ultraviolettes dans le fluorure $\text{KPbLaF}_6:5\% \text{Ce}$ à 4K.

La figure V.17 montre que l'extinction des deux émissions débute dès 40K avec une chute légèrement plus accentuée pour l'émission à plus grande longueur d'onde. Les deux émissions peuvent néanmoins être encore décelées à température ambiante.

L'émission ultraviolette du plomb ($\lambda_{\text{max.}} = 280 \text{ nm}$) obtenue pour une excitation à 220 nm est réduite par un facteur 15 par l'incorporation du cérium. Le spectre comporte une deuxième bande au voisinage de 320 nm, correspondant vraisemblablement à l'émission du cérium (Fig. V.18). La bande d'émission du plomb recouvrant fortement la bande d'absorption du cérium à 290 nm, la majeure partie de l'énergie absorbée par les ions Pb^{2+} est transférée aux ions Ce^{3+} qui dans leur grande majorité sont désexcités non radiativement.

L'émission du cérium dans KPbLaF_6 est donc très fortement affectée par la présence du plomb, même à très basse température. Le premier niveau 5d est certainement plus proche des niveaux 6p du plomb que dans les fluorures PbThF_6 et $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$ ($x = 0,25$ ou $0,50$). Le premier pic d'absorption du cérium coïncide pratiquement avec le début d'absorption des transitions du plomb alors que dans les deux autres types de réseau il en est nettement éloigné.

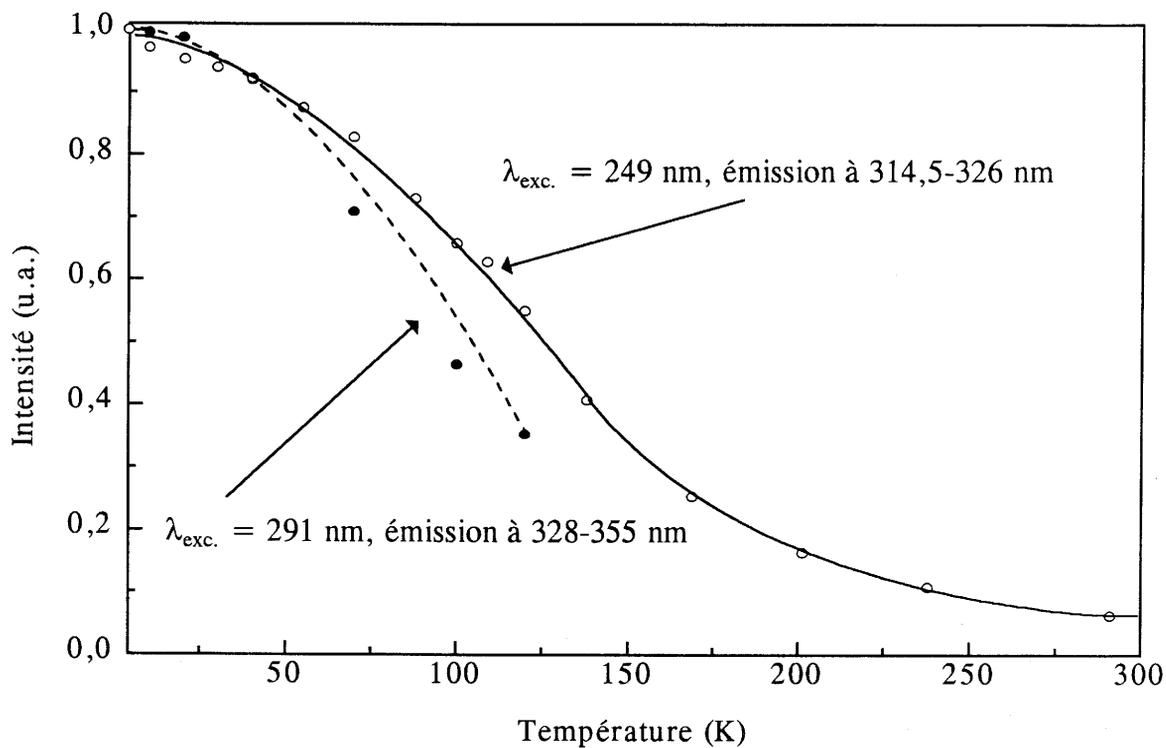


Figure V.17 : Variation de l'intensité de luminescence des émissions de Ce^{3+} dans $\text{KPbLaF}_6:5\% \text{Ce}$ en fonction de la température.

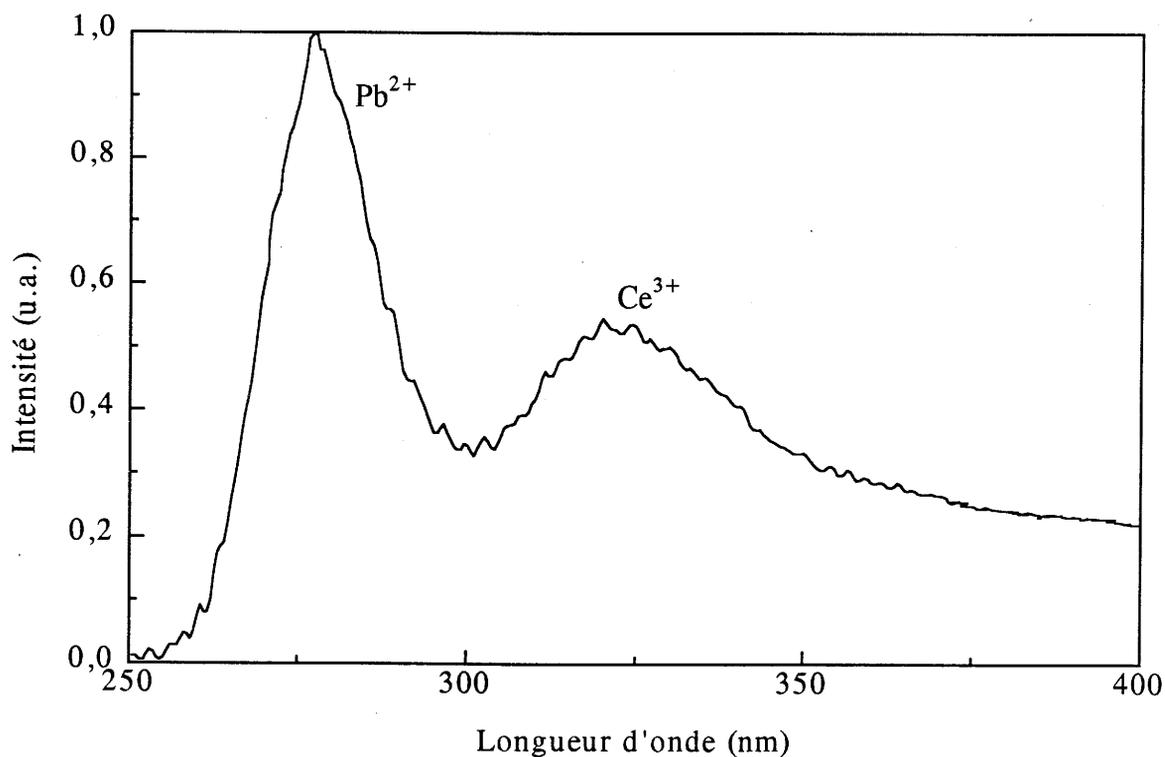


Figure V.18 : Spectre d'émission de $\text{KPbLaF}_6:5\% \text{Ce}$ pour une excitation par l'intermédiaire du réseau à 4K ($\lambda_{\text{exc.}} = 220 \text{ nm}$).

CONCLUSION

Pour une excitation directe dans ses niveaux 5d à une énergie inférieure à celle des transitions $6s \rightarrow 6p$ du plomb, le cérium présente dans les réseaux-hôtes PbThF_6 , $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$ ($x = 0,25$ et $0,50$) et KPbLaF_6 une luminescence à basse température. L'émission est cependant affectée par des pertes non radiatives, en particulier pour les compositions $\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Y}_3\text{F}_{17}$ et KPbLaF_6 , et subit une forte extinction thermique qui réduit l'intensité de moitié aux environs de 100K.

La proximité des niveaux 5d du cérium et des niveaux 6p du plomb induit, lors de l'excitation de l'ion Ce^{3+} avec l'apport énergétique de la température, le passage de l'électron d dans la bande de conduction et l'auto-ionisation du centre émetteur.

La probabilité de luminescence de Ce^{3+} dans ces réseaux est donc déterminée par la position relative des niveaux 5d et de la bande de conduction formée par les niveaux 6p du plomb. L'émission du cérium est favorisée par un fort éclatement du niveau 5d de Ce^{3+} sous l'effet du champ cristallin, abaissant la position du niveau émetteur, et par une faible teneur en plomb, limitant l'élargissement de la bande 6p du plomb.

Nous avons mis en évidence des émissions intrinsèques dans les composés $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$ et KPbLaF_6 . L'émission du plomb dans $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pb}$ est caractérisée par un très fort décalage de Stokes ($\geq 17500 \text{ cm}^{-1}$). Cette émission pourrait être issue du niveau émetteur D ayant un caractère de transfert de charge entre le plomb et les ligands, ce niveau étant fortement déstabilisé par rapport au niveau A ($^3\text{P}_1$) lorsque le plomb est incorporé dans les sites de grande taille et de coordinence élevée des ions baryum. KPbLaF_6 présente une émission ultraviolette caractéristique de l'émission $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^1\text{S}_0$ des ions Pb^{2+} avec un décalage de Stokes de 10000 cm^{-1} de l'ordre de grandeur des valeurs observées lorsque les ions Pb^{2+} sont localisés dans des sites fortement asymétriques. Une luminescence située à la limite du visible est également obtenue pour une excitation dans le domaine d'absorption du plomb de plus grande longueur d'onde.

Un transfert $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ permettrait l'excitation des ions Ce^{3+} lors de l'excitation sous rayonnement ionisant. Un transfert partiel $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ a été mis en évidence dans KPbLaF_6 par recouvrement entre l'absorption $4f \rightarrow 5d$ du cérium et l'émission du plomb à

courte longueur dans l'UV. Le fort décalage de Stokes de l'émission de Pb^{2+} dans les fluorures de type $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ ne permet pas en revanche un recouvrement avec les bandes d'absorption du cérium.

Cette étude de la luminescence du cérium dans les fluorures contenant du plomb devrait évidemment être complétée par d'autres caractérisations (déclins de luminescence, XPS...) pour une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Elle montre que l'utilisation de ces réseaux comme scintillateurs est compromise par la forte extinction de la luminescence à température ambiante. Une utilisation à plus basse température (température de l'azote liquide) pourrait être envisagée dans des applications nécessitant un fort pouvoir d'arrêt des particules. Il conviendrait de contrôler leur résistance aux radiations, les composés au plomb étant susceptibles de former des centres colorés sous rayonnements ionisants [36].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.J. Weber, Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Ed. Frontières, (1993) p.99.
- [2] J. Chassaing et D. Bizot, C. R. Acad. Sc. Paris série C, t. 276 (1973) 679.
- [3] J. Métin, D. Avignant, D. Chatonier et J.C. Cousseins, C. R. Acad. Sc. Paris série 2, t. 292 (1984) 1379.
- [4] M. Tachihante, A. Arbus, M.T. Fournier et J.C. Cousseins, J. Less-Common Metals, 112 (1985) 83.
- [5] G. Boulon, J. Physique, 32 (1971) 333.
- [6] G. Blasse, Rev. Inorg. Chem., 5 (1983) 319.
- [7] A. Ranfagni, D. Mugnai, M. Bacci, G. Vilianni et M.P. Fontana, Adv. Phys., 32 (1983) 823.
- [8] G. Blasse, Prog. Sol. Stat. Chem., 18 (1988) 79.
- [9] C.W.M. Timmermans et G. Blasse, J. Sol. State Chem., 52 (1984) 222.
- [10] A.C. van der Steen et L.T.F. Dijcks, Phys. Stat. Sol. (b), 104 (1980) 283.
- [11] K.P. Oboth, F.J. Lohmeier et F. Fischer, Phys. Stat. Sol. (b), 154 (1989) 789.
- [12] H.F. Folkerts, M.A. Hamstra et G. Blasse, Chem. Phys. Lett., 246 (1995) 135.
- [13] H.F. Folkerts, A. van Dijken et G. Blasse, J. Phys. Condens. Matter, 7 (1995) 10049.
- [14] H.F. Folkerts et G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids, 57(3) (1996) 303.
- [15] I. Kosacki et J.M. Langer, Phys. Rev. B, 33(8) (1986) 5972.
- [16] C. Pédrini, B. Moine, J.C. Gacon et B. Jacquier, J. Phys. Condens. Matter, 4 (1992) 5461.
- [17] P. Mesnard, A. Garcia, J. Grannec, C. Fouassier, D. Bouttet et C. Pédrini, Chem. Phys. Lett., 229 (1994) 139.
- [18] G. Blasse et A. Bril, J. Chem. Phys., 47(12) (1967) 5139.
- [19] G. Blasse et A. Bril, J. Chem. Phys., 51(8) (1969) 3252.
- [20] P.N. Hazin, J.W. Bruno et H.G. Brittain, Organometallics, 6 (1987) 913.
- [21] G. Blasse, W. Schipper et J.J. Hamelink, Inorg. Chim. Acta, 189 (1991) 77.
- [22] S. Yokomo, T. Abe et T. Hoshima, J. Lum., 24/25 (1981) 309.
- [23] G. Blasse et N. Sabbatini, Mater. Chem. Phys., 16 (1987) 237.

-
- [24] G. Blasse et B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Ed. Springer-Verlag (Berlin), (1994) p.86.
- [25] D.S. Hamilton, S.K. Gayen, G.J. Pogatshunick, R.D. Ghen et W.J. Minicalo, *Phys. Rev. B*, 39(13) (1989) 8807.
- [26] B. Moine, B. Courtois et C. Pédrini, *J. Phys. France*, 50 (1989) 2105.
- [27] J. Liesegang, R.C.G. Leckey et J.G. Jenbin, *Phys. Rev. B*, 13(2) (1976) 896.
- [28] A. Dib, S. Aléonard et M.T. Roux, *J. Sol. State Chem.*, 52 (1984) 292.
- [29] A. Dib et S. Aléonard, *J. Sol. State Chem.*, 64 (1986) 148.
- [30] P. Schotanus, C.W.E. van Eijk, G. Blasse et H.W. den Hartog, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 148 (1988) K77.
- [31] H.F. Folkerts, J. Zuidema et G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.*, 249 (1996) 59.
- [32] M. Nikl et K. Polak, *Phys. Stat. Sol.*, 117 (1990) K89.
- [33] A.J.H. Eijkelenkamp, *J. Lum.*, 15 (1977) 217.
- [34] W.C. De Gruijter et T. Bokx, *J. Sol. State Chem.*, 6 (1973) 271.
- [35] M. Nikl, D.J.S. Birch et K. Polak, *Phys. Stat. Sol.*, 165 (1991) 611.
- [36] S.B.S. Sastry et S.M. Moses Kennedy, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 155 (1996) 263.

CHAPITRE VI

LUMINESCENCE À DECLIN RAPIDE
DU PRASEODYME
DANS DES MATRICES FLUOREES

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents nous nous sommes exclusivement intéressé au cérium qui possède, au sein des matrices fluorées, un déclin court ($\tau \approx 20$ ns). Cependant d'autres ions terres rares tels que Pr^{3+} , Eu^{2+} et Nd^{3+} présentent également des transitions interconfigurationnelles $d \rightarrow f$ à déclin rapide (en raison de la proximité des premiers états excités de la configuration $4f^7$, le déclin de l'émission $5d$ de Eu^{2+} est cependant nettement plus lent, de l'ordre de 500 à 1000 ns). La luminescence du praséodyme au sein de réseaux fluorés n'a fait l'objet que de peu d'études. Ceci est principalement dû au fait que :

- l'émission $5d \rightarrow 4f$ du praséodyme nécessite que les premiers niveaux $5d$ soient en dessous du niveau 1S_0 de la configuration $4f^2$ localisé à 47000 cm^{-1} (Fig. VI.1) [1]. Peu de fluorures possèdent un champ cristallin suffisamment important pour que le niveau 1S_0 soit localisé dans la bande $4f5d$.

- les bandes d'absorption du praséodyme étant proches de l'ultraviolet sous vide (200 nm) sont difficilement excitées par les sources usuelles d'excitation (lasers, lampes). L'utilisation récente du rayonnement synchrotron permet d'explorer le domaine de longueurs d'onde dans l'UVV (ultraviolet sous vide).

Néanmoins, le praséodyme reste intéressant à étudier car on peut envisager des déclins plus rapides que dans le cas du cérium étant donné que son émission est issue de niveaux $5d$ plus élevés. Pour une transition dipolaire électrique, la durée de vie τ varie en effet comme λ^2 puisque la probabilité de désexcitation radiative est proportionnelle à $\nu^3 |\mu^2|$, ν étant la fréquence et $|\mu|$ l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique [2-4].

Nous nous sommes intéressé, dans un premier temps, aux fluorures denses MThF_6 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba), réseaux-hôtes dans lesquels le cérium présente un rendement de luminescence élevé et un temps de déclin court sous excitation UV. Malheureusement, pour un dopage au praséodyme, quel que soit l'ion alcalino-terreux, nous n'observons pas

d'émission $5d \rightarrow 4f$. En effet, la composante de plus basse énergie de la bande $4f5d$ ($\approx 50500 \text{ cm}^{-1}$) se situe à une énergie supérieure à celle de l'état 1S_0 . Par conséquent, l'excitation dans cette bande à très courte longueur d'onde dans l'UV mène à une émission sous forme de raies à déclin lent issue des niveaux 1S_0 et 3P_J .

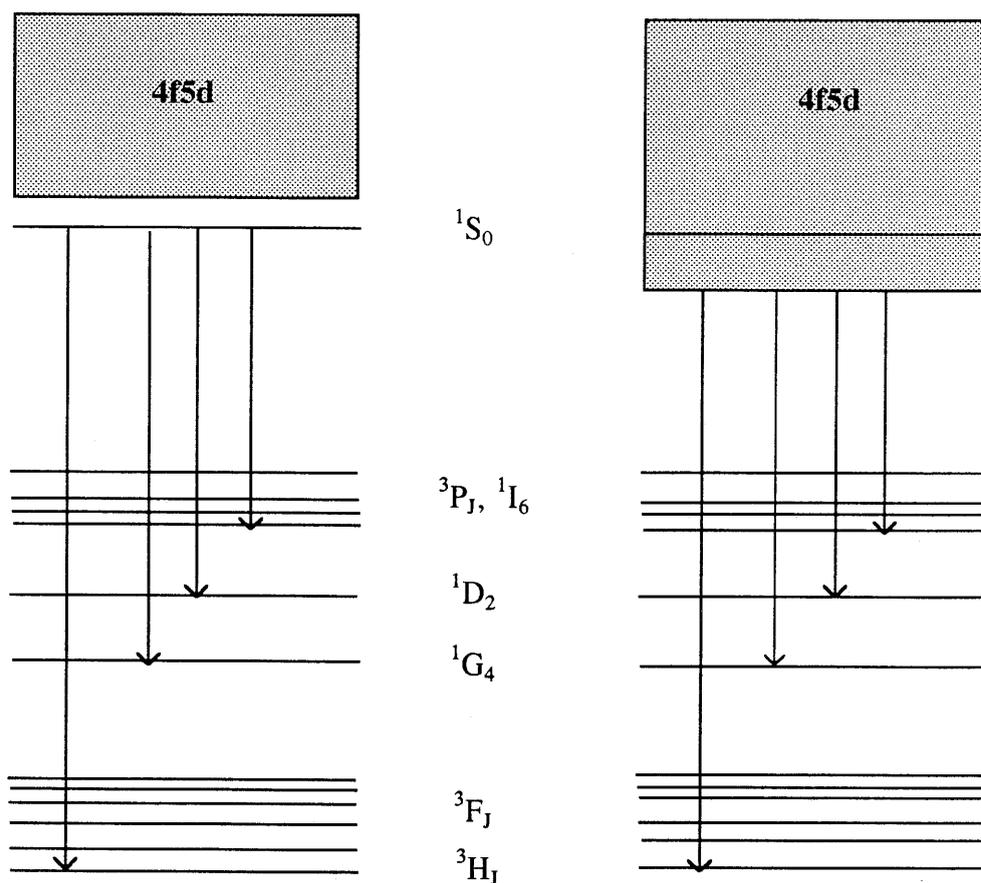


Figure VI.1 : Schéma simplifié des émissions possibles de l'ion Pr^{3+} suivant la position en énergie de la bande $4f5d$ par rapport au niveau 1S_0 .

Notre intérêt s'est alors porté sur des composés fluorés présentant des champs cristallins plus grands susceptibles d'abaisser la bande $5d$ en dessous du niveau 1S_0 . Nous avons sélectionné, en premier lieu, les matrices de type elpasolite A_2BYF_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ et $\text{B} = \text{Na}$) dans lesquelles l'yttrium possède une coordinence octaédrique [5]. On pouvait donc envisager que le champ cristallin au site de l'ion terre rare serait suffisamment fort pour entraîner un abaissement des niveaux $5d$ en dessous du niveau 1S_0 permettant ainsi une émission $5d \rightarrow 4f$ à déclin rapide.

Les elpasolites ont l'avantage d'avoir fait l'objet, au laboratoire, d'études portant sur les transitions de phases et, dans le cadre des phases à l'indium, sur la croissance cristalline [6, 7]. Cependant, il faut signaler que les elpasolites bien qu'elles soient de bons matériaux "écoles" pour l'étude de la luminescence du praséodyme, possèdent en revanche une densité relativement faible, légèrement supérieure à celle de BaF_2 . Nous avons donc entrepris une recherche bibliographique de nouvelles matrices fluorées susceptibles à la fois d'accueillir l'ion Pr^{3+} au sein d'un site à champ cristallin fort et de posséder une masse volumique relativement élevée. Notre choix s'est porté, comme précédemment pour l'étude de la luminescence de Ce^{3+} , sur le réseau-hôte $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ qui a l'intérêt de présenter une solution solide continue de $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ ($\rho = 5,25 \text{ g/cm}^3$) à $\text{Ba}_4\text{Pr}_3\text{F}_{17}$ ($\rho = 5,61 \text{ g/cm}^3$) (Chap. III, B) [8].

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude des propriétés de luminescence de Pr^{3+} au sein de deux elpasolites fluorées K_2NaYF_6 et Rb_2NaYF_6 ainsi que dans la phase de type fluorine $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$. Nous examinerons l'influence du champ cristallin sur la nature de l'émission de l'ion Pr^{3+} et l'effet de la concentration en ions activateurs sur cette dernière. Il n'existe que très peu de données sur l'influence de la concentration dans les travaux antérieurs relatifs à l'émission $d \rightarrow f$ du praséodyme dans les réseaux fluorés et oxygénés. Les premiers résultats d'excitation par le rayonnement synchrotron sur des échantillons pulvérulents d'elpasolites nous permettront de proposer certains mécanismes de scintillation.

A- SPECTROSCOPIE DE L'ION Pr^{3+} - TRAVAUX ANTERIEURS SUR SA LUMINESCENCE A DECLIN RAPIDE

Le praséodyme suit le cérium dans la série des lanthanides et possède au degré d'oxydation +3 deux électrons 4f. Son diagramme d'énergie est bien plus complexe que celui du cérium, présentant de nombreux niveaux 4f (Fig. VI.1). Les niveaux 5d sont situés à plus grande énergie que pour l'ion Ce^{3+} en raison de l'accroissement de la stabilité de la configuration $4f^N$ quand N augmente. Suivant le réseau-hôte, la position du niveau 5d de plus basse énergie peut varier de 30000 à plus de 50000 cm^{-1} [9].

Le dernier niveau 4f, l'état 1S_0 , se situe à haute énergie ($\approx 47000 \text{ cm}^{-1}$). Selon la matrice, cet état peut être dégénéré ou non dans la bande $4f^15d^1$.

La figure VI.2 présente les différents modes de désexcitation possibles dans des matrices oxygénées et fluorées après une excitation dans la bande $4f^15d^1$.

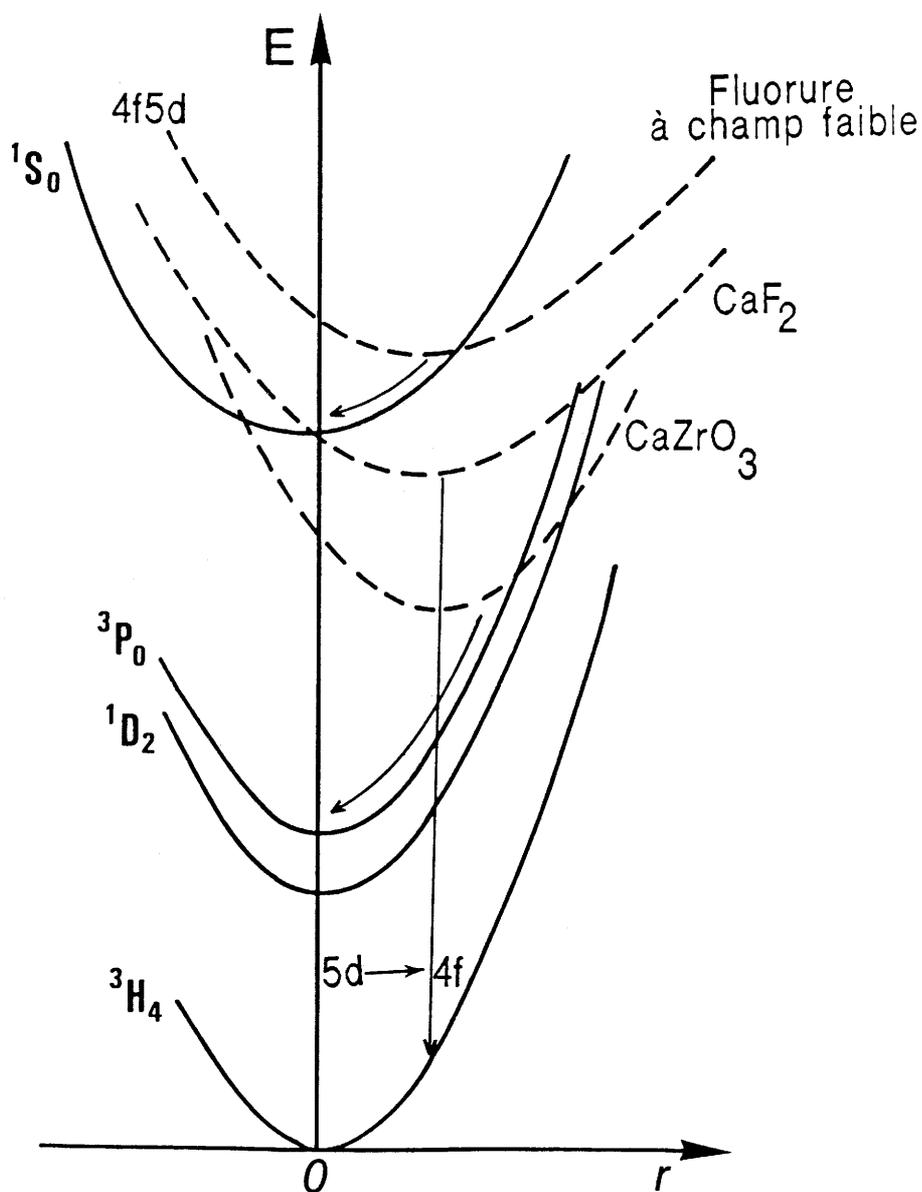


Figure VI.2 : Diagramme de configuration de l'ion Pr^{3+} montrant les différents modes de désexcitation de l'état $4f^15d^1$ de plus basse énergie suivant l'intensité du champ cristallin (pour des raisons de clarté les courbes relatives aux états 3P_1 , 1I_6 et 3P_2 légèrement au-dessus de 3P_0 n'ont pas été représentées).

Dans les matériaux oxygénés, l'éclatement de la bande 5d sous l'effet du champ cristallin est grand. Le niveau $4f^15d^1$ de plus basse énergie se trouve donc en dessous du niveau 1S_0 ce qui provoque généralement une émission sous forme de bande à déclin rapide. Néanmoins, dans certaines matrices (CaZrO_3), l'éclatement est tellement important que le bas de la bande 5d se trouve très proche des niveaux 3P_J et 1I_6 . Dans ce cas en raison de la forte variation de la distance cation-anion (Fig. VI.2), une excitation dans les niveaux 5d est suivie de transitions non radiatives vers les niveaux 3P_J et d'une émission de raies à partir de 3P_0 vers les niveaux 3H_J et 3F_J [10].

Dans les fluorures, le comportement est très différent puisque le niveau 1S_0 de Pr^{3+} est rarement dégénéré dans la bande 5d. Pour les composés fluorés à champ faible (niveau 1S_0 en dessous de la bande 5d), les niveaux 5d sont dépeuplés non radiativement vers le niveau 1S_0 (Fig. VI.2). L'excitation dans la bande 5d provoque, par un processus en cascade, l'émission de 2 photons visibles $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ et $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$ [11]. Ce type de transitions a été observé dans YF_3 , LaF_3 , NaYF_4 (Fig. VI.3) [11-13]. Il en est de même dans les fluorures MThF_6 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba) à structure tysonite. Même la substitution totale de Ba^{2+} par Sr^{2+} ou Ca^{2+} de rayons ioniques plus petits qui a tendance à augmenter la force du champ des ligands et donc l'éclatement des orbitales 5d ne permet pas le recouvrement du niveau 1S_0 par la bande 4f5d. Les composés $\text{MThF}_6:\text{Pr}$ ne peuvent donc être utilisés comme cristaux scintillateurs à déclin rapide (ces réseaux semblent favorables en revanche pour la conversion de rayonnement par addition de photons (up-conversion) ; une conversion de l'orange au bleu a été obtenue avec $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ [14]).

Cependant, certains fluorures possèdent un champ cristallin relativement fort (CaF_2 et BaF_2). Dans ce type de matériaux, le niveau 1S_0 est dégénéré dans la bande $4f^15d^1$ et l'excitation de cette bande à courte longueur d'onde dans l'UV donne naissance à une émission de bande à déclin rapide [15]. Néanmoins, peu de composés fluorés conduisant à une émission $5d \rightarrow 4f$ du praséodyme, ont été recensés dans la littérature. Le tableau VI.1 donne une liste des composés oxygénés les plus courants et des fluorures dans lesquels Pr^{3+} présente ce type de luminescence.

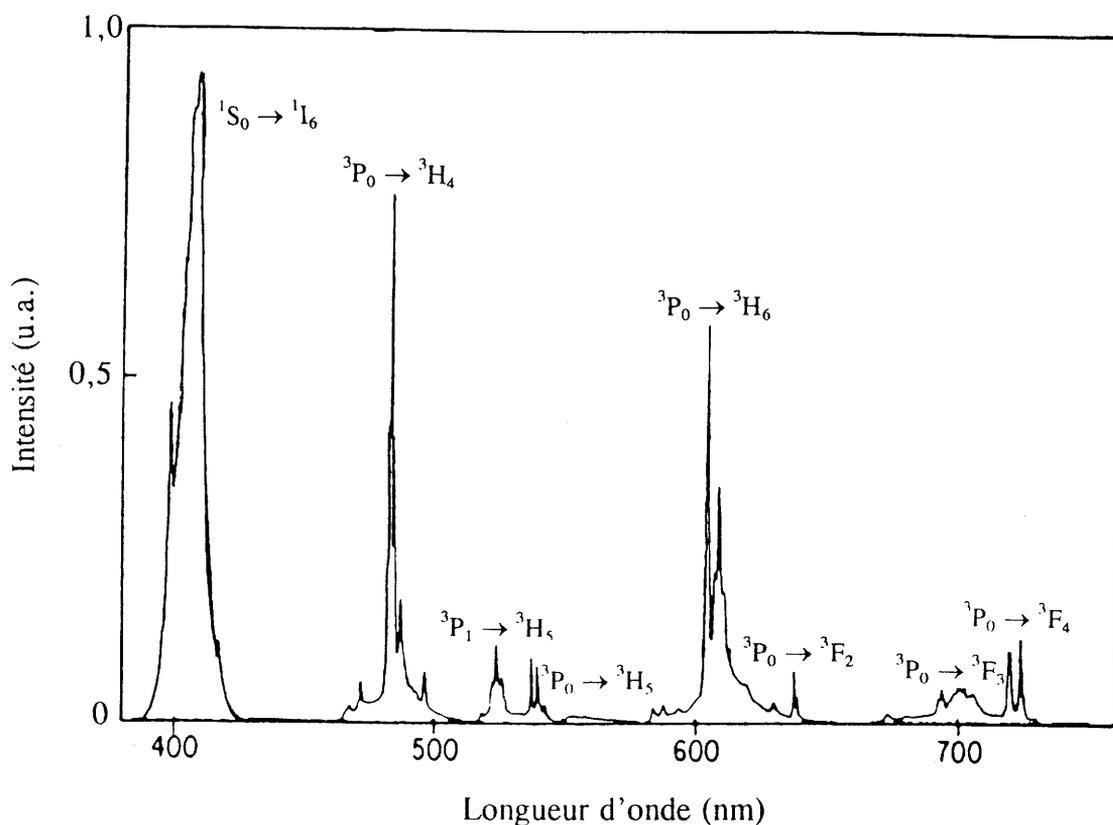


Figure VI.3 : Spectre d'émission de $YF_3:0,1\%Pr$ pour une excitation dans la bande $4f5d$ [11].

Les deux séries CaF_2 , BaF_2 et Y_2SiO_5 , $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ montrent que l'éclatement des orbitales $5d$ tend à diminuer lorsque la taille de l'ion substitué ou la coordinence augmentent [23]. Quelle que soit la coordinence, le praséodyme présente dans les réseaux oxygénés une émission $4f5d \rightarrow 4f^2$. Même pour une coordinence de 12 ($YAlO_3$), les composés oxygénés possèdent un champ cristallin suffisamment fort pour abaisser la bande $4f5d$ en dessous de 1S_0 . En revanche, pour la majorité des fluorures dans lesquels le praséodyme présente une émission $4f5d \rightarrow 4f^2$, la coordinence est inférieure ou égale à 8. En effet pour des composés ayant une coordinence de 9 pour l'ion luminescent (YF_3 , LaF_3 , $BaThF_6$) à l'exception de BaY_2F_8 , le niveau 1S_0 n'est pas dégénéré dans les orbitales $5d$ et donne une émission de raies à partir de 1S_0 et 3P_0 . Nous pouvons considérer que la coordinence limite est au voisinage de 8 ou 9.

$CaF_2:Pr^{3+}$ ne présente pas un déclin de luminescence plus rapide que lors d'un dopage au cérium ($\tau = 45$ ns) comme permettrait de l'envisager la relation $\tau \propto \lambda^2$ [24]. Ceci est certainement dû au mélange configurationnel entre les états $4f5d$ et l'état $4f$, 1S_0 .

Tableau VI.1 : Caractéristiques de la luminescence à 300K des composés oxygénés et fluorés présentant une émission $4f5d \rightarrow 4f^2$ de Pr^{3+} .

Composé	Coordinnence	Longueur d'onde des maxima d'excitation (nm)	Longueur d'onde des maxima d'émission (nm)	Temps de déclin τ (ns)	Références
Oxydes					
$Y_3Al_5O_{12}$	8	237-288	320-337-390	15	[16, 4]
$YAlO_3$	12	226	247-282	10	[4]
Y_2O_3	7 (3S+4O)	-	320-337-390	-	[17]
Y_2SiO_5	6	307-358	417	32	[18]
YBO_3	6	250	263-276-298-312-340	-	[19, 20]
$ScBO_3$	6	250	276-084-308-320-360*	-	[21]
Fluorures					
$LiYF_4$	8	-	221-229-246-255	-	[11]
CaF_2	8	218-230	250-270-290-307-345*	40	[15]
BaF_2	8	210	232-247-260-278-350*	20	[15]
BaY_2F_8	9	150-162-170-190-217	227	-	[22]

* T = 5K

B- LUMINESCENCE DE Pr^{3+} DANS LES ELPASOLITES FLUOREES

1. Luminescence de Ce^{3+} dans les fluorures A_2NaYF_6 ($A = K$ et Rb) et caractéristiques attendues pour celle de Pr^{3+}

Blasse et al. ont montré, notamment dans les borates et les oxydes, que la luminescence du praséodyme pouvait être déduite de celle du cérium au sein de ces mêmes réseaux. En effet, l'écart entre la première bande d'excitation $4f \rightarrow 5d$ de Ce^{3+} et $4f^2 \rightarrow 4f5d$ de Pr^{3+} reste constant et est approximativement de 12500 cm^{-1} [21, 25]. Les décalages de Stokes des deux ions ont, quant à eux, des valeurs comparables.

Nous avons répertorié, au tableau VI.2, les longueurs d'onde du maximum d'excitation et d'émission de Ce^{3+} ainsi que celles attendues pour Pr^{3+} au sein des elpasolites étudiées. Les valeurs des décalages de Stokes sont également mentionnées.

Tableau VI.2 : Longueurs d'onde des maxima d'excitation et d'émission ainsi que décalages de Stokes (ΔE) pour les émissions de Ce^{3+} dans K_2NaYF_6 et Rb_2NaYF_6 [26].

Valeurs attendues pour Pr^{3+} .

Réseaux-hôtes	Ce^{3+}			Pr^{3+}		
	$\lambda_{exc.}$ (nm)	ΔE (cm^{-1})	$\lambda_{ém.}$ (nm)	$\lambda_{exc.}$ (nm)	ΔE (cm^{-1})	$\lambda_{ém.}$ (nm)
Rb_2NaYF_6	310	6600	390	223	6600	263
	295	5000	340	216	5000	241
K_2NaYF_6	315	6750	400	226	6750	267
	297	4430	342	217	4430	240

En plus de l'aspect prévisionnel, l'origine de la luminescence du cérium dans K_2NaYF_6 et Rb_2NaYF_6 peut nous apporter de précieuses informations quant à l'interprétation de celle de Pr^{3+} . A la fin des années 80, Aull et Jenssen ont entrepris une étude très détaillée des propriétés optiques du Ce^{3+} au sein d'elpasolites fluorées dans le

cadre d'une recherche de matériaux lasers solides accordables [26-28]. Ils ont mis en évidence que $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Ce}$ et $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Ce}$ présentaient 2 centres émetteurs distincts : l'un dans le bleu et l'autre dans le proche ultraviolet. Afin d'attribuer sans ambiguïté l'émission bleue ou l'émission ultraviolette au cérium, ces auteurs ont préparé des échantillons monocristallins de Rb_2NaYF_6 dopés avec d'autres terres rares comme La^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} ...

Ils en ont déduit pour le composé $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Ce}$ que :

- le Ce^{3+} occupe deux sites, le site prédominant étant celui à champ fort qui donne l'émission bleue. Cette dernière est donc attribuée au Ce^{3+} situé dans le site de Y^{3+} .
- le deuxième centre est réellement dû au Ce^{3+} . Les éclatements observés pour le spectre d'excitation indiquent un site de basse symétrie à température ambiante. L'émission de Ce^{3+} dans le site du Rb^+ en coordinence 12 est vraisemblablement à l'origine de l'émission ultraviolette.

L'énergie du niveau $^1\text{S}_0$ correspondant à une longueur d'onde de 213 nm, le tableau VI.2 montre que l'on peut prévoir que le premier niveau 5d du praséodyme possédera une énergie nettement inférieure à celle de $^1\text{S}_0$ dans le cas d'un environnement octaédrique. Le premier niveau 5d est également attendu au-dessous de $^1\text{S}_0$ dans le cas du site de basse symétrie mais avec un écart beaucoup plus faible.

2. $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$

2.1. Une seule émission ultraviolette

Les spectres d'excitation et d'émission à température ambiante de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:10\%\text{Pr}$ sont donnés à la figure VI.4.

Le spectre d'émission est caractérisé par deux bandes d'émissions dans l'ultraviolet centrées à 266 et 308 nm. Ces bandes peuvent être attribuées aux transitions 4f5d de Pr^{3+} vers les états $^3\text{H}_J$ et $^3\text{F}_J$ de la configuration $4f^2$ conformément aux énergies de ces niveaux données par Hagreaves [29]. Le premier état de la configuration 4f5d étant un état triplet, les transitions à partir de ce niveau vers les états $^3\text{H}_J$ et $^3\text{F}_J$ sont permises par la règle de conservation de spin ($\Delta S = 0$).

Contrairement au réseau BaF_2 , à température ambiante les différentes composantes des niveaux $^3\text{H}_J$ et $^3\text{F}_J$ ne sont pas déconvoluées. L'élargissement des bandes d'émission est certainement lié au fort décalage de Stokes ($\Delta E \geq 7000 \text{ cm}^{-1}$).

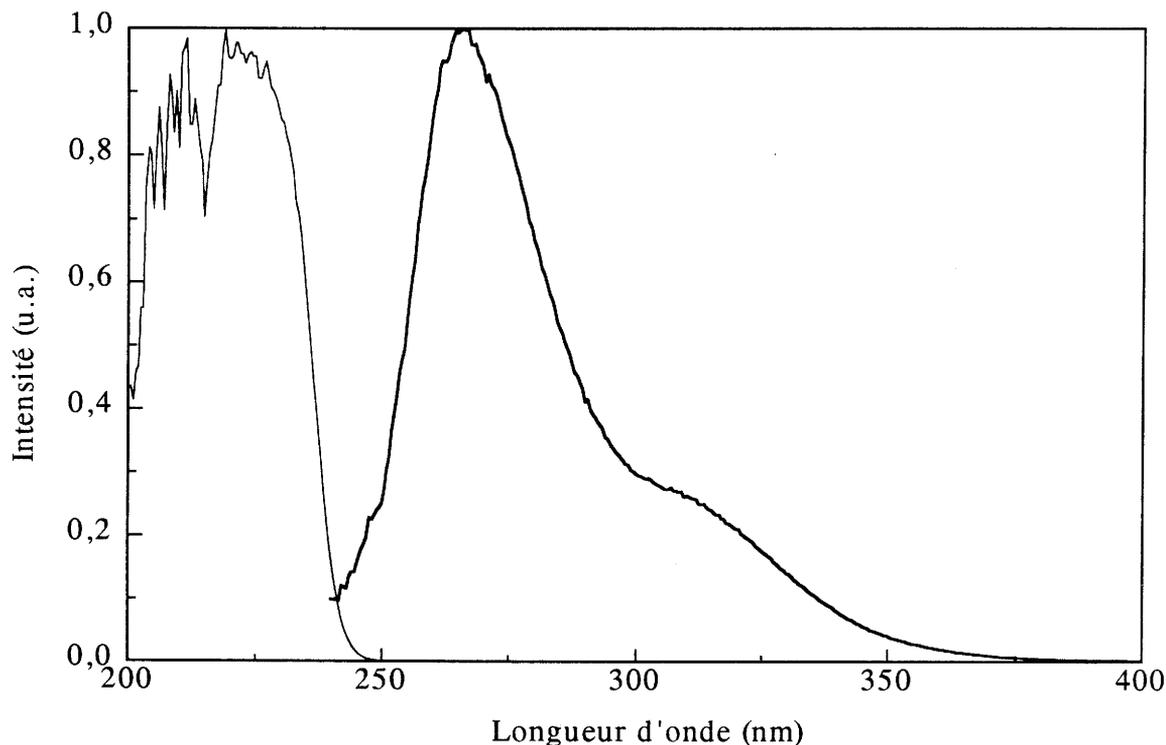


Figure VI.4 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:10\%\text{Pr}$ à 300K ($\lambda_{em.} = 313 \text{ nm}$, $\lambda_{exc.} = 235 \text{ nm}$).

L'excitation de la bande 5d ne donne pas naissance à une émission f-f dans le visible comme c'est le cas dans de nombreux réseaux-hôtes tels que les oxydes ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et YAlO_3) et dans les fluorures BaF_2 et CaF_2 . Ces composés présentent, en plus de l'émission de bande $4f5d \rightarrow 4f^2$, une émission secondaire de raies issues des niveaux $^3\text{P}_J$ vers les niveaux inférieurs $^3\text{H}_J$ et $^3\text{F}_J$ [15, 16]. Les niveaux $^3\text{P}_J$ et $^1\text{I}_6$ peuvent être peuplés soit par des transitions non radiatives intra-atomiques comme illustré à la figure VI.2 pour CaZrO_3 , soit par transfert d'énergie entre ions Pr^{3+} . Dans les oxydes, l'émission $5d \rightarrow 4f$ de Pr^{3+} est décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celle observée dans les fluorures et un recouvrement entre les bandes intenses $5d \rightarrow ^3\text{H}_J$, $^3\text{F}_J$ et les niveaux d'absorption $^3\text{P}_J$ et $^1\text{I}_6$ situés entre 440 et 480 nm est alors possible. Dans $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$, 6000 cm^{-1} séparent le bas de ces bandes d'émission du niveau $^3\text{P}_2$.

Le spectre d'excitation de cette émission ultraviolette se compose de deux bandes dont les maxima sont situés à 209 et 223 nm pour des concentrations \geq à 10% en Pr^{3+} . Pour de plus faibles taux de dopage, le maximum de la bande apparaît à 220 nm et comprend un épaulement à plus faible longueur d'onde.

La comparaison avec les positions attendues pour la luminescence de Pr^{3+} au sein de Rb_2NaYF_6 (Tableau VI.2) nous permet d'attribuer sans ambiguïté cette bande aux transitions $4f^2 \rightarrow 4f5d (t_{2g})$ de l'ion Pr^{3+} occupant le site octaédrique de l'yttrium. La valeur du décalage de Stokes ($\approx 7000 \text{ cm}^{-1}$) est proche de celle observée pour Ce^{3+} .

En coordinence O_h idéale, nous n'attendons qu'une bande (état fondamental $\rightarrow t_{2g}$), la bande correspondant à la transition du niveau fondamental vers le niveau e_g étant située à plus courte longueur d'onde dans l'UV du vide. L'épaulement observé peut être lié à une distorsion de l'octaèdre avec un abaissement de symétrie et éclatement du niveau T_{2g} . L'apparition de plusieurs épaulements avait également été signalée pour un dopage au cérium. L'éclatement du niveau T_{2g} de Ce^{3+} résulte selon Aull et Jenssen de l'effet Jahn-Teller sur le niveau excité [27]. Pédrini et al. ont observé dans le spectre d'excitation de $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ à basse température un éclatement de 2000 cm^{-1} attribué à l'interaction entre les niveaux 5d et les niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ de l'électron 4f [15].

Nous avons vu que les elpasolites fluorées Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 dopées au cérium présentent deux émissions distinctes l'une bleue et l'autre ultraviolette. Elles correspondent respectivement à la luminescence de l'ion Ce^{3+} dans les sites de l'yttrium et pour une petite proportion d'entre eux (5% pour les cristaux de Rb_2NaYF_6 obtenus par tirage Czochralski) dans des sites plus volumineux tels que ceux du rubidium. Pour le dopage au praséodyme, nous observons uniquement une émission ultraviolette due au praséodyme dans les sites de l'yttrium pour tout le domaine de concentration étudié (0,2 à 20%Pr).

Si nous supposons que l'émission de plus courte longueur d'onde du cérium est due à la présence d'ions Ce^{3+} dans les sites du rubidium, l'absence d'une telle d'émission pour Pr^{3+} peut être attribuée à un effet stérique. Le rayon ionique de Rb^+ en coordinence 12 étant nettement plus grand que celui du praséodyme, Pr^{3+} n'a pas tendance à se substituer au gros cation Rb^+ et occupe préférentiellement le site de l'yttrium de taille beaucoup plus

voisine. Cet effet est moins prononcé dans le cas du cérium en raison de la plus grande différence de taille entre les ions yttrium et cérium (Tableau VI.3).

Tableau VI.3 : Rayons ioniques des différents cations de la phase $Rb_2NaYF_6:Pr$ (basés sur le rayon ionique de l'ion F 1,33 Å) [30].

Ions	Rayons ioniques (Å)	
	Site de coordinence 6	Site de coordinence 12
Rb^+	1,52	1,72
Na^+	1,02	-
Ce^{3+}	1,01	1,34
Pr^{3+}	0,99	-
Y^{3+}	0,90	-

Il faut tout de même ajouter que la structure elpasolite comporte potentiellement un site cationique supplémentaire pour l'introduction d'ions Pr^{3+} : le site de coordinence octaédrique occupé par le sodium dans Rb_2NaYF_6 . Toutefois, il est très vraisemblable que les spectres de Pr^{3+} dans les sites de l'yttrium et du sodium ne peuvent être distingués à 300K.

2.2. Rendement de luminescence de l'émission ultraviolette

Au chapitre IV, nous avons noté l'influence de la concentration en ions activateurs sur l'efficacité d'un scintillateur et plus particulièrement sur le rendement de transfert de l'énergie de recombinaison des paires e^- -trou aux centres luminescents. Plus la teneur en ions luminescents est élevée et plus le rendement de transfert est efficace. Néanmoins, une forte concentration peut induire des processus de désexcitation non radiative qui jouent en défaveur de l'obtention d'un rendement de scintillation élevé. Un compromis doit donc être trouvé entre une concentration élevée en ions activateurs qui favorise le transfert d'énergie aux centres luminescents et la chute du rendement lors d'une extinction par concentration. Le cas le plus favorable est de sélectionner des composés ne présentant aucune extinction par concentration comme dans $BaThF_6:Ce$.

Nous avons donc analysé l'influence de la concentration en Pr^{3+} sur la luminescence ultraviolette 4f5d dans Rb_2NaYF_6 . Il faut tout d'abord rappeler que seulement 25 % des ions yttrium peuvent être substitués par des atomes de praséodyme dans cette phase (Chap. III, D-3).

Pour des raisons expérimentales les rendements de luminescence ont été mesurés non pas au maximum de la bande d'excitation, 223 nm (Fig. VI.4) mais à 235 nm. Les rendements externes et internes, la probabilité d'absorption du rayonnement incident, ainsi que les décalages de Stokes, sont rassemblés au tableau VI.4. Le rendement externe est obtenu par comparaison avec l'échantillon de référence $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$ (NBS 1052) pour lequel un rendement externe de 79% à 235 nm a été calculé à partir des données de Brill et al. [31, 32]. Le calcul détaillé des rendements est explicité dans l'annexe 2.

Il est à noter que la longueur d'onde d'excitation correspond à la limite inférieure du domaine de précision de la mesure de réflexion sur notre appareillage. Une incertitude d'environ $\pm 5\%$ doit alors être prise en compte sur les valeurs des rendements internes.

Tableau VI.4 : Rendements quantiques externes ρ_{ext} et internes ρ_{int} et décalages de Stokes pour la solution solide $\text{Rb}_2\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_6$ ($x \leq 0,20$).

Concentration en Pr^{3+} (x)	0,002	0,01	0,10	0,15	0,20
Décalage de Stokes ΔE (cm^{-1})	7930	7860	7250	7250	7050
ρ_{ext} (%)	4	14	44	39	42
ρ_{int} (%)	19	62	61	58	62

L'intensité de l'émission 4f5d augmente avec l'absorption aux faibles teneurs en praséodyme et reste constante pour des concentrations comprises entre 10 et 20%. La faible valeur du rendement interne pour $x = 0,002$ montre la présence de défauts ou d'impuretés qui concurrencent les ions Pr^{3+} pour l'absorption des photons d'excitation à 235 nm. Aucune extinction par concentration n'est observée avec l'augmentation de la concentration.

Ceci est certainement lié au fort décalage de Stokes ($\Delta E = 7000-7900 \text{ cm}^{-1}$ suivant la concentration en Pr^{3+}) dans cette elpasolite fluorée, conséquence de la faiblesse des liaisons formées par les ions alcalins qui ne peuvent s'opposer efficacement aux déplacements atomiques lors de la transition $4f \rightarrow 5d$.

Dans la littérature, deux études de l'influence de la concentration sur l'émission $4f5d$ du Pr^{3+} montrent une forte extinction dès 1 et 2% en Pr^{3+} respectivement pour les réseaux CaF_2 et YBO_3 [33, 19]. Dans ces matrices, les décalages de Stokes sont relativement faibles avec des valeurs de 2100 cm^{-1} pour CaF_2 et de 1400 cm^{-1} pour YBO_3 .

L'extinction par concentration est provoquée par des migrations d'énergie entre les ions luminescents qui sont suivies par un transfert vers des centres pièges. Le transfert d'énergie entre centres activateurs nécessite un recouvrement spectral important entre leurs bandes d'émission et d'absorption. Les résultats de la luminescence de Pr^{3+} dans Rb_2NaYF_6 confirment bien, comme dans le cas de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$, la faible probabilité d'une extinction par concentration lorsque le décalage de Stokes atteint des valeurs de l'ordre de $5000-8000 \text{ cm}^{-1}$.

Remarque : effet de la concentration sur les transitions $f \rightarrow f$ du visible

Nous avons examiné le comportement des émissions $f \rightarrow f$ en fonction de la concentration en ions activateurs. A la figure VI.5 sont donnés les spectres d'émission de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:1\% \text{Pr}$ et $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:10\% \text{Pr}$, pour une excitation dans le niveau $^3\text{P}_2$.

Les raies principales correspondent aux transitions issues du niveau $^3\text{P}_0$ vers les niveaux $^3\text{H}_J$ et $^3\text{F}_J$. A température ambiante, le niveau $^3\text{P}_1$ est peuplé. La désexcitation radiative de cet état vers les niveaux $^3\text{H}_J$ et $^3\text{F}_J$ donne naissance à des raies de plus faible intensité, décalées vers les courtes longueurs d'onde. Quant aux transitions issues de $^1\text{D}_2$, elles ne peuvent être mises en évidence dans ces elpasolites fluorées car l'écart entre les niveaux $^1\text{D}_2$ et $^3\text{P}_0$ étant proche de 4000 cm^{-1} et l'énergie des phonons faible, la probabilité de transitions non radiatives à faible concentration est réduite. Contrairement à l'émission $5d \rightarrow 4f$, l'émission de raies est fortement affectée par la teneur en ions Pr^{3+} au sein du réseau. L'intensité de luminescence chute lorsque la concentration en praséodyme passe de 1 à 10% (Fig. VI.5). Vasquez et Flint ont également observé, dans le réseau elpasolite

chloré $\text{Cs}_2\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cl}_6$, une chute intense de la luminescence de Pr^{3+} , accompagnée par une diminution de deux décades du temps de déclin de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ entre $x = 0,001$ et $x = 1$ [34]. Ils attribuent cette diminution d'intensité de la fluorescence visible au mécanisme de relaxation croisée, présenté à la figure VI.6.

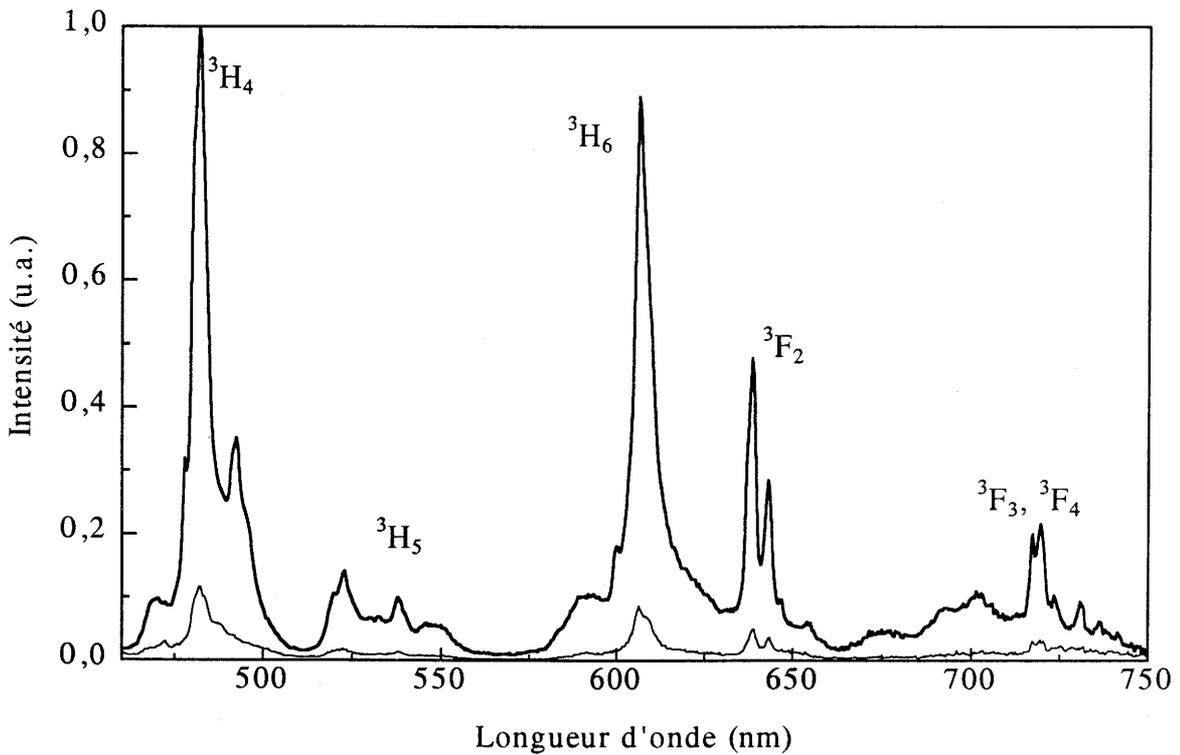


Figure VI.5 : Spectres d'émission du fluorure $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ pour des taux de dopage de 1% (trait en gras) et 10% (trait fin) pour une excitation dans le niveau ${}^3\text{P}_2$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 444 \text{ nm}$). On a porté le niveau sur lequel aboutissent les transitions issues de ${}^3\text{P}_0$.

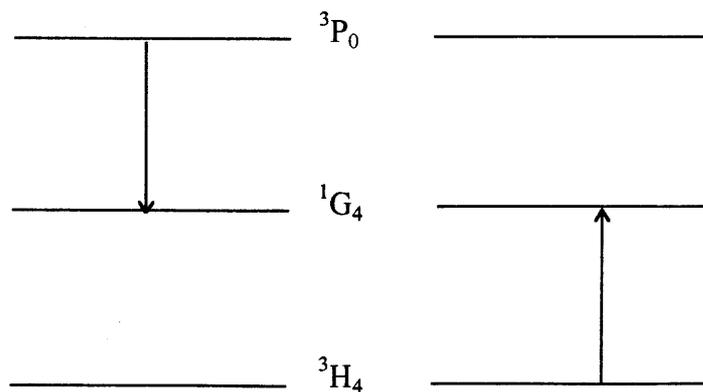


Figure VI.6 : Extinction de la fluorescence visible de Pr^{3+} par relaxation croisée.

3. $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$

3.1. Deux émissions ultraviolettes : effet de la concentration

Les spectres d'excitation et d'émission dans l'ultraviolet de K_2NaYF_6 dopés à 0,1 et 10% de praséodyme à température ambiante sont représentés à la figure VI.7. Ces spectres révèlent l'existence d'au moins deux émissions distinctes dans l'ultraviolet associées à deux excitations différentes suivant la concentration en Pr^{3+} .

Aux faibles concentrations (0,1%), le spectre d'émission se présente sous la forme de deux bandes centrées à 233 et 263 nm. Le spectre d'excitation, dans le domaine 200-250 nm, de cette émission ultraviolette est constitué d'une bande à 214 nm. La valeur du décalage de Stokes est de 3800 cm^{-1} . La bande de plus faible intensité à 330 nm est due à la présence d'impuretés de cérium.

Pour une concentration de 10%Pr, nous observons également une seule émission ultraviolette mais qui est déplacée vers les grandes longueurs d'onde avec deux maxima à 268 et 311 nm. Le spectre d'excitation, différent de celui observé pour $\text{K}_2\text{NaYF}_6:0,1\% \text{Pr}$, présente deux bandes à 208 et 223 nm. Cette luminescence ressemble à celle observée pour le réseau Rb_2NaYF_6 où nous avons attribué l'émission ultraviolette au Pr^{3+} dans le site octaédrique de l'yttrium (Fig. VI.4). Le décalage de Stokes, environ 7500 cm^{-1} , de cette émission est supérieur à celui de l'émission de plus courtes longueurs d'onde observée à faible dopage.

Pour un dopage intermédiaire (1%Pr), nous notons la présence simultanée des deux émissions ultraviolettes. Nous avons comparé les intensités relatives de chacune de ces émissions en les corrigeant de la variation de la réponse spectrale du détecteur et du flux de la lampe incidente. Les intensités relatives pour l'émission à 233-263 nm et l'émission à 268-311 nm sont respectivement de 95% et 5%.

La nature du centre émetteur diffère donc suivant la concentration en ions luminescents Pr^{3+} . Les deux émissions ultraviolettes sont, au regard des spectres

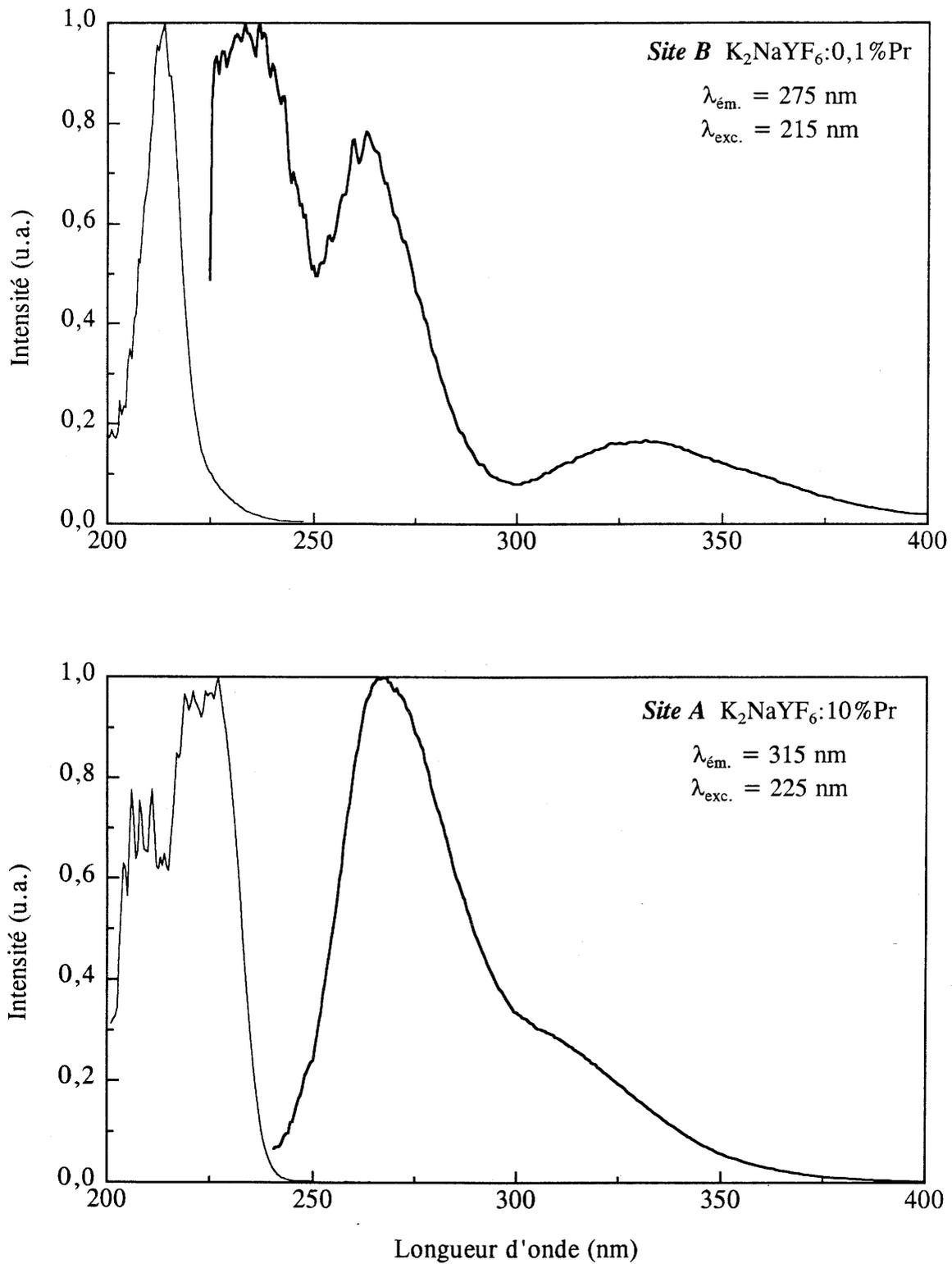


Figure VI.7 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) de $K_2NaYF_6:Pr$ pour les dopages à 0,1% et 10% à 300K.

d'excitation et d'émission, dues à des ions Pr^{3+} occupant des sites différents dans la structure elpasolite. Dans le réseau $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6\cdot\text{Pr}$, nous n'avions pas observé une telle évolution en fonction de la concentration. Un seul centre émetteur (site octaédrique de l'yttrium) est présent quelle que soit la teneur en Pr^{3+} .

Nous avons rassemblé dans le tableau VI.5 les longueurs d'onde des transitions d'absorption et d'émission entre le niveau fondamental et le premier niveau 4f5d, ainsi que le décalage de Stokes pour les deux types de centres luminescents Pr^{3+} . Nous désignons par A et B les deux sites de l'elpasolite K_2NaYF_6 correspondant à ces centres.

Tableau VI.5 : Longueurs d'onde des maxima d'excitation et d'émission et décalage de Stokes pour les deux émissions de Pr^{3+} dans K_2NaYF_6 .

Concentration en praséodyme	$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)	ΔE (cm^{-1})	$\lambda_{\text{ém.}}$ (nm)
0,1 %	214	3800	233
10 %	223	7500	268

La comparaison avec le tableau VI.2 montre que ces caractéristiques sont très proches de celles attendues si ces centres occupent les mêmes sites que le cérium.

On peut donc attribuer la luminescence ultraviolette de courte longueur d'onde observée aux faibles dopages en praséodyme à l'occupation d'un site volumineux, probablement celui du potassium par les ions Pr^{3+} (site B). Le décalage de Stokes, 3800 cm^{-1} , est bien plus faible que pour l'émission correspondant au site de l'yttrium (site A). Les polyèdres de coordination de l'yttrium ne sont liés qu'à des ions alcalins, ceux du potassium (ou du sodium) partagent des sommets avec les ions yttrium qui s'opposent plus fortement aux déplacements atomiques lors de la transition $4f \rightarrow 5d$.

L'occupation préférentielle du site B aux faibles concentrations en Pr^{3+} est quelque peu surprenante et est certainement liée à un problème de stoechiométrie qui intervient lors de la synthèse. La volatilisation d'une fraction de KF dans le tube d'or scellé ou la présence de traces d'oxygène, au lieu d'un mécanisme par création de lacunes en fluor, peuvent amener le praséodyme à occuper les sites monovalents. Aull et Jenssen ont observé que

dans les cristaux de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Ce}$ l'intensité de l'émission attribuée au cérium dans les sites du rubidium dépendait fortement du procédé de préparation [27]. On peut noter par ailleurs que les ions lanthanides, spécialement ceux du début de la série, n'ont pas tendance à occuper un site octaédrique. En effet, dans la plupart des réseaux cristallins, ils se localisent dans des sites de coordinence élevée. Ils occupent par exemple des sites de coordinence au moins égale à 9 dans les composés de la famille de LnF_3 avec $\text{Ln} = \text{La-Lu}$.

Aux fortes concentrations, l'ion Pr^{3+} se localise majoritairement dans les sites octaédriques en donnant naissance à l'émission de plus grande longueur d'onde ($\lambda_{\text{max.}} = 268 \text{ nm}$). Nous n'observons pas l'émission attribuée aux sites du potassium (émission située à 233 et 263 nm). Si des ions Pr^{3+} sont encore présents dans les sites d'ions alcalins, en raison du fort recouvrement de leurs bandes d'émission avec les bandes d'absorption des ions "intrinsèques", ils sont désexcités non radiativement par transfert d'énergie vers ces derniers. Dans le spectre d'excitation de $\text{K}_2\text{NaYF}_6:10\%\text{Pr}$, la présence d'une bande supplémentaire correspondant à l'excitation par l'intermédiaire de ces ions vers 214 nm ne peut être décelée car elle est masquée par les bandes d'absorption des ions Pr^{3+} majoritaires à 208 et 223 nm.

Les deux composantes observées pour les deux émissions à 233-263 nm et 268-311 nm sont dues aux transitions du plus bas niveau 4f5d vers les états $^3\text{H}_j$ et $^3\text{F}_j$ de la configuration 4f². L'écart énergétique entre ces composantes est d'environ de 5000 cm^{-1} . Par comparaison avec le spectre de $\text{ScBO}_3:\text{Pr}$ à 4K, on peut attribuer la composante de courte longueur d'onde aux transitions aboutissant sur les niveaux $^3\text{H}_4$ et $^3\text{H}_5$ et la seconde composante aux transitions vers $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$ et $^3\text{F}_4$ [21].

En résumé, dans le réseau $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$:

- aux faibles concentrations, le site d'un ion alcalin (site B), vraisemblablement K^+ , est préférentiellement occupé et donne l'émission ultraviolette à 233 et 263 nm,
- pour des teneurs croissantes en Pr^{3+} , un second centre émetteur apparaît et correspond aux praséodymes dans les sites octaédriques de l'yttrium (site A). Pour des

dopages supérieurs à quelques pour-cent, l'émission est issue uniquement de ce centre (émission à 268 et 311 nm).

Une comparaison d'intensité dans les mêmes conditions expérimentales montre néanmoins que le réseau $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ s'avère nettement moins efficace que le composé $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ qui présente un rendement externe élevé d'environ 70% au maximum de la bande d'excitation. Pour un dopage à 10%Pr, l'intensité d'émission de Pr^{3+} dans K_2NaYF_6 ne correspond qu'à 30% de celle dans Rb_2NaYF_6 .

3.2. Emissions secondaires de raies

3.2.1. Emission à partir des niveaux 3P_J

Pour une excitation dans la bande $4f \rightarrow 5d$ du site B, K_2NaYF_6 dopé au praséodyme donne également naissance à une émission de raies de faible intensité à partir des niveaux 3P_0 et 3P_1 . La figure VI.8 montre l'intensité relative de cette émission par rapport à l'émission ultraviolette de bande (environ 7%) pour un dopage à 1%.

Le spectre d'excitation de l'émission de raies confirme qu'elle résulte de l'absorption dans la bande $4f \rightarrow 5d$ du site B. Pour une excitation dans la bande $4f \rightarrow 5d$ du praséodyme dans Rb_2NaYF_6 (site A), une très faible émission de raies dont l'intensité est seulement de l'ordre du millième de l'émission $d \rightarrow f$ peut être décelée.

La simultanéité de l'émission de bande et de raies pour une même longueur d'onde d'excitation dans la bande 5d est fréquemment présente dans les oxydes et sans aucun doute également dans les fluorures [15, 16].

Deux processus non radiatifs peuvent être à l'origine de cette émission secondaire de raies :

- le recouvrement entre la bande d'émission $5d \rightarrow 4f$ et les niveaux d'absorption 3P_J peut provoquer l'émission à déclin lent à partir des niveaux 3P_0 et 3P_1 . Par exemple, dans les oxydes tels que YAlO_3 et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ce phénomène prédomine certainement [16].

- un transfert non radiatif de la bande 5d vers les niveaux 3P_J , lié au croisement des courbes configurationnelles des niveaux 3P_J et de l'état excité 5d, peut également donner cette émission visible.

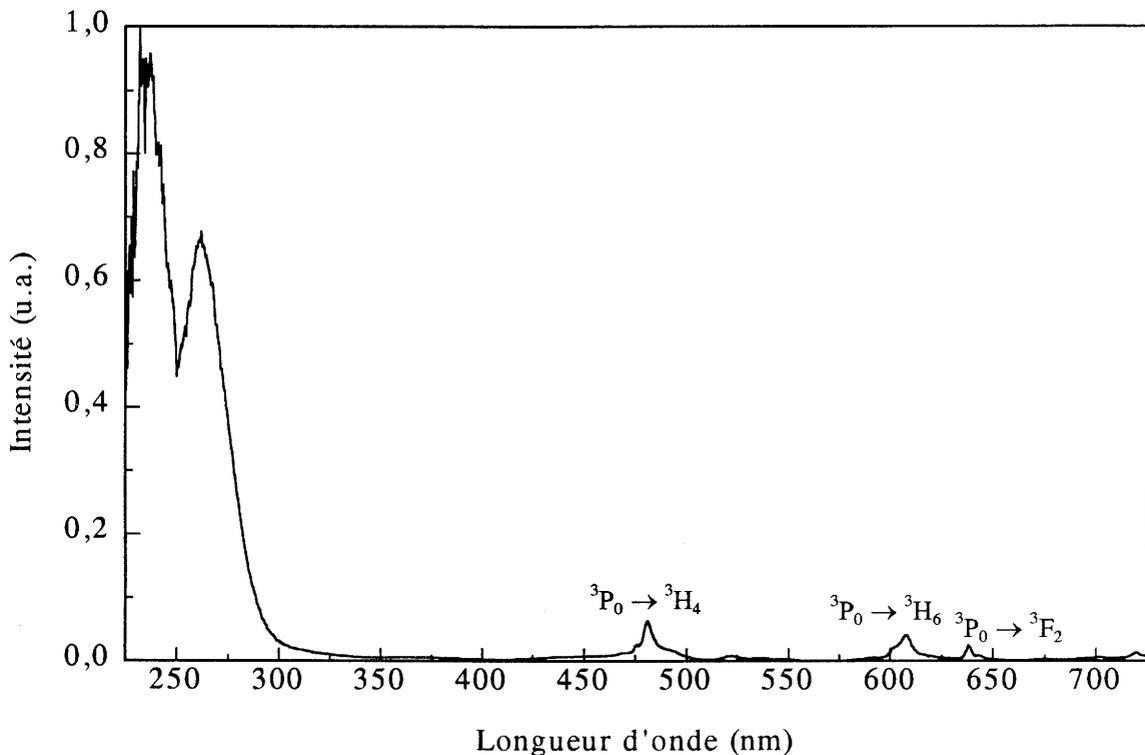


Figure VI.8 : Spectre d'émission de $K_2NaYF_6:1\%Pr$ pour une excitation dans la bande $4f^1 5d^1$ ($\lambda_{exc.} = 215 \text{ nm}$).

Le calcul des probabilités non radiatives par la méthode de Struck et Fonger [35] à partir des diagrammes de configuration montre que la probabilité des transitions non radiatives $5d \rightarrow {}^3P_J, {}^1I_6$ est négligeable devant la probabilité de désexcitation radiative du niveau $5d$. A moins de supposer des constantes de force pour l'état $5d$ très différentes selon la nature du site occupé, ce mécanisme serait d'ailleurs incompatible avec le fait que l'émission f-f est plus intense pour les centres B dont le niveau émetteur est situé à plus haute énergie que celui des centres A.

Des transitions radiatives sans changement de spin peuvent avoir lieu du niveau $5d$ vers les niveaux ${}^3H_J, {}^3F_J$ et 3P_J (Fig. VI.9). La probabilité des transitions vers les niveaux 3P_J est évidemment très faible puisque la probabilité de transition radiative varie comme $\bar{\nu}^3$ ($\bar{\nu}$: nombre d'onde). De la position de la transition $5d \rightarrow {}^3H_4$, on déduit que les transitions $5d \rightarrow {}^3P_J$ doivent se situer vers 600 nm dans Rb_2NaYF_6 (site A) et 450 nm dans K_2NaYF_6

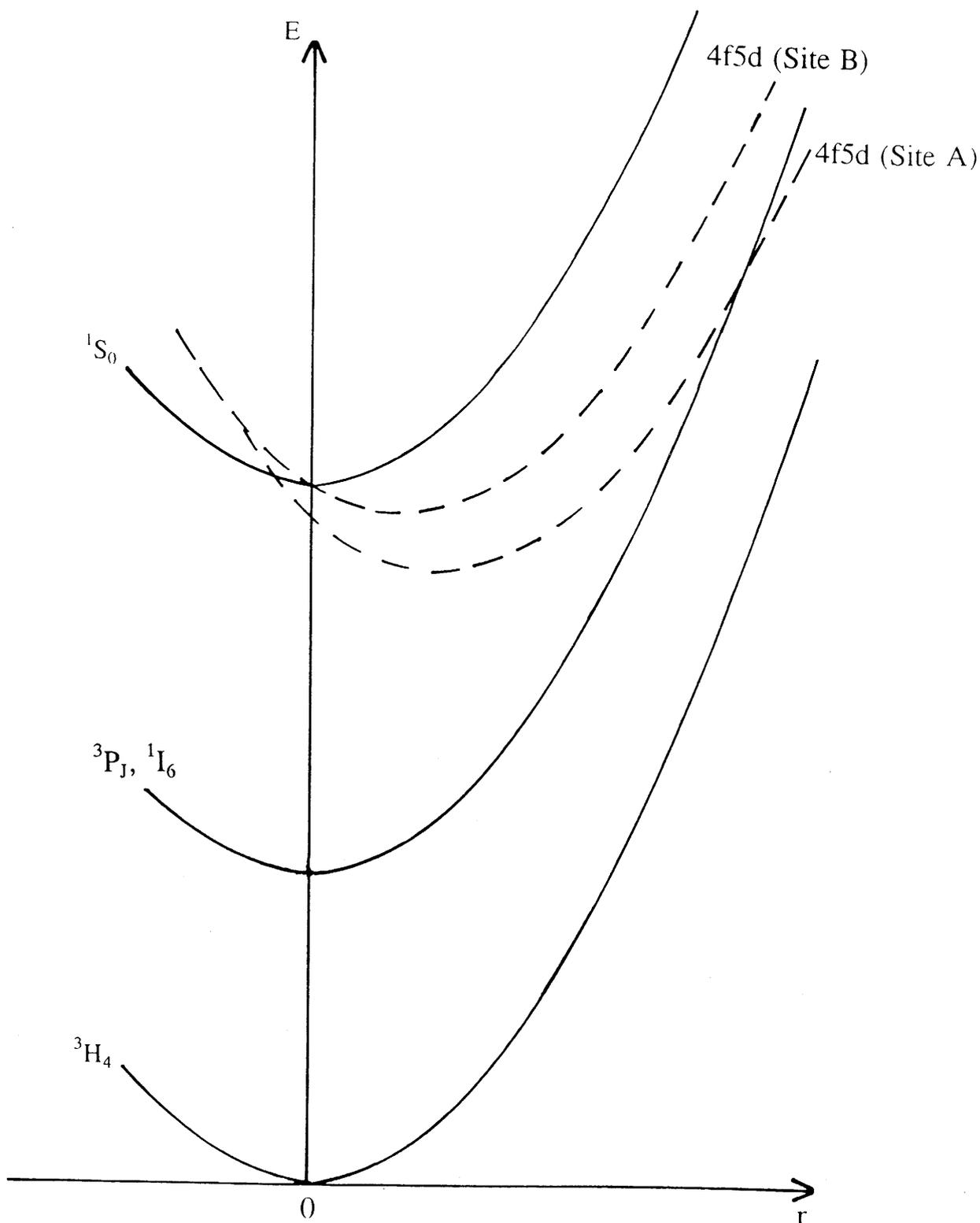


Figure VI.9 : Diagramme des courbes de configuration de l'ion Pr^{3+} dans $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ montrant la faible probabilité de transitions non radiatives $5d \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$ (avec l'hypothèse que les courbes relatives aux états 5d et 4f aient la même forme).

(site B). Plusieurs bandes de faible intensité peuvent effectivement être détectées dans le domaine du visible, correspondant aux transitions attendues pour les transitions $5d \rightarrow {}^1G_4$, 1D_2 et 3P_J . Dans le cas de K_2NaYF_6 (site B), l'énergie des transitions $5d \rightarrow {}^3P_J$ est voisine de celle des raies d'absorption ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_J$. Un transfert d'énergie est donc possible.

Une étude en température, sur un échantillon de $K_2NaYF_6:1\%Pr$, a montré que le rapport de l'intensité de la luminescence de raies sur celle de l'émission totale varie de 5 à 8% entre 4 et 300K. La plus faible valeur à basse température est la conséquence d'un plus faible recouvrement entre les bandes $5d \rightarrow 4f$ et les raies d'absorption.

3.2.2. Emission à deux photons visibles

La figure VI.10 montre que, pour une excitation à très courtes longueurs d'onde dans l'UV (< 195 nm), une nouvelle émission de raies apparaît dans le réseau $K_2NaYF_6:Pr$. Le spectre est caractéristique des transitions issues du niveau 1S_0 vers les niveaux 3F_4 , 1G_4 et 1D_2 dans le domaine de l'ultraviolet et vers le niveau 1I_6 à 406 nm [11]. A plus grandes longueurs d'onde sont observées les raies dues aux transitions ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ et ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$.

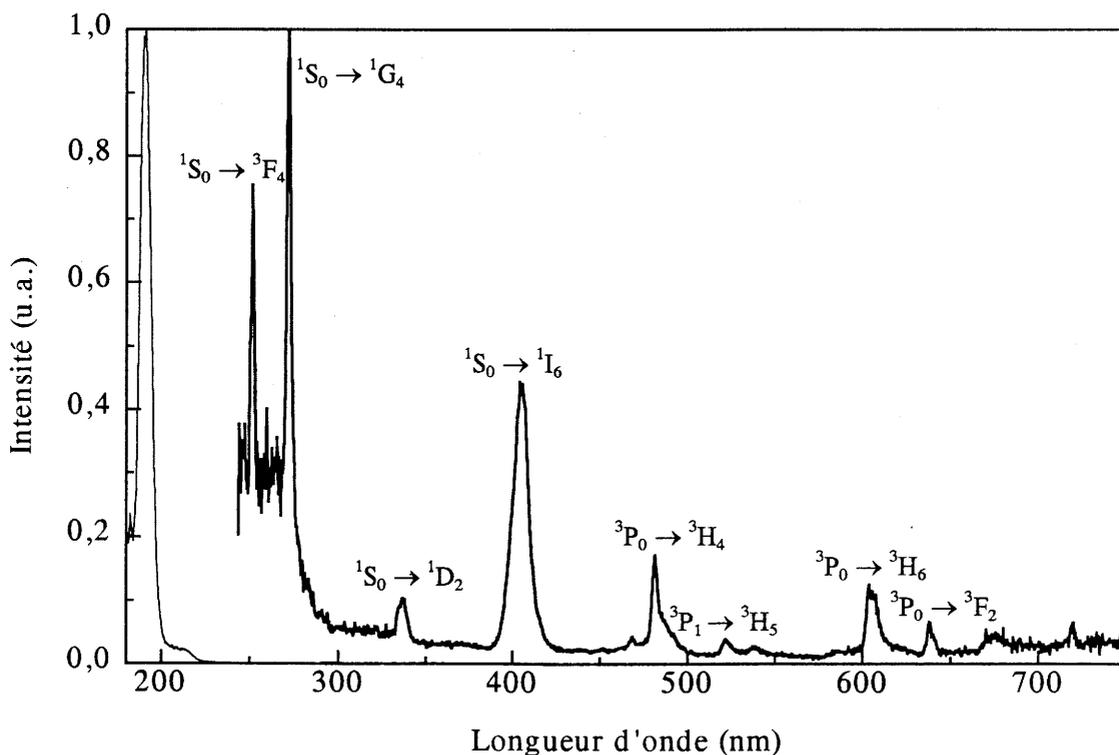


Figure VI.10 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) de la luminescence secondaire de raies dans $K_2NaYF_6:1\%Pr$ ($\lambda_{em.} = 404,5$ nm, $\lambda_{exc.} = 191$ nm).

Le spectre d'excitation de la transition $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ est caractérisé par une seule bande située vers 190 nm. Le niveau 1S_0 , situé dans la zone d'absorption des transitions $4f \rightarrow 5d$ des centres A et B, ne peut être mis en évidence sur ce spectre d'excitation.

La bande 5d étant située à une énergie supérieure au niveau 1S_0 (47000 cm^{-1}), lors de son excitation, les niveaux 5d sont dépeuplés non radiativement vers le niveau 1S_0 . Les transitions issues de ce niveau donnent naissance à une émission ultraviolette et par un processus en cascade à la luminescence de deux photons visibles $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ et $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$. Le niveau 3P_0 est peuplé par une transition non radiative à partir de 1I_6 .

L'émission issue 1S_0 est observée dans divers fluorures qui possèdent des sites à champ faible entraînant la non dégénérescence du niveau 1S_0 dans la bande 5d : LaF_3 , YF_3 , NaYF_4 et les phases à structure tysonite MThF_6 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba) [12].

L'origine de cette luminescence dans K_2NaYF_6 est quelque peu délicate à interpréter. L'absence dans Rb_2NaYF_6 de l'émission $5d \rightarrow 4f$ à 233 nm (sites B) observée pour K_2NaYF_6 semble indiquer que cette émission correspond à des ions praséodyme incorporés dans les sites de coordinence 12 du potassium ; la taille élevée du rubidium est en effet moins favorable pour une telle substitution. Une modification de la symétrie locale peut provenir des défauts associés pour respecter la neutralité électrique du réseau lors de la substitution du Pr^{3+} dans les sites du potassium (lacunes, atomes interstitiels). On ne peut totalement écarter la possibilité d'une phase parasite, non détectable sur les diffractogrammes de rayons X telle que par exemple NaYF_4 , qui donne une émission de raies à partir de 1S_0 lors d'une excitation à courte longueur d'onde dans l'UV [11].

4. Comportement des elpasolites dopées Pr^{3+} sous excitation à haute énergie

Des essais préliminaires sur des échantillons pulvérulents de Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 dopés à 1% en praséodyme, en vue de l'étude des mécanismes de scintillation, ont été effectués sous rayonnement synchrotron au LURE. Ces mesures ont été menées en collaboration avec le Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents de Villeurbanne.

4.1. Emission du Pr^{3+} sous excitation du rayonnement synchrotron

La figure VI.11 donne les spectres d'émission des deux elpasolites étudiées pour une excitation dans le réseau à 30 eV.

Le spectre d'émission de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:1\%\text{Pr}$ est similaire à celui obtenu pour une excitation directe des ions Pr^{3+} dans la bande 4f5d : il comporte une large bande d'émission centrée au voisinage de 266 nm qui est attribuée aux transitions 4f5d vers les niveaux $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$ du praséodyme. La deuxième composante caractéristique des transitions 4f5d \rightarrow $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_J$ ($J = 2, 3, 4$), $^1\text{G}_4$ située à 308 nm sur le spectre de la figure VI.4 pour une excitation dans l'UV apparaît moins distinctement en raison très certainement de la résolution relativement faible du monochromateur (≈ 1 nm) utilisé pour l'enregistrement des spectres.

La luminescence du praséodyme dans K_2NaYF_6 n'est pas uniquement caractérisée par une émission à large bande 5d \rightarrow 4f dans l'ultraviolet. Nous observons bien les deux bandes au voisinage de 238 et 270 nm que nous avons attribué à l'émission des ions praséodyme occupant les sites du potassium (cf. B-3.1). Mais à celle-ci s'ajoute une série de transitions vers 250, 340 et 410 nm, correspondant à l'émission issue de $^1\text{S}_0$ observée pour une excitation à courte longueur d'onde, 190 nm, dans l'ultraviolet (Fig. VI.10). La bande de faible intensité vers 400 nm correspond sans aucun doute à des traces de cérium (Tableau VI.2) [26].

Ces premiers résultats montrent que le fluorure $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ semble très favorable à une utilisation comme scintillateur en raison de la bande de forte intensité qu'il présente à température ambiante pour une excitation par l'intermédiaire du réseau. $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$, légèrement moins dense, a en revanche l'inconvénient de présenter une émission secondaire de type 4f \rightarrow 4f. Il en résulte les conséquences néfastes suivantes :

- au déclin court caractéristique des transitions 5d \rightarrow 4f du Pr^{3+} va s'ajouter un déclin plus lent correspondant aux transitions issues de $^1\text{S}_0$ et $^3\text{P}_0$. Les transitions les plus intenses de l'émission $^1\text{S}_0$ ne peuvent être éliminées par filtration puisqu'elles sont situées dans la même zone spectrale que les transitions 5d \rightarrow 4f.

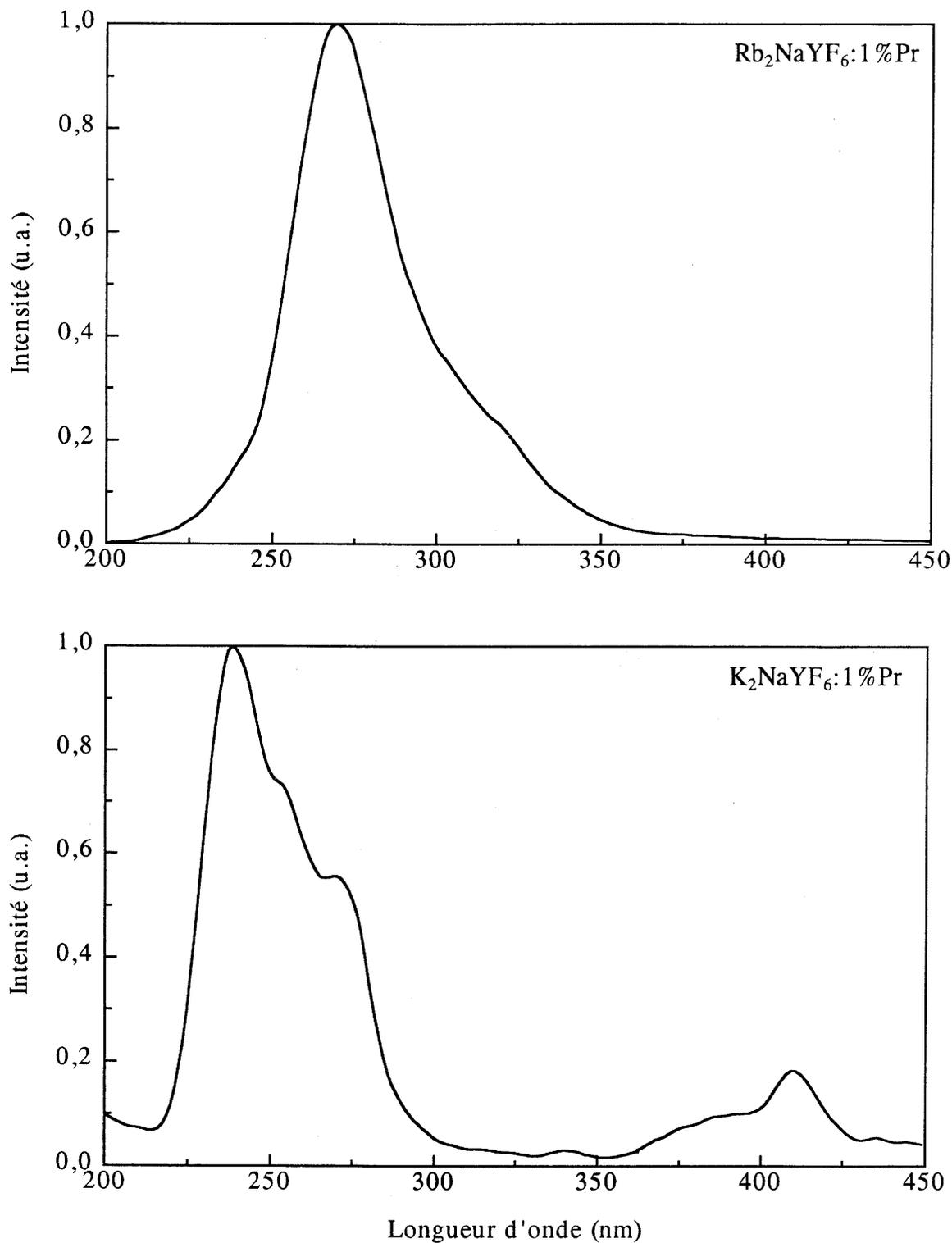


Figure VI.11 : Spectres d'émission des deux elpasolites Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 dopées à 1% en praséodyme sous excitation à haute énergie (30 eV) à 300K.

• l'émission $5d \rightarrow 4f$ sera réduite par les transitions non radiatives des états $5d$ à champ fort vers les niveaux 3P_J , 1I_6 et des états $5d$ à champ faible vers 1S_0 .

On peut cependant envisager que l'occupation des sites à champ faible puisse être évitée par une modification des proportions des produits de départ.

4.2. Mécanismes d'excitation du praséodyme de 4 à 35 eV

4.2.1. Analyse XPS

A la figure VI.12 sont représentés les spectres XPS obtenus pour les composés Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 dopés à 1 % en praséodyme.

Ces spectres nous donnent les informations suivantes :

- la bande de valence est formée des orbitales 2p du fluor,
- les premiers niveaux de coeur correspondent aux états 4p du rubidium et 3p du potassium et peuvent être placés à 6,5 eV et 10 eV en dessous de la bande de valence respectivement pour les fluorures Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 ,
- les états 4p de l'yttrium et 2p du sodium se situent à des énergies très voisines dans les 2 réseaux fluorés à 18 eV et 22 eV respectivement de la bande de valence,
- pour K_2NaYF_6 , il apparaît une bande supplémentaire attribuée aux états 3s du potassium à 26 eV.
- dans ces deux composés nous n'avons pu mettre en évidence la position des états 4f du praséodyme dans la bande interdite faute soit de sa localisation trop proche de la bande de valence soit de la trop faible concentration en ions Pr^{3+} pour être détectée en XPS.

Les schémas de bande simplifiés de $Rb_2NaYF_6:Pr$ et $K_2NaYF_6:Pr$ sont construits en prenant une largeur de 2 à 3 eV pour les bandes et une valeur de la bande interdite (10 eV) déduite des spectres d'excitation (Fig. IV.13).

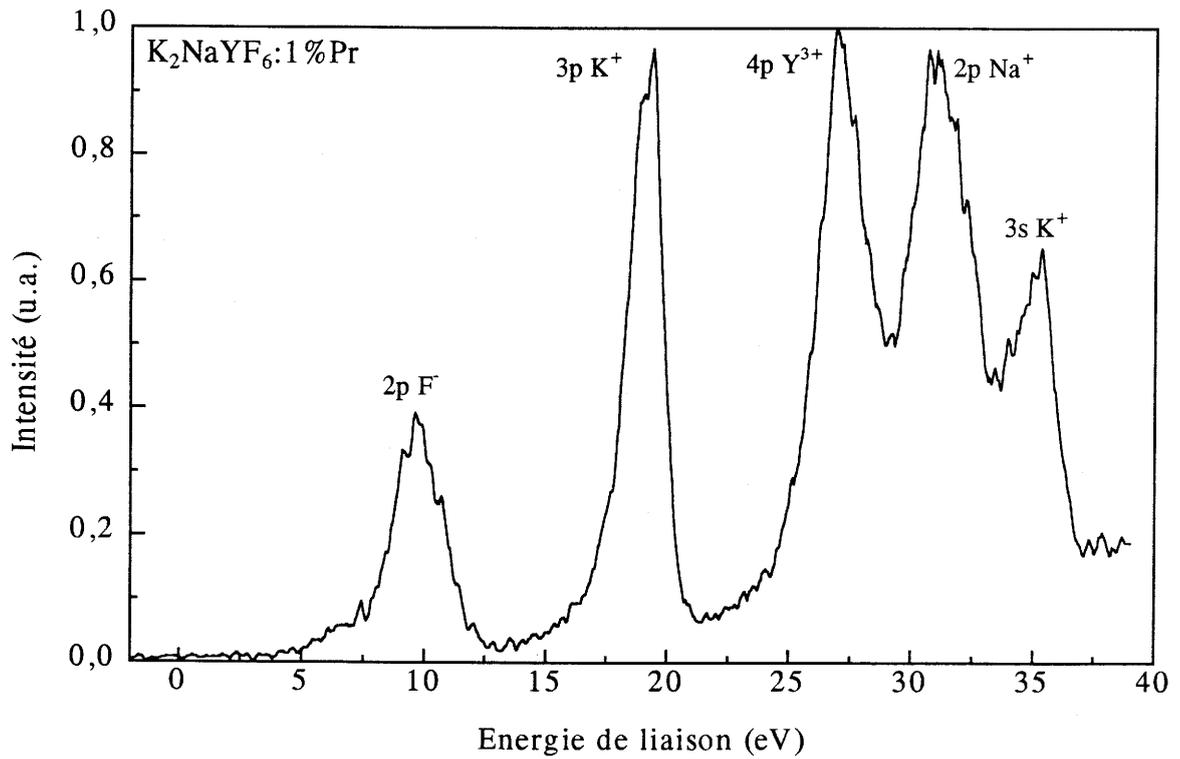
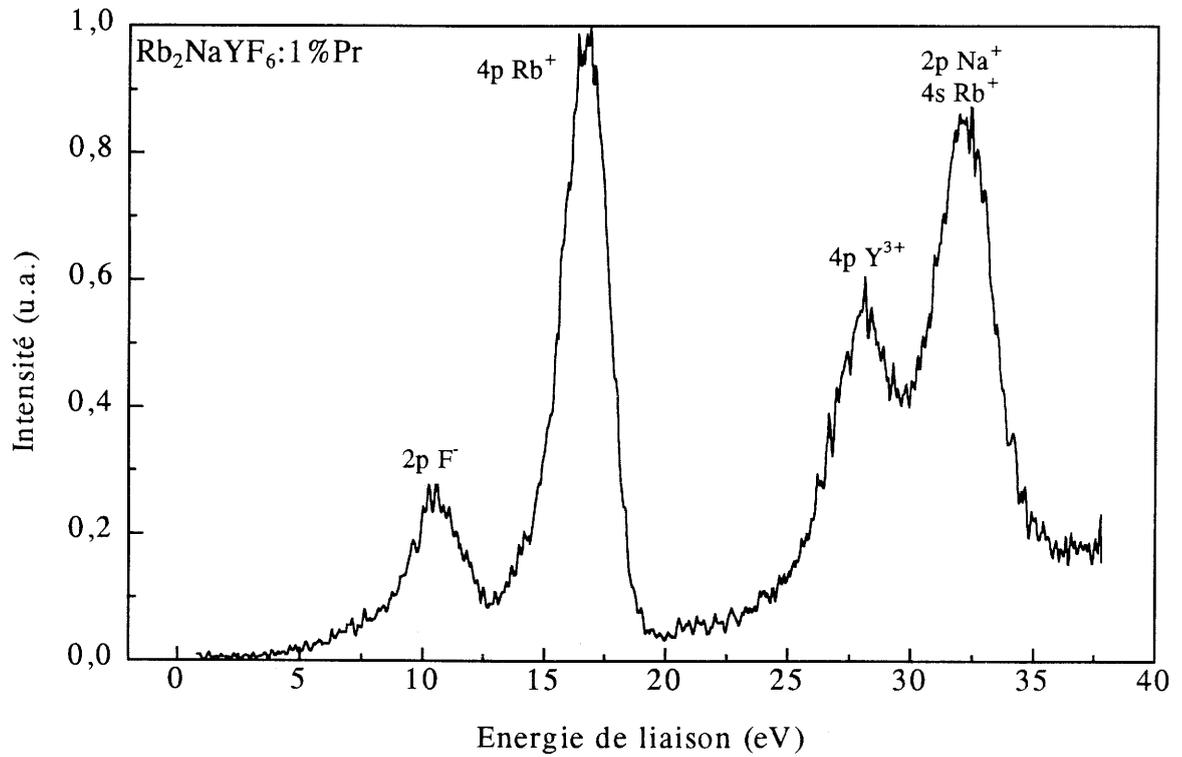


Figure VI.12 : Spectres XPS des composés $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:1\% \text{Pr}$ et $\text{K}_2\text{NaYF}_6:1\% \text{Pr}$.

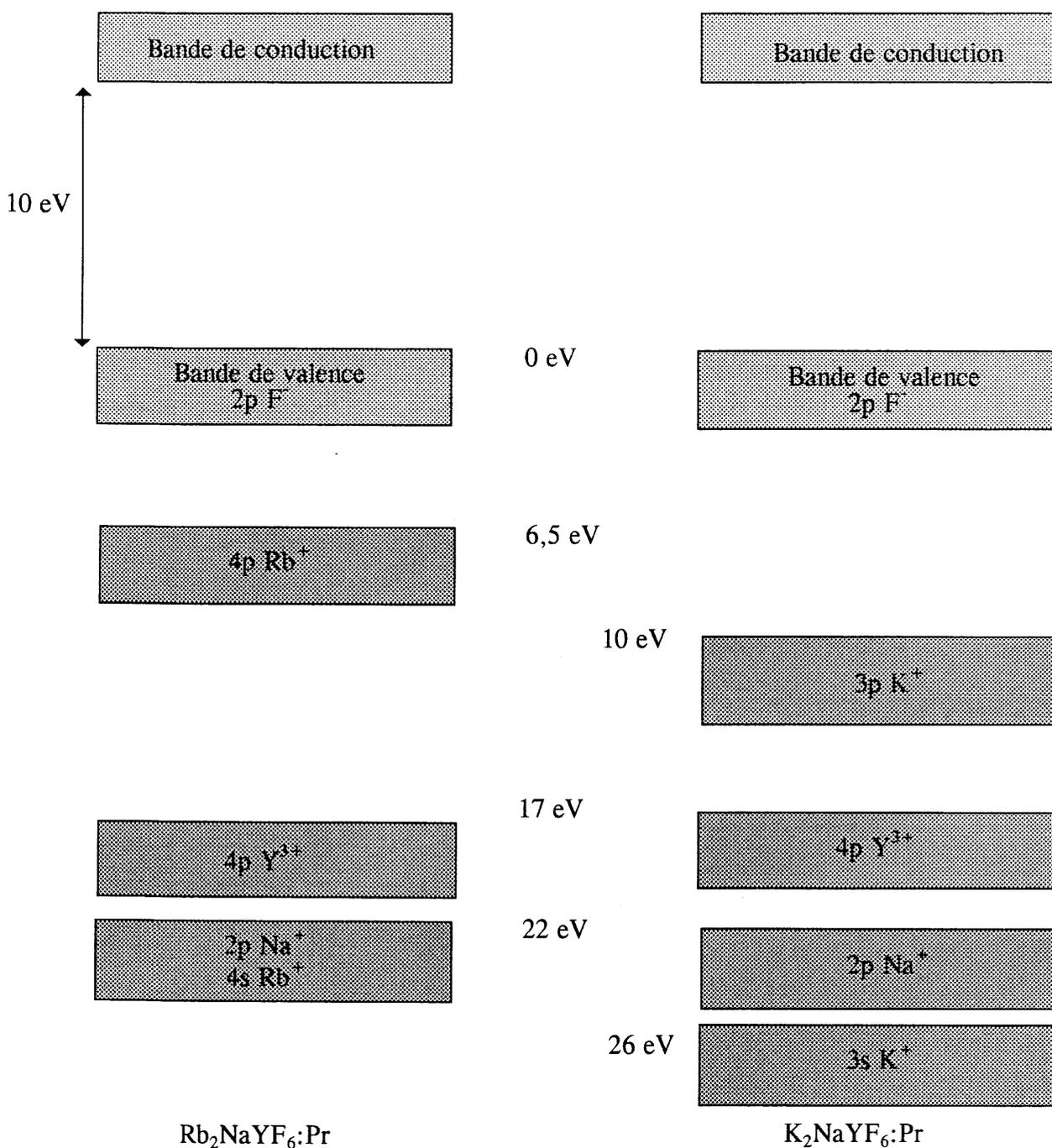


Figure VI.13 : Schémas de bandes des composés $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ et $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$.

4.2.2. Interprétation des spectres d'excitation

Nous avons relevé les spectres d'excitation entre 35 nm et 250 nm (5 eV et 40 eV) de la luminescence ultraviolette de l'ion Pr^{3+} dans les deux elpasolites Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 (Fig. VI.14). En fonction de l'énergie des photons incidents, nous pouvons

différencier sur chaque spectre quatre domaines associés à quatre mécanismes d'absorption différents.

① Transitions inter-configurationnelles $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d, 6s$

Le domaine où se produisent ces transitions se situe dans les basses énergies entre 5 et 9 eV (135 à 250 nm).

Le fluorure $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ présente une bande de forte intensité centrée à 219 nm avec un épaulement à 208 nm qui correspond à la bande d'excitation observée sur la figure VI.4. Nous l'avons associée aux transitions électroniques $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ (t_{2g}) des ions Pr^{3+} occupant les sites octaédriques de l'yttrium. On observe à 171 nm (7,25 eV) la transition $4f^2$ vers le niveau e_g . L'écart énergétique entre les bandes t_{2g} et e_g est d'environ 13000 cm^{-1} . Cette différence d'énergie est proche de la valeur de l'éclatement $10 Dq$ créé par un champ octaédrique sur un électron d calculée par Aull dans Rb_2NaYF_6 dopé au cérium selon le modèle théorique des charges ponctuelles [26].

En revanche, dans $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$, la première bande d'excitation se situe à 213 nm (5,9 eV). Nous l'avons attribuée dans le paragraphe B-3.1 aux transitions $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ du Pr^{3+} occupant les sites déformés de coordinence 12 (site du potassium). La localisation du praséodyme dans des sites de basse symétrie entraîne une levée totale de dégénérescence de la configuration $4f5d$. Les transitions vers les cinq niveaux d se situent à 213, 178, 167, 160 et 150 nm.

La bande présente entre 140 et 145 nm (8,6 eV) dans le spectre de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ peut être attribuée à une transition $4f \rightarrow 6s$. Dans le spectre d'excitation de $\text{CaF}_2:\text{Pr}$ une bande à 135 nm a été attribuée à une telle transition [15]. Elle se situe à une énergie supérieure de 11500 cm^{-1} à celle de la bande $4f \rightarrow 6s$ de Ce^{3+} dans LaF_3 [36] (dans l'ion libre, l'écart d'énergie entre les niveaux $5d$ et $6s$ tend à diminuer au sein de la série des ions lanthanides [37]). Un déplacement de la bande $4f \rightarrow 6s$ vers les grandes longueurs d'onde dans Rb_2NaYF_6 implique un effet néphélauxétique plus fort que dans CaF_2 . Ceci est en accord avec la faible coordinence (VI) et la plus petite taille de l'ion substitué.

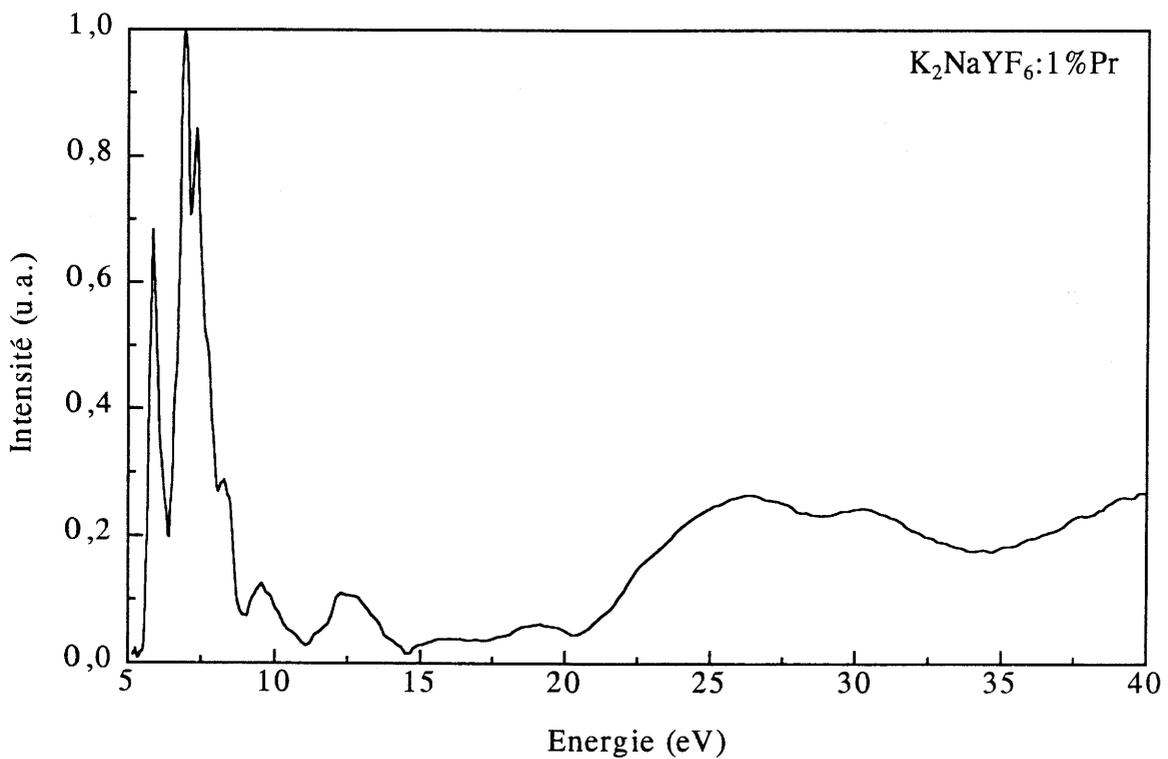
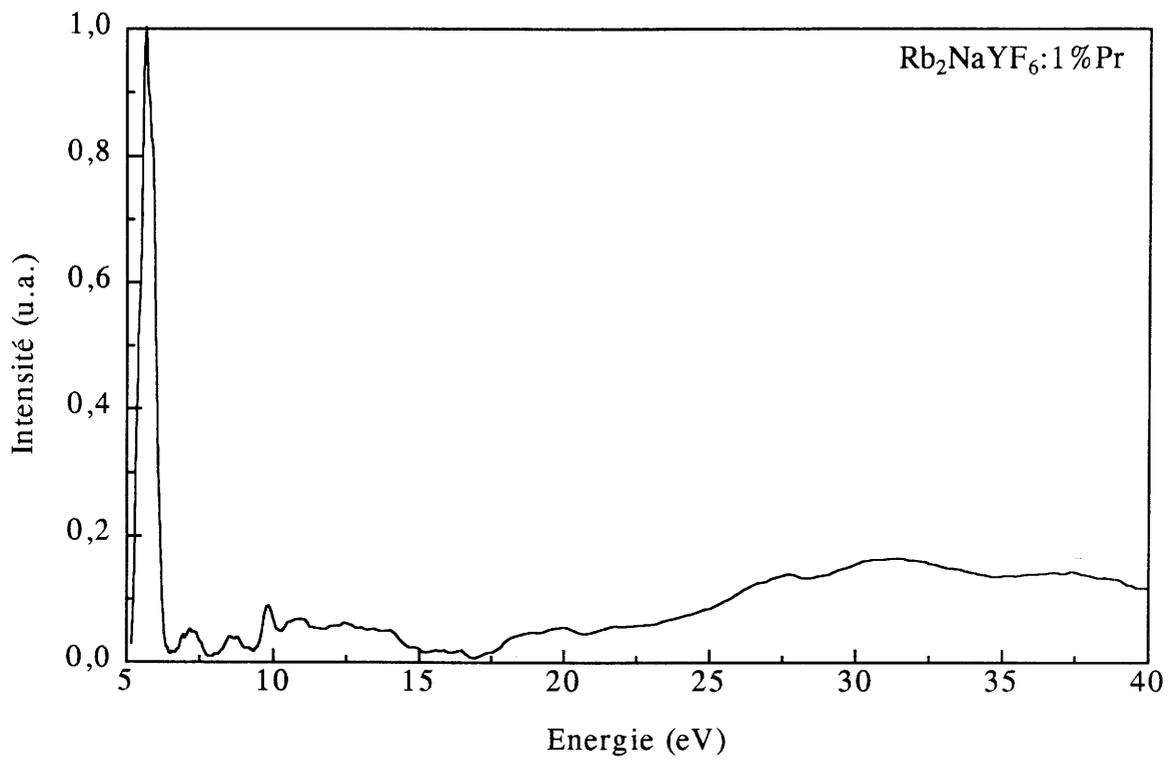


Figure VI.14 : Spectres d'excitation de 5 à 40 eV des elpasolites Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 dopées à 1%Pr à 300K.

On note dans le spectre d'excitation de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ la faible intensité des transitions $4f \rightarrow 5d_{eg}$ et $4f \rightarrow 6s$. Ceci peut être lié à une probabilité élevée de photoionisation. Dans BaF_2 le niveau fondamental de l'ion Pr^{3+} , $^3\text{H}_4 (4f^2)$ a été estimé se situer à seulement 1 eV au-dessus de la bande de valence [15]. Dans Rb_2NaYF_6 la position est certainement plus élevée ; le praséodyme est en effet substitué à un ion trivalent et de plus dans les fluorures à forte teneur en éléments électropositifs la tendance du praséodyme à passer au degré +4 est fortement accrue (il existe plusieurs fluorures du praséodyme tétravalent riches en alcalin [38]). Les niveaux $5d_{eg}$ (7,2 eV) et $6s$ (8,6 eV) peuvent donc être dégénérés avec la bande de conduction séparée de la bande de valence de 9,7 eV.

Dans le cas de $\text{K}_2\text{NaYF}_6:1\%\text{Pr}$, il existe encore des transitions $4f \rightarrow 5d$ de forte intensité à 185 nm (6,7 eV) et 170 nm (7,3 eV). La stabilité du praséodyme au degré +3 peut être accrue par la plus forte coordinence. L'intensité des transitions $4f \rightarrow 5d$ de plus courte longueur d'onde décroît rapidement. La transition $4f \rightarrow 6s$ est attendue à plus courte longueur d'onde que pour Rb_2NaYF_6 puisque le site est plus volumineux. On ne peut la distinguer du bruit dans le domaine 130-140 nm. Ceci peut être dû à la forte probabilité de photoionisation.

② Transitions bande à bande

Dans la structure elpasolite, les octaèdres $(\text{YF}_6)^{3-}$ peuvent être considérés comme isolés. Ceci a pour conséquence que les atomes d'yttrium ne peuvent former une bande de conduction, étant trop éloignés les uns des autres. Il est donc très vraisemblable que la bande de conduction soit constituée par les ions alcalins qui sont relativement voisins au sein de la structure elpasolite. Le fluorure NaF présentant une bande interdite nettement supérieure à celle de RbF et KF, les premières transitions bande à bande dans les deux elpasolites étudiées correspondent en fait au passage d'un électron des orbitales 2p du fluor qui forme la bande de valence vers les orbitales cationiques vides du rubidium et du potassium.

Les spectres d'excitation comportent une bande à 9,7 eV et 9,4 eV respectivement pour les réseaux Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 . Ces valeurs sont très proches de celles du pic excitonique dans les fluorures RbF et KF [23].

③ Bande de transfert de charge $F^- \rightarrow Ln^{3+}$

Le transfert de charge $F^- \rightarrow Ln^{3+}$ correspond au passage d'un électron de l'orbitale moléculaire 2p du ligand dans l'orbitale à plus haute énergie de l'ion Ln^{3+} . Ce mécanisme donne naissance à des bandes de transfert de charge très intense correspondant à des transitions permises.

Le fluor étant très électronégatif, les bandes de transfert de charge $F^- \rightarrow Ln^{3+}$ apparaissent à des énergies élevées dans l'ultraviolet du vide. Ainsi, les transferts de charge $F^- \rightarrow Tb^{3+}$, Dy^{3+} , Er^{3+} se produisent entre 8 eV et 12 eV (entre 100 nm et 150 nm) [39].

Sur les spectres d'excitation de Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 apparaît une large bande centrée à environ 12,5 eV. Ces bandes à haute énergie ne peuvent être attribuées à aucune transition issue des niveaux de coeur. Il nous semble donc justifié de les associer à des bandes de transfert de charge $F^- \rightarrow Pr^{3+}$.

④ Transitions de coeur

Ce domaine d'énergie, correspondant au passage d'un électron des états de coeur vers la bande de conduction, commence à partir de 17 eV.

Multiplication des excitations électroniques

Nous observons, sur les deux spectres d'excitation, une bande peu intense vers 18-19 eV qui peut être associée au phénomène de multiplication des excitations électroniques ou excitation par impact [40]. Ce mécanisme apparaît pour des énergies supérieures à $E_g + E(4f-5d)$ c'est-à-dire au-delà de 17 eV pour les deux elpasolites étudiées.

Relaxation Auger

Sur les deux spectres apparaissent vers 27 et 31 eV deux bandes de forte intensité que nous pouvons associer respectivement aux transitions électroniques, vers la bande de conduction, des états 4p de l'yttrium et pour une plus faible contribution aux niveaux 5p du praséodyme d'une part, et des états 2p du sodium et 4s du rubidium d'autre part.

Les transitions issues des états 4p et 3p des ions alcalins rubidium et potassium se superposent certainement à la bande caractéristique de la multiplication des excitations électroniques à 18 eV. Les transitions issues des niveaux 3s du potassium sont attendues à

des énergies voisines de la montée progressive observée entre 35 et 40 eV dans le spectre de $K_2NaYF_6:Pr$.

Le domaine d'énergie supérieure à 20 eV est caractéristique de deux types de mécanismes, la cross-luminescence ou la relaxation Auger, dont l'existence dépend de la différence d'énergie entre E_g , la bande interdite, et ΔE , l'écart énergétique entre le haut de la bande de valence et le premier niveau de coeur. La figure VI.15 illustre ces deux types de mécanismes.

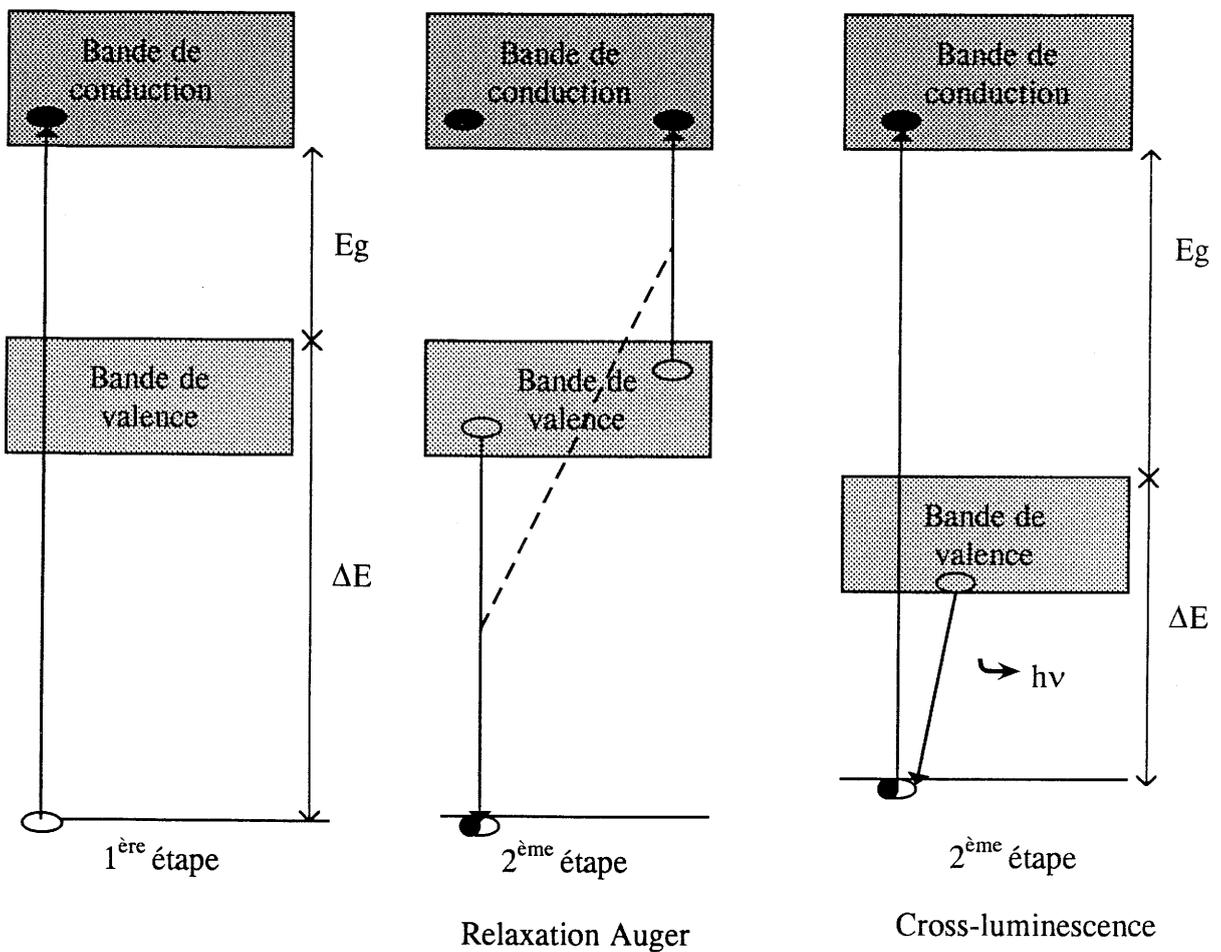


Figure VI.15 : Processus de relaxation Auger ($E_g < \Delta E$) et cross-luminescence ($E_g > \Delta E$).

La cross-luminescence est présente uniquement si E_g est supérieure à ΔE . Dans le cas contraire, c'est le processus de relaxation Auger qui rentre en jeu. Contrairement à ce que nous avons observé dans $BaThF_6$ et $Ba_4Y_3F_{17}$, les deux elpasolites étudiées ne présentent pas d'émission caractéristique d'une telle luminescence pour une irradiation à

30 eV (Fig. VI.11). Une émission de type cross-luminescence a été observée pour certaines elpasolites (K_2NaAlF_6 et K_2LiGaF_6) [41].

Les bandes d'absorption $4f \rightarrow 5d$ du praséodyme se situant dans le domaine de longueur d'onde usuel de cette émission, il est possible que la concentration en praséodyme soit suffisante pour que le transfert d'énergie soit total. Des mesures de scintillation sur les réseaux-hôtes seront nécessaires pour déterminer si une telle émission existe.

C- LUMINESCENCE DE Pr^{3+} DANS LE FLUORURE DOUBLE $Ba_4Y_3F_{17}$

Le fluorure double $Ba_4Y_3F_{17}$, en dehors d'une densité relativement élevée ($\rho = 5,25 \text{ g/cm}^3$) et de sa transparence jusqu'aux courtes longueurs d'onde dans l'UV, semble propice à l'obtention d'une luminescence à déclin rapide du praséodyme.

Les positions énergétiques des bandes d'excitation et d'émission de l'ion praséodyme peuvent être déduites de la luminescence du Ce^{3+} au sein du même réseau [21, 25]. Les bandes d'absorption $4f5d$ de Pr^{3+} s'étendent à environ 12500 cm^{-1} au-dessus des bandes $5d$ du cérium. Le décalage de Stokes reste, quant à lui, constant. Notre étude sur la luminescence du cérium dans $Ba_4Y_3F_{17}$ nous permet donc de prévoir celle du praséodyme (Chap. IV, D-1). Nous avons vu que les ions Ce^{3+} sont distribués dans deux types de sites. Nous avons rassemblé au tableau VI.6 les données relatives à leurs émissions et celles qui sont déduites pour le praséodyme.

Tableau VI.6 : Longueurs d'onde d'excitation et d'émission de la première bande $4f \rightarrow 5d$ et décalage de Stokes ΔE de l'ion Ce^{3+} dans $Ba_4Y_3F_{17}$. Valeurs attendues pour Pr^{3+} .

	$\lambda_{exc.}$ (nm)	$\lambda_{ém.}$ (nm)	ΔE (cm^{-1})
Ce^{3+}	256	316	7500
	293	313	2180
Pr^{3+}	194	-	-
	215	225	2200

Le tableau montre que l'un des sites possède un champ cristallin assez important pour provoquer une émission à déclin rapide du praséodyme puisque la première bande $4f \rightarrow 5d$ est attendue à une longueur d'onde légèrement supérieure à celle du niveau 1S_0 (213 nm). En revanche on peut prévoir pour le site prédominant, que nous avons attribué aux sites de l'yttrium, une position de la bande $4f \rightarrow 5d$ à beaucoup plus courte longueur d'onde et par conséquent une désexcitation non radiative du niveau $5d$ vers 1S_0 .

1. Emission $5d \rightarrow 4f$

Afin d'étudier l'influence de la concentration sur les propriétés de luminescence du Pr^{3+} au sein de $Ba_4Y_3F_{17}$, nous avons synthétisé une série d'échantillons pulvérulents de formule générale $Ba_4Y_3F_{17}:x\%Pr$ ($x = 1, 20, 70$ et 100) (Chap. II, A-2.2).

La coloration vert clair de ces composés à l'exception de $Ba_4Y_3F_{17}:1\%Pr$ est due à la forte absorption dans le bleu des niveaux 3P_J et dans le rouge du niveau 1D_2 . Il est utile de mentionner qu'ils restent transparents dans le domaine de longueur d'onde attendu pour l'émission du praséodyme.

A la figure VI.16 sont représentés les spectres d'excitation et d'émission, à température ambiante, de l'échantillon $Ba_4Y_3F_{17}:20\%Pr$. Ce composé présente deux bandes d'émission dans l'ultraviolet à 233 et 258 nm que nous pouvons associer aux transitions du bas de la bande $4f5d$ vers les niveaux 3H_J et 3F_J . Dans le domaine de longueur d'onde 180-230 nm, le spectre d'excitation comporte deux bandes dont les maxima se situent à 198 et 213 nm. Ces valeurs sont proches de celles attendues à partir des bandes d'excitation du cérium (Tableau VI.6).

La valeur du décalage de Stokes ($\Delta E = 3100 \text{ cm}^{-1}$) est quelque peu supérieure à celle envisagée. Cette différence est vraisemblablement liée à la réabsorption de la composante de plus courtes longueurs d'onde avec l'augmentation de la concentration en ions luminescents. Ceci est visible sur le spectre d'émission où l'intensité de la première bande est nettement réduite. Aux plus fortes concentrations en Pr^{3+} ce phénomène s'accroît et provoque la quasi-disparition de la composante de plus courtes longueurs de l'émission.

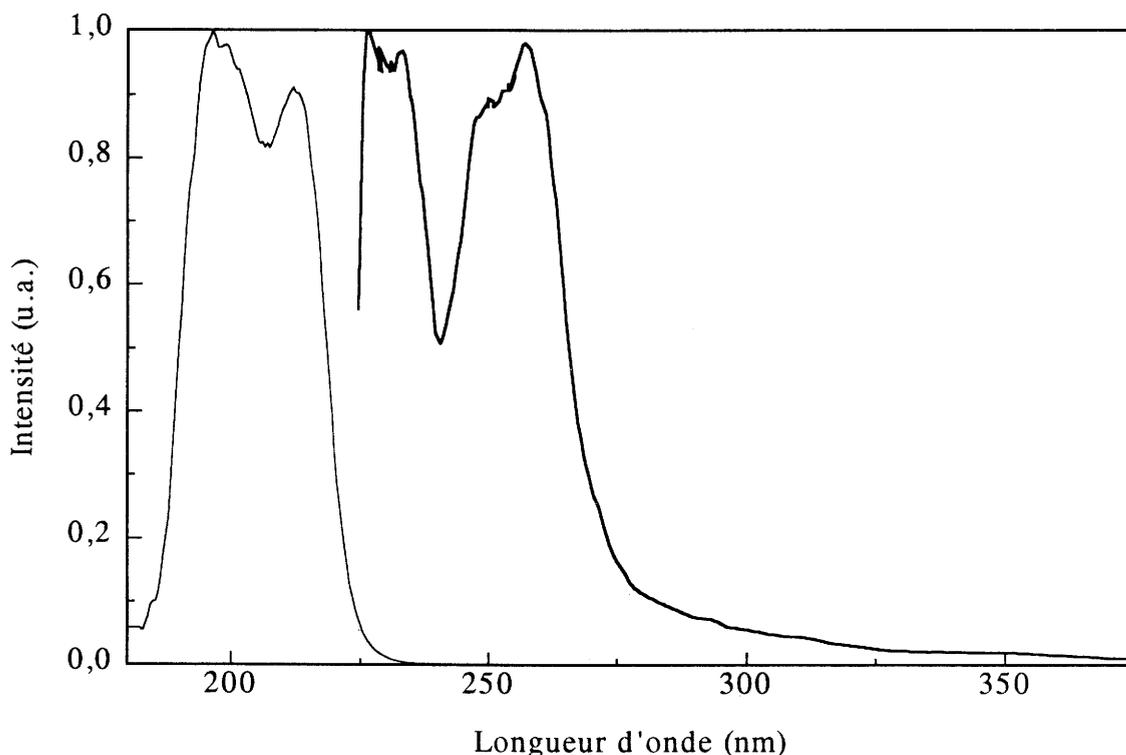


Figure VI.16 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) de $Ba_4Y_3F_{17}:20\%Pr$ à 300K ($\lambda_{em.} = 259\text{ nm}$, $\lambda_{exc.} = 212\text{ nm}$).

Le rendement interne de l'émission du Pr^{3+} dans ce réseau n'a pu être obtenu en raison de la position à courtes longueurs dans l'UV des bandes d'absorption de Pr^{3+} , région dans laquelle les coefficients de réflexion diffuse ne peuvent être mesurés par notre appareillage. Néanmoins, comme il est très probable que l'absorption dans l'UV des bandes $4f^2 \rightarrow 4f5d$ soit maximale à partir d'un dopage à 20%, l'évolution de l'intensité de luminescence entre 20 et 100%Pr reflète alors la variation du rendement. Nous observons une chute relativement brusque (chute d'un facteur 6 entre une concentration de 20% à 100%) de l'intensité d'émission de Pr^{3+} en fonction de la concentration en ions luminescents, beaucoup plus marquée que dans le cas du cérium (Chap. IV, D-1.2). L'extinction plus forte du praséodyme est certainement la conséquence des transferts d'énergie vers les niveaux 3P_J .

Comme déjà observé dans $K_2NaYF_6:Pr$, le composé $Ba_4Y_3F_{17}$ dopé au praséodyme possède en effet une très faible émission secondaire de raies à partir des niveaux 3P_J lors de l'excitation directe dans la bande $4f5d$ centrée à 213 nm. L'émission $5d \rightarrow 4f$ se situe à des

longueurs d'onde très proches de celles de l'émission $5d \rightarrow 4f$ du praséodyme incorporé dans le site du potassium de K_2NaYF_6 (Fig. VI.7). L'énergie des transitions $5d \rightarrow {}^3P_J$ est proche de celle des raies d'absorption ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_J$, ce qui permet l'excitation des niveaux 3P_J par transfert d'énergie.

Bien que l'extinction par concentration limite la teneur en praséodyme, $Ba_4Y_3F_{17}:Pr$ peut néanmoins présenter un intérêt comme cristal scintillateur dans la mesure où la cross-luminescence peut contribuer à l'excitation du praséodyme.

2. Emission f-f à partir de 1S_0

Une deuxième émission issue du niveau 1S_0 vient se superposer à l'émission de bande quand nous excitons le matériau à plus courtes longueurs d'onde dans l'UV (Fig. VI.17).

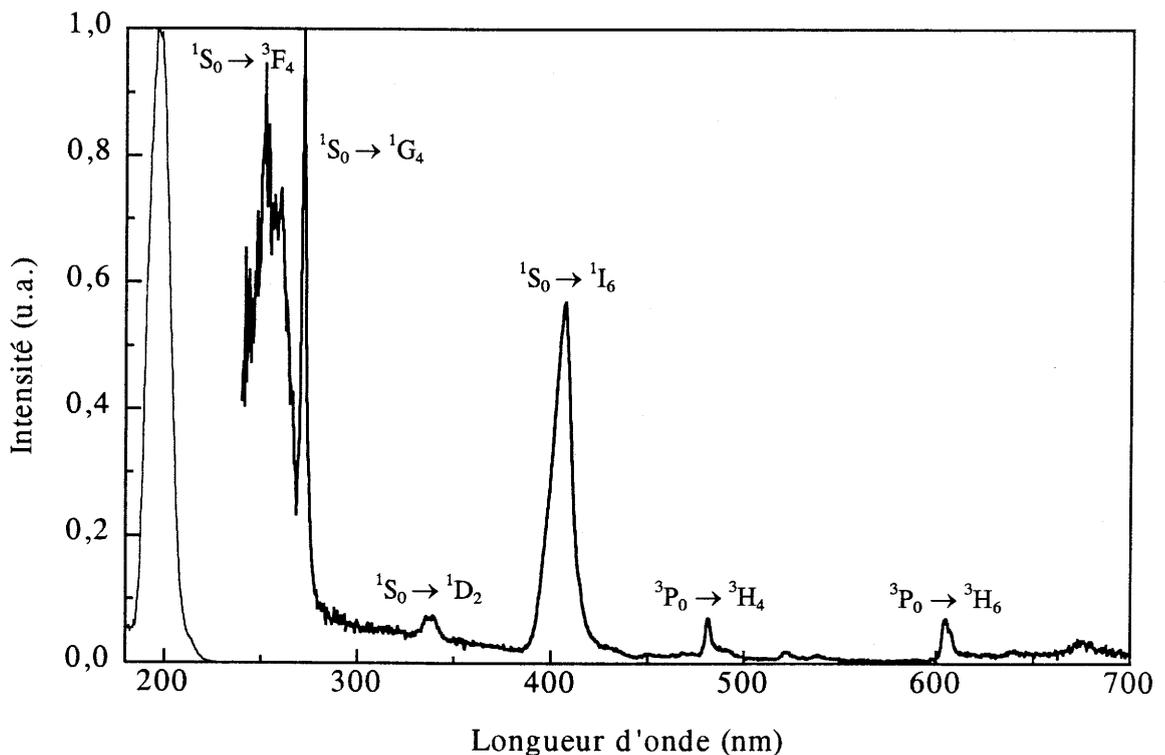


Figure VI.17 : Spectres d'excitation (trait fin) et d'émission (trait en gras) de la luminescence secondaire de raies dans $Ba_4Y_3F_{17}:20\%Pr$ à 300K

$$(\lambda_{ém.} = 405 \text{ nm}, \lambda_{exc.} = 197 \text{ nm}).$$

Le spectre d'excitation de la transition $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ à 405 nm pour le composé $Ba_4Y_3F_{17}:20\%Pr$ est constitué d'une seule bande centrée à 197 nm, valeur très proche de celle attendue à partir du spectre d'excitation des ions Ce^{3+} dans les sites de l'yttrium (Tableau VI.6). Cette bande 4f5d du Pr^{3+} se situe nettement au-dessus du niveau 1S_0 et son excitation provoque, via des transitions non radiatives, le peuplement de ce niveau.

CONCLUSION

Des émissions 5d \rightarrow 4f à déclin rapide ont été observées dans les fluorures A_2NaYF_6 (A = K, Rb) de type elpasolite et $Ba_4Y_3F_{17}$ dopés au praséodyme. Les positions des bandes d'absorption sont proches de celles attendues à partir des transitions du cérium dans ces réseaux.

Le fluorure $Rb_2NaYF_6:Pr$ ne présente que l'émission d \rightarrow f correspondant à des ions praséodyme disposés dans les sites octaédriques de l'yttrium. Dans ce fluorure la probabilité de désexcitation non radiative du niveau 5d par un processus de relaxation croisée résultant du recouvrement des bandes 5d \rightarrow 4f avec des raies d'absorption 4f-4f est très réduite en raison des faibles forces d'oscillateur de ces dernières, le site de la terre rare étant centré. L'émission 5d \rightarrow 4f ne présente pas d'extinction par concentration dans le domaine de composition $Rb_2NaY_{1-x}Pr_xF_6$ ($x \leq 0,20$).

Trois types de centres émetteurs ont été mis en évidence dans $K_2NaYF_6:Pr$:

- les ions Pr^{3+} substitués à l'yttrium (centre A) donnent une émission très voisine de celle observée pour $Rb_2NaYF_6:Pr$,
- aux faibles taux de dopage des ions Pr^{3+} substitués au potassium dans les sites de basse symétrie (centre B) présentent une émission 5d \rightarrow 4f à plus courte longueur d'onde,
- des ions Pr^{3+} dans des sites à champ faible donnent une émission 4f \rightarrow 4f issue de 1S_0 , le niveau 5d inférieur étant situé au-dessus de ce niveau. On peut supposer qu'il s'agit d'ions Pr^{3+} introduits dans des sites du potassium moins distordus que les précédents en raison d'un mécanisme de compensation de charge différent.

L'abaissement de symétrie du réseau elpasolite et la forte distorsion des sites B peuvent lever l'interdiction des transitions 4f-4f. L'émission 5d → 4f dans K_2NaYF_6 présente une forte extinction par concentration résultant vraisemblablement du recouvrement de bandes 5d → 4f avec des raies 4f → 4f.

Comme dans le cas du cérium deux types de centres émetteurs sont présents dans $Ba_4Y_3F_{17}:Pr$:

- des ions Pr^{3+} introduits dans les sites du baryum vraisemblablement à l'origine de l'émission 5d → 4f,
- les ions Pr^{3+} substitués à l'yttrium sont soumis à un champ trop faible pour abaisser le niveau 5d au-dessous de 1S_0 . Ils donnent en conséquence une émission de raies issue de ce niveau, atténuée en raison d'un transfert d'énergie vers les ions Pr^{3+} incorporés dans les sites du baryum.

Une excitation dans les transitions 4f → 5d entraîne à côté de l'émission 5d → 4f une faible émission 4f-4f issue des niveaux 3P_J . Les processus de relaxation croisée à l'origine de cette émission sont certainement responsables d'une extinction par concentration bien plus prononcée que dans le cas du cérium.

Dans divers réseaux fluorés, de fortes teneurs en cérium peuvent être introduites sans que la luminescence soit affectée par l'extinction par concentration, caractéristique favorable pour l'excitation du cérium par des rayonnements ionisants. Dans le cas du praséodyme les résultats obtenus semblent indiquer que seuls les réseaux comportant des sites centrés permettent d'éviter des pertes par relaxation croisée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Loh, *Phys. Rev.*, 140(5) (1965) A1463.
- [2] M.J. Weber, *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*, Ed. Frontières, (1993) p.99.
- [3] P. Caro, *Structures électroniques des éléments de transition*, Presses universitaires de France, (1976).
- [4] E.G. Gumanskaya, M.V. Korzhik, S.A. Smirnova, V.B. Pavlenko et A.A. Fedorov, *Opt. Spectr.*, 72(1) (1991) 86.
- [5] S. Aléonard et C. Pouzet, *J. Appl. Cryst.*, 1 (1968) 113.
- [6] H. Guenguard, Thèse de l'université de Bordeaux I, (1994).
- [7] M.T. Gaewdang, Thèse de l'université de Bordeaux I, (1993).
- [8] M. Kieser et O. Greis, *Z. anorg. allg. Chem.*, 468 (1980) 164.
- [9] C. Del Mello Donega, A. Meijerink et G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 56(5) (1995) 673.
- [10] H.E. Hoefdraad et G. Blasse, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 29 (1975) K95.
- [11] W.W. Piper, J.A. Deluca et F.S. Ham, *J. Lum.*, 8 (1974) 344.
- [12] J.L. Sommerdijk, A. Bril et A.W. de Jager, *J. Lum.*, 9 (1974) 288.
- [13] C.G. Levey, T.S. Glynn et W.M. Yen, *J. Lum.*, 31/32 (1984) 245.
- [14] J.C. Vial, R. Buisson, F. Madeore et M. Poirier, *J. Phys.*, 40 (1979) 913.
- [15] C. Pédrini, D. Bouttet, C. Dujardin, B. Moine et H. Bill, *Chem. Phys. Letters*, 220 (1994) 433.
- [16] M.L. Meilman, A.I. Kolomiitsev, A.M. Kevorkov et K.S. Bagdasarov, *Opt. Spectr.*, 57(2) (1984) 145.
- [17] L. Ozawa et P.M. Jaffe, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1297.
- [18] N.V. Kuleshov, V.P. Mikhailov, S.A. Radkevich, V.N. Boikov, D.S. Umreiko et B.I. Minkov, *Opt. Spectr.*, 77(2) (1994) 220.
- [19] A.J. de Vries, G. Blasse et R.J. Pet, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 1141.
- [20] A.M. Srivastava, M.T. Sokieroj, S.K. Ruan et E. Banks, *Mat. Res. Bull.*, 21 (1986) 1455.
- [21] G. Blasse, J.P.M. van Vliet, J.W.M. Verwey, R. Hoogendam et M. Wiegel, *J. Phys. Chem. Solids*, 50(6) (1989) 583.

- [22] S.P. Chernov, L.I. Devyatkova, O.N. Ivanova, A.A. Kaminskii, V.V. Mikhailin, S.N. Rudnev et T.V. Uvarrova, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 88 (1985) K169.
- [23] C. Fouassier, B. Latourrette, J. Portier et P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 11 (1970) 933.
- [24] L.J. Lyu et D.S. Hamilton, *J. Lum.*, 48/49 (1991) 251.
- [25] A.J. de Vries et G. Blasse, *Mat. Res. Bull.*, 21 (1986) 683.
- [26] B.F. Aull, Thèse de l'université du Massachusett, (1985).
- [27] B.F. Aull et H.P. Janssen, *Phys. Rev. B*, 34(10) (1986) 6640, *ibidem* 6647.
- [28] S. Mroczkowski et P. Dorain, *J. Less-Common. Metals*, 110 (1985) 259.
- [29] W.A. Hargreaves, *J. Phys. Condens. Matter*, 4 (1992) 6141.
- [30] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.
- [31] A. Bril et W. Hoekstra, *Philips Res. Rept.*, 16 (1961) 356.
- [32] A. Bril et W. van Meurs-Hoekstra, *Philips Res. Rept.*, 19 (1964) 296.
- [33] V.P. Bhola, *J. Lum.*, 14 (1976) 115.
- [34] S.O. Vasquez et C.D. Flint, *Chem. Phys. Lett.*, 238 (1995) 378.
- [35] C.W. Struck et W.H. Fonger, *J. Lum.*, 10 (1975) 1.
- [36] C. Pédrini, B. Moine, J.C. Gacon et B. Jacquier, *J. Phys. Condens. Matter*, 4 (1992) 5461.
- [37] G. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers, (1968) 52.
- [38] D. Avignant, *Rev. Chim. Miné.*, 15(4) (1978) 360.
- [39] I. Gérard, Thèse de l'université de Paris-Sud, (1993).
- [40] D. Bouttet, Thèse de l'université de Lyon I, (1995).
- [41] C.W.E van Eijk, *J. Lum.*, 60/61 (1994) 936.

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux luminescents en vue de la réalisation de cristaux scintillateurs détecteurs de rayonnements X ou γ . Pour une telle application, un matériau luminescent doit posséder au moins trois propriétés essentielles :

- une **forte densité** alliée à la présence d'éléments à numéro atomique élevé afin d'augmenter l'efficacité d'absorption des photons X ou γ incidents. Ceci permet notamment de réduire considérablement le volume des détecteurs.

- un **rendement de scintillation suffisamment élevé**, caractéristique primordiale pour l'obtention d'images d'excellente qualité avec de bonnes résolutions spatiale et de contraste.

- un **temps de déclin de luminescence court** pour permettre la séparation d'événements rapprochés et augmenter le rapport signal sur bruit.

Dans ce but, nous avons étudié les **propriétés de luminescence de composés fluorés activés au cérium et au praséodyme trivalents**. Le choix des fluorures comme matrices d'accueil repose sur un compromis entre les différentes caractéristiques exigées : le rendement de scintillation est limité par leur **large bande interdite** (de l'ordre de 10 eV) mais la **faible énergie des phonons** réduit les pertes non radiatives, leurs **basses températures de fusion** sont favorables pour la cristallogénèse ; la **stabilité du degré d'oxydation +3 des ions cérium et praséodyme plus grande** que dans les oxydes permet l'incorporation de fortes teneurs en ions activateurs, caractéristique favorable pour un transfert efficace de l'énergie cédée au réseau par le rayonnement incident. Les centres activateurs, les ions lanthanides à transitions permises, ont été sélectionnés sur le critère de leur rapidité de réponse ; l'émission $5d \rightarrow 4f$ des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} présente un déclin inférieur à la cinquantaine de nanosecondes.

La démarche dans la recherche de nouveaux matériaux luminescents scintillateurs repose sur une première investigation d'échantillons pulvérulents avec mesures des rendements quantiques et du déclin de luminescence pour une excitation directe des ions

activateurs. La seconde étape est double avec les premiers tests de scintillation sous rayonnement X (rayonnement synchrotron) et les essais de croissance cristalline des matériaux présentant les propriétés les plus performantes. Au dernier stade, les tests dans les conditions réelles d'utilisation sous excitation des rayons X et γ permettent d'obtenir les caractéristiques essentielles de scintillation (rendement en photons/MeV et temps de réponse du scintillateur). La détermination des mécanismes fondamentaux d'excitation des ions luminescents est effectuée à l'aide du rayonnement synchrotron qui couvre une large gamme d'énergie d'excitation.

La recherche de nouveaux matériaux scintillateurs nous a conduit à prendre trois orientations différentes :

- la première traite des propriétés de fluorescence et de scintillation de *composés denses à base de baryum dopés au cérium* : $BaThF_6$ et $Ba_4Y_3F_{17}$. Le choix de $BaThF_6$ repose sur son isotypie avec CeF_3 (matériau présentant les caractéristiques les plus favorables pour les calorimètres électromagnétiques) et sur la présence du thorium, élément lourd avec une photofraction (rapport entre la section efficace de l'absorption photoélectrique et la somme des sections efficaces des mécanismes d'absorption d'une radiation ionisante par effet photoélectrique et diffusion Compton) très élevée. $Ba_4Y_3F_{17}$ est l'un des fluorures transparents les plus denses à base de baryum après $BaThF_6$. Un intérêt supplémentaire de ces composés était la possibilité d'une cross-luminescence liée à la présence du baryum, pouvant augmenter par transfert d'énergie la probabilité d'excitation des ions cérium.

- la deuxième approche est l'association du plomb avec la forte densité que cela impose et du cérium afin de gagner en rapidité de réponse. Les *composés $PbThF_6$, $KPbLaF_6$ et $Ba_{4(1-x)}Pb_{4x}Y_3F_{17}$ activés au cérium* ont donc été étudiés dans cette perspective.

- l'activation avec l'ion praséodyme susceptible de présenter un déclin de luminescence plus rapide que le cérium puisque l'émission se situe à plus courte longueur d'onde a constitué le troisième volet de ce travail. Nous avons ainsi entrepris la caractérisation de la luminescence du praséodyme dans les *composés elpasolites Rb_2NaYF_6 , K_2NaYF_6 et dans $Ba_4Y_3F_{17}$* , les caractéristiques de la luminescence du cérium dans ces fluorures montrant l'existence de sites à champ fort, caractéristique nécessaire pour l'obtention d'une émission $5d \rightarrow 4f$ du praséodyme.

Composés denses à base de baryum BaThF₆ et Ba₄Y₃F₁₇ dopés au cérium

L'étude spectroscopique sous excitation UV a montré que les fluorures BaThF₆ et Ba₄Y₃F₁₇ dopés au cérium présentaient les premières caractéristiques requises pour une utilisation potentielle comme scintillateur, à savoir un rendement de luminescence d'environ 80% (pour une concentration molaire en cérium de 0,1 à 100%) et de 90% (pour une composition optimale de 20%Ce) respectivement avec un temps de déclin court inférieur à 30 ns pour l'un et l'autre réseau. L'absence d'extinction par concentration de l'émission du cérium dans BaThF₆ est la conséquence d'un fort décalage de Stokes.

Les spectres d'excitation de ces matériaux obtenus à l'aide du rayonnement synchrotron ont permis avec l'aide des spectres XPS de déterminer les mécanismes fondamentaux d'excitation des ions Ce³⁺ par des particules ionisantes :

- piégeage des excitons,
- excitation par collisions inélastiques avec les excitations secondaires,
- transfert d'énergie à l'aide de la cross-luminescence. La plus grande

particularité de ces fluorures à base de baryum reste l'apparition pour une excitation supérieure à 18 eV, d'une émission à déclin subnanoseconde (<1 ns) dite de cross-luminescence (CL) similaire à celle observée pour la première fois en 1982 dans BaF₂. Cette émission permet l'excitation des ions Ce³⁺ par transfert d'énergie entre les centres CL → Ce³⁺. Ce mécanisme très efficace permet d'accroître le rendement de scintillation lorsque la faible concentration en Ce³⁺ limite la probabilité de transfert aux ions luminescents de l'énergie cédée au réseau par le rayonnement incident.

- transfert de l'énergie de recombinaison des paires e⁻-trou créées par les processus de multiplication des excitations électroniques ($E > 2E_g$) et de relaxation Auger des trous profonds des niveaux de coeur ($E_c > E_g$). Il convient de noter que l'excitation par capture successive des porteurs de charge est peu efficace en raison de l'écart énergétique important entre le haut de la bande de valence et les niveaux 4f (2,5 eV) qui réduit la probabilité de capture du trou par un centre Ce³⁺.

Des cristaux de BaThF₆:Ce de dimensions de l'ordre du cm³ ont été obtenus par la méthode Bridgman. Ils présentent un déficit en thorium. Pour une concentration en cérium de 1% en moles, un rendement de scintillation sous irradiation par un rayonnement γ de

600 photons /MeV a été obtenu, valeur plus élevée que celle signalée pour $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ pour un même niveau de dopage.

Composés fluorés au plomb dopés au cérium

Dans les fluorures PbThF_6 , $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$ et KPbLaF_6 dopés au cérium, les premières transitions $4f \rightarrow 5d$ se situent dans le domaine de transparence du réseau. Pour une excitation dans les niveaux 5d, nous avons pu mettre en évidence à basse température dans ces trois réseaux-hôtes une luminescence ultraviolette du cérium. L'émission est cependant fortement affectée par une extinction thermique due à la photoionisation du Ce^{3+} en raison de la proximité des niveaux émetteurs 5d du cérium et des niveaux excitoniques du plomb. L'extinction est donc déterminée par la position relative des bandes 5d et des états 6s6p du plomb. Elle est d'autant plus prononcée que les composés sont fortement concentrés en plomb.

Des émissions intrinsèques à l'ion Pb^{2+} ont été également observées dans les composés $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$ et KPbLaF_6 : une émission dans le visible avec un très fort décalage de Stokes pour les fluorures $\text{Ba}_{4(1-x)}\text{Pb}_{4x}\text{Y}_3\text{F}_{17}$, une émission dans l'ultraviolet et une seconde vers 400 nm pour KPbLaF_6 . Lorsque le plomb n'est pas dilué, l'extinction thermique est prononcée : l'intensité d'émission est réduite de moitié vers 100K.

Un transfert d'énergie du plomb vers les ions Ce^{3+} a été mis en évidence exclusivement lors de la présence de l'émission ultraviolette intra Pb^{2+} dans KPbLaF_6 , le fort décalage de l'émission visible empêchant tout recouvrement avec les bandes d'absorption du cérium.

En conclusion un réseau-hôte comportant un ion à doublet $6s^2$ tel que le plomb devrait posséder les caractéristiques suivantes pour présenter un rendement de scintillation notable :

- des sites à champ fort pour le cérium afin d'abaisser le premier niveau 5d suffisamment au-dessous des niveaux 6s6p du plomb,
- une émission du plomb à faible décalage de Stokes afin de permettre un transfert d'énergie $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$.

Si ces deux conditions pouvaient être réunies, la forte extinction de la luminescence du plomb dans les fluorures lorsqu'il n'est pas dilué, limiterait les possibilités d'utilisation d'un tel matériau.

Composés fluorés activés au praséodyme

Une luminescence $5d \rightarrow 4f$ à déclin rapide est présente dans les elpasolites fluorées Rb_2NaYF_6 et K_2NaYF_6 ainsi que dans $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$. Seul $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ présente uniquement une telle émission, le praséodyme se disposant exclusivement dans les sites de l'yttrium dont l'environnement octaédrique entraîne un fort éclatement des niveaux $5d$ abaissant les niveaux t_{2g} bien au-dessous du niveau 1S_0 de la configuration $4f^2$. Dans K_2NaYF_6 , l'ion Pr^{3+} peut également occuper les sites de coordinence 12 du potassium ; suivant probablement le mécanisme de compensation de charge, le niveau $5d$ de plus basse énergie se situe soit au-dessus de 1S_0 , conduisant à une émission $4f \rightarrow 4f$ issue de ce niveau, soit légèrement au-dessous donnant naissance à une seconde émission $5d \rightarrow 4f$.

Dans $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ l'émission $5d \rightarrow 4f$ est attribuée aux ions Pr^{3+} incorporés dans les sites du baryum, l'émission $4f \rightarrow 4f$ issue de 1S_0 aux ions Pr^{3+} substitués à l'yttrium.

Un rendement élevé de scintillation nécessite dans le cas des fluorures une forte concentration en ions activateurs. Aucune extinction par concentration de l'émission du praséodyme dans Rb_2NaYF_6 n'a été observée lorsque sa concentration varie de 1 à 20%. Dans K_2NaYF_6 et $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ l'émission est affectée par un processus de relaxation croisée résultant du recouvrement de bandes $5d \rightarrow 4f$ avec les raies d'absorption $4f \rightarrow 4f$ qui peut être mis en évidence par la présence d'une émission issue des niveaux $4f$ inférieurs. Dans Rb_2NaYF_6 , la faible force d'oscillateur des transitions $4f \rightarrow 4f$ en raison de la présence d'un centre de symétrie entrave ce processus. Le fort décalage de Stokes ($\geq 7000 \text{ cm}^{-1}$) évite les migrations jusqu'à des défauts.

Les elpasolites ont été testées sous rayonnement synchrotron. Une scintillation des deux composés est détectée. $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ présente comme sous excitation directe une luminescence de bande accompagnée d'une émission de raies.

Nous avons pu déterminer les différents mécanismes d'excitation des ions Pr^{3+} dans le domaine de 5 à 40 eV. Les mécanismes prépondérants sont identiques à ceux que nous avons mis en évidence lors de l'étude de $\text{BaThF}_6:\text{Ce}$: piégeage des excitons, multiplication des excitations électroniques et relaxation des trous profonds par relaxation Auger.

Au vue des résultats de ce travail, nous pouvons envisager d'autres voies d'investigations comme l'exploitation de l'émission de type cross-luminescence et le développement du praséodyme comme centre émetteur.

L'*exploitation de la luminescence intrinsèque* des réseaux halogénés à base de baryum ou d'éléments alcalins comme le potassium ou le rubidium est une approche certainement très encourageante. L'extrême rapidité du déclin de luminescence ($\tau < 1$ ns) permet en effet de pallier la faiblesse du rendement généralement présentée par la cross-luminescence. Pour bien mettre en avant son intérêt, la comparaison entre les différents scintillateurs doit être basée sur le rendement de scintillation en photons/MeV/ns. Dans ce cas, BaF_2 présente un rendement de 3000 photons/MeV/ns alors que celui de CeF_3 n'est que de 155 photons/MeV/ns. Les composés BaThF_6 et $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ méritent d'être étudiés dans cette perspective ainsi que d'autres composés tel que BaY_2F_8 .

Le *choix du praséodyme comme ion activateur* est une voie à développer dans la perspective de l'amélioration de la probabilité de capture d'un trou du haut de la bande de valence par le centre émetteur. Bien que nous n'ayons pas pu le mettre en évidence dans les elpasolites, il a été montré que les niveaux 4f de Pr^{3+} se situent à plus basse énergie que le cérium dans la bande interdite. Le rendement de transfert des paires e^- -trou au centre émetteur, paramètre essentiel dans l'obtention d'un rendement de scintillation élevé, devrait ainsi être fortement accru.

ANNEXE 1

Récapitulatif des études menées sur la détermination de la structure tysonite

Groupe d'espace	$P6_3/mcm$ D_{6h}^3 $Z = 6$	$P6_3/mmc$ D_{6h}^4 $Z = 2$	$P6_3cm$ C_{6v}^3 $Z = 6$	$P\bar{3}c1$ D_{3d}^4 $Z = 6$
Site ponctuel de Ln	C_{2v}	D_{3h}	C_s	C_2
Diffraction des rayons X	minéral tysonite Oftedal 1931 [1]	minéral tysonite Schylter 1952 [2]		LaF ₃ Mansmann 1965 [3] Zalkin 1966 [4] Brach 1985 [5]
Diffraction des neutrons			LaF ₃ De Rango 1966 [21]	LaF ₃ , CeF ₃ Cheetham 1976 [6] LaF ₃ Maximov 1985 [7] Zalkin 1985 [8]
RMN		LnF ₃ (Ln = Ce-Nd) Afanasiev 1972 [20]	LaF ₃ Anderson 1968 [22] NdF ₃ , PrF ₃ Lundin 1968 [23]	CeF ₃ Lee 1969 [9]
Spectrométrie Raman				LnF ₃ (Ln = La-Nd) Bauman 1967 [10] LaF ₃ Cerdeira 1979 [11]
Spectrométrie infrarouge				LaF ₃ Rast 1968 [12] LnF ₃ (Ln = La-Nd) Lowndes 1969 [13]
RPE	LaF ₃ :Gd ³⁺ Jones 1959 [17] LaF ₃ :Ce ³⁺ Baker 1961 [18]			
Microscopie électronique		LaF ₃ Greis 1978 [14]		LaF ₃ Greis 1978 [14]
Autres techniques d'analyse	LaF ₃ Van Vleck 1934 [19]			LaF ₃ Krischer 1978 [15] Hudson 1976 [16]

Ce tableau récapitulatif est extrait de la thèse de J. Aride dans laquelle de plus amples informations peuvent être trouvées [24].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Oftedal, Z. Phys. Chem., B5 (1929) 272 ; B13 (1931) 190.
- [2] K. Schlyter, Ack. Kem., 5(8) (1952) 73.
- [3] M. Mansmann, Z. anorg. allgem. Chem., 331 (1964) 98 ; Z. Kristallogr., 122 (1965) 375.
- [4] A. Zalkin, D.H. Templeton et T.E. Hopkins, Inorg. Chem., 5 (1966) 1466.
- [5] I. Brach et H. Schulz, Solid State Ionics, 15 (1985) 135.
- [6] A.K. Cheetham, B.E.F Fender, H. Fuess et A.F. Wright, Acta Cryst., B32 (1976) 94.
- [7] B. Maximov et H. Schulz, Acta Cryst., B41 (1985) 88.
- [8] A. Zalkin et D.H. Templeton, Acta Cryst., B41 (1985) 91.
- [9] K. Lee, Solid State Comm., 7 (1969) 367.
- [10] R.P. Bauman et S.P.S Porto, Phys. Rev., 161(3) (1967) 842
- [11] F. Cerdeira, V. Lemos et R.S. Wattyar, Phys. Rev., B19(10) (1979) 5413.
- [12] H.E. Rast, H.H. Caspers, S.A. Miller et R.A. Buchanan, Phys. Rev., 171 (1968) 1051.
- [13] R.P. Lowndes, J.F. Parrish et C.H. Perry, Phys. Rev., 182 (1969) 913.
- [14] O. Greis et D.J.M. Bevan, J. Solid State Chem., 24 (1978) 113.
- [15] C. Krisher, Appl. Phys. Lett., 13 (1968) 310.
- [16] P.R. Hudson, J. Phys., C9 (1976) L39.
- [17] D.A. Jones, J.M. Baker et D.F.D. Pope, Proc. Phys. Soc (London), 74 (1959) 249.
- [18] J.M. Baker et R.S. Rubans, Proc. Phys. Soc (London), 78 (1961) 1353.
- [19] J.H. Van Vleck et M.H. Hebb, Phys. Rev., 46 (1934) 17.
- [20] M.L. Afanasiev, S.P. Habuba et A.G. Lundin, Acta Cryst., B28 (1972) 2903.
- [21] C. De Rango , G. Tsoucaris et C. Zelwer, C.R. Acad. Sci. Paris, C263 (1966) 64.
- [22] L.O. Andersson et W.G. Proctor, Z. Kristallogr., 127 (1968) 366.
- [23] A.G. Lundin et S.P. Gabuda, Izv. Sib. otd. Nauk SSSR Kim. Nauk., 1 (1968) 90.
- [24] J. Aride, Thèse de l'université de Bordeaux I, (1981).

ANNEXE 2

Calcul des rendements quantiques externe $\rho_{\text{ext.}}$ et interne $\rho_{\text{int.}}$ de luminescence

Les rendements quantiques externe et interne peuvent être calculés de manière simple à partir des spectres de réflexion diffuse, d'excitation et d'émission des échantillons analysés.

Le rendement quantique externe $\rho_{\text{ext.}}$ est donné par le rapport entre le nombre de photons émis par l'échantillon N_e et le nombre de photons incidents N_i :

$$\rho_{\text{ext.}} = \frac{N_e}{N_i}$$

La mesure du rendement externe en absolu implique la connaissance de deux paramètres : le nombre total de photons arrivant sur l'échantillon et le nombre total de photons émis par l'échantillon. Le problème de la mesure du nombre de photons incidents peut être simplifié par l'utilisation d'une référence dont le rendement quantique externe est connu dans le domaine de longueur d'onde étudié. Le nombre de photons émis par l'échantillon est quant à lui proportionnel à l'intensité d'émission. Le rendement quantique externe $\rho_{\text{ext.}}$ d'un échantillon peut alors s'écrire :

$$\frac{(\rho_{\text{ext.}})_{\text{écht}}}{(\rho_{\text{ext.}})_{\text{réf.}}} = \frac{(I_e)_{\text{écht}}}{(I_e)_{\text{réf.}}}$$

Le rendement quantique interne est défini comme le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. Les deux rendements quantiques externe et interne peuvent être reliés par la relation :

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

où r est le coefficient de réflexion diffuse de l'échantillon à une longueur d'onde donnée.

Nous avons choisi pour chaque domaine d'émission de prendre comme références les luminophores commerciaux suivants :

$\text{BaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}$ NBS n°1032 pour l'émission ultraviolette

$\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}^{2+}$ Kyokko KX501A pour l'émission bleue.

Pour le luminophore $\text{BaSiO}_5:\text{Pb}^{2+}$ (NBS n°1032), son rendement quantique interne $\rho_{\text{int.}}$ et sa réflectance ont été déterminés par Bril et al. pour des longueurs d'onde incidentes comprises entre 200 et 400 nm [1, 2]. Quant au luminophore émettant dans le bleu ($\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}^{2+}$), ses rendements externe et interne ont été calculés par comparaison avec le standard $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ (NBS n° 1026). Le tableau 1 donne les valeurs des rendements quantiques des luminophores considérés.

Tableau 1 : Rendements quantiques externe et interne pour une excitation à 254 nm.

Luminophores	$\rho_{\text{ext.}}$ (%)	$\rho_{\text{int.}}$ (%)
$\text{BaSiO}_5:\text{Pb}$	66	79
$\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$	78	87

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Bril et W. Hoekstra, Philips Res. Repts, 16 (1961) 356.
 [2] A. Bril et W. van Meurs-Hoekstra, Philips Res. Repts, 19 (1964) 296.

