



HAL
open science

Élaboration, caractérisation et modélisation des phénomènes de luminescence du monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium SrAl_2O_4

Christian Beauger

► **To cite this version:**

Christian Beauger. Élaboration, caractérisation et modélisation des phénomènes de luminescence du monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium SrAl_2O_4 . Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999. Français. NNT : 1999INPG4214 . tel-00843012

HAL Id: tel-00843012

<https://theses.hal.science/tel-00843012>

Submitted on 10 Jul 2013

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

N° d'ordre : 219 CD

THESE

Présentée par

Christian BEAUGER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET
DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ELABORATION, CARACTERISATION
ET MODELISATION DES PHENOMENES DE LUMINESCENCE
DU MONOALUMINATE DE STRONTIUM
DOPE A L'EUROPIUM ET AU DYSPROSIUM
 $SrAl_2O_4 : Eu, Dy$**

Soutenu à Nice le 2 décembre 1999

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. POUCHARD	<i>Professeur, I.C.M.C.B.</i>	Président
Messieurs	M. POUCHARD J.F. QUINSON	<i>Professeur, I.C.M.C.B.</i> <i>Directeur de Recherche, I.N.S.A.</i>	Rapporteurs
Messieurs	P. IACCONI B. GUILHOT P. GROSSEAU	<i>Professeur, U.N.S.A.</i> <i>Directeur de Recherche, E.N.S.M.S.E.</i> <i>Ingénieur de Recherche, E.N.S.M.S.E.</i>	Examineurs

Thèse préparée au CRESA : Centre de REcherche sur les Solides et leurs Applications.
Sciences des Processus Industriels et Naturels (Ecole Nationale Sup. des Mines de St Etienne)
Laboratoire de Physique Electronique des Solides (Université de Nice Sophia Antipolis)

N° d'ordre : 219 CD

THESE

Présentée par

Christian BEAUGER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET
DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ELABORATION, CARACTERISATION
ET MODELISATION DES PHENOMENES DE LUMINESCENCE
DU MONOALUMINATE DE STRONTIUM
DOPE A L'EUROPIUM ET AU DYSPROSIUM
 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$**

Soutenue à Nice le 2 décembre 1999

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. POUCHARD	<i>Professeur, I.C.M.C.B.</i>	Président
Messieurs	M. POUCHARD J.F. QUINSON	<i>Professeur, I.C.M.C.B.</i> <i>Directeur de Recherche, I.N.S.A.</i>	Rapporteurs
Messieurs	P. IACCONI B. GUILHOT P. GROSSEAU	<i>Professeur, U.N.S.A.</i> <i>Directeur de Recherche, E.N.S.M.S.E.</i> <i>Ingénieur de Recherche, E.N.S.M.S.E.</i>	Examineurs

Thèse préparée au **CRESA** : Centre de Recherche sur les Solides et leurs Applications.
Sciences des Processus Industriels et Naturels (Ecole Nationale Sup. des Mines de St Etienne)
Laboratoire de Physique Electronique des Solides (Université de Nice Sophia Antipolis)

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier M GUILHOT pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de réaliser, sous sa direction, ce travail dans les meilleures conditions possibles. Ses qualités scientifiques, son soutien et la confiance qu'il m'a toujours témoignés ont été des facteurs essentiels au bon déroulement de cette thèse.

Merci également à M GROSSEAU pour avoir encadré ce travail dans la bonne humeur ainsi que pour ses conseils et les nombreuses discussions toujours fructueuses que nous avons pu avoir.

Que M IACCONI trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour son implication dans ce travail et l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans le domaine de la luminescence. Merci à toute l'équipe du LPES (Mourad, Laurent, Sophiène, David, M Bindi et M Lapraz) pour leur accueil chaleureux et leur disponibilité.

Merci encore à M HUGUENIN pour sa passion communicative. Sa culture scientifique, son enthousiasme et son dynamisme ont permis de garder intact la motivation du début.

Je remercie vivement M QUINSON et M POUCHARD pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant la lourde tâche d'être rapporteurs.

J'exprime enfin mes plus vifs remerciements à M POUCHARD pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, mais aussi pour son inestimable contribution à l'établissement du modèle de phosphorescence au cours de discussions toujours passionnantes.

Je ne saurai oublier tout le personnel du département SPIN de l'Ecole des Mines et en particulier mes compagnons de « route », Nicolas, Jean-Jacques, Manu 1 & 2, Christoph, ainsi que mes colocataires de bureau, Eric puis Frédérique, qui ont largement contribué au bon déroulement de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : GENERALITES	3
I.1 Luminescence & Luminophores	
I.1.a Bref historique	3
I.1.b La luminescence	4
I.1.c Les luminophores	11
I.1.d La luminescence des ions de terre rare	14
I.2 De l'aluminate de strontium au pigment phosphorescent	
I.2.a Structure cristallographique de SrAl_2O_4	17
I.2.b Préparation	19
I.2.c Dopage aux ions de T.R.	22
I.2.d Autres aluminates d'alcalino-terreux	29
I.2.e Conclusions	30
I.3 La fluorescence	
I.3.a Appareillage	31
I.3.b Mode opératoire	33
I.3.c Influence de la température	33
I.4 La thermoluminescence - OMA	
I.4.a Principe	34
I.4.b Appareillage	38
I.4.c Mode opératoire	38
I.4.d Applications	39
I.5 Modélisation de la luminescence stimulée	
I.5.a Mise en équations	40
I.5.b Déclin de phosphorescence	41
i Cinétique d'ordre 1	42
ii Cinétique d'ordre 2	42
iii Cinétique d'ordre quelconque	42
I.5.c Thermoluminescence	42
i Cinétique d'ordre 1	43
ii Cinétique d'ordre 2	43
iii Cinétique d'ordre quelconque	43
Références bibliographiques	44

II.1 Présentation des précurseurs

II.1.a	Le carbonate de strontium (SrCO ₃)	
	i	Présentation 47
	ii	Comportement thermique 49
II.1.b	L'alumine gamma (γ-Al ₂ O ₃)	
	i	Présentation 52
	ii	Comportement thermique 54
II.1.c	Conclusions	55

II.2 Mise au point du mode de synthèse

II.2.a	Mode de mélangeage	55
II.2.b	Etude thermodynamique préliminaire	56
II.2.c	Comportement thermique du mélange stoechiométrique	59
II.2.d	Influence de la durée et de la température de calcination du mélange sur la réaction	
	i	Le four à atmosphère contrôlée 65
	ii	Principe de l'étude 67
	iii	Influence de la durée du palier 67
	iv	Influence de la température du palier 69
II.2.e	Protocole opératoire	70

II.3 Caractérisation optoélectronique

II.3.a	Influence de l'atmosphère	71
	i	Fluorescence 71
	ii	Thermoluminescence 76
	iii	Analyse spectrale des émissions de thermoluminescence 79
II.3.b	Influence de la stoechiométrie	80
	i	Fluorescence 82
	ii	Thermoluminescence 83
	iii	Interprétation 84
II.3.c	Conclusions	85

Références bibliographiques	87
------------------------------------	----

CHAPITRE III : DOPAGE DE SrAl₂O₄ AUX ÉLÉMENTS DE TERRE RARE 89

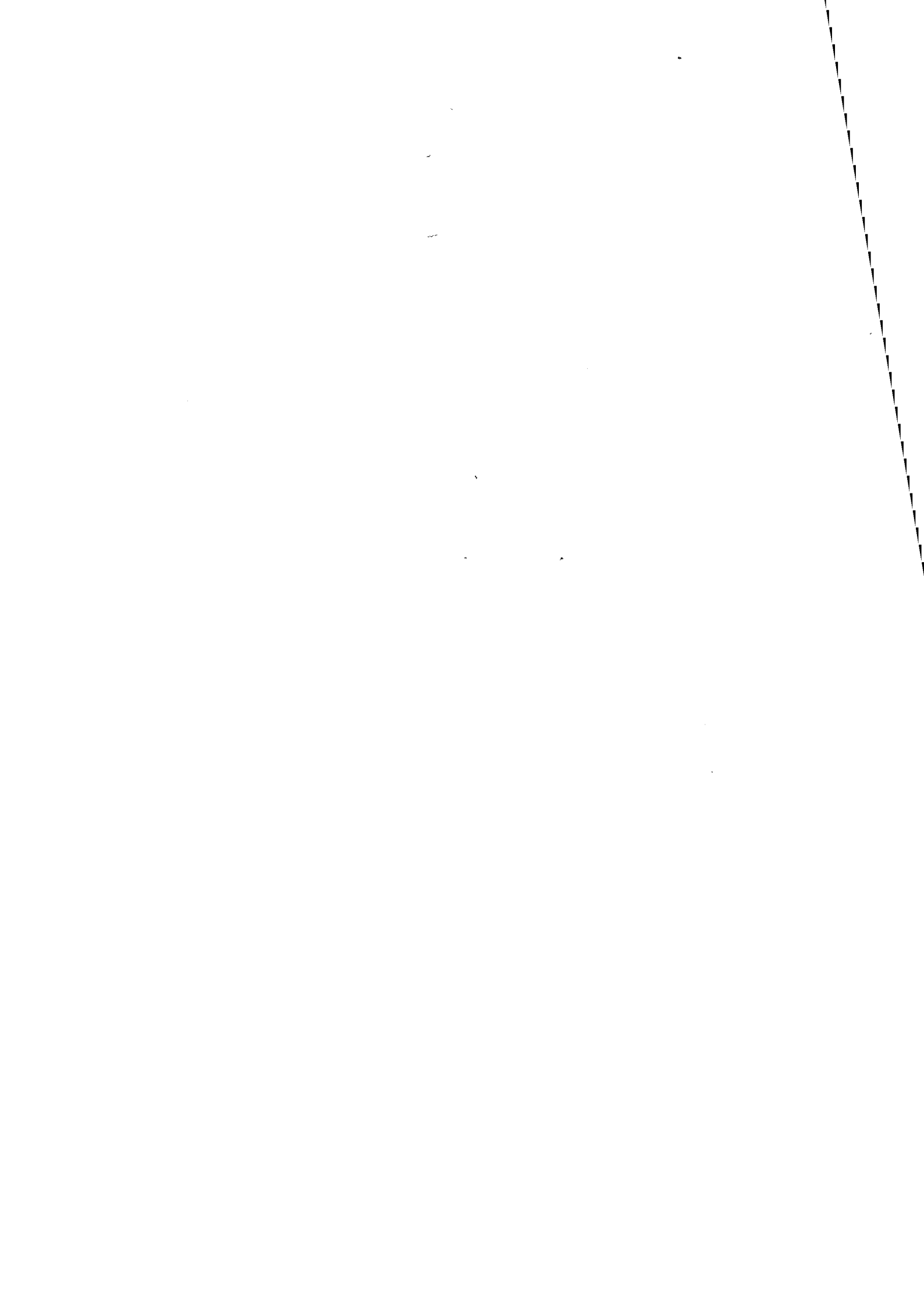
III.1 Dopage au dysprosium	90
III.1.a	Fluorescence 90
III.1.b	Thermoluminescence 92
III.1.c	Conclusions 94

III.2 Dopage à l'euporium	94
III.2.a Fluorescence	94
i Influence de la concentration en euporium	95
ii Influence de la température	96
iii Comportement de l'euporium III dans SA	100
III.2.b Thermoluminescence	101
i Thermoluminescence	102
ii Analyse spectrale	104
III.2.c Conclusions	107
III.3 Co-dopage (Eu²⁺ + Dy³⁺)	108
III.3.a Fluorescence	109
III.3.b Thermoluminescence	114
III.3.c Phosphorescence	116
III.3.d Conclusions	119
Références bibliographiques	120
CHAPITRE IV : MODELISATION DE LA LUMINESCENCE	121
<hr/>	
IV.1 Synthèse des principaux résultats	121
IV.2 Bases du modèle	123
IV.3 Schématisation de la fluorescence, de la thermoluminescence et de la phosphorescence de SAED	127
IV.3.a Irradiation	128
IV.3.b Fluorescence basse température	130
IV.3.c Thermoluminescence	131
IV.3.d Fluorescence haute température	135
IV.3.e Phosphorescence à température ambiante	135
IV.4 Conclusions	140
Références bibliographiques	140
CONCLUSION GENERALE	141
<hr/>	

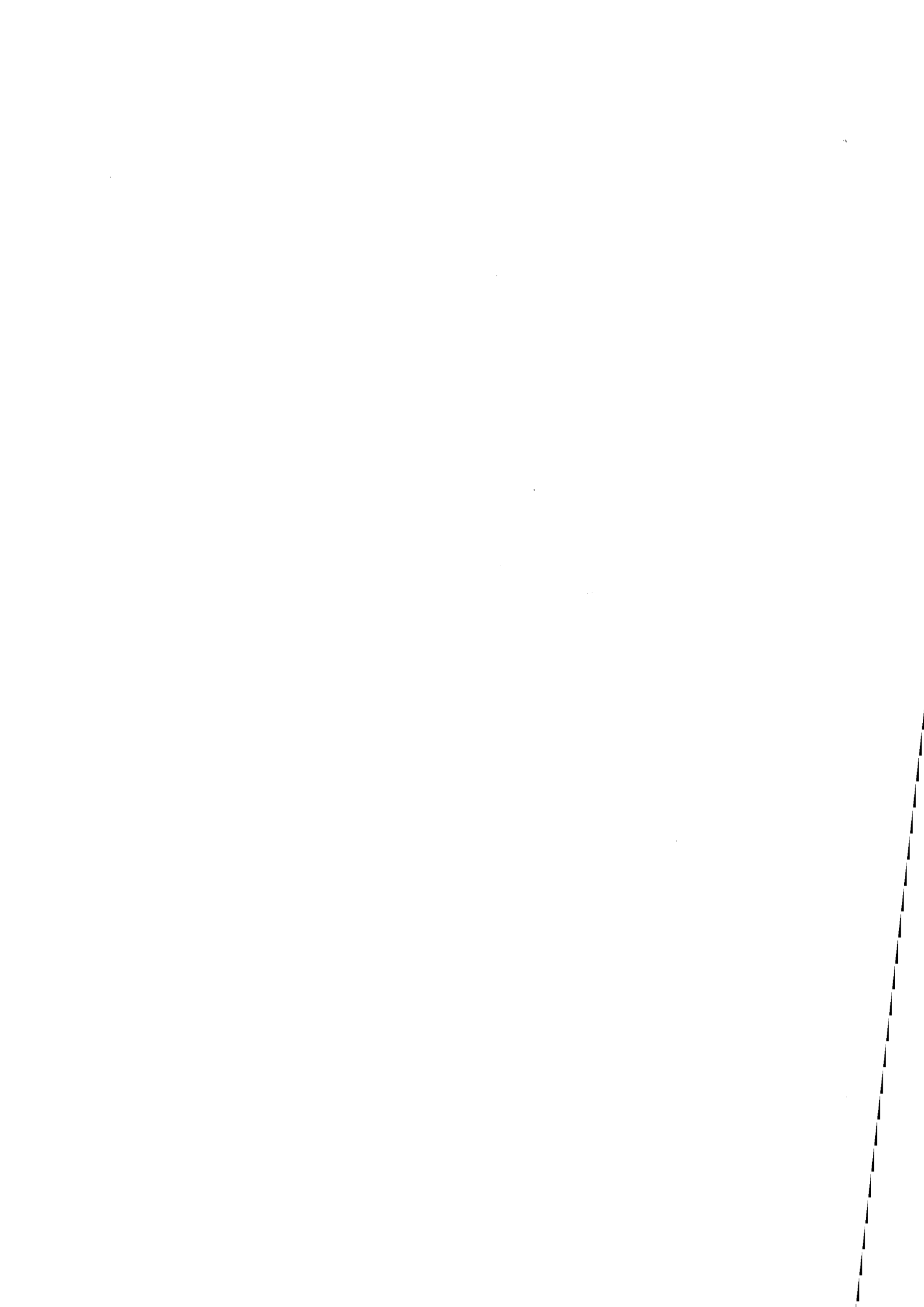
ANNEXES

ANNEXE I - Equations de la luminescence stimulée	145
ANNEXE II - Dosage par diffractométrie des rayons X	151
ANNEXE III - Déconvolution des courbes d'émission de fluorescence	153

COMMUNICATIONS	155
-----------------------	-----



INTRODUCTION



INTRODUCTION

Les propriétés luminescentes de l'aluminate de strontium dopé à l'euporium sont connues depuis le début du siècle. Il a notamment été utilisé dans les années 60-70 comme luminophore dans les lampes ou les tubes cathodiques. Aujourd'hui, son développement est relancé par la nécessité de trouver un substitut au sulfure de zinc dopé au cuivre, utilisé comme pigment phosphorescent (horlogerie, marquage de sécurité, signalisation routière...). Des impératifs de brillance et de durée de vie ont en effet nécessité le dopage de celui-ci par des éléments radioactifs tels que le tritium (H^3) ou le prométhium (Pm^{147}), entraînant des problèmes environnementaux. De plus son instabilité à l'humidité combinée aux rayons ultraviolet rend son utilisation impossible en extérieur. L'aluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium ($SrAl_2O_4 : Eu, Dy$) se trouve être un excellent candidat à la succession du sulfure de zinc dopé au cuivre.

Fortement impliquée dans le domaine des terres rares, la société Rhodia a décidé de lancer un programme de recherche sur le développement de ce composé, dont l'objectif majeur était de comprendre les mécanismes électroniques à l'origine de la phosphorescence.

L'étude de composés co-dopés est généralement relativement délicate, aussi la démarche employée a-t-elle consisté à étudier dans un premier temps la matrice seule ($SrAl_2O_4$), puis la matrice dopée à l'euporium, ($SrAl_2O_4 : Eu$), et enfin, le composé co-dopé : $SrAl_2O_4 : Eu, Dy$. Nous avons ainsi pu observer la contribution de chaque constituant du système aux mécanismes de luminescence.

Le plan de ce mémoire suivra notre démarche expérimentale.

Avant d'exposer nos résultats expérimentaux, nous avons cru bon d'insérer un chapitre dédié à quelques généralités, afin de faciliter la lecture des chapitres suivants.

Il comprend un bref exposé de la luminescence et des luminophores, suivi d'une présentation du luminophore étudié, synthèse des connaissances actuelles sur $SrAl_2O_4 : Eu, Dy$. Nous y présentons également les deux techniques de caractérisation des propriétés luminescentes que nous avons utilisées : la fluorescence et la thermoluminescence, ainsi que les équations de luminescence.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du mono-aluminate de strontium non dopé, la matrice de notre luminophore. Cette étude a nécessité la mise au point d'un mode de synthèse de SrAl_2O_4 , par réaction solide-solide entre le carbonate de strontium (SrCO_3) et l'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ce qui nous a conduit à étudier le comportement thermique des précurseurs utilisés pour la synthèse. Cette partie sera l'occasion de mettre en évidence l'influence des paramètres du procédé d'élaboration (température, atmosphère et durée de calcination) sur les propriétés luminescentes de la matrice, dont l'exposé clôt le chapitre.

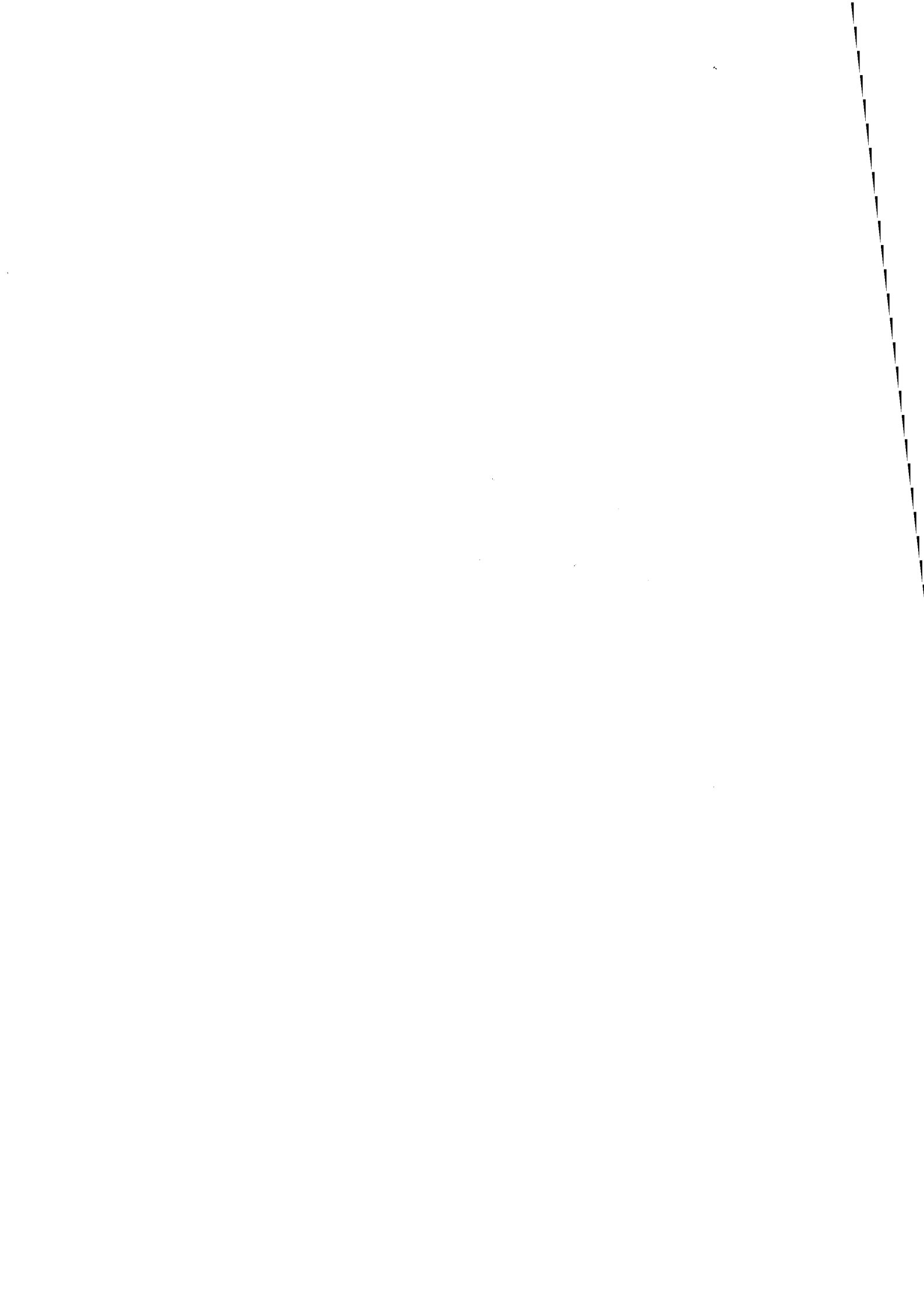
Nous exposons, dans le troisième chapitre, les propriétés luminescentes du mono-aluminate de strontium dopé aux éléments de terre rare : europium et dysprosium. Cette étude, basée sur des résultats de fluorescence et de thermoluminescence, nous a permis de récolter les nombreuses informations nécessaires à la compréhension des mécanismes de luminescence. Elle a en outre abouti à la proposition d'une formulation optimale de SrAl_2O_4 : Eu, Dy, grâce à l'optimisation des concentrations en dopants.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre est consacré à la modélisation de la luminescence du luminophore étudié. Nous y présentons un modèle original, tenant compte des principaux résultats obtenus dans les chapitres II et III, constituant un progrès dans la compréhension des mécanismes de luminescence se déroulant dans SrAl_2O_4 : Eu, Dy.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Centre de Recherche d'Aubervilliers de la société Rhodia, le laboratoire de Phyco-Chimie des Matériaux Minéraux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et le Laboratoire de Physique Electronique des Solides de l'Université de Nice – Sophia Antipolis.

CHAPITRE I

GENERALITES



I.1 Luminescence et luminophores

I.1.a Bref historique

Des phénomènes de luminescence ont été rapportés depuis des temps très anciens, par des civilisations différentes [MAR79] (Indiens Veddas, chinois du 2^{ème} millénaire avant JC, Grèce antique, Rome...). Les premières manifestations de ce phénomène ont été observées chez certains insectes, champignons, poissons, micro-organismes, algues marines ou encore sur certains minéraux [GRI98].

A titre anecdotique, indiquons qu' Hérodote, Aristote et Pline auraient étudié la luminescence. Plus tard, au VII^e siècle après J.C., les recherches des alchimistes sur la pierre philosophale les ont conduit à étudier ce phénomène, aboutissant ainsi à la première publication connue sur les luminophores synthétiques par le professeur G. Ch. La Galla [MAR79]. Ensuite, de nombreux travaux furent menés dans ce domaine, mais, jusqu'au milieu du XIX^e siècle, ils ne purent être interprétés sans l'apport de la physique quantique et les travaux de Bohr.

La compréhension de la nature du phénomène reposant sur la théorie des semi-conducteurs et de la spectroscopie, c'est Stokes qui énonça la première loi de la luminescence en 1852. Suivit Becquerel, qui appliqua ses travaux sur la cinétique de déclin et établit des lois empiriques en 1860. Jusque dans les années 1950, les principaux travaux portèrent sur l'étude du déclin.

Les connaissances dans le domaine de la luminescence connurent une grande avancée avec la découverte des rayons X, par Roentgen en 1895, grâce à l'intérêt porté à leurs propriétés. Ils constituèrent, dès lors, une source importante d'irradiation.

En 1930, grâce à ses travaux sur les halogénures alcalins, Urbach posa les premiers éléments d'une théorie [GOY93], puis Randall et Willkins en 1945 [RAN45] et Garlick et Gibson en 1948 [GAR48] proposèrent une modélisation des phénomènes thermoluminescents, encore appliquée de nos jours.

Aujourd'hui, nous sommes entourés de luminophores. Leur principale application se trouve dans le domaine des systèmes de visualisation, dont les écrans de télévision couleur, cathodiques ou plats, figurent parmi les plus connues.

I.1.b La luminescence

On appelle *luminescence* toute émission lumineuse qui n'est pas purement thermique [CUR60] et résultant de la relaxation d'états excités.

Avant d'aller plus avant dans l'exposé de la luminescence, il convient d'effectuer quelques rappels concernant la répartition des niveaux d'énergie dans les solides.

Dans un atome isolé, les niveaux d'énergie des électrons sont parfaitement quantifiés et régis par le principe de Pauli [KIT83, DAR86]. Dans les solides, ces niveaux d'énergie sont regroupés en bande. La bande de plus haute énergie totalement remplie est appelée la bande de valence (B.V.), celle d'énergie permise, immédiatement supérieure, la bande de conduction (B.C.). Dans certains cas, entre les deux se situe une bande d'énergies interdites, appelée par extension bande interdite (B.I.), le "gap" étant la largeur de la bande interdite. En fonction de la position relative de ces bandes et de leur taux d'occupation, les matériaux sont classés dans la catégorie des conducteurs, des isolants ou des semi-conducteurs.

Ainsi, les matériaux conducteurs auront leur bande de conduction partiellement remplie, bande de valence et bande de conduction pouvant se chevaucher, permettant la libre circulation des électrons dans un champ électrique (*figure I.1.a*).

Au contraire, les matériaux isolants et semi-conducteurs auront, à 0 K, leur bande de conduction totalement vide, interdisant tout déplacement d'électron. La distinction entre isolant et semi-conducteur s'effectue au niveau de la largeur de la bande interdite. Si celle-ci n'est pas trop grande ($< 3-4$ eV) alors un apport d'énergie raisonnable pourra permettre la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, le matériau devenant alors conducteur. Ces matériaux sont appelés semi-conducteurs (*figure I.1.b*). Les autres, ayant une bande interdite trop large, sont des isolants (*figure I.1.c*).

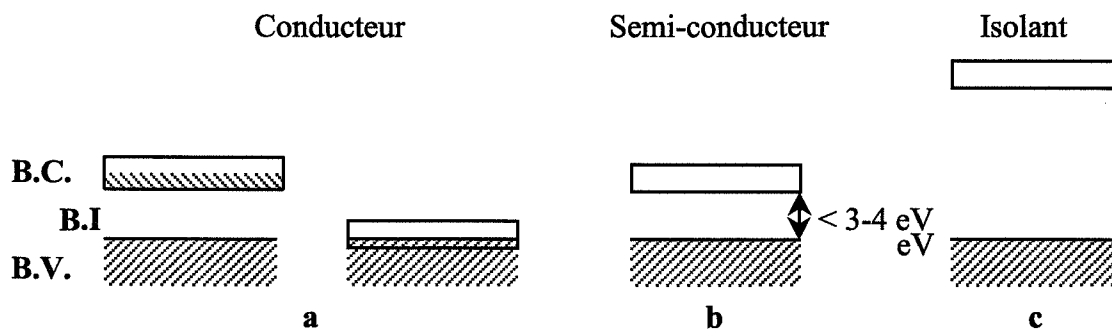


figure I.1 : Répartition des bandes d'énergie dans le cas de matériaux conducteurs (a), semi-conducteurs (b) et isolants (c)

Cette situation représente le cas de solides idéaux, à 0 K. Dans les solides réels, la présence de défauts (intrinsèques ou extrinsèques) introduit des niveaux d'énergie permis dans le gap, associés à ces défauts. Ces défauts sont à l'origine de la plupart des phénomènes de luminescence observés.

On distingue différents types de luminescence en fonction de la nature de l'excitation. Ainsi, on parlera de :

- Photoluminescence (excitation U.V., R.X...)
- Cathodoluminescence (e^-)
- Electroluminescence (champ électrique)
- Triboluminescence (contraintes physiques (broyage))
- Chimi- ou Bioluminescence (réactions chimiques)
- Lyoluminescence (observée lors de la dissolution de composés irradiés)

Concernant l'émission, deux grandes catégories de phénomènes se dégagent : la luminescence intrinsèque et la luminescence extrinsèque [SHI98].

La première concerne les composés extrêmement purs. On y distingue trois types de mécanismes:

- l'émission bande à bande, résultant de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, mécanisme observé dans les lasers.
- la luminescence par exciton, suite à la recombinaison électron / trou au sein d'un exciton (paire électron / trou excitée).
- la "cross-luminescence" : recombinaison d'un électron de la bande de valence avec un trou créé dans la bande d'énergie immédiatement inférieure.

La luminescence extrinsèque est quant à elle due à la présence de dopants, impuretés, la plupart du temps métalliques, volontairement introduites dans le composé. Deux mécanismes peuvent alors être observés suivant que les centres luminescents sont localisés ou non. C'est à ce type de luminescence que nous aurons à faire et nous le traiterons donc plus en détail.

En fonction de la durée de l'émission de luminescence, on distingue enfin la fluorescence et la phosphorescence.

i La fluorescence

Sous le terme de **fluorescence** sont regroupées toutes les émissions observées dans un laps de temps très court suivant l'irradiation ou encore pendant l'irradiation même. On adopte communément, pour fixer les idées, $t = 10^{-8}$ s comme durée de vie de l'état excité [CUR60].

Les porteurs de charge (électrons ou trous d'électron), une fois excités (e), retrouvent quasi instantanément leur état fondamental (f). Le retard à l'émission est alors dû au temps passé par le porteur de charge dans l'état excité.

Le phénomène de fluorescence peut être schématisé à l'aide de la figure suivante :

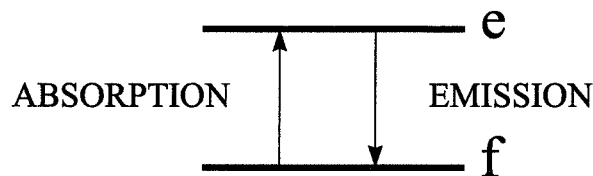


figure I.2 : Principe de la fluorescence.

La fluorescence est quasiment indépendante de la température.

En fonction de la nature des centres luminescents, on distingue encore deux grands mécanismes types.

- Si les centres luminescents sont ionisés (*figure I.3*), on aura création de paires électron/trou, avec passage des électrons dans la bande de conduction et/ou des trous dans la bande de valence. On observera une émission lors de la recombinaison des électrons avec les trous.

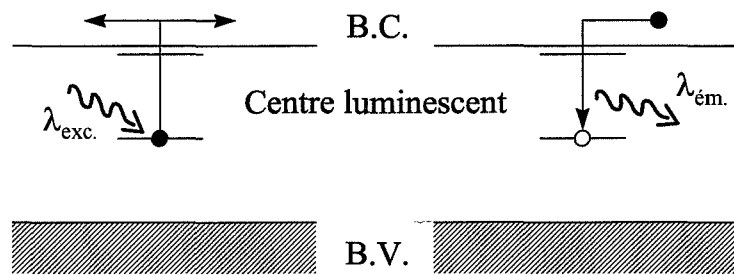


figure I.3 : Exemple de mécanisme de fluorescence.

Dans ce cas, on observera un phénomène de photoconduction, par électron dans la bande de conduction ou par trou dans la bande de valence, grossièrement parallèle au phénomène de fluorescence [CUR60].

- Si les centres sont localisés (*figure I.4*), le mécanisme de fluorescence ne fait alors pas intervenir les bandes de conduction et de valence. On n'observe donc aucune conduction.

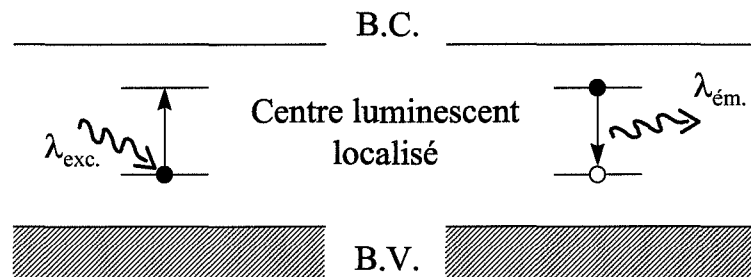


figure I.4 : Exemple de mécanisme de fluorescence.

ii La phosphorescence

Lorsque l'émission est différée ($t > 10^{-8}$ s), on parle de **phosphorescence**. Les porteurs de charge passent alors par un état métastable (m) (*figure I.5*), qu'ils peuvent quitter en absorbant l'énergie nécessaire pour remonter sur un niveau excité, à partir duquel la recombinaison est permise. La probabilité de transition directe vers le niveau fondamental depuis un niveau métastable est en effet très faible [IAC95]. [Ex. : transition d'un électron, d'un piège à électron vers la bande de valence (respectivement d'un trou, d'un piège à trou vers la bande de conduction)].

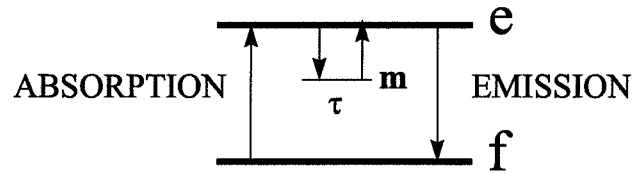


figure I.5 : Principe de la phosphorescence.

Le retard supplémentaire observé par rapport au phénomène de fluorescence est donc dû au temps τ passé dans l'état métastable. τ est généralement donné par l'expression [CUR60]:

$$\frac{1}{\tau} = s \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$$

s = facteur de fréquence (10^8 à 10^{12} s^{-1})

E = différence d'énergie entre les niveaux (e) et (m)

k_B = constante de Boltzman et T = température

En résumé, un phénomène de phosphorescence pourra, dans un cas simple, être schématisé de la façon suivante :

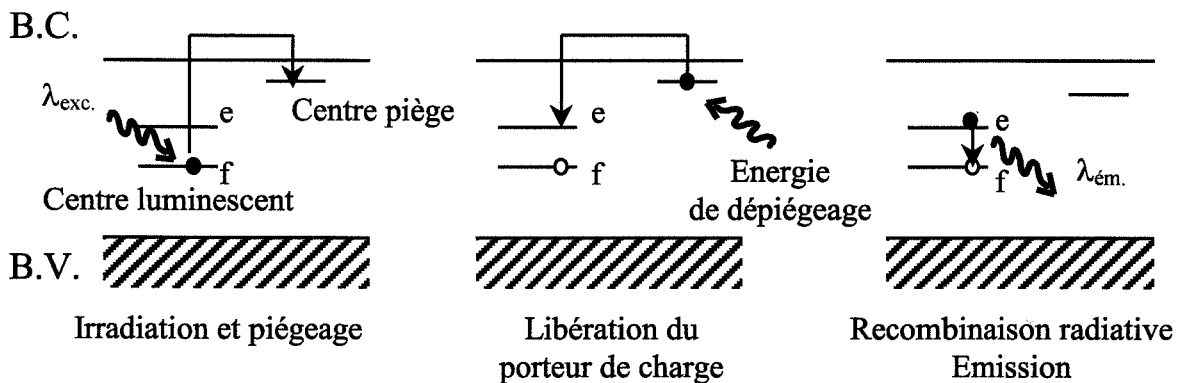


figure I.6 : Exemple de mécanisme de phosphorescence.

On voit alors que la durée de phosphorescence est, elle, fortement dépendante de la température, l'énergie thermique contribuant à la libération du porteur de charge.

Cette influence de la température nous conduit tout naturellement au phénomène de *thermoluminescence*, dans lequel les porteurs de charge sont libérés par le seul apport d'énergie thermique.

Ce phénomène est à la base d'une des principales techniques de caractérisation des défauts des solides, que nous présenterons plus en détail dans la suite de ce chapitre.

Notons dès à présent que phosphorescence et thermoluminescence procèdent du même mécanisme. Dès lors, la thermoluminescence (TL) s'avérera très utile à la caractérisation de la phosphorescence. Ainsi, un matériau sera phosphorescent, à une température T donnée, s'il présente un large pic de T.L., à une température égale ou légèrement supérieure à cette température.

iii Entités indispensables à l'observation de luminescence

L'exposé des différents types de luminescence a fait apparaître l'existence de plusieurs centres, qu'il est important de bien connaître pour appréhender ces phénomènes.

Ainsi, les mécanismes présentés plus haut nécessitent-ils la présence :

- de *centres pièges*, à électron ou à trou.
- de centres luminescents ou luminogènes, encore appelés *centres de recombinaison* parce qu'ils sont le siège de recombinaison électron/trou, ou, dans certains cas, centres colorés parce qu'ils donnent leur coloration au cristal.

Dans les solides, ces centres sont introduits :

- soit par les défauts intrinsèques du réseau (lacunes, interstitiels).
Ex. : les lacunes d'oxygène V_O^x , ou centre F (Farbe = couleur), dans l'alumine.
- soit par des défauts extrinsèques (impuretés, dopants).
Ex. : le rubis ou le saphir dont les couleurs, respectivement rouge et bleu, sont dues à la présence, respectivement de chrome Cr^{3+} ou de titane Ti^{3+} , dans l'alumine [KEE95].

Ces défauts, parce qu'ils provoquent une dissymétrie du réseau, introduisent des niveaux d'énergie dans le gap du matériau (bande interdite), proches de la bande de conduction pour les pièges à électron, de la bande de valence pour les pièges à trou, ou généralement dans une zone intermédiaire, centrée sur le milieu de la bande interdite pour les centres de recombinaison (figure I.7).

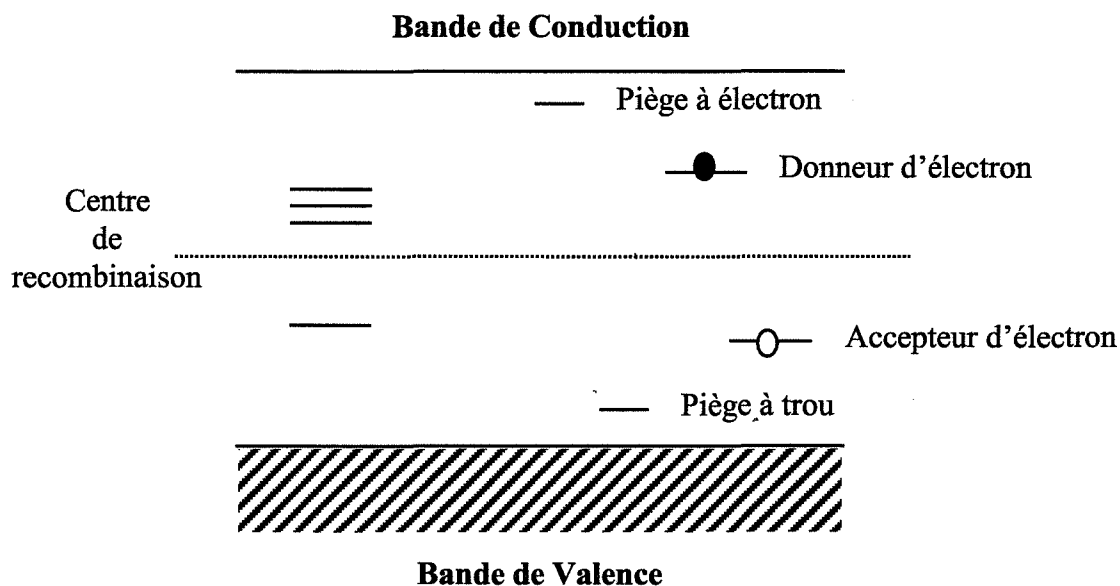


figure I.7 : Différents types de défauts impliqués dans les phénomènes de luminescence.

Remarque : Lorsqu'ils sont occupés, les pièges à électron sont appelés centres donneurs (d'électron), les pièges à trou, centres accepteurs (toujours d'électron).

Les **pièges** sont caractérisés par leur profondeur E , énergie qui les sépare de la bande de conduction pour les pièges à électron, de la bande de valence pour les pièges à trou. Cette énergie, assimilée à une énergie d'activation, correspond à l'énergie qu'il faut fournir au porteur de charge pour le libérer de son piège et le porter jusque dans la bande d'énergie appropriée.

Les **centres de recombinaison**, eux, sont caractérisés par la **longueur d'onde de l'émission** consécutive à la recombinaison dont ils sont le siège.

Notons pour finir, que le dépiégeage des porteurs de charge, électron ou trou, suit une loi de probabilité définie par la formule :

$$p = \frac{1}{\tau} = s \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$$

avec : s = facteur de fréquence (couramment 10^8 à 10^{12} s^{-1})

E = profondeur du piège

k_B = constante de Boltzman

T = température

Si le piège est considéré comme un puits de potentiel, s est le produit de la fréquence de vibration du porteur de charge et du coefficient de réflexion des parois du puits [RAN45].

I.1.c Les luminophores

Parmi toutes les substances sièges de phénomènes luminescents, on a coutume de réserver le terme de luminophore aux solides luminescents minéraux [JUN95].

Un **luminophore** est composé, au minimum, de deux constituants : une **matrice (M)**, ou réseau hôte, et un défaut, centre luminogène, appelé **activateur (A)** [LEV91]. Le plus souvent, la matrice est de type oxyde, sulfure ou oxysulfure, et l'activateur, un ion de terre rare ou d'un élément de transition (*Ex.* : $\text{ZnS} : \text{Tb}^{3+}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$).

Dans certains cas, l'introduction d'un deuxième défaut est nécessaire ou améliore les propriétés luminescentes. Il peut provoquer l'émission de l'activateur, à une concentration où seul il n'émet pas, ou après excitation dans un domaine où il n'absorbe pas. On parle alors de sensibilisation de la luminescence et le co-activateur est appelé **sensibilisateur (S)** [MAR79].

D'où la symbolisation **M:S,A** adoptée pour décrire la formule générale des luminophores.

La sensibilisation de la luminescence peut s'expliquer par des phénomènes de transfert d'énergie entre le sensibilisateur et l'activateur (*figure I.8*).

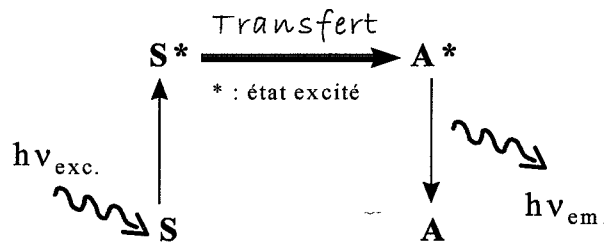


figure I.8 : Transfert d'énergie Sensibilisateur - Activateur.

Ces transferts peuvent résulter de divers mécanismes :

- transfert par émission - réabsorption (radiatif)
- transfert par résonance multipolaire (non radiatif)
- transfert non résonant (non radiatif)

Certains défauts, appelés **centres poisons** ("killers of luminescence"), peuvent être siège de recombinaison non radiative (Ex. Co, Ni, Fe). Ce qui aboutit au phénomène d'extinction de luminescence. En fonction de leur degré d'oxydation, certains d'entre eux peuvent également être des activateurs [ROP91], d'où l'importance du procédé d'élaboration. Ainsi, Mn^{2+} est-il un excellent activateur dans la plupart des matrices alors que Mn^{4+} et Mn^{3+} ne le sont pas.

Dans le cas d'une recombinaison radiative, l'intensité d'émission est directement reliée à la quantité d'activateur présente dans le matériau. Dans la plupart des cas, elle augmente avec la concentration en activateur jusqu'à une concentration limite, au delà de laquelle elle diminue, après avoir quelquefois marqué un palier. Ce phénomène classique est désigné sous le nom d'**extinction par concentration** ("concentration quenching"). La concentration en activateur possède donc une valeur optimale, au delà de laquelle la proximité des ions activateurs permet des transitions directes entre ceux-ci, et leur relaxation via des processus non radiatifs, conduisant à l'extinction.

Une troisième cause d'extinction peut être la température. On parlera alors d'**extinction thermique**. Au delà d'une température critique, le système peut en effet se relaxer par des processus non radiatifs.

Les performances d'un luminophore dépendent donc à la fois, des concentrations en activateur et sensibilisateur, du degré de pureté de la matrice, les impuretés pouvant jouer le rôle de poison, et de la température.

Le champ d'application des luminophores est très vaste et principalement situé dans le domaine des systèmes de visualisation (Eclairage, TV couleur, imagerie médicale, film électroluminescents...). Le tableau I.1 donne quelques exemples d'application [LEV91].

Excitation	Luminophore	Application
Rayons γ	$\text{CaSO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$	Détections des radiations ionisantes
Rayons X	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ $\text{LaOBr} : \text{Tm}^{3+}$ $\text{YTbO}_4 : \text{Nb}^{5+}$ ou Tm^{3+} $\text{BaFBr} : \text{Eu}^{2+}$	Ecrans renforceurs de rayons X
Electrons	$\text{ZnS} : \text{Tb}^{3+}$	
Rayonnement cathodique	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ $\text{ZnS} : \text{Ag}$	Rouge pour TV Vert pour tubes professionnels Bleu
UV (Hg haute pression)	$\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$	Rouge correcteur pour lampe à vapeur de mercure haute pression
UV (Hg basse pression)	$\text{BaMgAl}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ $\text{LaPO}_4 : \text{Ce, Tb}$ $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Ce, Tb}$ $\text{MgB}_5\text{O}_{10} : \text{Gd, Ce, Tb}$ $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$	bleu Vert rouge Lampes trichromatiques
Pompage laser	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$	Lasers

tableau I.1 : Exemples de luminophores et de leurs applications.

I.1.d La luminescence des ions de terre rare

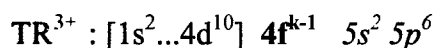
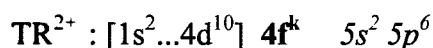
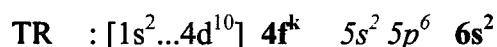
Rare = difficile à mettre en évidence et à séparer

Le degré d'oxydation le plus courant des terres rares est le degré +III. Sous cette forme, elles sont stables en solution aqueuse. Si elles sont toutes très réactives au degré 0, les degrés +II et +IV peuvent être exceptionnellement rencontrés, respectivement pour l'euprium (le samarium ou l'ytterbium) et le cérium (le praséodyme ou le terbium) [MAE95].

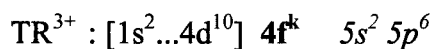
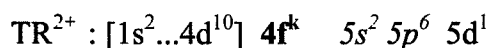
La spécification des lanthanides repose sur leur configuration électronique. Ils voient leur couche 4f se remplir progressivement, du lanthane (La, $k = 0$) au lutécium (Lu, $k = 14$).

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

Ainsi, le La ($k=0$), le Gd ($k=7$) et le Lu ($k=14$) mis à part, on a [HAN98] :



Pour La, Gd et Lu on a :



Quelle que soit la terre rare et son degré d'oxydation, les électrons situés sur les couches **5s et 5p font écran** à ceux de la couche **4f**. Ces derniers, au contraire des électrons 5d, 6s voire 6p, seront donc très peu sensibles au champ cristallin de la matrice dans laquelle les ions de terre rare seront introduits.

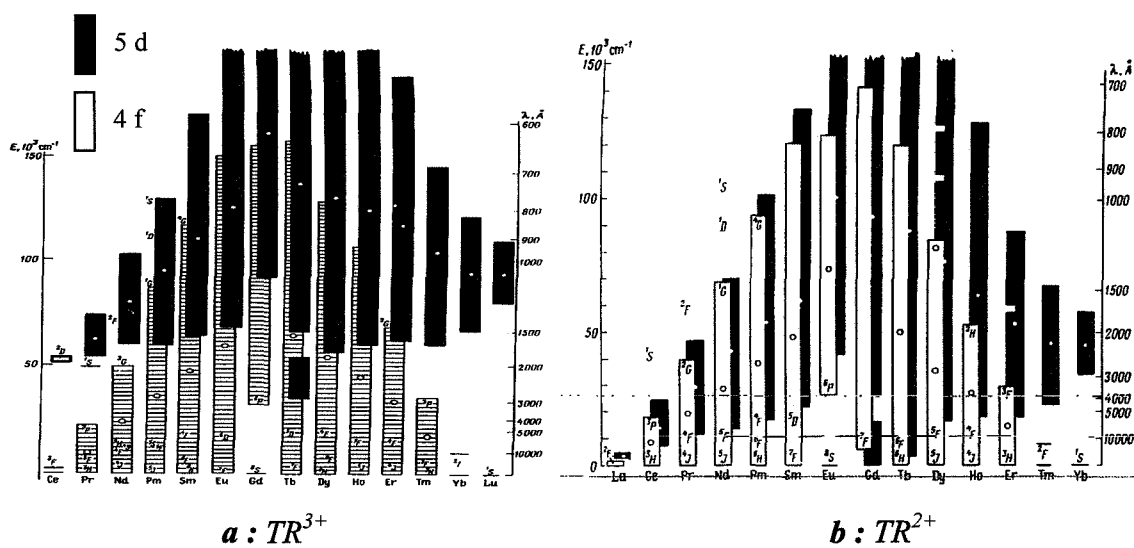
Cette particularité est à l'origine des deux types de spectre présentés par les ions de terre rare : **spectres de raies** ou **spectres de bandes**.

En effet, les états excités des ions de T.R. résultent du passage d'un électron du niveau 4f, soit vers un autre niveau 4f, soit vers le niveau 5d, voire 6s ou encore 6p.

Dans le premier cas, la relaxation fera intervenir des **transitions 4f-4f**. Strictement interdites par les règles de parité de Laporte dans le cas de l'ion libre, elles pourront néanmoins être observées dans les solides, du fait de l'action du champ cristallin pouvant aboutir à un mélange d'états de parité différente [MAR79]. Elles seront alors toutefois de faible intensité. Faisant intervenir des niveaux discrets, très faiblement sensibles au champ cristallin, elles donnent lieu à un **spectre de raies**.

Les **transitions 5d-4f**, permises, donnent quant à elles naissance à un **spectre de bande**. Hormis pour le cerium III, les spectres de bande des terres rares III ne sont pas dans le domaine habituellement étudié en luminescence.

Une autre conséquence de l'**effet de champ cristallin** est la position relative des spectres des ions divalents (TR^{2+}) et des ions trivalents (TR^{3+}) [MAR79]. Les TR^{3+} sont isoélectroniques des TR^{2+} de l'élément les précédant dans le tableau périodique. Par exemple, l' Eu^{3+} et le Sm^{2+} ont la même configuration électronique : $4f^6$. Ainsi, qualitativement, on observera la même répartition des niveaux énergétiques pour ces deux ions. Cependant, la différence de charge de leur noyau entraîne d'une part, une légère baisse énergétique du niveau 4f de la TR^{2+} par rapport à celui de la TR^{3+} , d'environ 20%, mais surtout d'autre part, un fort abaissement des niveaux 5d (fig. I.9.a & b) [MAR79]. Ce dernier est à l'origine de la différence significative entre les spectres de luminescence des ions de terre rare divalent et trivalent.



figures I.9 : Position relative des niveaux de configuration $4f^k$ et $4f^{k-1}5d$ [MAR79].

Chaque type d'ion présentera à la fois un spectre de raies et un spectre de bande. Les ions de TR^{3+} , sauf Ce^{3+} , présenteront un spectre de raies (transitions 4f-4f) dans le visible ou le proche U.V. et un spectre de bande (transition 5d-4f) dans l'U.V. lointain. Les ions de TR^{2+} , comme l' Eu^{2+} , présenteront eux, un spectre de bande dans le proche U.V. ou dans le visible (transition 5d-4f moins énergétique que celle observée dans la TR^{3+} isoélectronique et apparaissant donc à une longueur d'onde plus élevée), superposé au spectre de raies, le masquant le plus souvent (transition 4f-4f toujours située dans le proche U.V. ou dans le visible).

En résumé, dans le visible, les ions de TR^{3+} présenteront un spectre de raies et les ions de TR^{2+} , un spectre de bande.

Enfin, et ce n'est pas là le moins important, la sensibilité de la transition 5d-4f au champ cristallin entraîne une modification de la couleur d'émission d'un même ion de TR^{2+} , en fonction de la matrice d'accueil. Le tableau I.2 donne quelques exemples concernant l'émission de l' Eu^{2+} dans différentes matrices.

Matrice	Emission de Eu^{2+}
SrB_4O_7F	Proche UV - 360nm
BaFBr	Proche UV - 380nm
$BaMgAl_{10}O_{17}$	Bleu - 450nm
$(Ba, Ca, Mg)_5(PO_4)_3Cl$	Bleu vert - 480nm
$SrAl_2O_4$	Vert - 530nm
CaS	Rouge - 650nm

tableau I.2 : Modification de la couleur d'émission de Eu^{2+} en fonction de la matrice.

I.2 De l'aluminate de strontium au pigment phosphorescent

Cette étude a pour objet le mono-aluminate de strontium dopé europium et dysprosium, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$. La matrice de ce luminophore est donc l'oxyde SrAl_2O_4 , ses propriétés particulières lui étant conférées par la co-activation à l'euporium et au dysprosium.

Comme nous le verrons au cours de cette étude, il existe plusieurs aluminates de strontium et le système $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ est assez complexe (*figure I.10*) [MAS59]. On adoptera, pour décrire ces aluminates, une notation couramment employée en céramique ou en chimie des ciments [PER93]: l'alumine sera représentée par la lettre A et l'oxyde de strontium par la lettre S. Ainsi, par exemple, SrAl_2O_4 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ seront notés respectivement SA et S_3A .

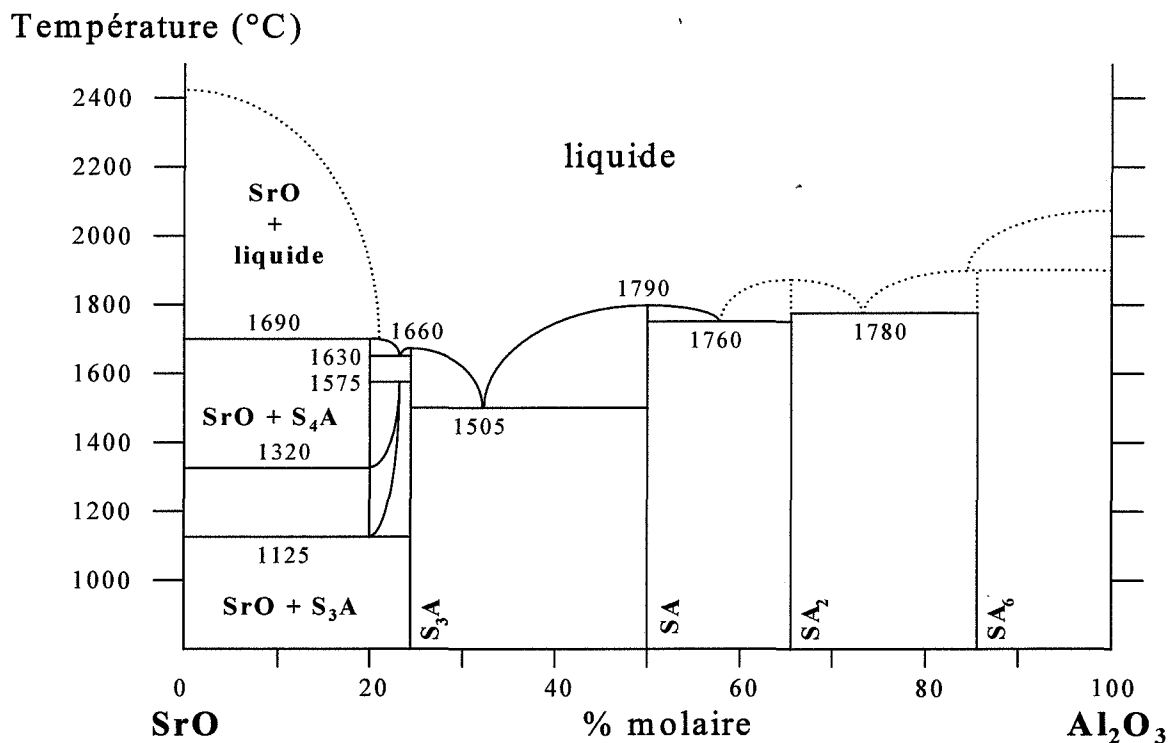


figure I.10 : Diagramme de phase du système $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [MAS59]

I.2.a Structure cristallographique de SrAl_2O_4 (SA)

Le mono-aluminate de strontium qui nous intéresse subit une transformation polymorphique à 650°C [ITO77] et présente donc deux phases cristallographiques, une phase basse température et une phase haute température.

La phase haute température est de type hexagonal. Elle cristallise dans le système de type tridymite. La tridymite est une des formes cristallisées de la silice (SiO_2). Cette structure est constituée d'un assemblage de tétraèdres d'ions O^{2-} à l'intérieur desquels viennent se loger les ions Si^{4+} [MEG73]. Cet assemblage forme de larges canaux ouverts (*figure I.11*).

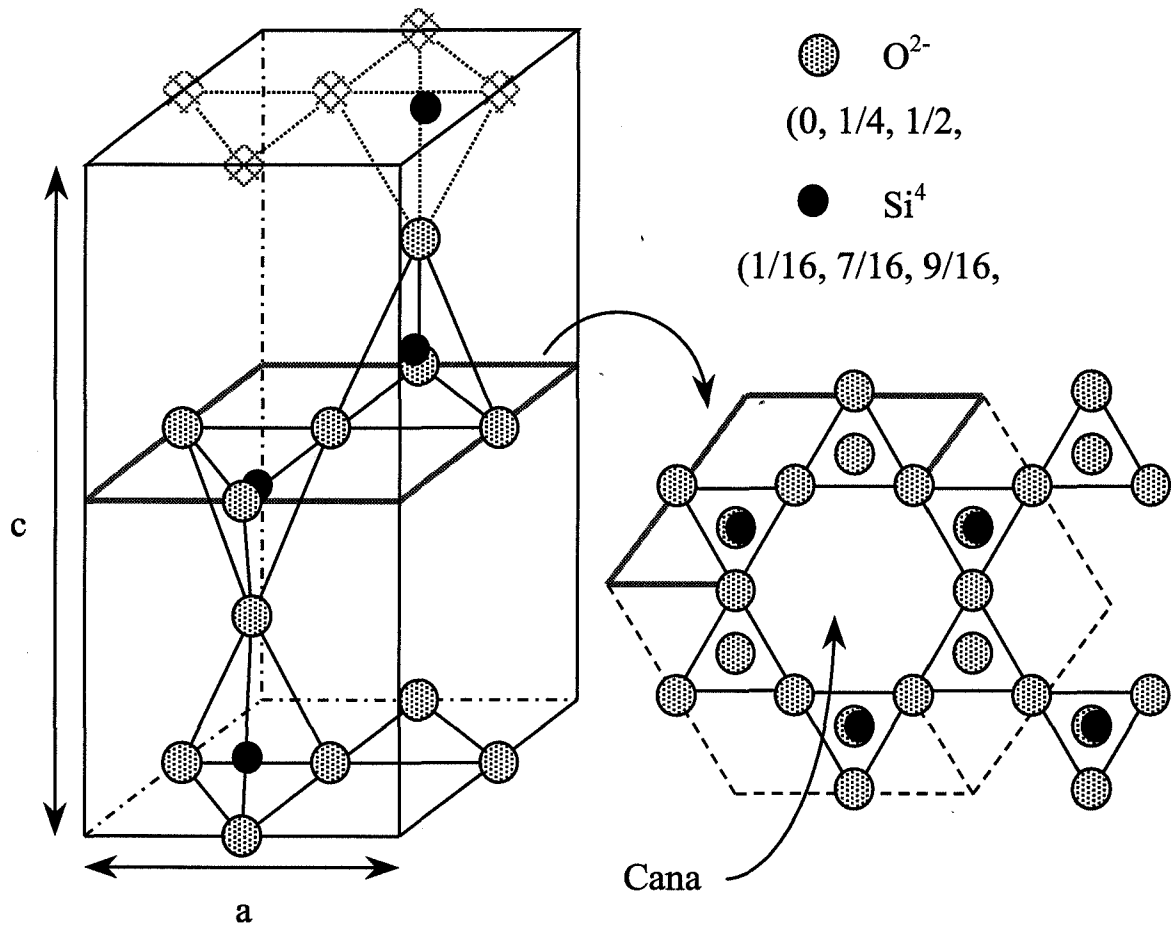


figure I.11 : Structure de la tridymite

Dans le cas de SrAl_2O_4 , les ions Al^{3+} remplacent les ions Si^{4+} , la compensation de charge étant assurée par les ions Sr^{2+} qui viennent se placer dans les canaux de la structure, à raison de un Sr^{2+} pour deux Al^{3+} . Ces modifications sont en accord avec la taille des ions impliqués (Cf tableau I.3). Ce type de structure est couramment appelée "stuffed tridymite structure". La maille élémentaire contient deux groupements SrAl_2O_4 .

La forme basse température est de type monoclinique [SCH81]. Elle résulte de faibles distorsions de la forme haute température, procédant vraisemblablement comme indiqué sur la figure I.12.

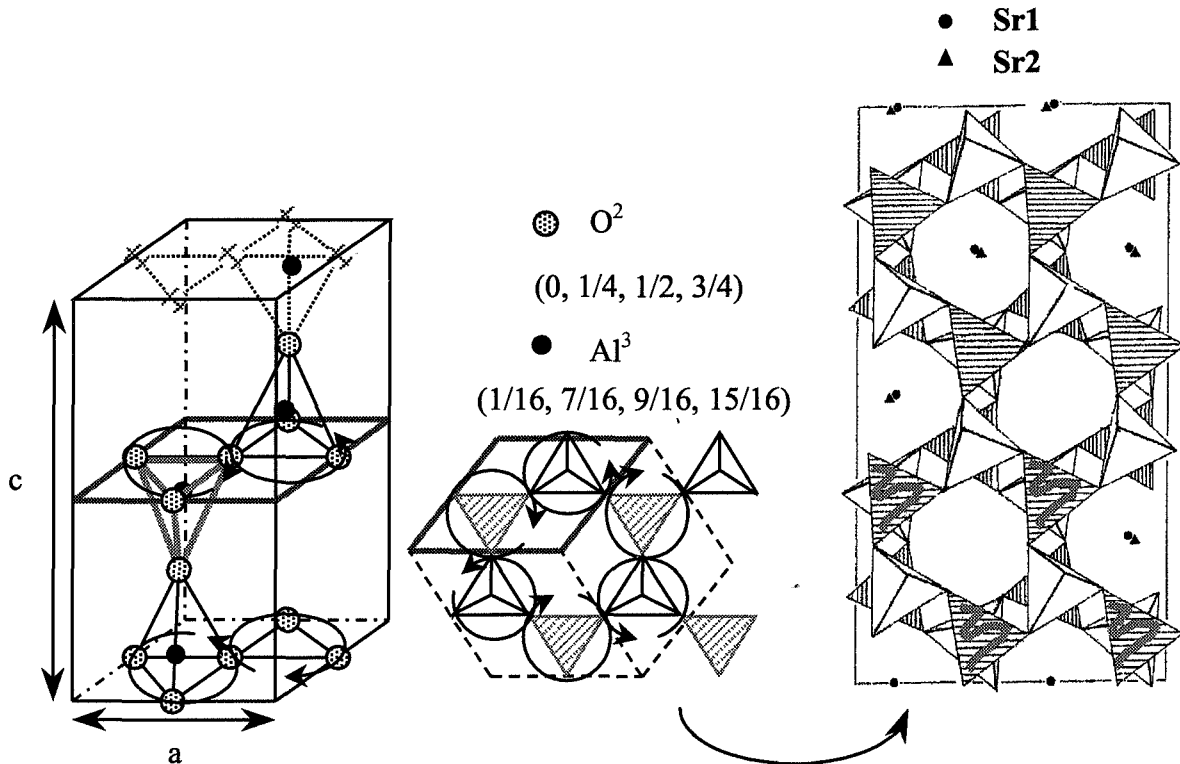


figure I.12 : Déplacement des ions de la structure tridymite conduisant à la phase basse température de SA.

I.2.b Préparation

Le mode de préparation de $SrAl_2O_4$ le plus courant, consiste à faire réagir par voie solide-solide [POO97, BLA68, NAK97, PAL68, ABB70, YAM97, SON97, HIN89, MAT96] : le carbonate de strontium ($SrCO_3$), l'alumine (Al_2O_3) [POO97, BLA68, PAL68, YAM97, SON97, MAT96] et, le cas échéant, divers oxydes, d'euprimum (Eu_2O_3) de dysprosium (Dy_2O_3) ou d'autres éléments de terre rare. Ce mélange est typiquement calciné quelques heures, autour de $1400^\circ C$, sous atmosphère réductrice.

Ion	Coordinance	Rayon ionique (nm)
O ²⁻	2	0.121
	6	0.140
	8	0.142
Si ⁴⁺	4	0.026
	6	0.040
Al ³⁺	4	0.039
	5	0.048
	6	0.054
Sr ²⁺	6	0.118
	8	0.126
	10	0.136
	12	0.144
Eu ³⁺	6	0.095
	8	0.107
Eu ²⁺	6	0.117
	8	0.125
	10	0.135
Dy ³⁺	6	0.091
	8	0.103
Dy ²⁺	6	0.107
	8	0.119
Y ³⁺	6	0.090
	8	0.102
	9	0.108

tableau I.3 : Rayons ioniques en fonction de la coordinnence [HAN98].

Certains auteurs ont utilisé d'autres précurseurs tels que l'oxalate de strontium, SrC_2O_4 [PAL68], ou l'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$ [BLA68].

Hintzen et al. [HIN89] ont synthétisé $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Eu}$, à partir d'un précurseur préparé par atomisation d'une solution de nitrates de strontium, d'aluminium et d'euporium. Le précurseur est calciné à 400-500°C jusqu'à élimination complète des nitrates et recuit à 1400°C pendant 4h, sous atmosphère réductrice.

D'autres voies de synthèse ont encore été expérimentées. Ainsi, Kutty et al. [KUT90] ont-ils utilisé une méthode hydrothermale, consistant à calciner un mélange d'hydroxyde de strontium, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, et d'un gel d'aluminium et d'euporium, obtenu par précipitation de sels de sulfate d'aluminium et d'euporium. Ce mode de préparation leur permettrait de maîtriser le rapport Al/Sr.

Par réaction solide-solide, Matsuzawa [MAT96] a obtenu une poudre polycristalline de distribution de taille de particule moyenne comprise entre 20 et 30 μm , après tamisage à 200 mesh. Ils ont constaté que l'intensité de phosphorescence du composé co-dopé est fonction de la taille des grains.

Des monocristaux de SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopés à l'euporium et au dysprosium, ont été synthétisés par fusion de zone, à partir d'un mélange de carbonate de strontium, d'alumine et d'oxydes, d'euporium et de dysprosium, calciné à 1000°C sous air pendant 24 h [KAT97].

Au cours de la préparation de SrAl_2O_4 , se forment des produits secondaires. Song et al. [SON97] ont étudié le système $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ par l'intermédiaire des émissions de Eu^{3+} et Eu^{2+} , en mettant à profit la différence entre les spectres d'émission des terres rares II et III, exposée précédemment. Après traitement réducteur (4h sous N_2+H_2 5%), ils ont observé que l'euporium n'est pas réduit dans S_3A , alors qu'il l'est bien dans SA. En se basant sur les caractéristiques des spectres d'émission de l' Eu^{2+} (bande) et de l' Eu^{3+} (raies) ils ont montré qu'à 1000°C il existe deux phases, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ (SAE) et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$ (S_3AE), tandis qu'à 1250°C seule la phase SAE subsiste. Cet aspect de la synthèse sera développé dans le chapitre II.

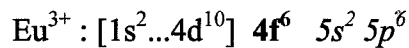
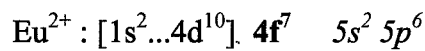
I.2.c Dopage aux ions de terre rare

Si les propriétés de fluorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ (SAE) sont connues depuis les années 60 [MAT96], les propriétés de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$ (SAED) n'ont été que très récemment découvertes [MAT93].

Le dopage de SA par des ions de terre rare lui confère donc des propriétés particulières, que nous nous proposons à présent de préciser.

i Dopage à l'euporium

Dans les solides minéraux, l'euporium est stable aussi bien au degré d'oxydation +II qu'au degré +III. Les configurations électroniques correspondantes sont les suivantes :



Les figures I.13 représentent les diagrammes énergétiques de l'ion Eu^{3+} avec le spectre d'émission correspondant, dans le cas de $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ (a) et de l'anhydrite (b) [MAR79].

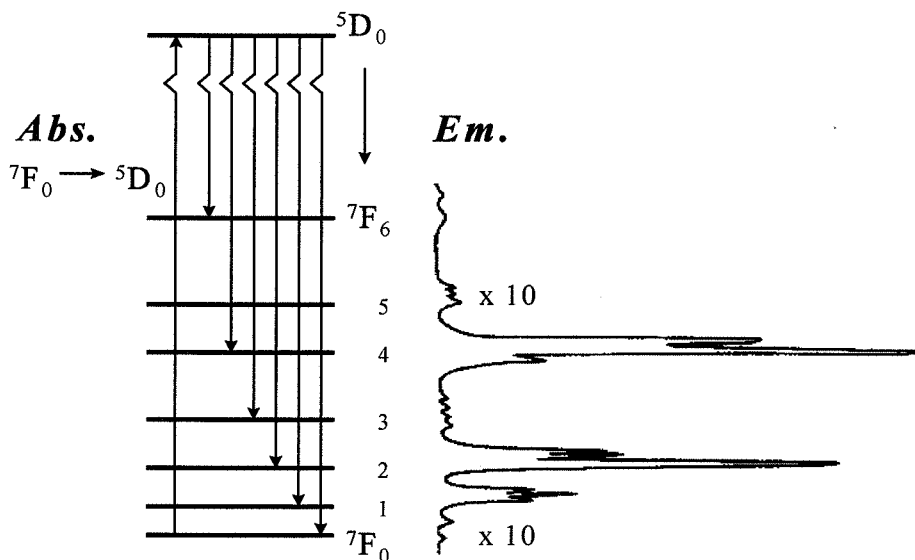


figure I.13.a : Diagramme énergétique et spectre d'émission de fluorescence de Eu^{3+} dans $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ [MAR79]

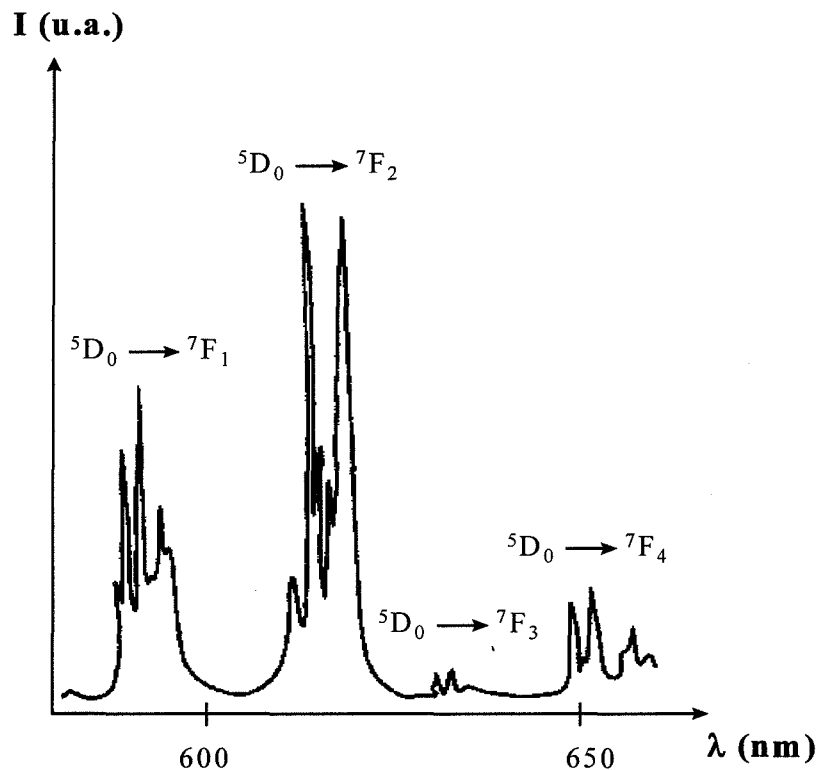


figure I.13.b : Diagramme énergétique et spectre d'émission de fluorescence de Eu^{3+} dans l'anhydrite [MAR79].

Les raies d'émission du spectre de fluorescence correspondent aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ de l' Eu^{3+} . Celui-ci donnera toujours, quel que soit le réseau hôte, le même spectre d'émission, l'énergie des transitions 4f-4f n'étant pas affectée par le champ cristallin. Ces transitions n'étant toutefois pas équiprobables, les intensités des raies pourront varier en fonction du niveau ${}^7\text{F}_j$. Si leur position est indépendante du champ cristallin, leur intensité pourra varier en fonction de la structure d'accueil de l'ion [SHI98].

Ainsi, la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, dipolaire électrique, sera faible si le site occupé est un centre de symétrie (ex. : $\text{Na}(\text{Lu},\text{Eu})\text{O}_2$ [PAL68b]) et intense dans le cas contraire (ex: YVO_4 [BLA70]). A l'inverse, la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, dipolaire magnétique, ne dépend pas de la symétrie du site.

Ceci explique les différences observées sur les spectres d'émission de fluorescence de $\text{Na}(\text{Lu},\text{Eu})\text{O}_2 : \text{Eu}^{3+}$ et de $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ (figure I.14).

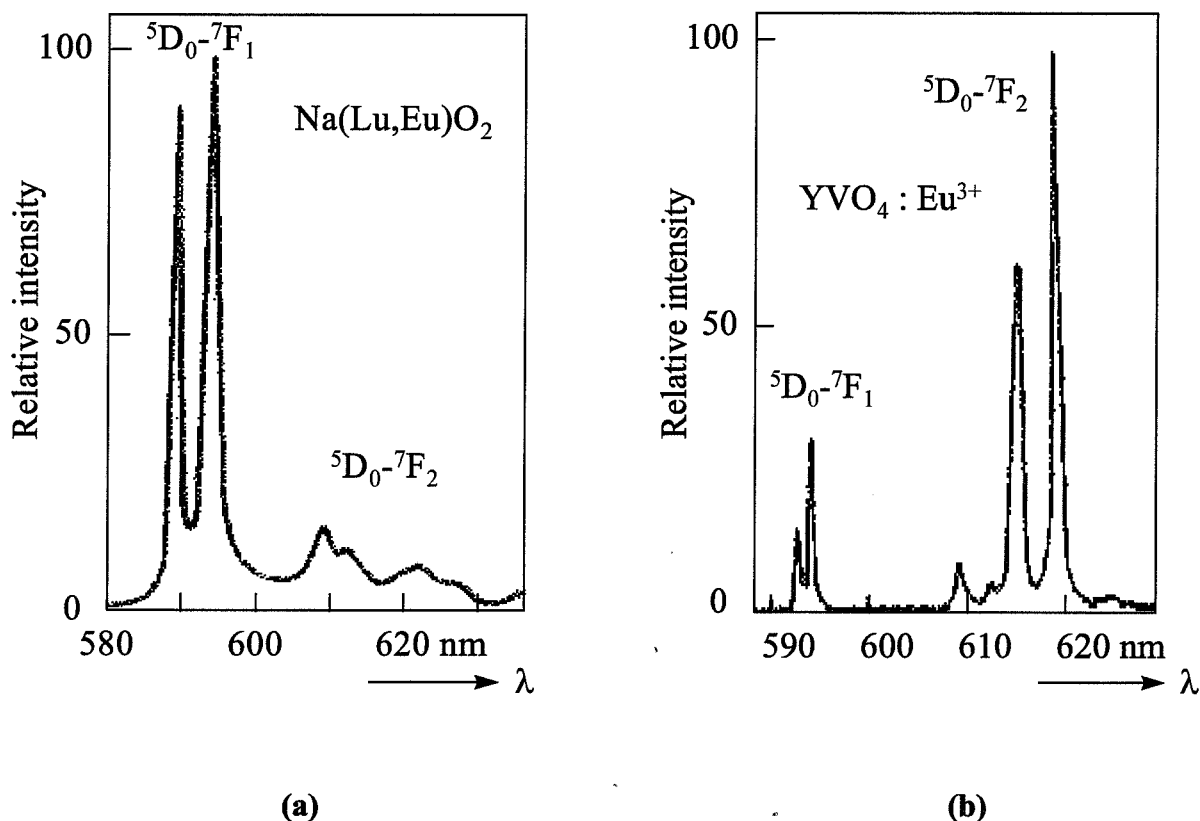


figure I.14 : Spectres d'émission de fluorescence de :

$\text{Na}(\text{Lu},\text{Eu})\text{O}_2 : \text{Eu}^{3+}$ [PAL68b] (a)

et $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ [BLA70] (b)

Les spectres d'émission des composés dopés à l'euprium divalent sont généralement dus aux transitions dipolaires électriques, permises par les règles de parité de Laporte ($4f^7-4f^65d^1$). Ces émissions recouvrent les raies de faible intensité dues aux transitions interdites $4f^7-4f^7$ [POO97, BLA68, PAL68, HOS79]. Comme nous l'avons vu précédemment, la couleur d'émission dépend de la matrice d'accueil (tab.I.2), et peut varier de l'UV au rouge [POO97, TAN96].

Dans le cas des aluminates, Palilla et al. [PAL68] rapportent un décalage de la longueur d'onde d'émission, du bleu au vert, quand M passe de Ca à Mg, Ba et Sr dans $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (figure I.15) [SON97]. En ce qui concerne le mono-aluminate de strontium ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$), la bande d'émission de l' Eu^{2+} est centrée sur 520 nm (vert) sous excitation autour de 350 nm.

Energie relative

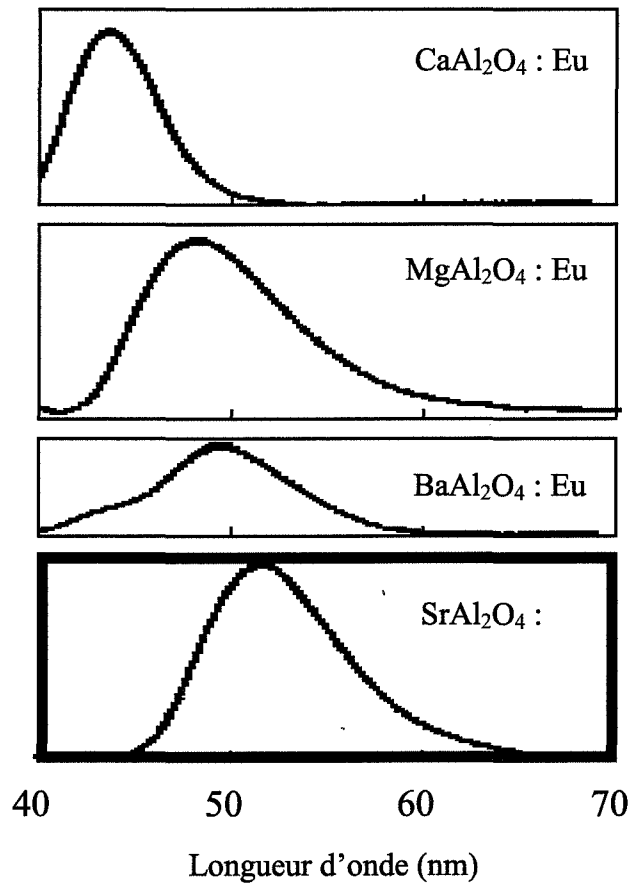


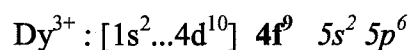
figure I.15 : Spectres d'émission de fluorescence de différents aluminates dopés Eu^{2+} [SON97].

La couleur d'émission varie également avec la stoechiométrie. Les composés sous stoechiométriques voient leur émission se décaler vers les faibles longueurs d'onde [KUT90].

Pour une pure raison d'encombrement stérique, l'euporium ne peut se substituer, dans le réseau hôte, qu'au strontium. L'aluminium est en effet beaucoup trop petit (# 0.05 nm) alors que le strontium et l'euporium sont de taille voisine (# 0.11 nm) [PAL68].

ii Dopage au dysprosium

Le dysprosium est la plupart du temps présent au degré d'oxydation +III. Sa configuration électronique est alors :



La figure I.16 représente le diagramme énergétique de l'ion Dy^{3+} avec le spectre d'émission correspondant, dans le cas du zircon [MAR79]. Là encore, celui-ci sera, en partie, indépendant de la structure d'accueil du Dy^{3+} .

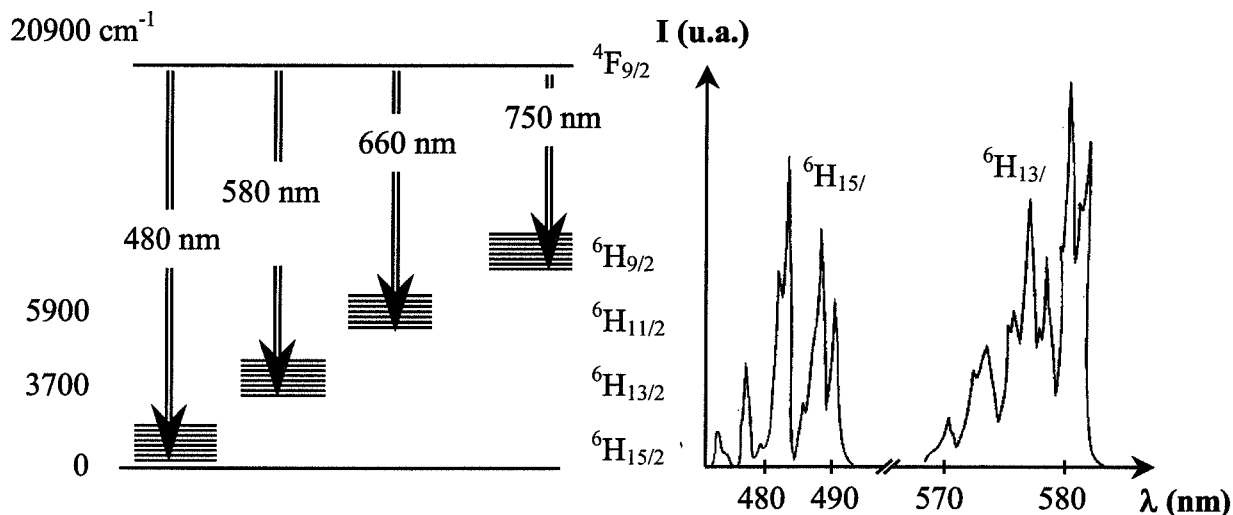


figure I.16 : Diagramme énergétique et spectre d'émission de fluorescence de Dy^{3+} dans le zircon [MAR79].

L'analyse de $SrAl_2O_4 : Dy$ (SAD), synthétisé sous atmosphère réductrice, permet de mettre en évidence le spectre d'émission de fluorescence de Dy^{3+} [YAM97]. Il ne devrait pas différer de celui présenté sur la figure I.16, toujours en raison de la non sensibilité au champ cristallin des niveaux d'énergie 4f.

Nous pouvons supposer qu'il occupe ici encore vraisemblablement le site du strontium, le site aluminium étant trop petit pour l'accueillir [YAM97].

iii Co-dopage $Eu^{2+} - TR^{3+}$

Le Pm et le Lu exceptés, tous les lanthanides ont été testés comme codopant [NAK97, YAM97]. Ils introduisent tous un piège proche de la BV, de profondeur variable en fonction de l'élément de terre rare.

Le Nd, l'Ho, l'Er ou le Dy introduisent un piège de profondeur voisine de 1.1eV, provoquant une phosphorescence plus ou moins longue à température ambiante. Parmi eux, le Dy est le plus adapté, la profondeur du piège créé provoquant une phosphorescence optimale à température ambiante.

Le piège introduit par le Ce, le Pr, le Gd ou le Tb est trop profond alors que celui créé par le Sm, le Tm ou l'Yb ne l'est pas assez pour provoquer un tel phénomène.

Les mêmes résultats, concernant le Ce, le Pr, le Nd, le Tb ou le Dy, ont été obtenus par Yamamoto et al [YAM97]. Ils ont observé un pic de TL principal, situé à 300 K pour SAE co-dopé au dysprosium et à une température inférieure pour les autres (215 K pour Nd). Ces observations sont en accord avec les résultats de thermoluminescence et de phosphorescence obtenus par Matsuzawa et al. [MAT96], qualifiant SAE D comme le plus performant à température ambiante (*figure I.17.a et b*).

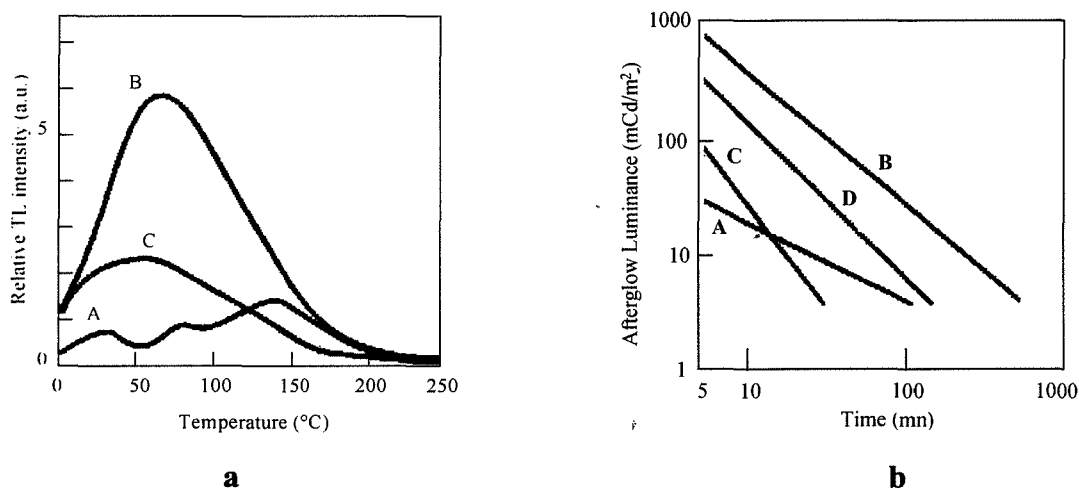


figure I.17 : Courbes de TL (a) et phosphorescence (b) de SAE (A), SAED (B) et SAENd (C) [(D) = ZnS:Cu,Co] [MAT96].

Remarque : Les températures des pics de TL sont différentes de celles rapportées par Yamamoto et al. [YAM97], vraisemblablement du fait de différences d'appareillage et de mode opératoire. L'important est de constater que l'ordre des maxima est conservé.

Le Nd s'avère être quant à lui le plus adapté pour produire une phosphorescence longue de $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$, à température ambiante (pic de TL à 350 K pour Nd et à 160 K pour Dy).

L'introduction de Dy^{3+} dans SAE régit la phosphorescence, la TL et la photoconduction [MAT96]. Elle ne modifie pas la longueur d'onde d'émission de la luminescence de Eu^{2+} , toujours centrée sur 520 nm [MAT96, TAN96, MUR95] (*figure I.18*).

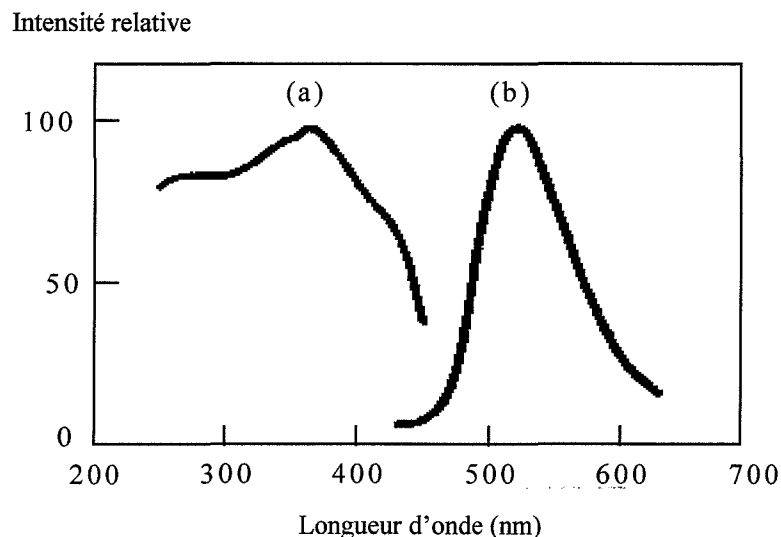


figure I.18 : Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) de SAED d'après [MAT96]

Le spectre d'excitation présente un maximum autour de 365 nm.

Le dopage de SAE au Dy^{3+} produit une phosphorescence longue, meilleure que celle de ZnS : Cu, Co [YAM97, MAT96] qu'il est appelé à remplacer (figure I.17.b).

Tanabe et al. [TAN96] ont déterminé les spectres d'excitation de la fluorescence et de la phosphorescence de SAED (figure I.19).

D'après leurs résultats, la phosphorescence sera optimale sous excitation autour de 250 nm. En ce qui concerne la fluorescence, ils retrouvent les mêmes résultats que Matsuzawa et al. [MAT96], le spectre d'excitation présentant un maximum à 365 nm.

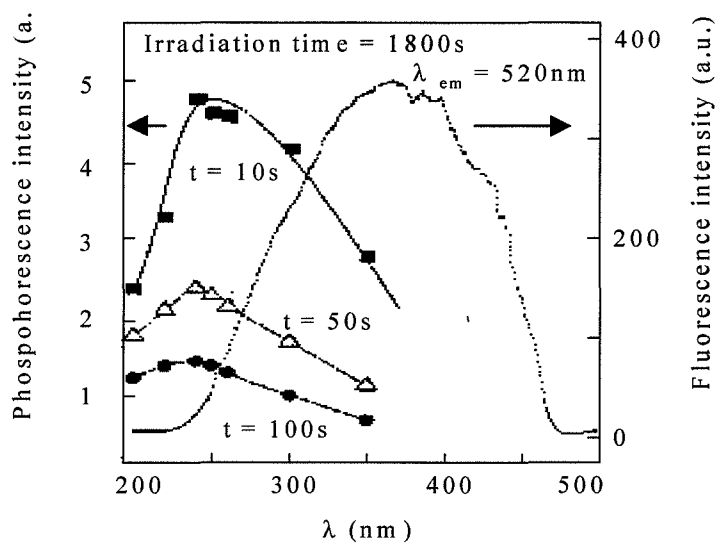


figure I.19 : Spectres d'excitation de la fluorescence et de la phosphorescence [TAN96].

(t = temps écoulé depuis la fin de l'excitation)

Energie relative

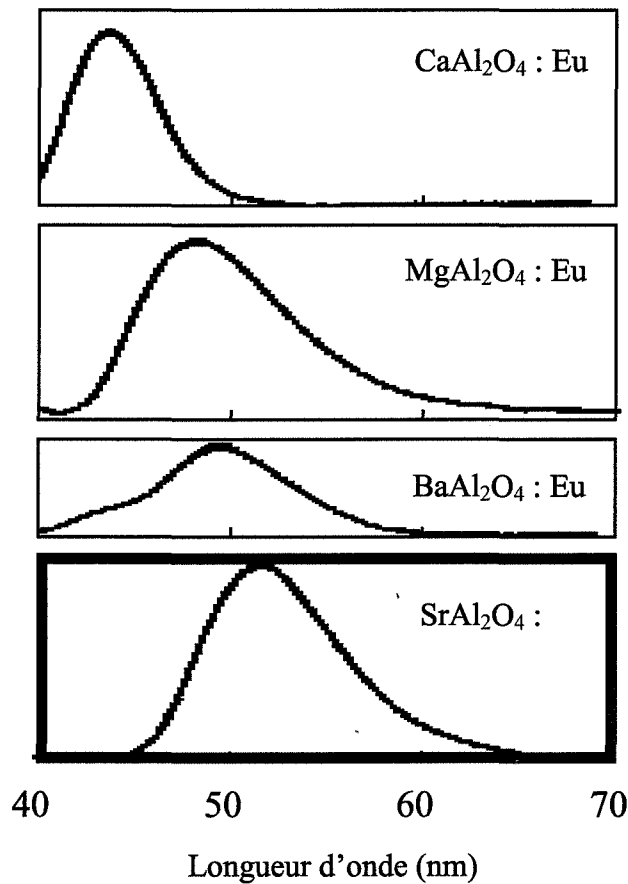


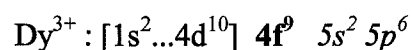
figure 1.15 : Spectres d'émission de fluorescence de différents aluminates dopés Eu^{2+} [SON97].

La couleur d'émission varie également avec la stoechiométrie. Les composés sous stoechiométriques voient leur émission se décaler vers les faibles longueurs d'onde [KUT90].

Pour une pure raison d'encombrement stérique, l'euporium ne peut se substituer, dans le réseau hôte, qu'au strontium. L'aluminium est en effet beaucoup trop petit (# 0.05 nm) alors que le strontium et l'euporium sont de taille voisine (# 0.11 nm) [PAL68].

ii Dopage au dysprosium

Le dysprosium est la plupart du temps présent au degré d'oxydation +III. Sa configuration électronique est alors :



La figure I.16 représente le diagramme énergétique de l'ion Dy^{3+} avec le spectre d'émission correspondant, dans le cas du zircon [MAR79]. Là encore, celui-ci sera, en partie, indépendant de la structure d'accueil du Dy^{3+} .

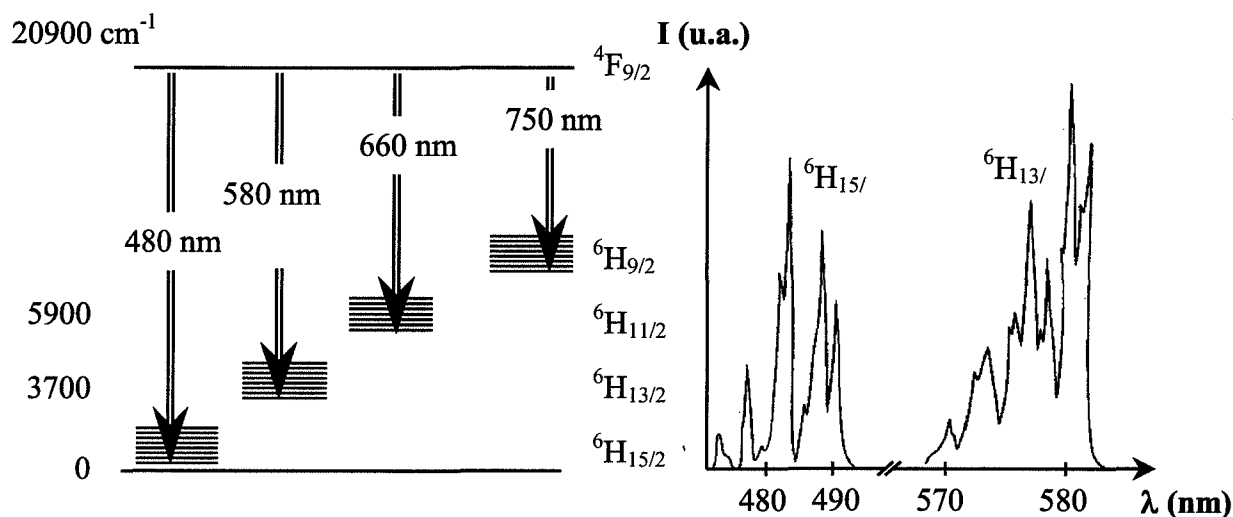


figure I.16 : Diagramme énergétique et spectre d'émission de fluorescence de Dy^{3+} dans le zircon [MAR79].

L'analyse de $SrAl_2O_4 : Dy$ (SAD), synthétisé sous atmosphère réductrice, permet de mettre en évidence le spectre d'émission de fluorescence de Dy^{3+} [YAM97]. Il ne devrait pas différer de celui présenté sur la figure I.16, toujours en raison de la non sensibilité au champ cristallin des niveaux d'énergie 4f.

Nous pouvons supposer qu'il occupe ici encore vraisemblablement le site du strontium, le site aluminium étant trop petit pour l'accueillir [YAM97].

iii Co-dopage $Eu^{2+} - TR^{3+}$

Le Pm et le Lu exceptés, tous les lanthanides ont été testés comme codopant [NAK97, YAM97]. Ils introduisent tous un piège proche de la BV, de profondeur variable en fonction de l'élément de terre rare.

Le Nd, l'Ho, l'Er ou le Dy introduisent un piège de profondeur voisine de 1.1eV, provoquant une phosphorescence plus ou moins longue à température ambiante. Parmi eux, le Dy est le plus adapté, la profondeur du piège créé provoquant une phosphorescence optimale à température ambiante.

Le piège introduit par le Ce, le Pr, le Gd ou le Tb est trop profond alors que celui créé par le Sm, le Tm ou l'Yb ne l'est pas assez pour provoquer un tel phénomène.

Les mêmes résultats, concernant le Ce, le Pr, le Nd, le Tb ou le Dy, ont été obtenus par Yamamoto et al [YAM97]. Ils ont observé un pic de TL principal, situé à 300 K pour SAE co-dopé au dysprosium et à une température inférieure pour les autres (215 K pour Nd). Ces observations sont en accord avec les résultats de thermoluminescence et de phosphorescence obtenus par Matsuzawa et al. [MAT96], qualifiant SAED comme le plus performant à température ambiante (*figure I.17.a et b*).

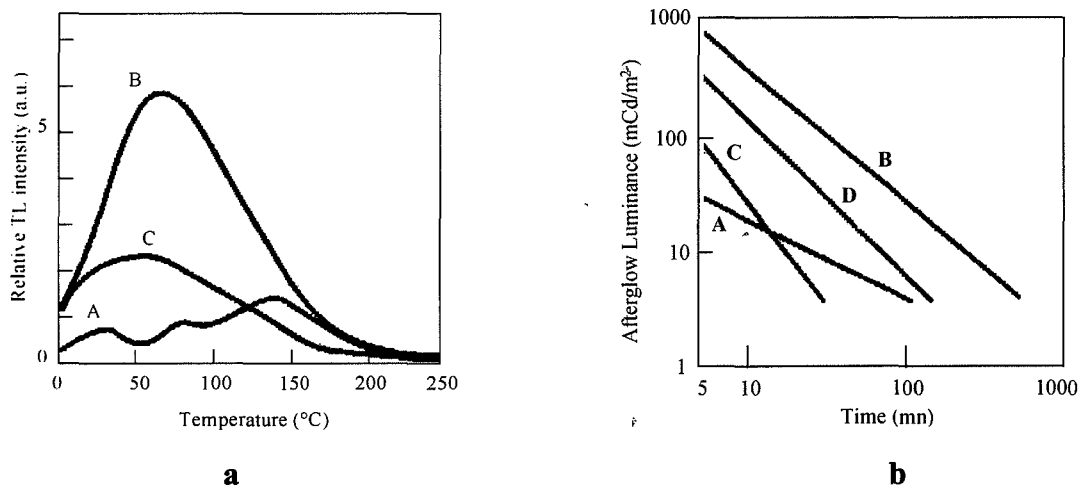


figure I.17 : Courbes de TL (**a**) et phosphorescence (**b**) de SAE (A), SAED (B) et SAENd (C) [(D) = ZnS:Cu,Co] [MAT96].

Remarque : Les températures des pics de TL sont différentes de celles rapportées par Yamamoto et al. [YAM97], vraisemblablement du fait de différences d'appareillage et de mode opératoire. L'important est de constater que l'ordre des maxima est conservé.

Le Nd s'avère être quant à lui le plus adapté pour produire une phosphorescence longue de $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$, à température ambiante (pic de TL à 350 K pour Nd et à 160 K pour Dy).

L'introduction de Dy^{3+} dans SAE régit la phosphorescence, la TL et la photoconduction [MAT96]. Elle ne modifie pas la longueur d'onde d'émission de la luminescence de Eu^{2+} , toujours centrée sur 520 nm [MAT96, TAN96, MUR95] (*figure I.18*).

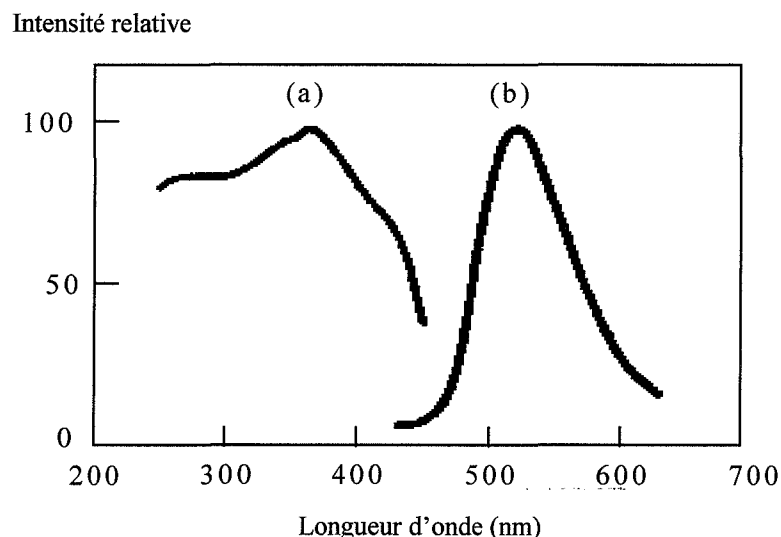


figure I.18 : Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) de SAED d'après [MAT96]

Le spectre d'excitation présente un maximum autour de 365 nm.

Le dopage de SAE au Dy^{3+} produit une phosphorescence longue, meilleure que celle de ZnS : Cu, Co [YAM97, MAT96] qu'il est appelé à remplacer (figure I.17.b).

Tanabe et al. [TAN96] ont déterminé les spectres d'excitation de la fluorescence et de la phosphorescence de SAED (figure I.19).

D'après leurs résultats, la phosphorescence sera optimale sous excitation autour de 250 nm. En ce qui concerne la fluorescence, ils retrouvent les mêmes résultats que Matsuzawa et al. [MAT96], le spectre d'excitation présentant un maximum à 365 nm.

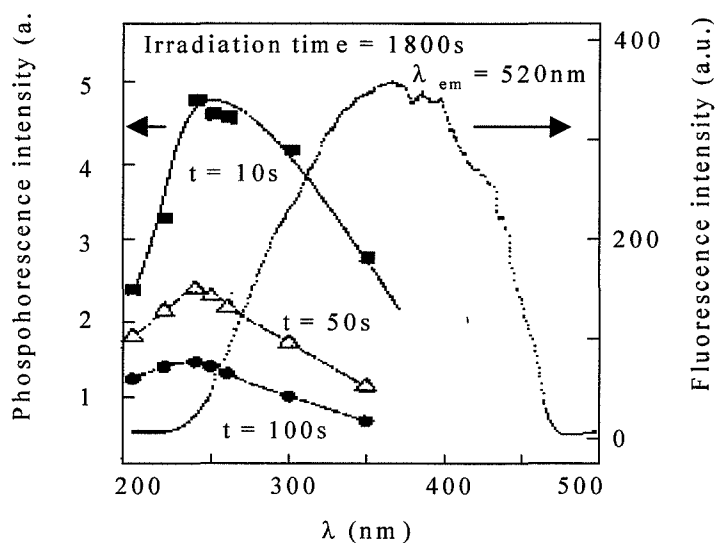


figure I.19 : Spectres d'excitation de la fluorescence et de la phosphorescence [TAN96].

(t = temps écoulé depuis la fin de l'excitation)

$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ semble donc être le meilleur composé de cette gamme. Les concentrations optimales en dopant, définies par Matsuzawa et al. [MAT96] sont de 1% atomique pour l'Eu et de 2% atomique pour le Dy. Au delà de 5% de Dy, apparaît une nouvelle phase : DyAlO_3 .

I.2.d Autres aluminates d'alcalino-terreux

Blasse et al.[BLA68] ont étudié l'influence de la nature du cation sur la luminescence de deux aluminates : $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (M = Ca, Sr, et Ba) (tableau I.4 et fig.I.20).

Luminophore	$\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 2%			$\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 2%		
	M=Ca	M=Ba	M=Sr	M=Sr	M=Ca	M=Ba
Position du max. de la bande d'émission (nm)	440	505	520	395	410	435
Déclin = $t_{1=1/e}$ (μs)	0.3	1	0.7	2	1	1.5

tableau I.4 : Fluorescence de l' Eu^{2+} dans différents aluminates [BLA68].

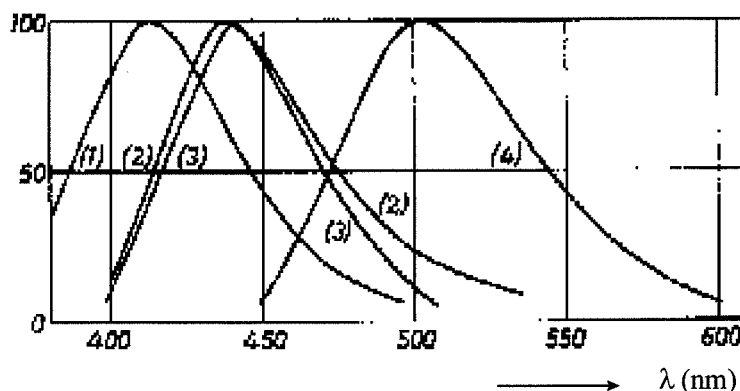


figure I.20 : Spectres d'émission de fluorescence, sous excitation à 254 nm de : (1) $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$, (2) $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$, (3) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, (4) $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [BLA68]

Sous excitation UV, $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ (1-2) et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (3) émettent un rayonnement UV-bleu tandis que $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (4) émettent dans le vert. On retrouve là l'effet de champ cristallin sur Eu^{2+} .

Blasse et al.[BLA68] ont également synthétisé des aluminates mixtes de strontium et de baryum, et ont montré que dans la série de solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$, la bande d'émission se décale légèrement vers les grandes longueurs d'onde quand x augmente, tandis que dans la série $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, la bande d'émission se décale légèrement vers les faibles longueurs d'onde quand x augmente. L'introduction progressive de baryum en substitution du strontium, décale la longueur d'onde d'émission, vers les grandes longueurs d'onde dans $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ et vers les faibles longueurs d'onde dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$.

I.2.e Conclusions

Le mono-aluminate de strontium dopé europium et dysprosium semble donc bien être le meilleur candidat à la succession de $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Co}$.

Plusieurs impératifs sont à considérer quant à son élaboration. Il doit avoir une intensité d'émission suffisamment importante pour être détectée par l'œil humain à un niveau d'intensité satisfaisant (0.32 mCd/m^2 [MUR95]). Cette tâche sera facilitée par le fait que sa gamme spectrale d'émission correspond au maximum de perception de l'œil humain, lequel est le plus sensible au vert [ROP91]. Qui plus est, cette émission doit être la plus persistante possible. Ces deux critères de performance pourront être, dans un premier temps, satisfaits par le réglage fin de la composition en élément de terre rare, europium et dysprosium. La stoechiométrie de la matrice aura peut-être également un rôle à jouer dans l'amélioration de l'une ou l'autre de ces caractéristiques.

La stabilité et le vieillissement sont deux autres paramètres qu'il sera, à terme, important de maîtriser.

Enfin, la taille des grains est de première importance. Elle est d'une part directement reliée aux performances luminescentes du matériau. D'une manière générale en effet, l'intensité d'émission augmente avec la taille des grains [MUR95]. D'autre part, la granulométrie devra dans notre cas précis être maîtrisée en vue de l'application visée. $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Eu}, \text{Dy}$ est en effet destiné à devenir un pigment phosphorescent pour peinture. Or, la taille des grains est limitée par des problèmes techniques de dépôt. Un compromis devra être trouvé entre les performances recherchées et les limitations imposées par l'application pratique.

I.3 La fluorescence

La fluorescence constitue, avec la thermoluminescence, une des principales techniques que nous avons utilisées pour caractériser les propriétés luminescentes de notre luminophore. Elle permet de déterminer les spectres d'émission et d'excitation des produits étudiés, et donc de caractériser les centres luminogènes.

I.3.a Appareillage

Deux appareillages différents ont été utilisés.

Un montage mis au point au LPES-CRESA (figure I.21) a permis de réaliser la plupart des analyses.

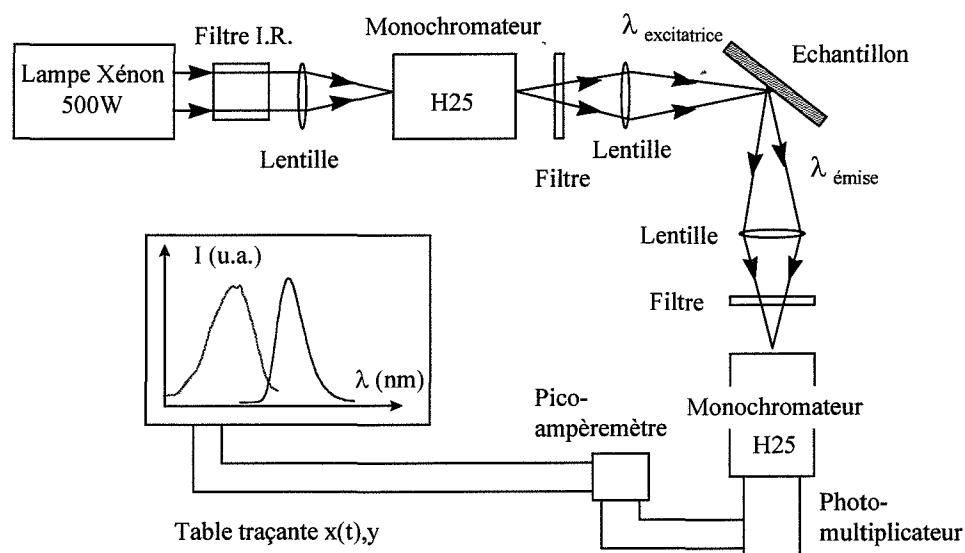


figure I.21 : Schéma du montage de fluorescence utilisé au LPES (Nice).

L'échantillon est irradié à l'aide d'un faisceau produit par une lampe au xénon (500 W), rendu monochromatique par le monochromateur et le filtre d'entrée. Le rayonnement est recueilli par un photomultiplicateur relié à un pico-ampèremètre permettant le tracé de l'intensité en fonction de la longueur d'onde.

Le photomultiplicateur a une réponse spectrale comprise entre 200 et 900 nm.

Le signal est enregistré sur table traçante et ne subit aucune correction.

Les mesures de fluorescence en fonction de la température ont été réalisées à Bordeaux, dans l'équipe du professeur Fouassier de L'I.C.M.C.B. Le spectrofluorimètre utilisé pour effectuer les mesures est le modèle F212I de Perkin-Elmer (*figure I.22*). Il est équipé d'un double monochromateur, en entrée et en sortie. Chacun est muni d'une fente d'entrée et de sortie. Le rayonnement incident, produit par une lampe Xe 450W, est rendu monochromatique par le monochromateur d'entrée. Une partie du rayonnement obtenu (5%) est alors dévié vers un échantillon référence (Rhodamine) afin de corriger les éventuelles fluctuations de la lampe en cours de journée. Le reste est dirigé, à l'aide de miroirs, vers l'échantillon à analyser. Le rayonnement émis par l'échantillon, recueilli à 90° ou à 23°, traverse enfin le monochromateur de sortie. Un porte filtre est placé avant l'entrée dans le monochromateur de sortie. Différents porte-échantillons permettent de travailler depuis la température de l'hélium liquide jusqu'à la température ambiante.

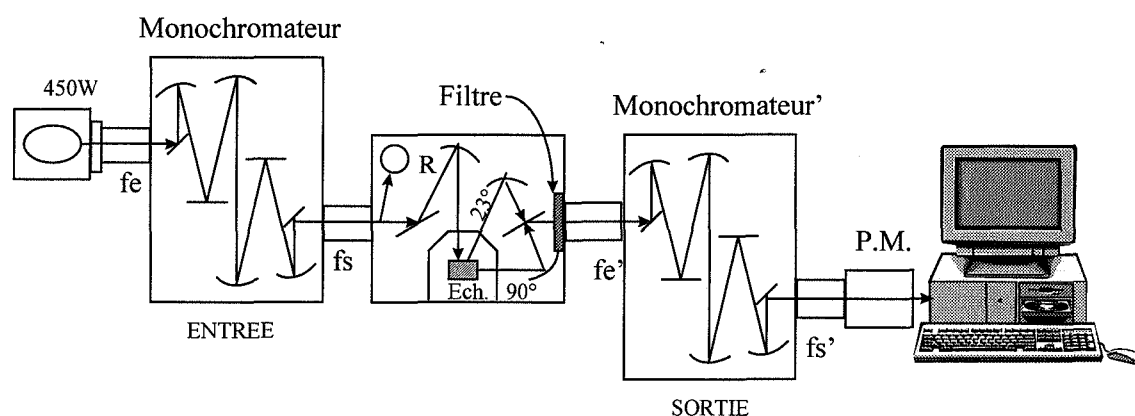


figure I.22 : Schéma optique du modèle F212I

Le spectromètre est piloté par informatique. Le programme de traitement de données permet d'effectuer, sur les spectres enregistrés, une correction tenant compte de la variation de sensibilité, avec la longueur d'onde, des réseaux et du photomultiplicateur.

Tous les spectres ont été enregistrés dans les conditions suivantes :

- Monochromateurs : pas : 0.5 nm - temps : 0.3 s

	<u>Entrée</u> :	<u>Sortie</u>
<i>fente d'entrée</i> :	0.25 mm	0.1 mm
<i>fente de sortie</i> :	0.2 mm	0.1 mm

- Rayonnement émis recueilli à 23°

I.3.b Mode opératoire

Le spectre d'émission est obtenu en fixant la longueur d'onde du rayonnement incident à l'aide du monochromateur et des filtres d'entrée, et en analysant le rayonnement émis par l'échantillon, à l'aide du monochromateur de sortie.

Un réglage symétrique (longueur d'onde d'émission fixée et longueur d'onde d'excitation variable) permet d'enregistrer un spectre d'excitation.

On peut ainsi déterminer les spectres d'excitation de chaque émission et les spectres d'émission correspondant à chaque absorption mise en évidence par les spectres d'excitation.

Ces montages peuvent également être utilisés pour enregistrer des déclin de phosphorescence. Pour une émission donnée, on fixe la longueur d'onde du rayonnement incident de façon optimale (maximum d'absorption) et on irradie l'échantillon jusqu'à saturation du signal (*figure I.23*). On coupe alors brusquement l'excitation et on enregistre le signal en fonction du temps.

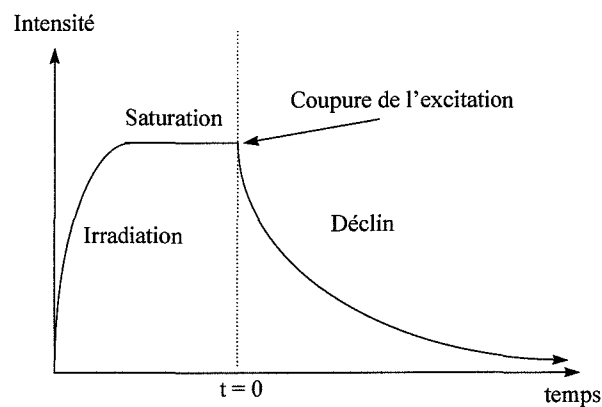
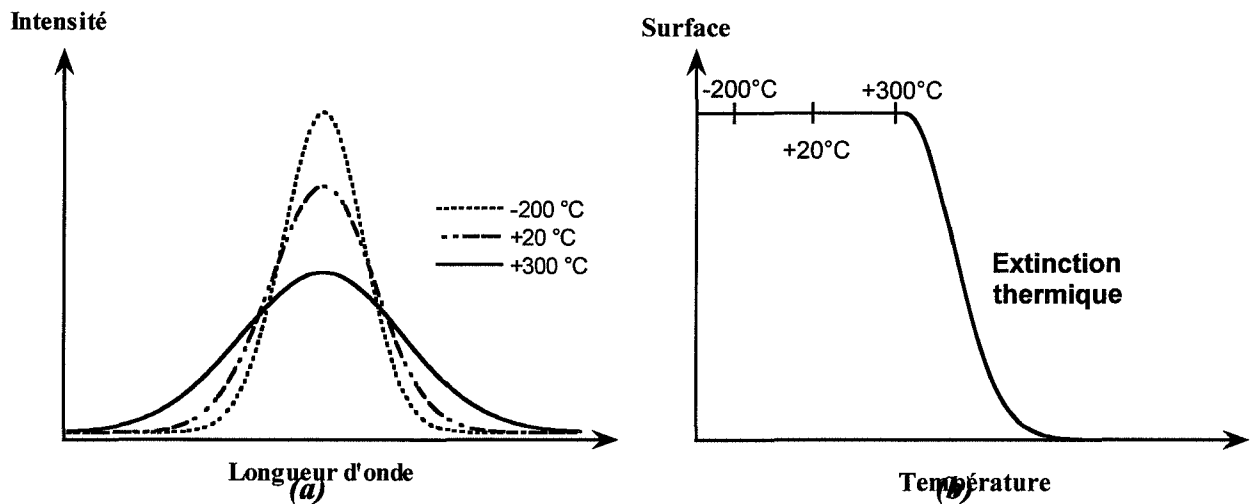


figure I.23 : Schéma d'une courbe de déclin de luminescence

I.3.c Influence de la température

La largeur des bandes d'émission de fluorescence augmente avec la température (*figure I.24.a*) [ROP91]. L'aire du "pic" reste cependant constante, tant qu'il n'y a pas d'extinction thermique (*figure I.24.b*). Un décalage en longueur d'onde peut également être observé [IAC79]



figures I.24 : Schématisation de l'effet de la température sur la forme (a) et l'intensité des bandes d'émission (b).

I.4 La thermoluminescence (TL)

I.4.a Principe

La thermoluminescence s'avère être très utile à la détection de défauts dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs.

Comme nous l'avons vu précédemment, les cristaux réels comportent des défauts perturbant la symétrie du cristal et introduisant des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite. Ce sont ces défauts que l'on met en évidence en thermoluminescence, par l'intermédiaire de leur niveau d'énergie. Le diagramme énergétique d'un cristal réel peut donc, dans un cas général, être représenté par la figure I.7 (p. 10).

L'observation de thermoluminescence nécessite la présence d'au moins deux types de défauts, un défaut piège et un centre de recombinaison.

Remarque : l'observation de fluorescence ne nécessite la présence que d'un centre émetteur.

L'analyse s'effectue en deux étapes :

1. Dans un premier temps, le solide est irradié à température déterminée T_0 , à l'aide d'une source suffisamment énergétique (U.V., R.X, α , β , γ , e' , n...) pour créer des paires électron/trou (e'/h°) et faire migrer ces porteurs de charge jusque dans leur piège respectif (*figure I.25*).

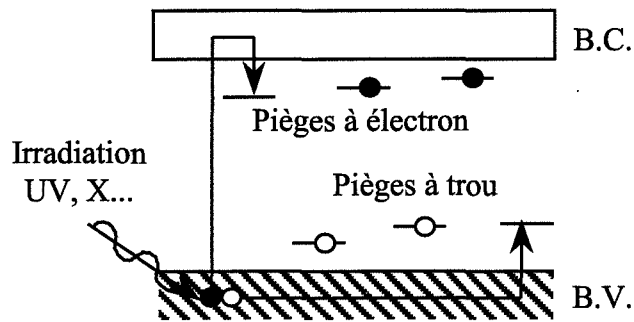


figure I.25 : Piégeage des porteurs de charge

2. Une fois tous les pièges remplis (saturation), la seconde étape consiste à chauffer le solide. Au fur et à mesure que la température augmente, l'énergie thermique apportée à l'échantillon croît et libère les porteurs de charge, des pièges les moins profonds aux plus profonds. Les porteurs de charge peuvent alors migrer jusqu'à un centre de recombinaison, via la B.C. pour les électrons (*figure I.26*), ou la B.V. pour les trous. Si la recombinaison est radiative, on observera une émission à la température correspondante.

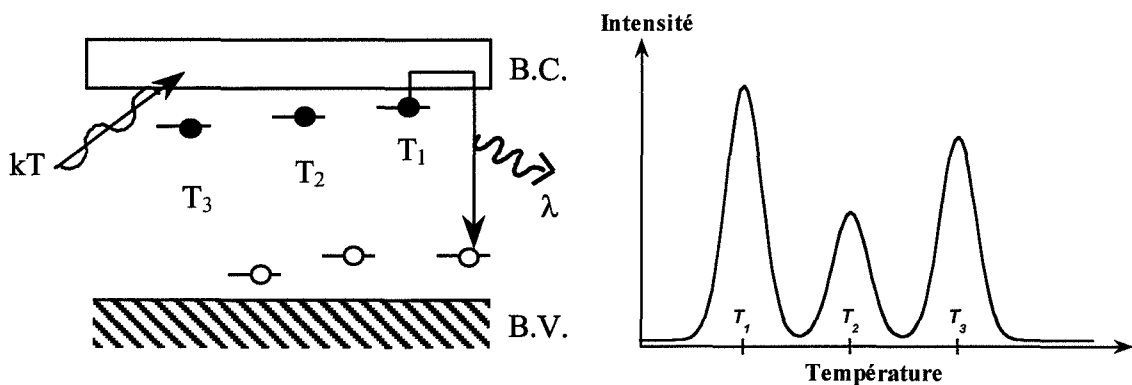


figure I.26 : Dépiégeage des porteurs de charge et recombinaison

Ainsi, en enregistrant l'intensité émise en fonction de la température, on obtient une courbe de TL dont chaque pic, correspondant à une profondeur donnée, est caractéristique d'un piège (*figure I.26*).

Si en plus on effectue l'analyse spectrale de l'émission (décomposition en fonction de la longueur d'onde), on obtient une information supplémentaire concernant le centre de recombinaison, qui est lui caractérisé par la longueur d'onde de l'émission. Dans le cas de deux centres de recombinaison on pourra obtenir :

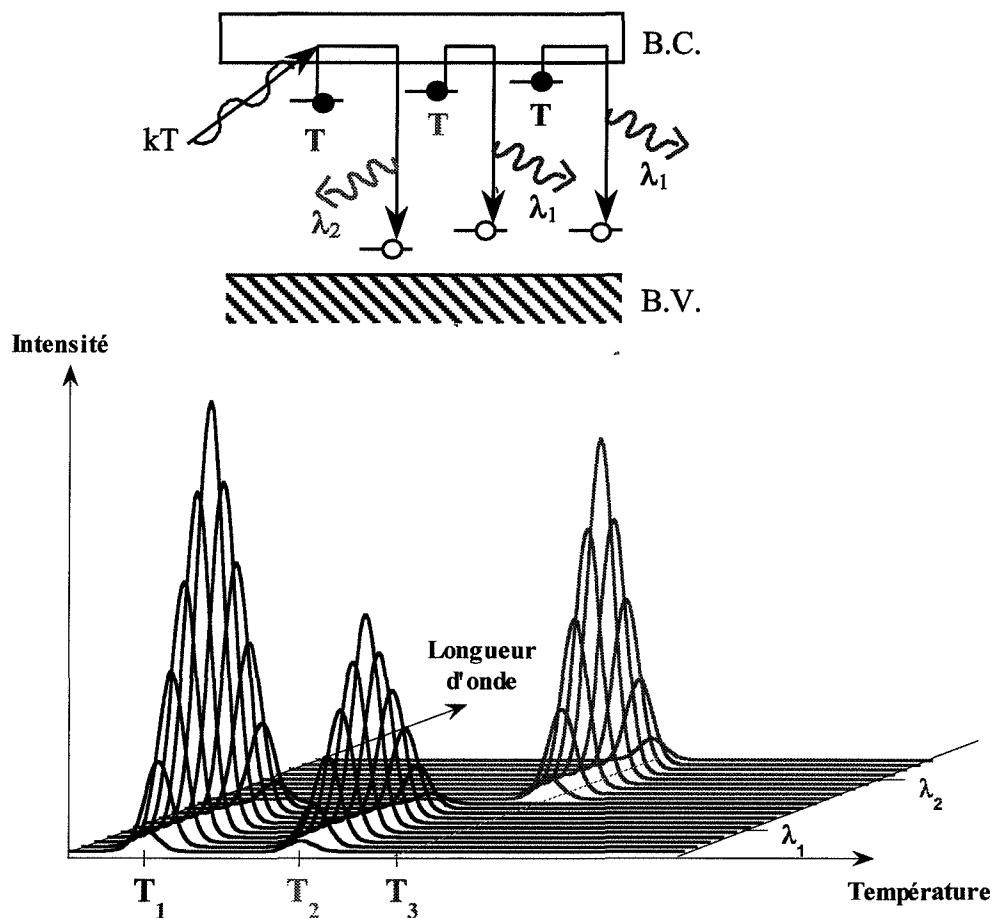


figure I.27 : Courbe de TL avec analyse spectrale de l'émission

A chaque pic de TL, caractéristique d'une famille de pièges, peuvent donc correspondre plusieurs centres de recombinaison.

Les porteurs de charge piégés sur des niveaux de profondeur différente peuvent se recombiner sur des CR différents.

Un même CR peut être impliqué dans plusieurs pics, mais à chaque pic isolé ne correspond qu'une et une seule famille de pièges.

Plusieurs informations peuvent donc être tirées d'une courbe de TL :

- la profondeur du piège est liée à la température du pic.
- la surface d'un pic est liée au rendement radiatif et à la concentration en défaut (piège et centre de recombinaison)
- la longueur d'onde d'émission est caractéristique du C.R.
- la forme d'un pic est liée au mécanisme de dépiégeage et permet de déterminer l'ordre de cinétique, défini p.40, et le facteur de fréquence (*figure I.28*).

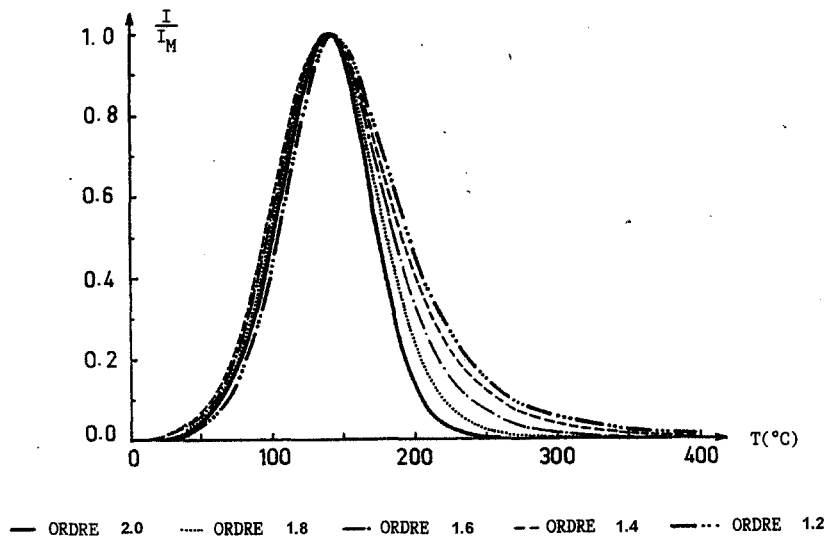


figure I.28 : Influence de l'ordre de cinétique sur le profil d'un pic de TL [ORL87].

Remarque importante

La mesure de la position d'un pic de TL dépend entre autre :

- de la vitesse de montée en température. Marfunin [MAR79] rapporte un décalage de +10°C pour une vitesse passant de 0.3°C/s à 1°C/s.
- de l'appareillage. Elle pourra donc varier significativement d'un montage à un autre.

I.4.b Appareillage

La plupart de nos mesures ont été effectuées au L.P.E.S., à l'aide d'un montage mis au point par les professeurs IACCONI et LAPRAZ (*figure I.29*). L'appareillage est principalement constitué d'un porte-échantillon chauffant permettant d'élever la température jusqu'à 500°C. Un système de refroidissement à l'azote liquide permet de refroidir l'échantillon jusqu'à -196°C (77 K), l'enceinte étant sous vide secondaire. La température est lue grâce à un thermocouple placé sous l'échantillon. L'intensité est mesurée, soit à l'aide d'un photo-multiplicateur dont la zone spectrale s'étend de 250 à 600 nm, soit à l'aide d'un dispositif C.C.D. relié à une fibre optique et un système dispersif (Optical Multichannel Analyser), permettant alors une analyse spectrale de l'émission.

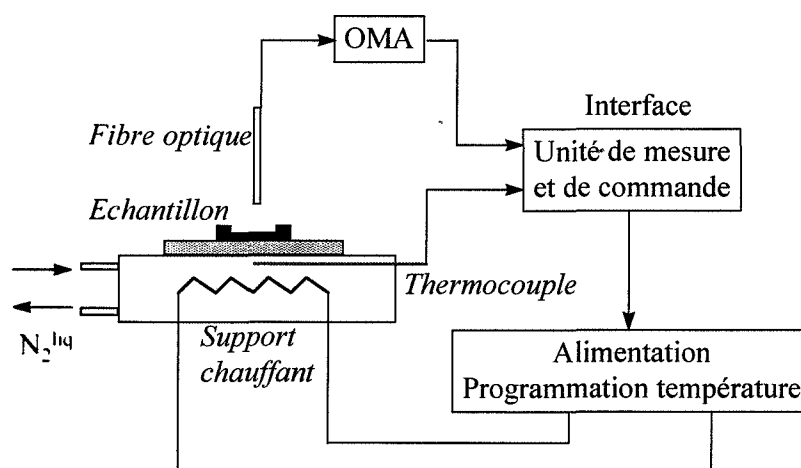


figure I.29 : Schéma du montage de thermoluminescence

I.4.c Mode opératoire

Préparation de l'échantillon

Environ 3 grammes de poudre sont déposés, par sédimentation après dispersion dans l'acétone, sur une coupelle aux dimensions du porte-échantillon.

Analyse

Il est indispensable, avant tout, de vider les pièges qui auraient pu être rempli au cours de l'histoire du matériau, par broyage, irradiation ou tout autre type d'excitation. Cette étape

est d'autant plus importante en ce qui nous concerne, que nos échantillons sont très sensibles à la lumière du jour!

- On procède donc dans un premier temps à un chauffage de l'échantillon, jusqu'à la température maximale d'analyse.
- L'échantillon est ensuite refroidi, à l'obscurité, jusqu'à la température d'irradiation.
- Il est irradié, 2 mn à 254 nm (Lampe Hg basse pression).
- Un temps d'obscurité de 10 mn est observé afin d'éliminer, à la température d'irradiation, tout phénomène de phosphorescence parasite.
- L'échantillon est enfin chauffé, à 30°C/mn et l'émission enregistrée en fonction de la température.

I.4.d Applications

La thermoluminescence trouve de nombreuses applications parmi lesquelles on peut citer [PAP97]:

- L'étude des matériaux :
 - Propriétés optiques des solides minéraux, organiques, cristallisé ou vitreux.
 - Physique des états excités dans les solides.
 - Mise en évidence de changement de structure cristalline.
 - Vieillessement.
 - Contrôle du degré de pureté
- La datation, l'authentification :
 - Datation absolue en archéologie, géologie, océanographie.
- La géologie et la pétrochimie :
 - Etude des roches et minéraux, volcanologie.
- La dosimétrie des rayonnements ionisants :
 - Radioprotection, environnement, nucléaire.

I.5 Modélisation de la luminescence stimulée

La modélisation des phénomènes de luminescence est relativement complexe. Le problème se simplifie considérablement si on accepte de faire quelques hypothèses, et en ne prenant en compte qu'un seul type de défaut piège.

I.5.a Mise en équations

Considérons donc le modèle simple, défini sur la figure I.30 :

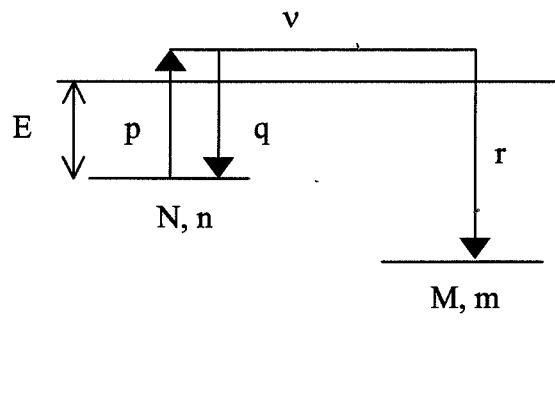


figure I.30 : Modèle utilisé pour la modélisation de la luminescence

avec : N = nombre total de pièges

n = nombre d'électrons piégés

v = nombre d'électrons dans la bande de conduction

M : nombre total de centres de recombinaison

m : nombre de centres recombinaison

p = probabilité de dépiégeage = $1/\tau$

τ = durée de vie d'un piège.

q : coefficient de recapture par le piège, pour un électron libre

r : coefficient de recombinaison, pour un électron libre

E : profondeur du piège

Toutes les modélisations sont basées sur le même système de départ [MAH89, FUR98, IAC79]. L'observation de la luminescence stimulée est consécutive à la recombinaison des porteurs de charge, son intensité est donc proportionnelle au nombre de centres qui se recombinent.

On a donc :

$$I = \frac{dm}{dt} \quad [1]$$

L'électroneutralité impose :

$$M = m + n + v \quad [2]$$

D'où :

$$\frac{dm}{dt} = -\left(\frac{dn}{dt} + \frac{dv}{dt}\right) \quad [3]$$

De plus :

$$\frac{dn}{dt} = -pn + qv(N - n) \quad \text{et} \quad \frac{dv}{dt} = +pn - qv(N - n) - rv(M - m) \quad [4] \text{ et } [5]$$

D'où :

$$I = \frac{dm}{dt} = -\left(\frac{dn}{dt} + \frac{dv}{dt}\right) = rv(M - m) \quad [6]$$

Le déclin de phosphorescence pourra ainsi être modélisé par les variations de l'intensité en fonction du temps, à température constante, la thermoluminescence, par les variations de l'intensité en fonction de la température.

I.5.b Déclin de phosphorescence

Deux cas simples peuvent être envisagés :

- Pas de repiégeage de l'électron ($q \neq 0$)
- Probabilité de repiégeage très supérieure à la probabilité de recombinaison ($q \gg r$)

Le premier cas correspond à des cinétiques du premier ordre, le second, à des cinétiques du second ordre.

(Le détail des calculs est reporté en annexe I)

i Cinétiques d'ordre 1

$$n = n_0 e^{-t/\tau}$$

et $I = I_0 e^{-t/\tau}$ avec $I_0 = \frac{n_0}{\tau}$ et $n = n_0$ à $t = t_0$

Le déclin de phosphorescence du premier ordre est un déclin exponentiel.

ii Cinétiques d'ordre 2

$$I = \frac{A}{(t + t_0)^2} \quad t_0 = \text{cte.}$$

Le déclin de phosphorescence du second ordre est un déclin hyperbolique.

iii Cinétiques d'ordre quelconque

Les cinétiques d'ordre 1 et 2 correspondent à des cas très simplifiés. Dans le cas général, les déclins de phosphorescence sont représentés par la formule de Becquerel :

$$I = \frac{\text{Cte}}{(t + t_0)^\alpha}$$

α est alors l'ordre de la cinétique.

1.5.c Thermoluminescence

Dans le cas de la thermoluminescence, on enregistre l'intensité en fonction de la température. On impose une vitesse de montée en température :

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

i Cinétique d'ordre 1 (Randall et Wilkins 1945)

$$I = sn_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT\right]$$

ii Cinétique d'ordre 2 (Garlick et Gibson 1948)

$$I = \frac{\frac{sn_0^2}{N} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}{\left(1 + \frac{sn_0}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT\right)^2}$$

iii Cinétiques d'ordre quelconque (May et Partridge 1964)

$$I = s' n_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \left[1 + \frac{s'(\alpha-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT\right]^{-\frac{\alpha}{\alpha-1}}$$

↗ avec T ↘ avec T → I(T) : forme en forme de cloche

Ces différentes expressions permettent, moyennant quelques approximations supplémentaires, de déterminer les paramètres de piégeage régissant la thermoluminescence soient, la profondeur de piège E, l'ordre de cinétique α et le facteur de fréquence s.

Références bibliographiques

- [ABB70] V. ABBRUSCATO
J. Electrochem. Soc. **118** (6), 930-2 (1970)
- [BLA68] G. BLASSE and A. BRIL
Philips Res. Repts **23**, 201-6, (1968)
- [CUR60] D. CURIE
Luminescence cristalline
Dunod Paris (1960)
- [DAR86] J.M. DARLOT, J.P. BAÏLON et J. MASOUNAVE
Des matériaux (2^{ème} Ed.)
Ed. de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1986)
- [FUR98] C. FURETTA and P.S. WENG
Operational Thermoluminescence Dosimetry
World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (1998)
- [GAR48] G.F.J. GARLICK, A.F. GIBSON
Proc. Phys. Soc. **60**, 574-90 (1948)
- [GOY93] D. GOYET
Thèse - Université Paul Sabatier de Toulouse (1993)
- [GRI98] V. P. GRIBKOVSKII
Luminescence of solids
D.R. Vij Plenum Press - New York and London, 1 (1998)
- [HAN98] Handbook of chemistry and physics
78th Edition (1997-1998)
- [HIN89] H. T. HINTZEN, C. J. M. DENISSEN and H. M. VAN NOORT
Materials Research Bulletin **24**, 247-59 (1989)
- [HOS80] T. HOSHINDA
Journal of the physical society **48**(4), 1261-8 (1980)
- [IAC79] P. IACCONI
Thèse – Université de Nice (1979)
- [IAC95] P. IACCONI
Cours de DEA - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1995)
- [ITO77] S. ITO et al.
Z. Phys. Chem. (Frankfurt/M) **105**, 173 (1977)

- [JUN95] M. JUNKER
Thèse - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1995)
- [KEE95] S.W.S. KEEVER, M. MOSCOVITCH and P.D. TOWNSEND
Thermoluminescence Materials properties and uses
Nuclear Technology Publishing (1995)
- [KAT97] T. KATSUMATA, T. NABAE, K. SASAJIMA, S. KOMURO and
T. MORIKAWA
J. Electrochem. Soc. **144** (9), 243-4 (1997)
- [KIT83] C. KITTEL
Physique de l'état solide
Dunod Université - Bordas - Paris (1983)
- [KUT90] T. R. N. KUTTY, R. JAGANNATHAN and R.P. RAO
Materials Research Bulletin **25**, 1355-1362 (1990)
- [LEV91] A. LEVEQUE et P. MAESTRO
Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés - J 6 630
- [MAE95] P. MAESTRO
Cours de DEA - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1995)
- [MAH89] K. MAHESH, P.S. WENG and C. FURETTA
Thermoluminescence in Solids and its Applications
Nuclear Technology Publishing (1989)
- [MAR79] A.S. MARFUNIN
Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals
Springer Verlag (1979)
- [MAS59] F. MASSAZZA
La chimica e l'industria - **XLI** - 2, 108-15 (1959)
- [MAT93] T. MATSUZAWA, N. TAKEUCHI, Y. AOKI and Y. MURAYAMA
Proc. Phosphor Res. Soc. **248** (1993)
- [MAT96] T. MATSUZAWA, Y. AOKI, N. TAKEUCHI and Y. MURAYAMA
J. Electrochem. Soc. **143** (8), 2670-3 (1996)
- [MEG73] H. D. MEGAW
Crystal structure : a working approach
Studies in Physics and Chemistry **10**, (1973)
W.B. SAUNDERS COMPANY, Philadelphia, London, Toronto.
- [MUR95] Y. MURAYAMA
Toso to toryo, 540, 29-36 (1995)

-
- [NAK97] E. NAKAZAWA, T. MOCHIDA
Journal of luminescence **72-74**, 236-7 (1997)
- [ORL87] P. ORLANS
Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1987)
- [PAL68] F. C. PALILLA, A. K. LEVINE and M. TOMKUS
J. Electrochem. Soc. **115** (6), 642-4 (1968)
- [PAP97] E. PAPIN
Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1997)
- [PER93] L. PERIER CAMBY
Thèse - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1993)
- [POO97] S. H. POORT, A. MEYERINK and G. BLASSE
J. Phys. Chem. Solids **58** (9), 1451-6 (1997)
- [RAN45] J. RANDALL, M.H.F. WILLKINS
Proc. Roy. Soc., A184, 366 (1945)
- [ROP91] R.C. ROPP
Luminescence and the solid state
Elsevier (1991)
- [SCH81] A. R. SCHULZE und HK. MÜLLER-BUSCHBAUM
Z. anorg. allg. Chem. **475**, 205-210 (1981)
- [SHI98] S. SHIONOYA
Luminescence of solids
D.R. Vij Plenum Press - New York and London, 95-133 (1998)
- [SON97] Y.K. SONG, S.K. CHOI and H.S. MOON
Materials Research Bulletin **32** (3), 337-41 (1997)
- [TAN96] S. TANABE and T. HANADA
New Ceramics **10**, 27-33 (1996)
- [YAM97] H. YAMAMOTO, T. MATSUZAWA
Journal of luminescence **72-74**, 287-9 (1997)

CHAPITRE II

SYNTHESE
ET CARACTERISATION
DE $SrAl_2O_4$

L'amélioration des propriétés luminescentes du luminophore passe par la maîtrise de la synthèse de la matrice. Nous nous sommes donc, dans un premier temps, intéressés à la matrice d'accueil, SA.

A la lumière des résultats présentés dans le chapitre I, nous avons choisi de préparer SA par réaction solide-solide entre le carbonate de strontium $SrCO_3$ et l'alumine γ - Al_2O_3 . Plusieurs tentatives de synthèse par la voie des sels fondus ont été effectuées ultérieurement et n'ont abouti à aucun résultat satisfaisant.

Nous présenterons ici les précurseurs utilisés pour réaliser la synthèse. En plus de l'aspect structural et morphologique, nous étudierons leur comportement thermique, ce qui nous sera utile lors de l'étude du mélange $SrCO_3$ - Al_2O_3 .

L'étude du comportement thermique a été effectuée par Analyse Thermique Différentielle (ATD - Setaram DTA92) et Thermogravimétrie (TG - Setaram TAG24). Les appareils utilisés permettent de travailler jusqu'à $1750^\circ C$, sous atmosphère contrôlée. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution du précurseur sous Ar, O_2 et CO_2 . L'ATD permet de mettre en évidence tout phénomène physico-chimique thermique (exothermique ou endothermique) et la TG de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon analysé. Les gaz émis lors du traitement thermique sont analysés par spectrométrie de masse (SM), ce qui permet en outre de préciser la réaction en cours.

II.1 Présentation des précurseurs

II.1.a Le carbonate de strontium - $SrCO_3$

i. Présentation

A température ambiante, le carbonate de strontium cristallise dans le système orthorhombique ($a = 0.513$ nm, $b = 0.842$ nm, $c = 0.610$ nm) [ZAC28], variété γ du carbonate de strontium (*figure II.1*). Chauffé, il subit une transformation polymorphique, autour de $930^\circ C$ [GRU50], température au delà de laquelle on observe la variété β , de

structure hexagonale. Cette transformation, endothermique, s'accompagne d'une variation d'enthalpie de 16.7 kJ.mol^{-1} .

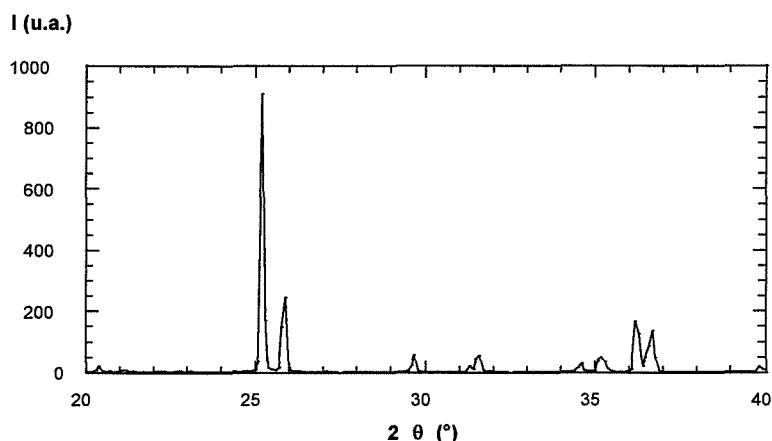


figure II.1 : Spectre DRX de SrCO_3

Il se décompose suivant l'équation : $\text{SrCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{SrO} + \text{CO}_2$. Cette décomposition dépend fortement de la pression partielle de CO_2 . Sous pression normale de CO_2 , elle a lieu à 1290°C [DUT27].

Boecke a déterminé un point de fusion sous forte pression de CO_2 : $F = 1497^\circ\text{C}$ sous $P_{\text{CO}_2} = 60 \text{ atm}$ [BOE13].

Tout au long de cette étude nous travaillerons avec le même lot de produit (SrCO_3 Alfa Specpure 99.994%). Il se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée de grains d'environ $3\text{-}4 \mu\text{m}$ de diamètre, formant des agglomérats (*figure II.2. & photo II.1*).

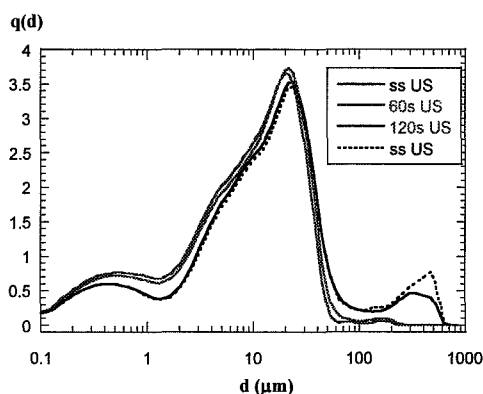


figure II.2 : Distribution granulométrique du lot de SrCO_3

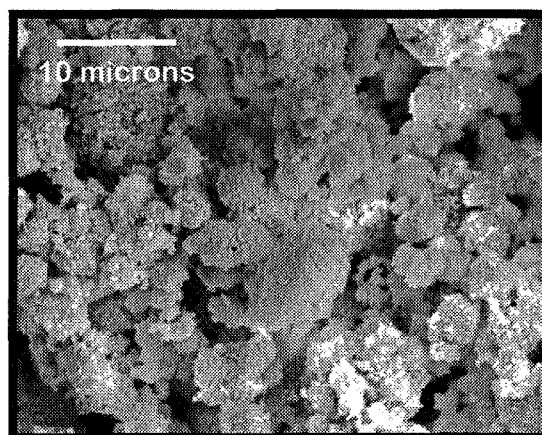
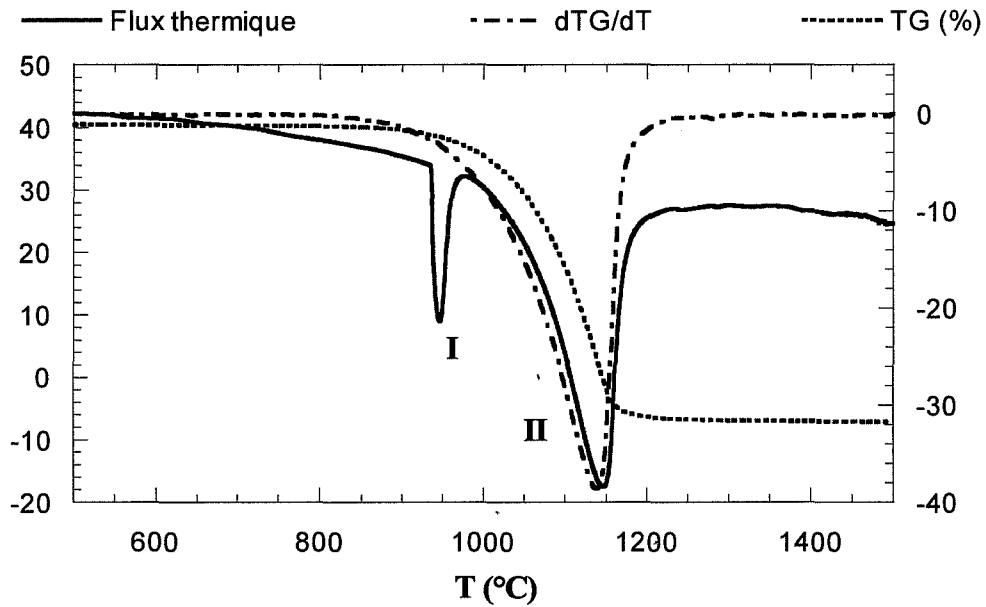


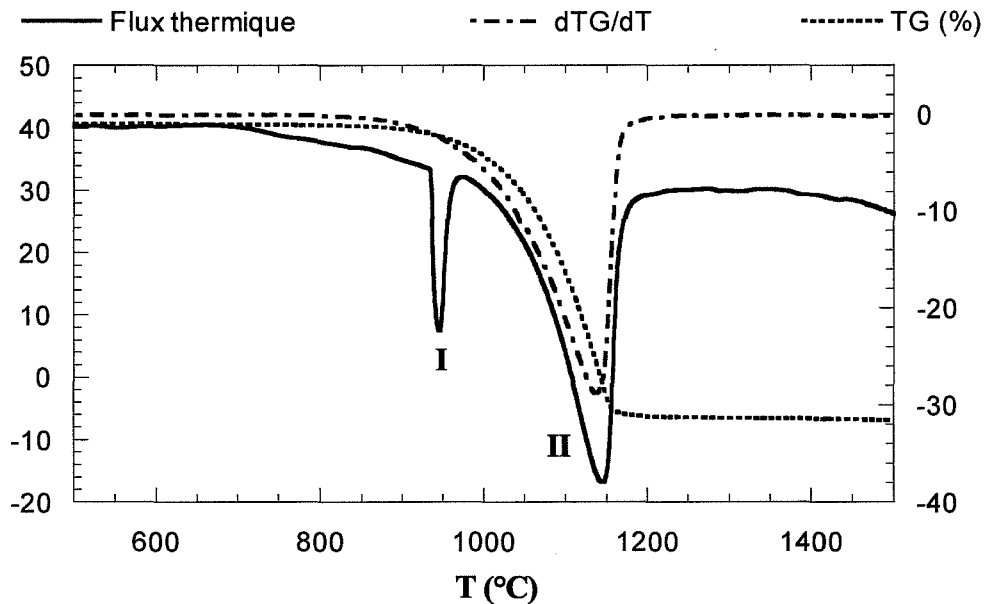
Photo II.1 : Micrographie MEB du lot de SrCO_3

ii. Comportement thermique

Nous avons travaillé sous différentes atmosphères : O_2 , Ar et CO_2 . Les résultats obtenus sont identiques sous balayage d'Ar et d' O_2 (figures II.3.a & II.3.b).



(a) ATD-ATG de $SrCO_3$ sous Ar



(b) ATD-ATG de $SrCO_3$ sous O_2

figures II.3 : Thermogrammes de $SrCO_3$, obtenus sous Ar (a), O_2 (b)

On observe deux phénomènes endothermiques, notés I et II sur les figures II.3.a, b et II.4. Le premier, (I), est toujours situé à la même température, quelle que soit l'atmosphère, et n'est associé à aucune perte de masse (*figure II.4*). Si nous ajoutons qu'il est parfaitement renversable, nous pouvons l'attribuer à la transformation polymorphique du carbonate de strontium.

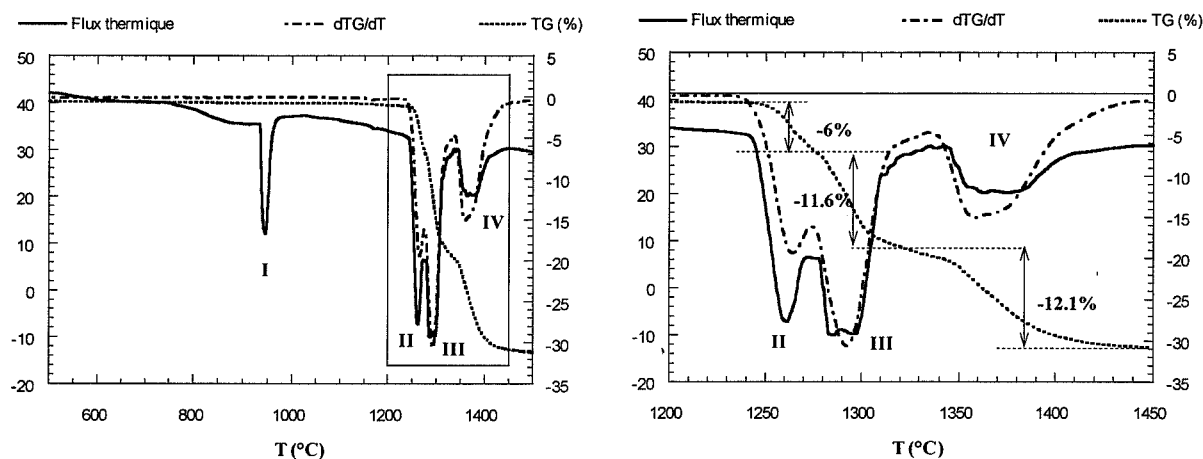


figure II.4 : Thermogrammes de SrCO₃ obtenu sous CO₂

Le second, (II), est lui affecté par le changement d'atmosphère. Décalé vers les hautes températures sous balayage de CO₂ (*figure II.4*), il fait intervenir un dégagement de dioxyde de carbone. De plus, le cliché de diffraction des rayons X du carbonate calciné à 1400°C révèle la présence d'hydroxyde de strontium (Sr(OH)₂). La perte de masse, s'effectuant en une étape sous O₂ et sous Ar, simultanément au deuxième phénomène endothermique, est égale à la perte de masse théorique (29.8%), correspondant à la réaction de décomposition du carbonate de strontium en oxyde de strontium (SrCO₃ = SrO + CO₂).

Le phénomène observé correspond donc à la décomposition du carbonate de strontium

On remarque que l'oxyde obtenu, SrO, s'hydroxyde au contact de l'atmosphère plus ou moins humide du laboratoire.

Sous atmosphère de CO₂ pur, la décomposition du carbonate de strontium semble s'effectuer en plusieurs étapes, puisqu'on observe plusieurs pics endothermiques, correspondant à des diminutions successives de la masse. La perte de masse totale est égale à la perte de masse théorique.

Afin d'expliquer ce changement de comportement, nous avons diminué la quantité de produit analysé, de 20 mg à 5 mg. Les résultats obtenus sont similaires aux précédents. Ce

changement ne semble donc pas être dû à un effet d'inhomogénéité de la pression partielle de CO₂ au sein de l'échantillon, induit par le tassement de la poudre ou l'analyse d'une grande quantité de produit.

La diminution de la vitesse de montée en température n'a pas donné d'indice supplémentaire, pas plus que la variation de la pression partielle en CO₂ du gaz de balayage.

Toujours sous CO₂, la décomposition est partiellement réversible. L'oxyde obtenu après traitement à 1500°C se recarbonate en partie, vraisemblablement en surface, à partir de 1240°C. La figure II.5 montre l'effet exothermique (III) et la prise de masse (Δm) liés à cette recarbonatation.

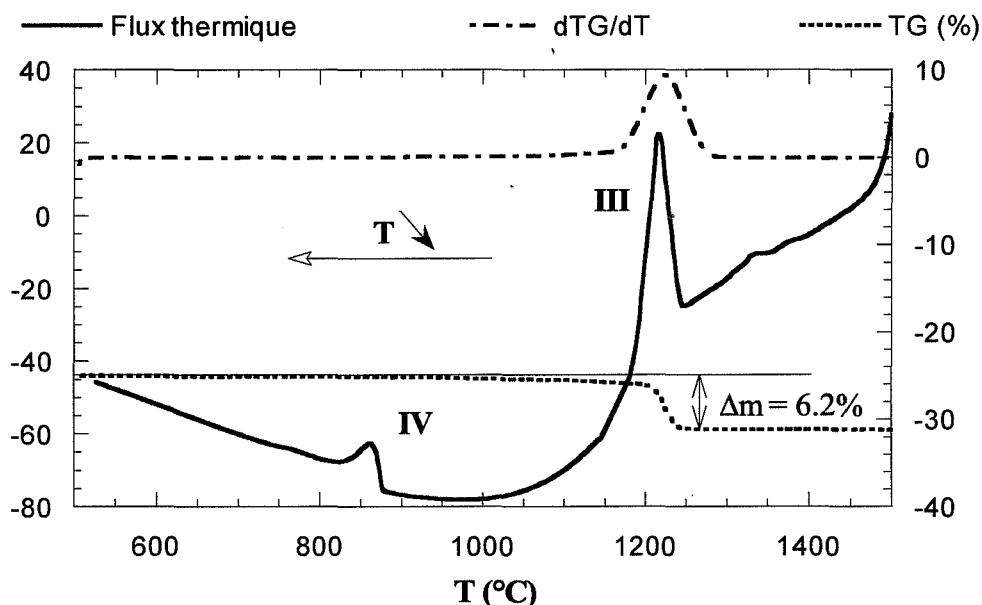


figure II.5 : Thermogramme enregistré en descente de température, sous CO₂

Soit N le nombre de mole de SrO à 1400°C et n le nombre de mole de SrO s'étant recarbonaté. On a :

$$\Delta m = \frac{nM_{\text{SrCO}_3} + (N - n)M_{\text{SrO}}}{NM_{\text{SrO}}}$$

D'après la valeur de la prise de masse, on peut estimer à 12.2 (n/N*100) le pourcentage molaire de recarbonatation.

On observe également la transition polymorphique du carbonate de strontium (hexagonal → orthorhombique) IV.

L'analyse des gaz émis lors du traitement thermique confirme les hypothèses précédentes, puisqu'elle révèle un dégagement de CO_2 simultané à la perte de masse et au deuxième phénomène endothermique (figure II.6).

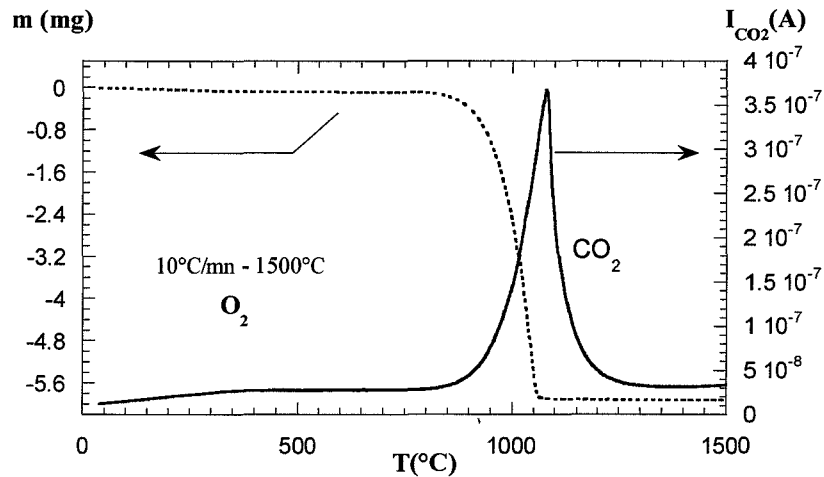


figure II.6 : Analyse par spectrométrie de masse des gaz émis pendant le traitement thermique de SrCO_3 , sous O_2

D'après nos résultats, le carbonate de strontium se décompose donc à partir de 1240°C sous CO_2 . On retrouve là les données de la littérature. Sous O_2 et sous Ar, la décomposition commence bien plus tôt, environ vers 750°C.

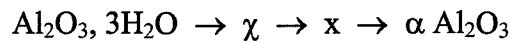
Nous avons également mis en évidence la transformation polymorphique (orthorhombique ↔ hexagonale) du carbonate de strontium, située à 930°C (température déterminée sur le thermogramme obtenu sous CO_2 , en montée de température).

II.1.b L'alumine gamma - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

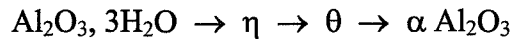
i. Présentation

On a coutume de regrouper sous le terme d'alumine gamma toutes les alumines de transition que l'on rencontre au cours de la déshydratation des hydrates d'alumine [PAP97]. Ces alumines intermédiaires varient suivant la nature de l'hydrate de départ [LEJ64]. Ainsi, à pression atmosphérique, on a :

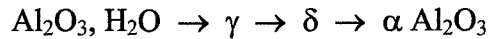
- Gibbsite ou α -trihydrate



- Bayérite ou β -trihydrate



- Boehmite ou α -monohydrate



L'alumine gamma peut donc être obtenue par calcination de la boehmite. L'alumine γ initialement obtenue et contenant encore de l'eau est quadratique ($c > a$). Le traitement thermique élimine l'eau et c diminue jusqu'à égaler a [CHA64]. L'alumine γ présente alors une phase de type spinelle à lacunes cationiques. Ces lacunes sont réparties d'abord aléatoirement. Puis, avec l'élévation de température, elles occupent les sites octaédriques.

Calcinée au delà de 1200-1300°C, l'alumine γ , métastable, précipite, via l'alumine δ , en alumine α , seule phase stable. Celle-ci est constituée d'un empilement hexagonal compact d'ions O^{2-} , les ions Al^{3+} occupant 2/3 des sites octaédriques ($a = 0.476 \text{ nm}$, $c = 1.299 \text{ nm}$).

L'alumine gamma a une surface spécifique comprise entre 100 et 300 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, contre seulement quelques mètres carrés par gramme (1 à 10) pour l'alumine alpha [MAU94].

Notre lot d'alumine nous a été fourni par la société Baïkowski et préparé par le procédé du même nom, à partir d'alun d'ammonium ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$). Ce procédé conduit à des alumines de très grande pureté. Analysée par diffractométrie des rayons X, cette alumine s'est révélée être de l'alumine δ (figure II.7).

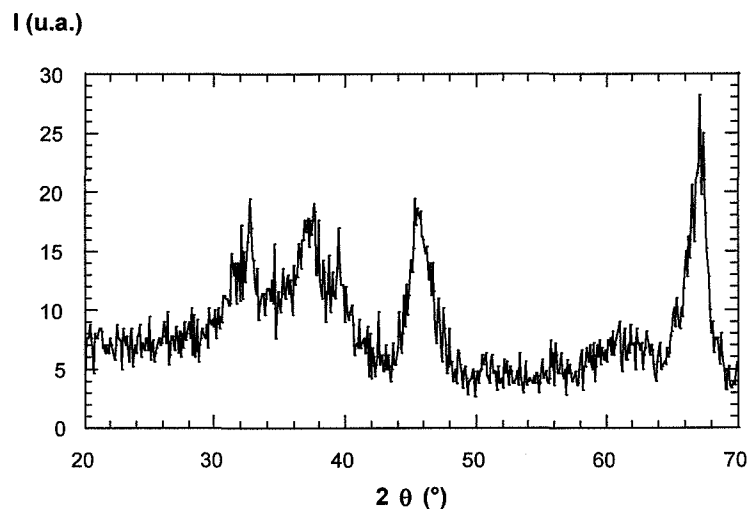


figure II.7 : Spectre DRX de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Réputée pour sa grande réactivité par rapport à l'alumine α , elle est constituée d'agglomérats d'environ 5 μm de diamètre (*figure II.8 & photo II.2*).

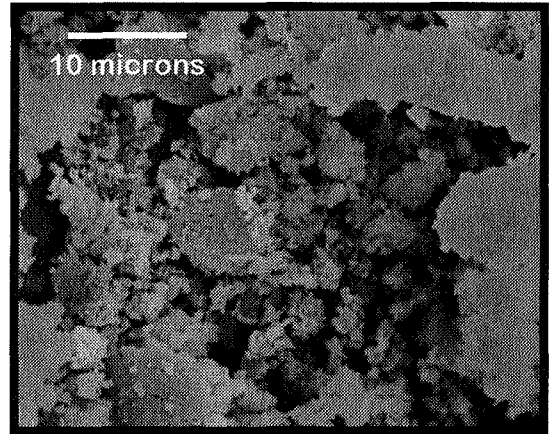
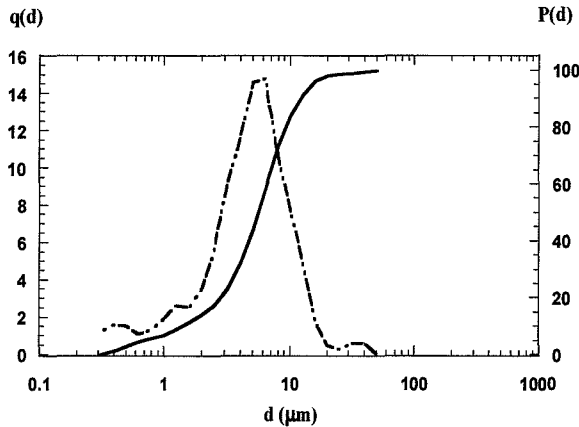


figure II.8 : Distribution granulométrique du lot de Al_2O_3 (Baïkovski)

Photo II.2 : Micrographie MEB du lot de Al_2O_3

L'agglomération en plaquettes des grains d'alumine nous incite à interpréter avec prudence les résultats d'une analyse granulométrique basé sur un modèle sphérique des grains.

ii. Comportement thermique

L'A.T.D. de notre alumine met en évidence un pic exothermique à 1280°C, indépendant de la nature de l'atmosphère de balayage (*figure II.9*). Ce pic correspond à la précipitation de la phase α , comme le montre l'évolution du spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon obtenu avant et après traitement thermique à 1400°C sous O_2 .

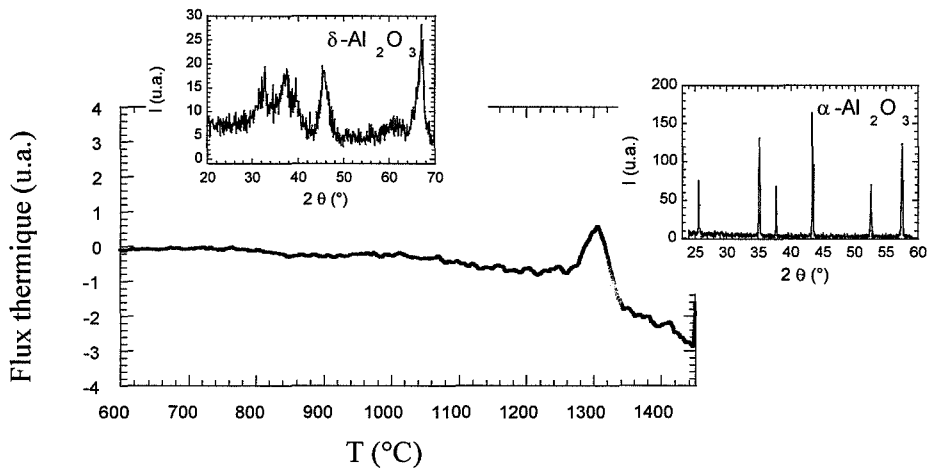


figure II.9 : A.T.D. de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous O_2 et DRX de l'échantillon avant et après traitement.

II.1.c Conclusions

L'étude du comportement thermique des précurseurs a permis de mettre en évidence :

- pour SrCO_3 :
 - * la transformation polymorphique à 930°C
 - * la décomposition :
 - à environ 750°C sous O_2 et sous Ar
 - à 1240°C sous CO_2
- pour Al_2O_3
 - * la précipitation de la phase α à 1280°C .

II.2 Mise au point du mode de synthèse

II.2.a Mode de mélangeage

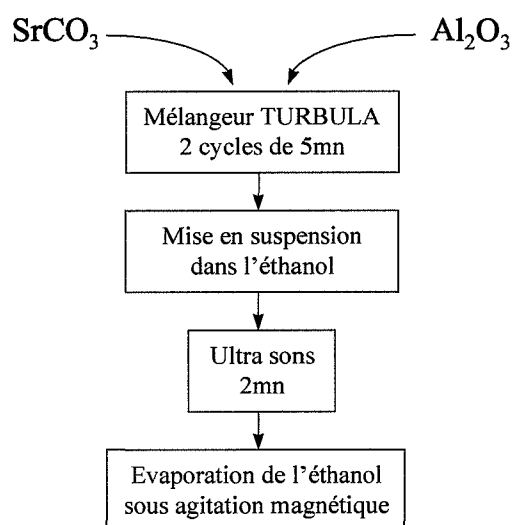
L'efficacité des réactions solide-solide est fortement liée à l'homogénéité du mélange des réactants. Celle-ci sera d'autant meilleure que les constituants auront des distributions granulométriques et des densités voisines.

Outre ces caractéristiques intrinsèques aux constituants, il est important d'optimiser les paramètres de mélangeage. Tous nos mélanges ont donc été réalisés selon une méthode éprouvée au laboratoire [PER93], constituées de plusieurs étapes.

Le carbonate de strontium et l'alumine sont d'abord mélangés à sec dans un flacon à l'aide d'un mélangeur planétaire de type Turbula.

Le mélange obtenu est ensuite repris dans l'éthanol et subit 2 minutes d'ultrasons.

L'alcool est enfin éliminé par chauffage sous agitation magnétique.

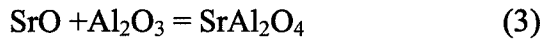
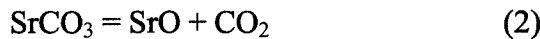


II.2.b Etude thermodynamique préliminaire

Cette étude a pour objet d'aider l'interprétation des phénomènes observés au cours du traitement thermique. Nous commencerons par donner quelques caractéristiques du carbonate de strontium et de l'alumine avant d'étudier la thermodynamique des réactions envisageables.

Nous avons déjà énuméré les transformations que peuvent subir l'aluminate de strontium et les précurseurs pris isolément. A celles-ci s'ajoutent maintenant les diverses réactions pouvant survenir entre les constituants du mélange, c'est à dire SrCO_3 et Al_2O_3 , mais aussi éventuellement SrO , issu de la décomposition de SrCO_3 .

On ne dispose dans la littérature [KNA91] que des données thermodynamiques concernant l'aluminate SA. Les équilibres mis en jeu lors de la formation de celui-ci sont a priori :



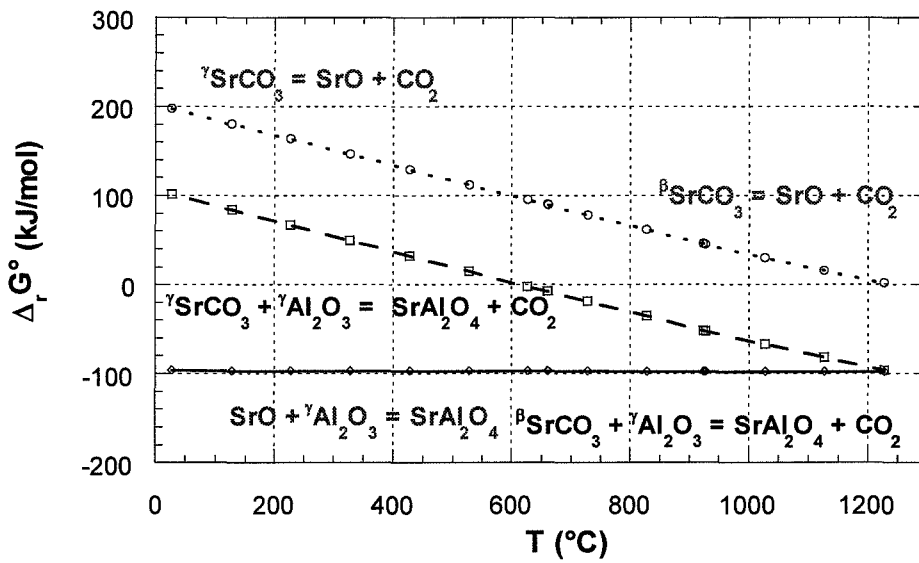
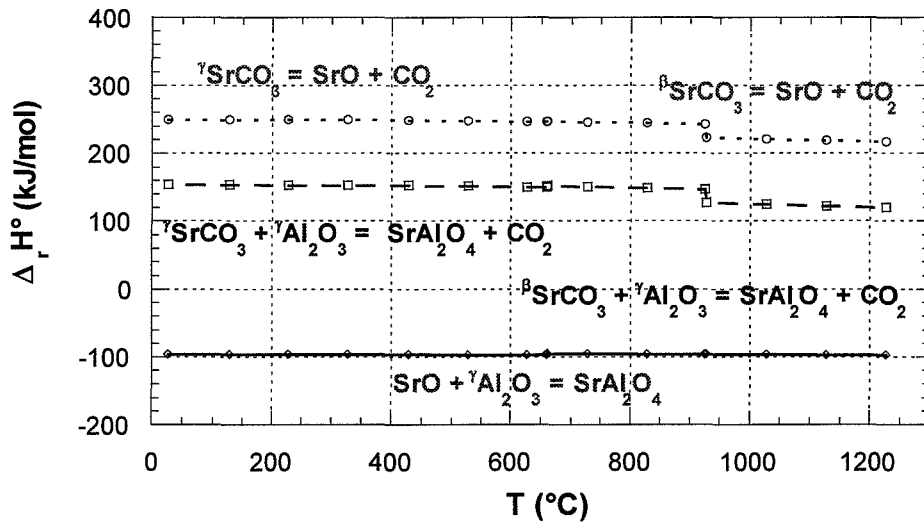
Il est alors intéressant de calculer les enthalpies et enthalpies libres standards (sous pression de 1 bar) de réaction de chacun de ces équilibres (*figures II.10*), afin de déterminer la thermicité et la possibilité thermodynamique des réactions concernées.

Ces valeurs ont été calculées à l'aide de données thermodynamiques ($\Delta_f H^\circ(T)$ et $S^\circ(T)$ des réactants) et des relations suivantes :

$$\Delta_r H^\circ(T_0) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T_0) \quad \Delta_r S^\circ(T_0) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T_0)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i C_{p_i}(T) dT \quad \Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i \frac{C_{p_i}(T)}{T} dT$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$



figures II.10 : Variation des enthalpies (a) et des enthalpies libres (b), standards molaires de réaction des équilibres 1, 2 et 3.

Les enthalpies standards de réaction ($\Delta_r H^\circ(T)$) des équilibres (1) et (2) sont positives, les réactions correspondantes seront donc endothermiques, tandis que la réaction (3), d'enthalpie standard négative sera exothermique (*figure II.10.a*).

Nous avons déjà observé l'endothermicité de la réaction de décomposition du carbonate de strontium en oxyde de strontium. Nous constatons à présent que la réaction de formation du mono-aluminate de strontium est endothermique, à partir de carbonate de strontium et d'alumine, et exothermique à partir d'oxyde de strontium et d'alumine.

D'une façon générale, pour toute réaction de constante d'équilibre $K(T)$ on a :

$$\Delta_r G(T) = -RT \ln \frac{K(T)}{Q(T, P, \xi)} = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

avec :

- ξ : degré d'avancement de la réaction
- a_i : activité du composé i
- v_i : coefficient stœchiométrique du composé i

Cette équation devient, quel que soit l'équilibre 1 ou 2 concerné :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} \quad [1]$$

On voit alors que sous une pression de 1 bar de CO_2 , $\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T)$. Ceci nous permettra, dans un premier temps, de raisonner sur les enthalpies libres standards de réaction.

L'enthalpie libre standard de réaction de l'équilibre (1) devient négative avant celle de l'équilibre (2) (*figure II.10.b*). Thermodynamiquement, sous 1 bar de CO_2 , la réaction de formation de l'aluminate doit donc précéder la décomposition du carbonate.

La pression partielle de CO_2 aura une grande influence sur le déplacement des équilibres (1) et (2). Quand nous travaillerons sous balayage d' O_2 ou d'Ar, la pression de CO_2 sera très inférieure à 1 bar. Donc, d'après la relation [1], l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G(T)$, sera bien inférieure à l'enthalpie libre **standard** de réaction, $\Delta_r G^\circ(T)$. La réaction de formation de l'aluminate de strontium, ou de décomposition du carbonate de strontium, aura lieu à une

température inférieure à celle observée sous CO_2 . Cela a été confirmé par les résultats obtenus sur le carbonate de strontium pur. La diminution d'enthalpie libre étant toutefois identique pour les deux équilibres, thermodynamiquement, dans le cas du mélange, la réaction de formation de l'aluminate précédera toujours la réaction de décomposition.

A ces considérations thermodynamiques s'ajoutent évidemment des phénomènes d'ordre cinétiques qui pourront inverser l'ordre apparent des réactions.

Les réactions solide-solide sont à priori plus lentes que les réactions de décomposition. Elles dépendent en particulier de la qualité des contacts entre les différents réactants. On voit là toute l'importance de l'homogénéité du mélange.

II.2.c Comportement thermique du mélange stoechiométrique

Nous avons utilisé les mêmes atmosphères que pour l'étude des précurseurs et là encore, les résultats obtenus sous balayage d'argon et d'oxygène sont identiques (*figure II.11.a & II.11.b*).

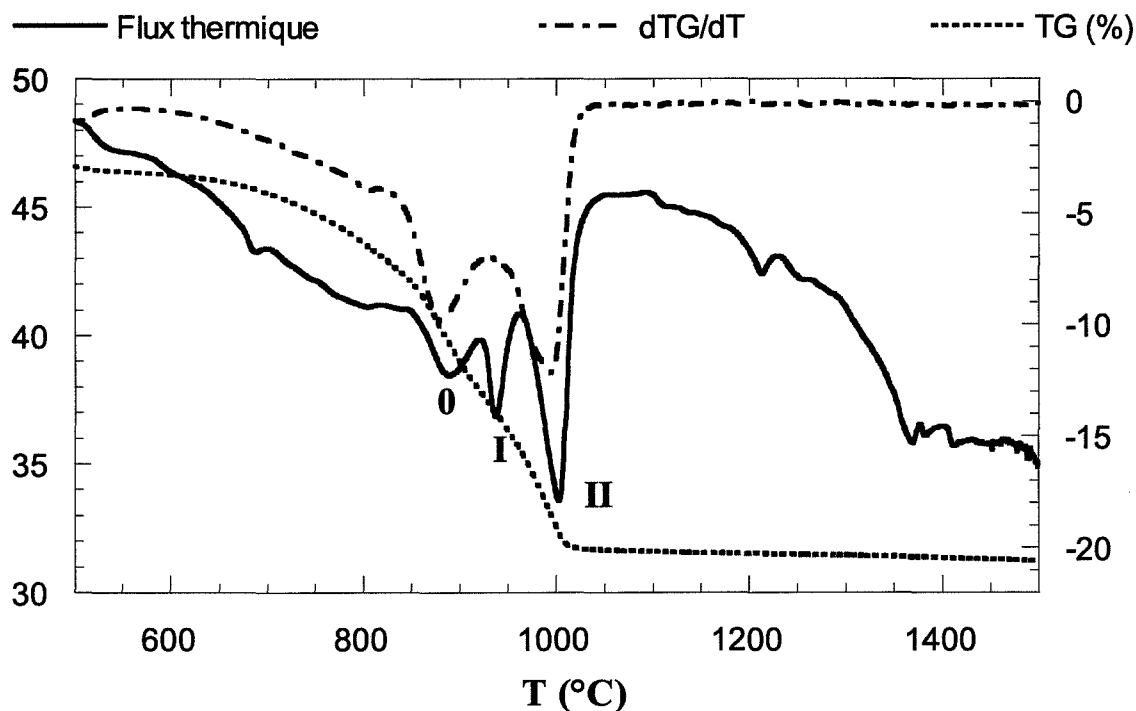


figure II.11.a: Thermogramme du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50% molaire), obtenu sous Ar.

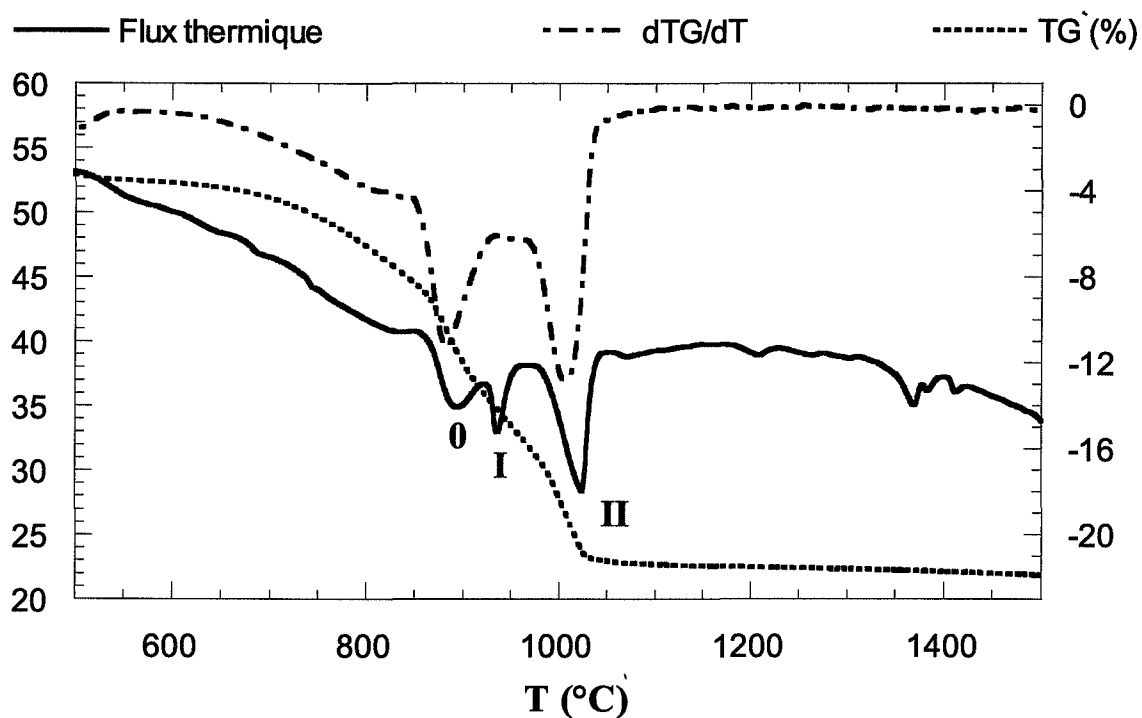


figure II.11.b: Thermogramme du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50% molaire) obtenu sous O_2 .

On observe quelques différences avec les résultats obtenus pour le carbonate de strontium seul. La plus significative concerne l'apparition d'un nouveau phénomène endothermique, noté 0 (*fig.II.11.a*), précédant la transformation polymorphique de SrCO_3 , (I).

Simultanément, sont observés, dans tous les cas, une perte de masse et un dégagement de CO_2 (*figure II.12*).

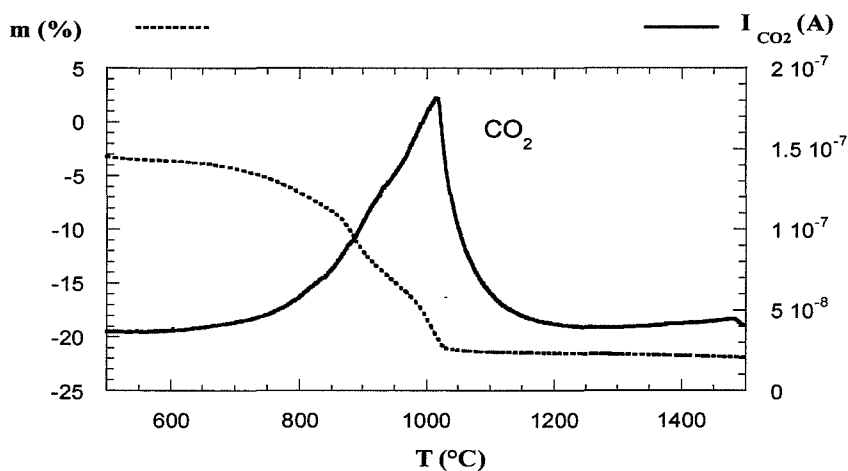


figure II.12 : Analyse par spectrométrie de masse des gaz émis pendant le traitement thermique du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50/50) sous O_2 (-id-sous Ar)

L'analyse en diffractométrie des rayons X, du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50/50) calciné à 900°C sous Ar, soit juste après le pic 0, révèle la présence d'aluminate de strontium (figure II.13). Celle-ci est encore plus nette après calcination à 1050°C .

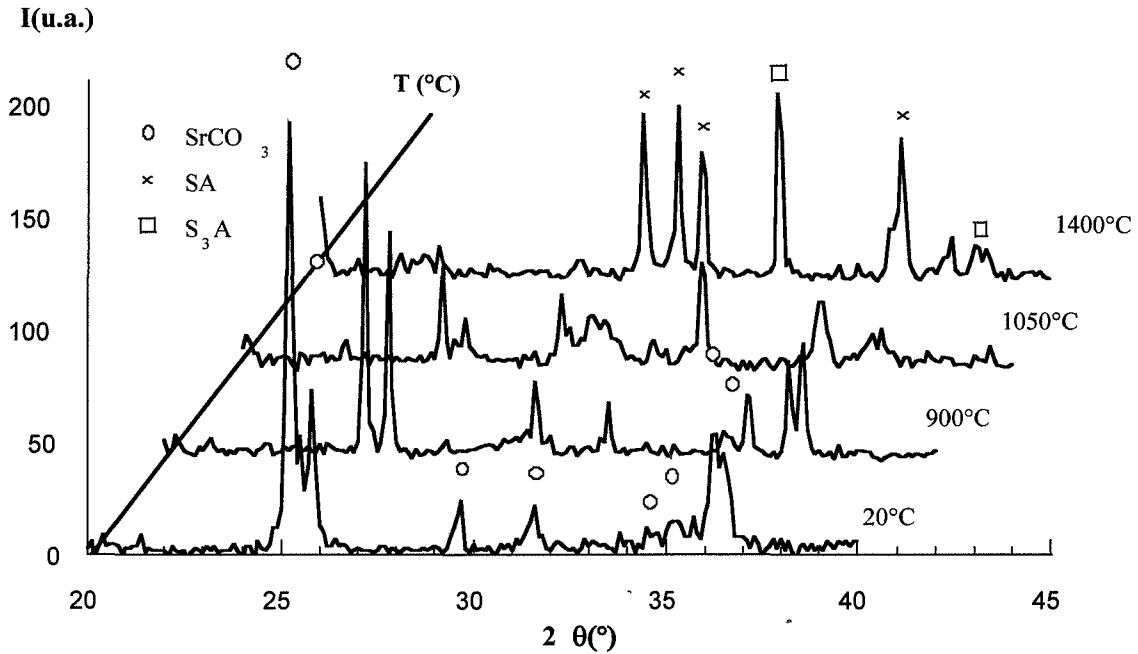


figure II.13 : Diffractogrammes du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50% molaire) calciné sous Ar à 900°C , 1050°C et 1400°C et non calciné (20°C)

La figure II.14 met bien en évidence le début de formation du mono-aluminate de strontium SrAl_2O_4 .

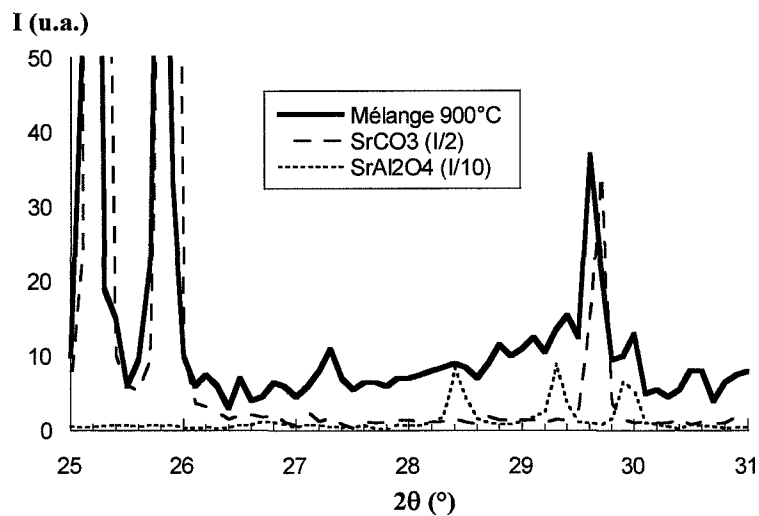


figure II.14 : Diffractogrammes de SrCO_3 , SrAl_2O_4 et du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50% molaire) calciné à 900°C sous Ar.

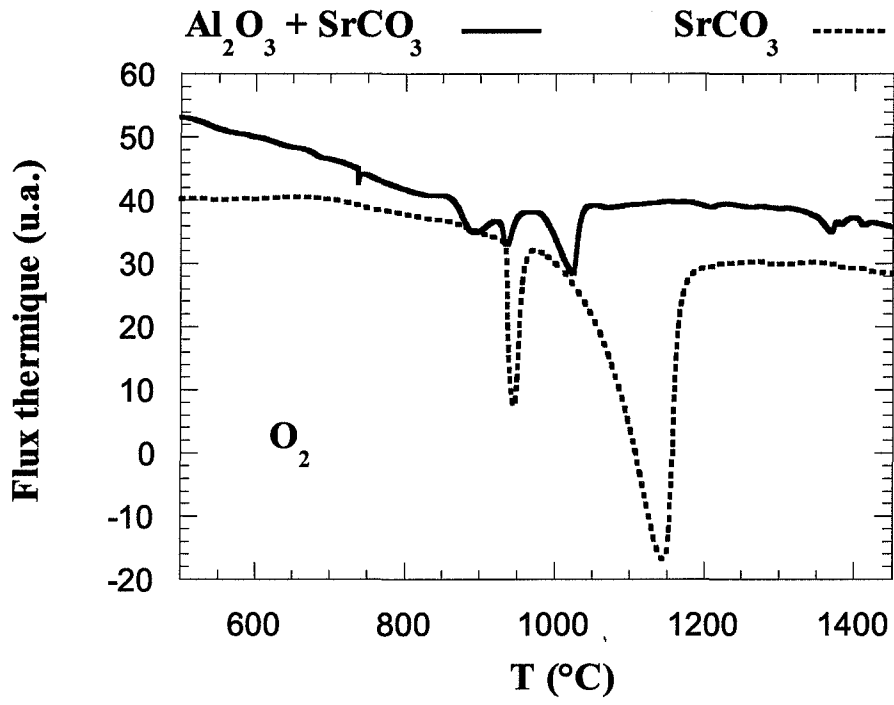
Sa présence provoque une perturbation de la ligne de base, aux angles où se situent les trois pics majeurs de DRX de SA ($2\theta = 28^\circ - 30^\circ$). Ces pics ne sont pas encore bien définis à cette température dans le mélange, probablement du fait de la faible quantité de produit formé et de sa mauvaise cristallisation, à 900°C .

Ce nouveau phénomène correspond donc vraisemblablement à la réaction de formation de l'aluminate. Cette interprétation est en accord avec l'étude thermodynamique préliminaire présentée plus haut. La réaction donne naissance à deux aluminates de strontium, le monoaluminate de strontium SrAl_2O_4 (ou SA) recherché, et l'aluminate de strontium $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (ou S_3A), produit secondaire. Celui-ci n'est pas clairement mis en évidence sur la figure II.14 car le pic principal de DRX correspondant coïncide avec celui du carbonate de strontium à 29.7° .

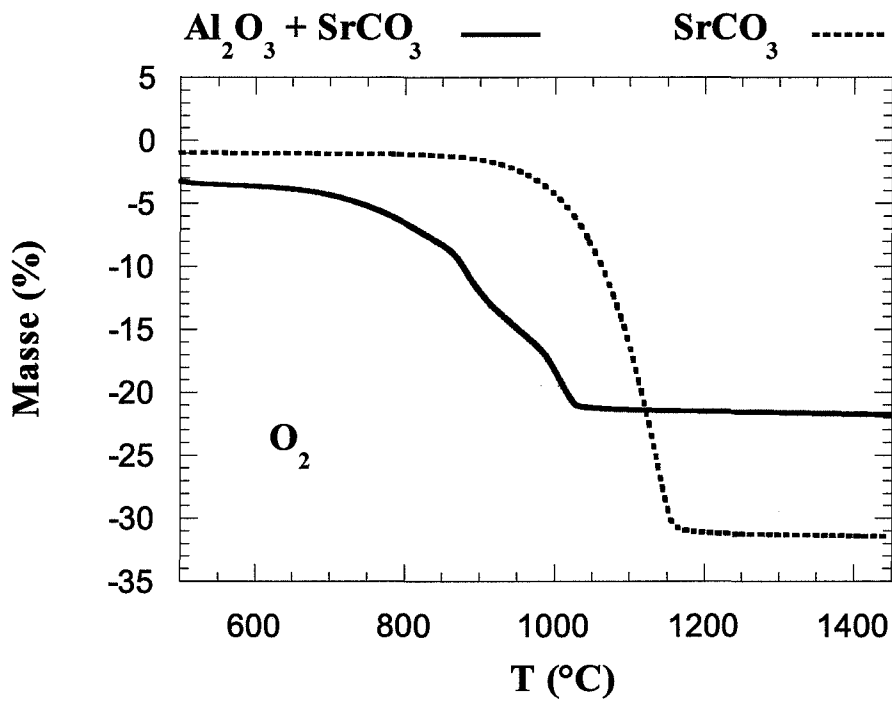
Le troisième pic endothermique, noté II sur les figures II.10.a et b, peut être attribué quant à lui, soit à la poursuite de la réaction, soit à la décomposition du carbonate de strontium, soit encore à la somme des deux. Il s'accompagne d'une perte de masse correspondant à un dégagement de CO_2 (figure II.12), lequel ne permet malheureusement pas de distinguer les deux réactions.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'oxyde de strontium dans le mélange, au cours du traitement thermique. Nous ne pouvons cependant pas en conclure que le carbonate de strontium ne se décompose pas avant de réagir avec l'alumine, puisque le produit de cette décomposition pourrait alors fort bien réagir avec l'alumine pour former SA ou S_3A . L'étude thermodynamique préliminaire nous a en effet appris que cette réaction ($\text{SrO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SrAl}_2\text{O}_4$) était totale dans le domaine de températures qui nous intéresse ($\Delta_r G^\circ < 0$). Si le carbonate se décompose, alors l'oxyde produit réagit vraisemblablement immédiatement avec l'alumine. La somme de la décomposition endothermique et de la réaction exothermique peut produire l'effet endothermique observé.

Sous O_2 et sous Ar il est difficile de déterminer si la réaction de formation de SA a lieu avant la décomposition du carbonate, ces deux phénomènes ayant lieu simultanément (figures II.15.a & b).



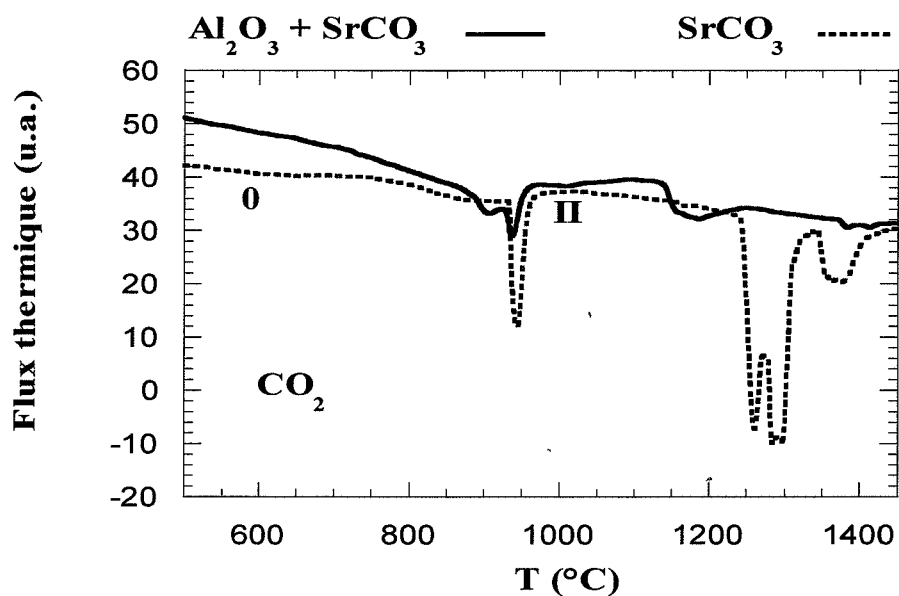
(a)



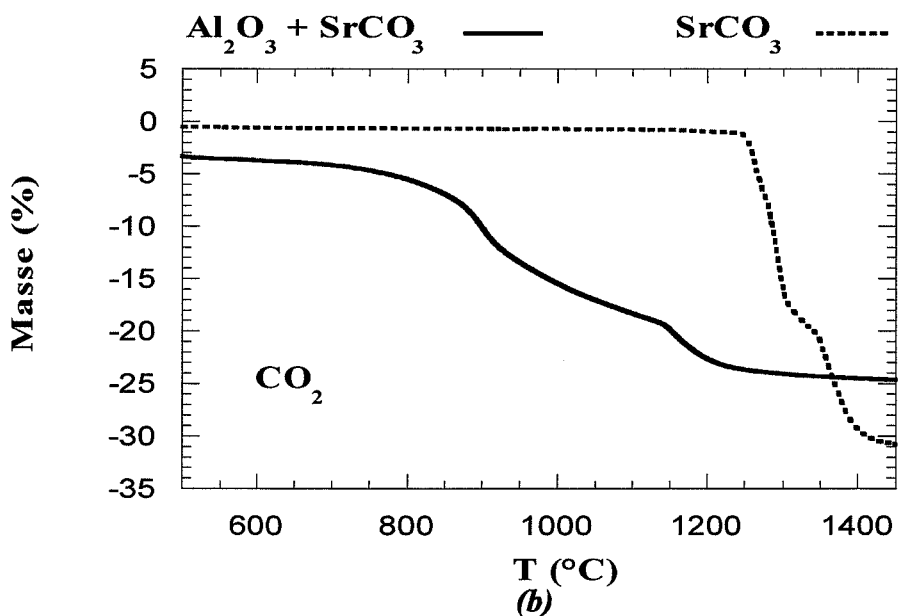
(b)

figures II.15.a & b : ATD (a) et ATG (b) comparées du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50% molaire) et du carbonate seul, sous O_2 .

Sous CO_2 en revanche, nous pouvons affirmer que c'est le cas. En comparant les thermogrammes obtenus sous CO_2 pour le carbonate seul et pour le mélange (*figures II.16.a & b*), on s'aperçoit en effet que la réaction est terminée avant que ne commence la décomposition du carbonate. Sous CO_2 donc, le carbonate de strontium réagit avec l'alumine avant de se décomposer.



(a)



figures II.16.a & b : ATD (a) et ATG (b) comparées du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50/50) et du carbonate seul sous CO_2 .

Remarquons pour finir que, sous CO_2 , la réaction de formation de SA par réaction entre la forme basse température de SrCO_3 , et Al_2O_3 (0) est plus décalée que ne l'est la réaction de formation de SA par réaction entre la forme haute température de SrCO_3 , et Al_2O_3 (II)

Reste une interrogation : pourquoi la réaction de formation des deux aluminates de strontium n'est elle pas continue? En effet, celle-ci semble s'interrompre au passage de la transformation polymorphique du carbonate, et ne redémarre qu'après. Nous avançons l'hypothèse que lors du réarrangement ionique se produisant pendant ladite transformation, le carbonate est moins réactif vis à vis de l'alumine, et qu'il s'en suit une interruption de la réaction.

L'apparition d'un produit secondaire nous oblige à faire une étude plus approfondie du mécanisme de formation du mono-aluminate de strontium afin d'élaborer un procédé de synthèse reproductible conduisant à SA pur (seule phase cristallisée).

Nous avons pour cela étudié l'influence de deux paramètres expérimentaux, la température et la durée du traitement thermique, sur la formation des différentes phases.

II.2.d Influence de la durée et de la température de calcination du mélange sur la réaction

i. Le four à atmosphère contrôlée

L'atmosphère de calcination est de toute première importance dans ce type de synthèse. Elle intervient en effet dans la création de défauts, qui, selon les cas, seront préjudiciables ou avantageux du point de vue des propriétés du matériau. Il est donc primordial de contrôler l'atmosphère.

Toutes les calcinations ont été effectuées dans un four tubulaire horizontal, permettant de travailler sous atmosphère contrôlée (*figure II.17*).

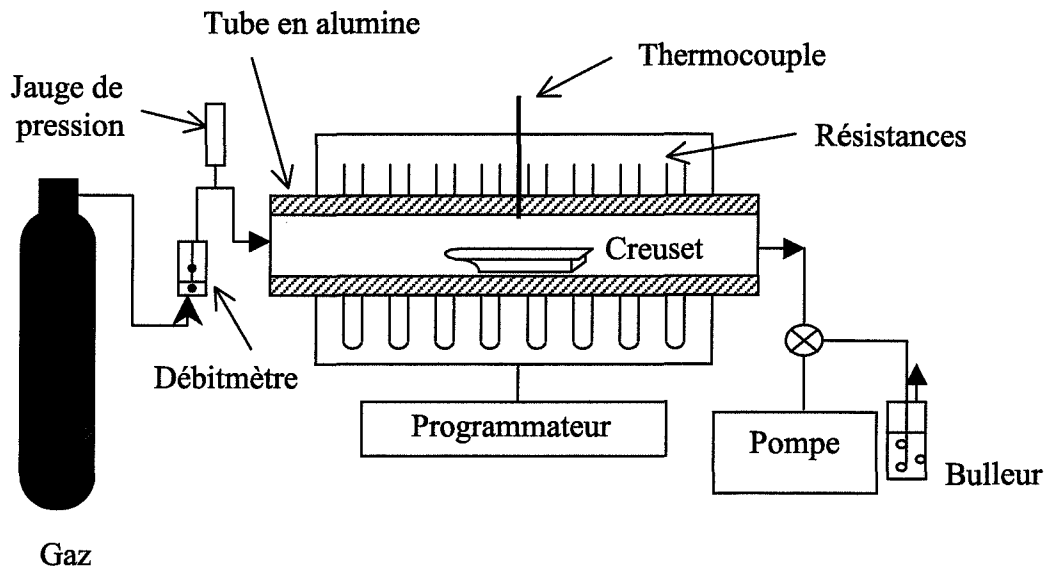


figure II.17 : Schéma du four utilisé pour les calcinations

L'échantillon est placé dans un creuset en alumine, au centre du four, dans une zone homogène en température. Un vide primaire (quelques millibars) est réalisé dans le tube avant introduction du gaz de travail. Un programmeur permet d'appliquer le traitement thermique suivant :

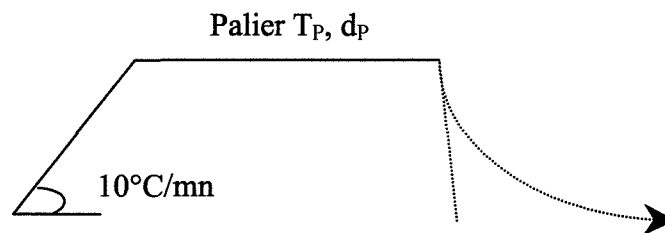


figure II.18 : Programme de température utilisé pour effectuer les calcinations

Nous avons ainsi pu faire varier :

- l'atmosphère
- la température du palier
- la durée du palier

ii. Principe de l'étude

Nous avons calciné un mélange stoechiométrique de carbonate de strontium et d'alumine, à différentes températures (T_p) et pendant des durées variables (d_p).

Pour étudier l'influence de la durée du palier (d_p), nous avons suivi l'évolution de chaque phase, dosée par diffractométrie des rayons X (Cf annexe II), avec la durée de calcination (d_p), à température fixe (T_p). Cette étude nous a permis de constater que, quelle que soit la température de calcination (T_p), le mélange n'évolue pas de façon notable au delà de 3 heures de traitement. Nous avons donc adopté cette durée pour l'étude de l'influence de la température de calcination, qui consiste à suivre l'évolution des différentes phases, en fonction de la température, pour une durée de calcination fixée.

Afin de s'affranchir des problèmes de diffusion de gaz dans le lit de poudre, nous avons traité une quantité de produit relativement faible, en rapport avec la taille du creuset utilisé, et toujours sensiblement voisine de 300 mg, ce qui représente une épaisseur du lit de poudre d'environ 1 ou 2 mm.

iii. Influence de la durée du palier, d_p

Nous avons fixé les températures de calcination successivement à 900, 1000, 1100, 1200 et 1400°C, et fait varier la durée du palier de 10 minutes à 10 heures. Les résultats obtenus sous O_2 sont reportés sur les figures II.19.a à II.19.e.

Fraction massique

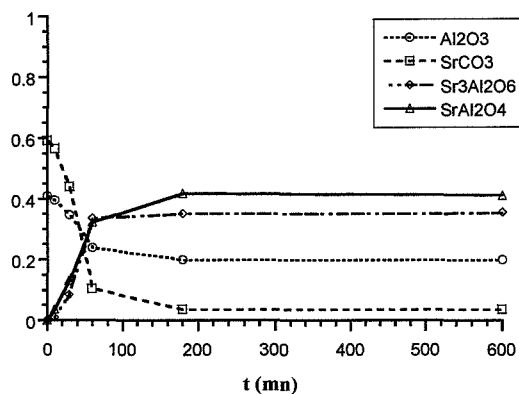


fig.II.19.a : 900°C

Fraction massique

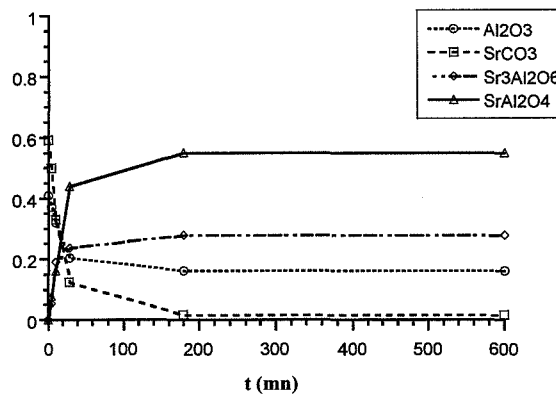


fig.II.19.b : 1000°C

Fraction massique

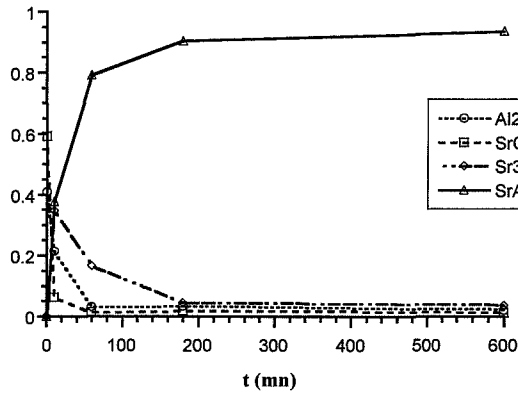


fig.II.19.c : 1100°C

Fraction massique

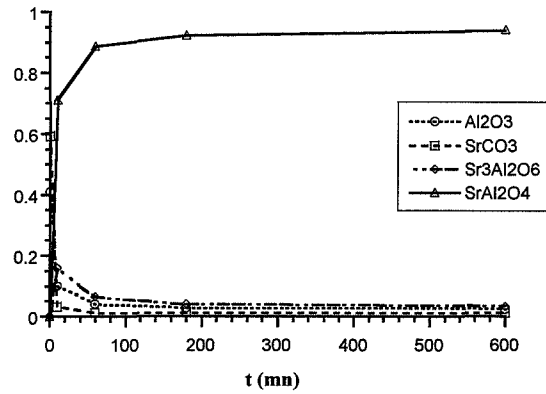


fig.II.19.d : 1200°C

Fraction massique

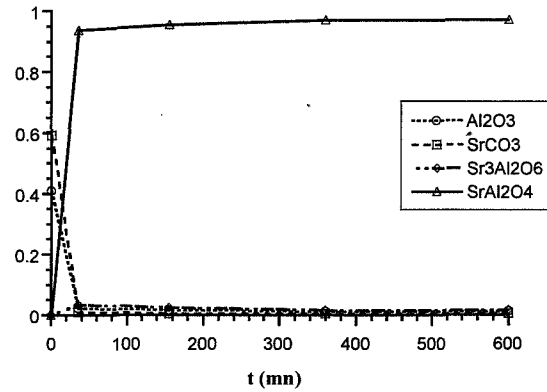


fig.II.19.e : 1400°C

Quelle que soit la température de calcination, le système ne semble pas évoluer au delà de 3 heures de traitement, les concentrations des différents constituants du mélange se stabilisant à partir de cette température.

La formation d'un produit secondaire, l'aluminate de strontium $SrAl_2O_4$, se confirme. Celui-ci semble être stable jusqu'à 1000°C (*fig.II.19.a & b*). Au delà de 1000°C, sa concentration dans le mélange diminue (*fig.II.19.c & d*). Il réagit vraisemblablement avec l'alumine, alors en excès, pour former $SrAl_2O_4$. Cependant, même après trois heures de calcination à 1400°C, une quantité non négligeable (détectable aux rayons X) subsiste encore dans le mélange.

iv. Influence de la température du palier

L'étude précédente nous a permis de déterminer la durée optimale de traitement thermique. Nous avons donc fixé celle-ci à 3 heures pour la présente étude et fait varier la température de 800°C à 1400°C. Les résultats, obtenus sous O₂ et Ar + H₂ 2%, sont reportés sur les figures II.20 et II.21.

Fraction massique

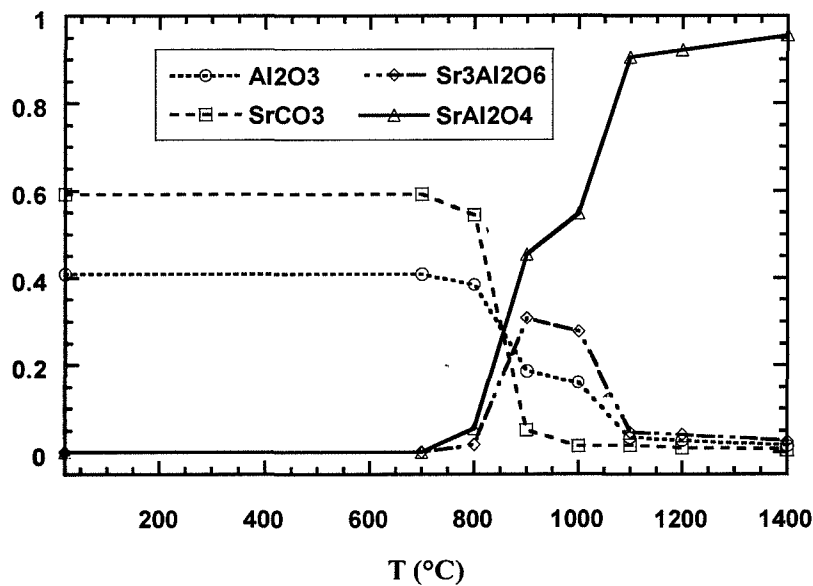


figure II.20 : Mélange SrCO₃ + Al₂O₃ (50/50) calciné 3 heures sous O₂

Fraction massique

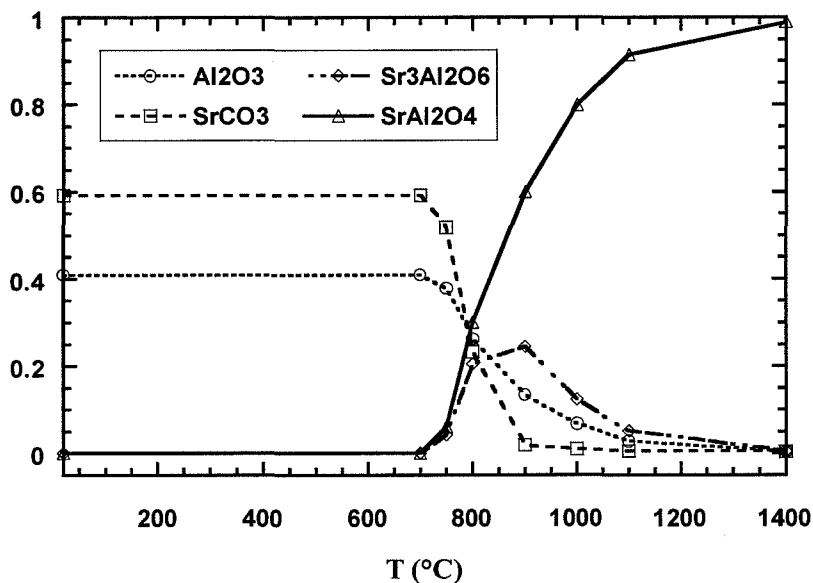


figure II.21 : Mélange SrCO₃ + Al₂O₃ (50% molaire) calciné 3 heures sous Ar + H₂ 2%

On observe ici nettement l'évolution des différentes phases. SA et S₃A semblent se former en même temps quelle que soit l'atmosphère, aux environs de 750°C. On retrouve là des résultats voisins de ceux obtenus en ATD, le léger décalage provenant des différences d'appareillage.

La précipitation de SA est continue jusqu'à 1400°C.

Les résultats obtenus permettent de préciser la température de décomposition de S₃A. Celui-ci disparaît à partir de 1000°C sous O₂ et de 900°C sous Ar + H₂ 2%.

II.2.e Protocole opératoire

Ces deux études ont donc permis de déterminer plusieurs paramètres relatifs à la calcination du mélange, en vue de l'obtention du mono-aluminate de strontium. Tout d'abord, une durée de calcination de 3 heures est nécessaire et suffisante à la stabilisation du système. Au delà, celui-ci ne semble plus évoluer. Ce traitement produira majoritairement SA, à 1400°C. On observe la présence d'un produit secondaire, S₃A, qui pourra être éliminé par recuit.

La préparation de SA pur pourra donc être réalisée en deux étapes : une calcination à 1400°C pendant 3 heures suivie d'un recuit dans les mêmes conditions, après broyage du mélange intermédiaire.

Nous utiliserons ce procédé de synthèse pour étudier l'influence de l'atmosphère de calcination sur la création de défauts dans la matrice. Ces défauts seront caractérisés par différentes méthodes optiques telles que la fluorescence ou la thermoluminescence.

II.3 Caractérisation optoélectronique de la matrice d'accueil (SA)

Nous avons caractérisé les propriétés optoélectroniques de SA par fluorescence et thermoluminescence avec analyse spectrale de l'émission. La fluorescence permettra d'obtenir des renseignements sur les centres luminogènes tandis que la thermoluminescence nous renseignera également sur les défauts pièges de la matrice. L'analyse spectrale de l'émission de thermoluminescence sera utile à la caractérisation des centres de recombinaison.

Nous avons ainsi étudié l'influence de l'atmosphère de synthèse et de la stoechiométrie de la matrice, sur la fluorescence et la thermoluminescence de celle-ci.

A notre connaissance, aucune étude de ces propriétés n'a encore été faite, bien qu'elle soit a priori nécessaire à la compréhension du mécanisme de phosphorescence du luminophore.

II.3.a Influence de l'atmosphère

Nous avons synthétisé SA sous atmosphère oxydante (O_2), réductrice ($Ar + H_2$ 2% ou 5%), neutre (Ar) ainsi que sous CO_2 , suivant le procédé décrit précédemment.

Les propriétés luminescentes du produit final (SAED) étant dues aux caractéristiques optiques de l' Eu^{2+} , le procédé de synthèse devra comprendre une étape réductrice finale, afin de réduire l'euporium, introduit dans le mélange initial à l'état trivalent, sous forme d'oxyde d'euporium (Eu_2O_3). C'est pourquoi nous avons également étudié l'influence d'un recuit réducteur ($Ar + H_2$ 5%) après calcination sous les différentes atmosphères précitées.

i. Fluorescence de SA

Les spectres de fluorescence présentés comportent les spectres d'excitation (EXC.) se référant à l'échelle de gauche, et les spectres d'émission (EM.) se référant à l'échelle de droite. Les longueurs d'onde indiquées en légende, correspondent, pour les spectres d'excitation, à la longueur d'onde de l'émission observée ($\lambda_{Em.}$), et pour les spectres d'émission, à celle de l'excitation ($\lambda_{Exc.}$).

On distingue deux comportements différents, suivant que l'échantillon a été préparé sous O_2 ou CO_2 (figure II.22), ou, sous Ar ou $Ar+H_2$ (figure II.23).

Tous les échantillons ayant subi un recuit réducteur présentent, indépendamment de l'atmosphère de calcination, des spectres de fluorescence similaires à ceux de la figure II.23.

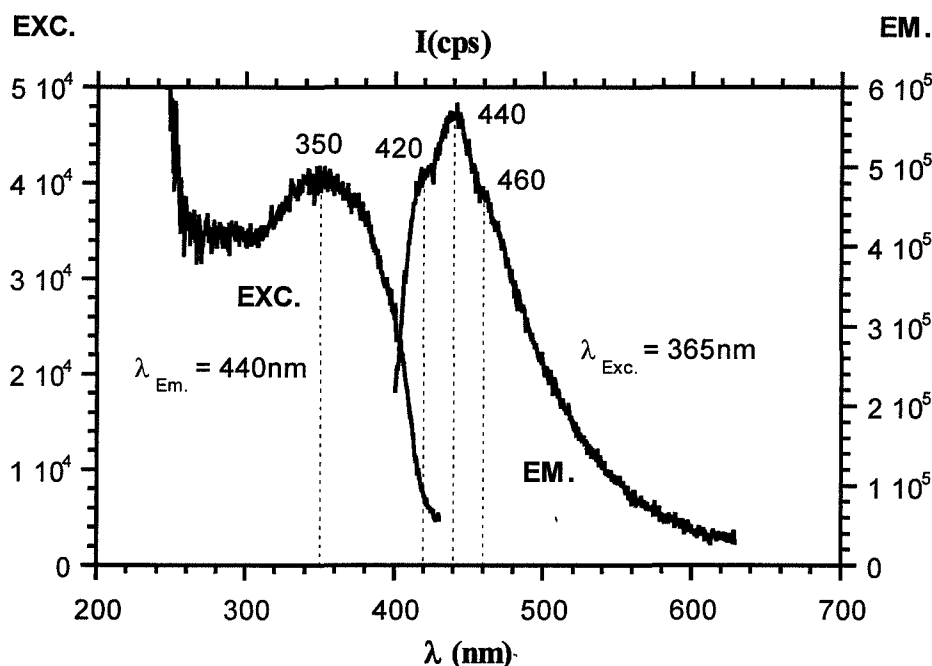


figure II.22 : Spectres corrigés d'excitation et d'émission à température ambiante, de SA calciné sous O_2 (3h à $1400^\circ C$) et recuit sous O_2 (3h à $1400^\circ C$)

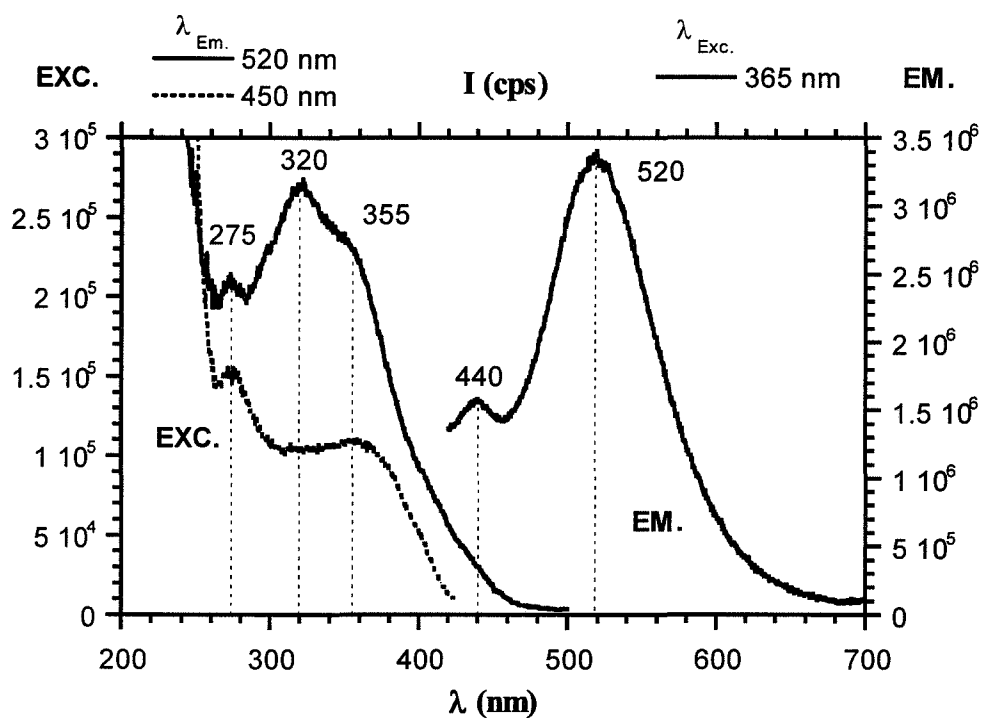


figure II.23 : Spectres corrigés d'excitation et d'émission à température ambiante, de SA calciné sous O_2 (3h à $1400^\circ C$) et recuit sous $Ar + H_2$ 5% (3h à $1400^\circ C$)

Les premiers échantillons (calcination et recuit sous O_2) présentent, sous excitation à 365 nm, une bande d'émission dans le bleu, centrée sur 440 nm et présentant deux épaulements, à 420 et 460 nm. On obtient les mêmes résultats après calcination et recuit sous CO_2 .

Le spectre d'excitation de cette émission bleue est composée d'une bande centrée sur 350 nm.

Toujours sous excitation à 365 nm, les seconds (calcination sous O_2 et recuit sous $Ar+H_2$) présentent, en plus de cette émission bleue, une émission verte, plus intense, centrée sur 520 nm (-id- après calcination sous Ar et recuit sous Ar ou sous $Ar+H_2$).

Le spectre d'excitation de l'émission verte est composé de trois bandes situées à 275, 320 et 355 nm. Celui de l'émission bleue présente les bandes d'excitation à 275 et 355 nm, celle à 320 nm étant beaucoup moins intense, presque invisible.

La bande d'excitation à 320 nm est donc une bande d'excitation de l'émission verte. Sous excitation à 320 nm, la matrice ne présente d'ailleurs plus que l'émission verte (*figure II.24*). Sous excitation à 275 nm, on retrouve les deux émissions, d'intensité plus faible.

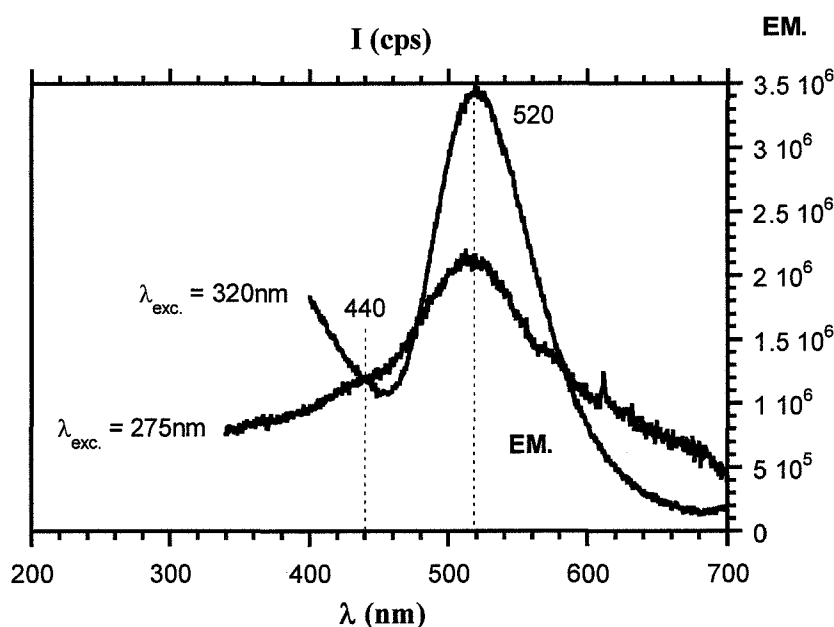


figure II.24 : Spectre corrigé d'émission à température ambiante, sous excitation à 275 et 320 nm de SA calciné sous O_2 et recuit sous $Ar + H_2$ 5%.

L'émission verte a les mêmes caractéristiques que celle de l'Eu²⁺ dans SrAl₂O₄, comme nous le verrons dans le prochain chapitre. Cette émission, observée uniquement pour les produits ayant subi un traitement réducteur, peut vraisemblablement être attribuée à la présence d'euporium, à l'état de traces dans les précurseurs.

Ceci complique quelque peu l'interprétation de l'émission bleue à 440 nm. Il nous faut en effet tenir compte de la présence possible d'euporium dans le réseau.

Cette émission peut avoir plusieurs origines :

- un défaut de la matrice produisant une émission de réseau
- la présence d'Eu²⁺ soit :
 - dans une autre phase que SA
 - dans un site différent de celui dans lequel l'Eu²⁺ émet à 520nm.

Considérons l'hypothèse basée sur la présence d'euporium.

Compte tenu de l'intensité relativement importante de cette émission bleue, il paraît peu probable qu'elle soit due à la présence d'Eu²⁺ dans une phase autre que SA, indétectable par diffraction des rayons X.

Pour lever le doute, nous avons synthétisé les phases susceptibles de provoquer cette émission de l'euporium, soit S₃A et SA₂, voisines de SA dans le diagramme des phases SrO-Al₂O₃. Nous avons ainsi pu vérifier que, dopées à l'euporium, elles ne présentent pas cette émission bleue, mais une émission verte, semblable à celle observée sur SA (*figure II.25*).

L'émission bleue observée n'est donc pas due à la présence d'euporium dans une phase différente de SA.

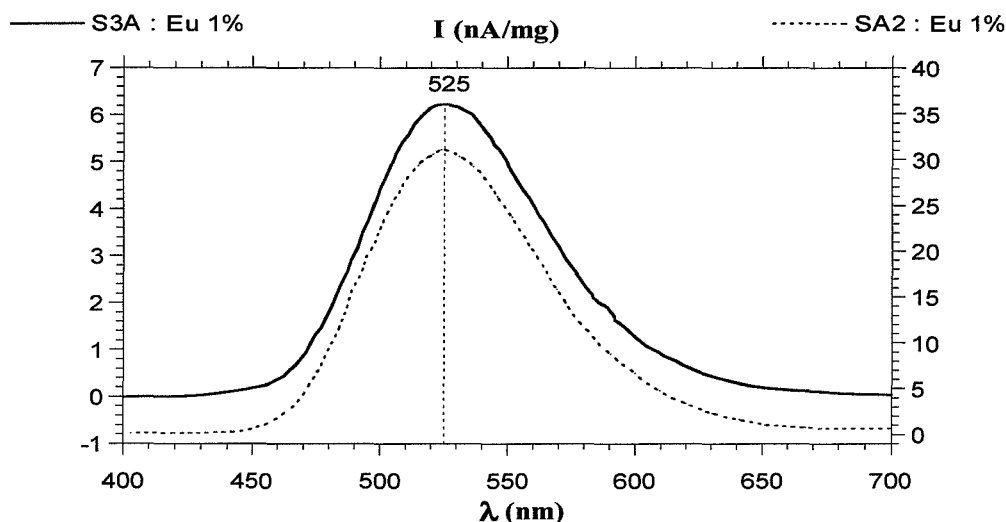


figure II.25 : Spectres d'émission non corrigés ($T_{amb.}$) sous excitation à 365nm de $S_3AE1\%$ et $SA_2E1\%$, calcinés sous O_2 et recuits sous $Ar + H_2 5\%$.

L'autre hypothèse faisant intervenir l'euporium suppose possible la présence d'euporium dans deux sites différents de la matrice. Nous avons vu que celle-ci propose deux sites au strontium (Sr1 et Sr2 de la figure I.12 p. 19). L'euporium se substituant, dans le réseau, au strontium, il pourra occuper chacun de ces deux sites. La position des niveaux d'énergie des terres rares divalentes étant très sensible à l'environnement cristallin, chacun de ces deux sites pourra provoquer une émission différente de l' Eu^{2+} . Notons V le site provoquant l'émission verte et B celui provoquant, selon notre hypothèse, l'émission bleue.

Cette hypothèse suppose la présence d'euporium divalent (Eu^{2+}) quel que soit le traitement thermique appliqué.

Cela peut justifier les émissions, bleue et verte, observées pour les produits ayant subi un traitement réducteur, et donc, dans lesquels les ions euporium seraient divalents, et répartis dans les deux types de site.

Pour les autres, il faut supposer, d'une part, que, même après traitement oxydant, une partie de ces ions euporium est à l'état divalent. Se substituant au strontium divalent, ils sont peut-être stabilisés sous cette forme. D'autre part, il faut accepter l'idée que ces ions Eu^{2+} , s'ils existent, se placent préférentiellement dans le site B, puisque nous n'observons pas d'émission verte après traitement oxydant. Ces deux sites étant équivalents en nombre et en taille, il s'agirait alors du site le plus stable.

Nous arrivons aux conclusions suivantes :

- Sous atmosphère réductrice, les ions europium sont réduits à l'état divalent et occuperaient les deux types de site, V et B.
- Sous atmosphère oxydante, les ions europium seraient au moins en partie sous forme divalente, les ions Eu^{2+} occupant exclusivement les sites B.

Nous voyons que baser l'interprétation de l'émission bleue sur la présence d'europium divalent, dans un site différent de celui dans lequel il émet à 520 nm, entraîne nombre d'hypothèses supplémentaires. L'étude de SA dopée à l'europium nous donnera des indices supplémentaires quant à l'attribution de cette émission bleue.

L'interprétation la plus simple, cohérente avec tous les résultats de fluorescence, consiste à supposer une émission de réseau, mais nous ne pouvons pas exclure l'éventualité de celle, liée à l' Eu^{2+} , développée plus haut.

Nous attribuerons donc l'émission verte à l'europium divalent, présent à l'état de trace dans les précurseurs, et l'émission bleue à une émission de réseau, dont nous tenterons de déterminer l'origine.

Nous avons mis en évidence les centres luminogènes présents dans la matrice. Nous allons à présent nous intéresser aux défauts pièges.

ii. Thermoluminescence

La matrice non dopée présente de nombreux défauts, mis en évidence par thermoluminescence basse température. L'intensité des différents pics varie notablement avec la nature de l'atmosphère utilisée pour la calcination (calc.) ou le recuit (rec.) (*figure II.26*).

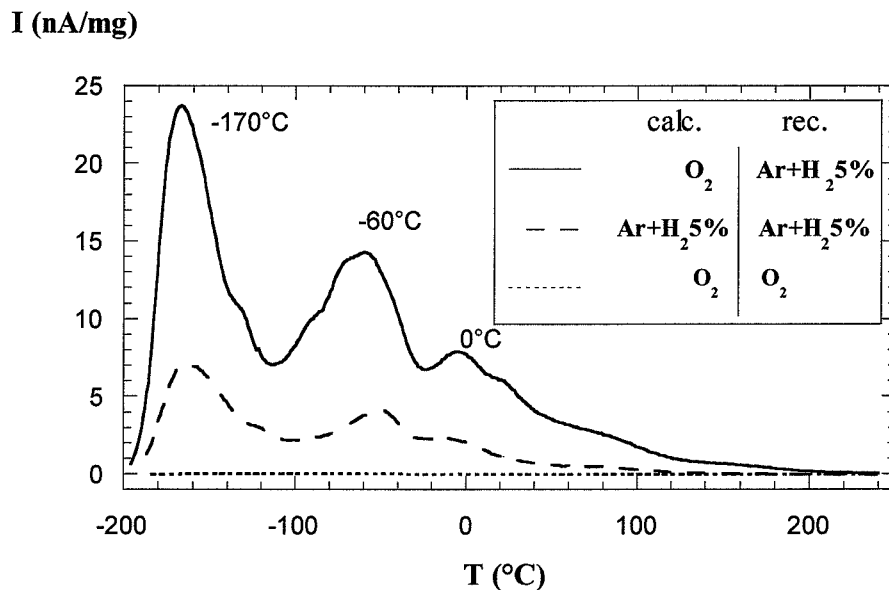


figure II.26 : Influence de l'atmosphère sur la thermoluminescence de la matrice (SA).

Les différents pics sont regroupés en trois "massifs" centrés sur -170°C , -60°C et 0°C composés de plusieurs pics qu'il est difficile de séparer.

Les atmosphères de calcination et de recuit ont une influence importante sur l'évolution de la TL.

- Un traitement réducteur augmente significativement l'intensité de TL de tous les pics.
- Une calcination sous oxygène entraîne, après recuit sous argon hydrogéné, une TL plus intense qu'une calcination sous argon hydrogéné, dans les mêmes conditions de recuit.

D'après les résultats de fluorescence, nous savons qu'un recuit réducteur provoque une modification de la répartition spectrale de l'émission de fluorescence. Nous pouvons raisonnablement supposer qu'il en est de même pour l'émission de thermoluminescence.

Ainsi, après calcination et recuit sous oxygène, l'émission de TL devrait-elle être située autour de 440 nm, à laquelle s'ajoute une émission autour de 520 nm pour les composés calcinés sous oxygène et recuits sous argon hydrogéné.

L'analyse spectrale des émissions de thermoluminescence nous permettra de confirmer cette hypothèse.

Nous savons de plus que l'émission verte est beaucoup plus intense que l'émission bleue. Ceci justifie alors l'augmentation d'intensité de TL des échantillons ayant subi un recuit réducteur.

L'augmentation de l'intensité de TL des échantillons recuits sous Ar+H₂ est donc due, au moins en partie, à l'activation du centre luminogène émettant dans le vert c'est à dire à la réduction de l'euporium.

En ce qui concerne l'effet de l'atmosphère de calcination, les deux échantillons en question ayant été recuits sous atmosphère réductrice, nous ne pouvons pas évoquer un nouveau centre de recombinaison pour expliquer l'augmentation de l'intensité de TL.

Il faut alors supposer que la concentration en défauts pièges est supérieure dans les échantillons calcinés sous oxygène que dans les échantillons calcinés sous argon hydrogéné.

Toujours dans l'hypothèse de la présence d'euporium dans le mélange, une calcination oxydante conservera ces ions au degré d'oxydation +III, entraînant la formation d'espèces $\text{Eu}_{\text{Sr}}^{\circ}$ dans le réseau. La compensation de charge, nécessaire à la conservation de l'électroneutralité du réseau, pourra être réalisée par la création d'autres défauts, chargés négativement, tels que des lacunes de strontium, V_{Sr}'' ou V_{Sr}' , et des lacunes d'aluminium, V_{Al}''' , V_{Al}'' ou V_{Al}' .

Si le mélange est calciné sous argon hydrogéné, alors l'euporium est réduit au degré d'oxydation +II et la compensation de charge n'est plus nécessaire, les défauts créés, Eu_{Sr} , n'étant plus chargés.

On comprend alors, que dans les mêmes conditions de recuit sous argon hydrogéné, les échantillons calcinés sous oxygène auront plus de défauts que ceux calcinés sous argon hydrogéné, ce qui entraîne une augmentation de l'intensité de thermoluminescence.

iii Analyse spectrale des émissions de thermoluminescence

L'analyse spectrale de la TL nous donne des informations supplémentaires concernant les centres de recombinaison.

L'intensité de TL des échantillons calcinés et recuits sous oxygène étant malheureusement trop faible pour permettre une analyse spectrale, nous n'avons pu analyser que les échantillons recuits sous argon hydrogéné.

Nous vérifions ainsi l'existence de deux émissions, à 445 et 525 nm (*figure II.27*). On remarque que l'émission bleue n'est présente qu'à basse température (*figure II.28*). Au delà, seule l'émission verte est significative.

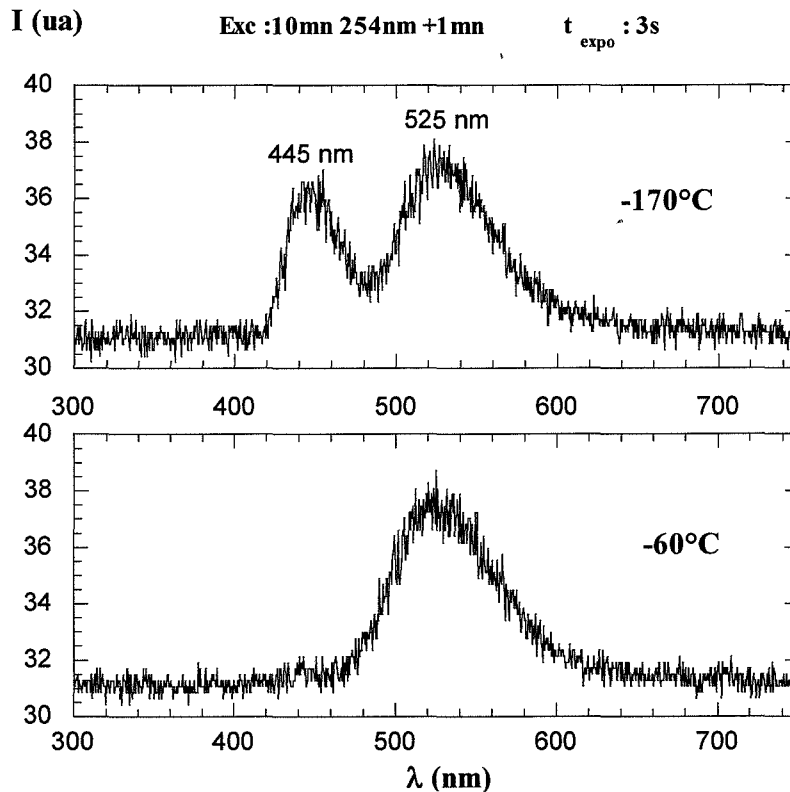


figure II.27 : Analyse spectrale des pics à -170°C et -60°C de SA calciné sous oxygène et recuit sous argon hydrogéné.

Le pic à -170°C résulte d'une recombinaison radiative sur deux centres de recombinaison, l'un émettant à 445 nm, l'autre à 525 nm. Les pics suivants, à plus haute température, ne font intervenir que le centre de recombinaison émettant à 525 nm. On trouve là une illustration des généralités exposés page 36, dans le paragraphe I.4 consacré à la TL.

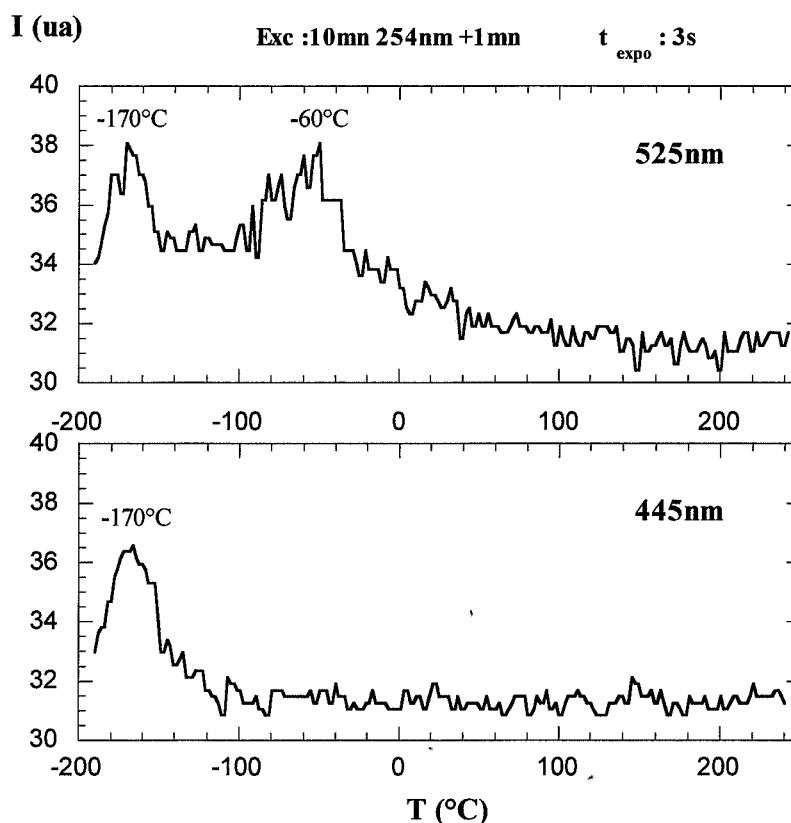


figure II.28 : Courbes de TL des émissions bleue (445nm) et verte (525nm) de SA calciné sous oxygène et recuit sous argon hydrogéné.

La matrice d'accueil (SA) présente de nombreux défauts peu profonds. Lors de leur dépiégeage, les porteurs de charge se recombinent, en fonction de la température, sur un ou deux centres de recombinaison, déjà observés en fluorescence : l'un émettant à 445 nm et l'autre à 525 nm. L'émission bleue n'a été observée qu'à très basse température, pour le pic à -170°C . L'émission verte, elle, est présente pour tous les pics de TL.

II.3.b Influence de la stoechiométrie

Retenant l'hypothèse de l'attribution de l'émission bleue à une émission de réseau, nous avons tenté de déterminer la nature du défaut à l'origine de cette émission.

D'après les résultats du premier chapitre, nous savons que SA supporte mal la sous-stoechiométrie en aluminium, puisqu'un excès de strontium dans le mélange initial conduit inexorablement à la précipitation de S_3A .

Par contre, d'après nos vérifications expérimentales, on peut supposer qu'il supporte relativement bien la sous-stoechiométrie en strontium. Nous avons donc cherché de ce côté l'origine du défaut responsable de l'émission bleue.

Afin d'étudier l'influence de la stoechiométrie sur les propriétés luminescentes de l'aluminate de strontium non dopé, nous avons synthétisé plusieurs échantillons sous-stoechiométriques en strontium, de deux manières différentes :

- *Préparation A :*

Calcination de mélanges sous-stoechiométriques en strontium, c'est-à-dire contenant un excès d'alumine (défaut de carbonate de strontium)

soit :

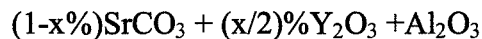


avec : $x = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2$ et 3

- *Préparation B :*

Dopage à l'yttrium. Nous avons substitué une partie du carbonate de strontium du mélange par de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) afin de substituer une partie des ions strontium (Sr^{2+}) du réseau de SA, par des ions yttrium (Y^{3+}), de rayon ionique légèrement inférieur et n'ayant aucune propriété optique particulière. La compensation de charge due à la présence d'espèces $\text{Y}_{\text{Sr}}^{\circ}$ pourra être réalisée par la création de lacune de strontium ($\text{V}_{\text{Sr}}^{\bullet}$). On espère créer ainsi artificiellement un composé à forte teneur en lacunes de strontium.

soit :



avec : $x = 0.1, 0.2, 0.5$, et 1

Les échantillons préparés par calcination sous O_2 et recuit sous $\text{Ar}+\text{H}_2$ 5% de ces mélanges ont été caractérisés en fluorescence et en thermoluminescence. Les résultats seront dans tous les cas comparés à ceux obtenus avec un produit de référence : SA supposé stoechiométrique, préparé dans les mêmes conditions.

i. Fluorescence

Préparation A

Quelle que soit l'atmosphère de recuit, aucune modification significative n'a été observée par rapport aux résultats obtenus sur l'aluminate de strontium stoechiométrique. En l'absence de traitement réducteur, les échantillons émettent tous une fluorescence bleue, centrée sur 445 nm, dont l'intensité ne varie pas de façon notable en fonction du taux de strontium. Après traitement réducteur, s'ajoute à cette émission bleue une émission verte, semblable à celle observée sur le produit stoechiométrique. Là encore nous n'avons pas pu mettre en évidence la moindre influence de la stoechiométrie sur cette émission.

Préparation B

Les échantillons calcinés sous oxygène et recuit sous argon hydrogéné présentent tous, à température ambiante, une émission de fluorescence bleue à 445 nm et verte à 525 nm. Si l'intensité de l'émission verte ne varie pas avec la concentration attendue en yttrium, l'intensité de l'émission bleue, elle, diminue quand cette concentration augmente (*figure II.29*).

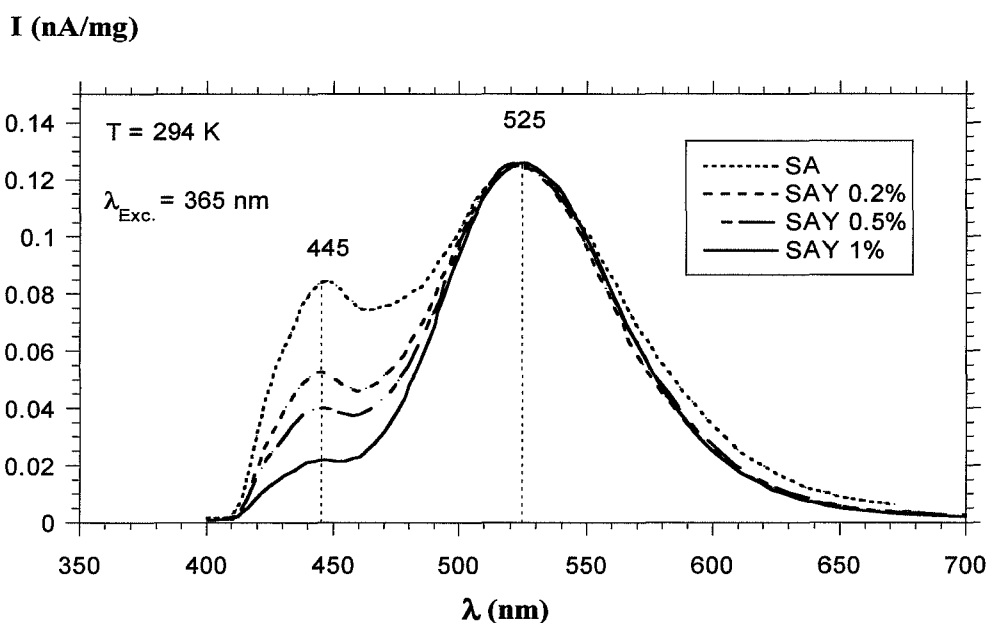


figure II.29 : Spectres d'émission de fluorescence des échantillons dopés à l'yttrium, préparés par calcination sous O_2 et recuit sous $Ar+H_2$ 5%.

Les défauts introduits par les deux types de préparation ne modifient pas la concentration des centres luminogènes responsables de l'émission verte. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse d'attribution de l'émission verte à la présence de traces d'euprium, les manipulations effectuées ne modifiant pas leur concentration.

Ces défauts ne semblent pas être responsables de l'émission bleue, puisque celle-ci diminue quand la concentration en yttrium, et donc à priori celle en défauts associés, augmente.

Nous aurions pu envisager un phénomène d'extinction par concentration si l'intensité d'émission de fluorescence à 445 nm de SA avait été inférieure à celle de SAY0.2%, en supposant que les concentrations employées aient été trop importantes. Il se peut néanmoins que la concentration critique d'extinction soit déjà atteinte dans SA, hypothèse que nous ne pouvons malheureusement pas vérifier.

Nous ne pouvons pas non plus évoquer un transfert du centre luminogène "bleu" au centre "vert", l'intensité de l'émission verte n'augmentant pas au fur et à mesure que celle de l'émission bleue diminue.

Ces résultats ne nous renseignent donc malheureusement pas sur la nature des centres responsables de l'émission bleue !

ii. Thermoluminescence

Seuls les résultats obtenus avec les échantillons issus de la préparation B sont exploitables (*fig.II.30*).

Nous observons ici nettement, une augmentation de l'intensité du premier pic de TL, à -170°C , avec la concentration en yttrium (*figure II.30*). Les défauts induits par ce dopage semblent donc jouer le rôle de pièges, à basse température.

I (nA/mg)

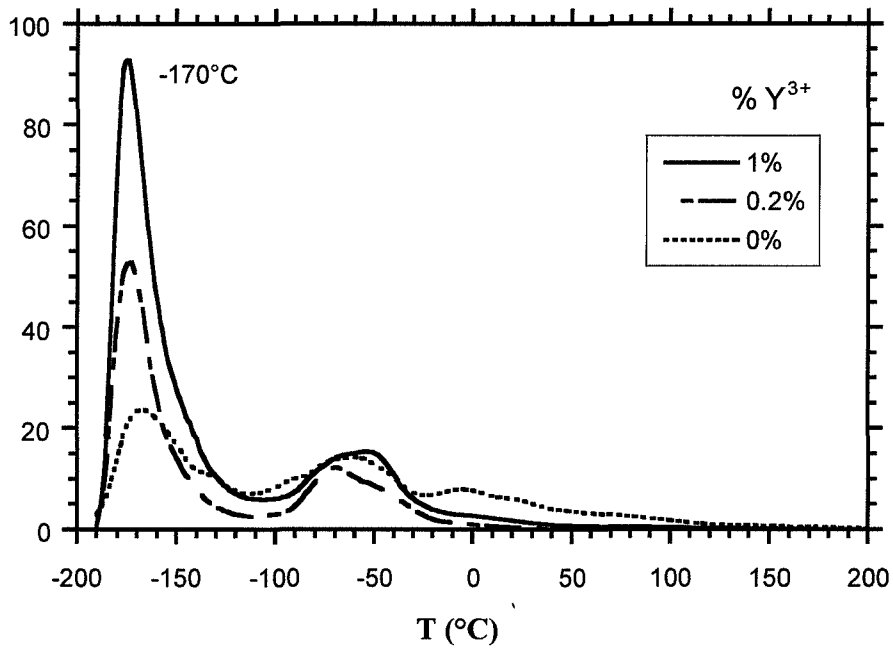


figure II.30 :Influence du dopage à l'yttrium sur la TL de SA.

iii Interprétation

Le dopage à l'yttrium influe à la fois sur la fluorescence et la thermoluminescence de la matrice. Ainsi, lorsque la concentration en yttrium augmente :

- l'intensité de fluorescence de l'émission bleue diminue.
- l'intensité du pic de TL à -170°C augmente.

Ce dopage modifie donc la concentration des défauts pièges, responsables du pic de TL à -170°C , ainsi que celle des défauts centres luminogènes, responsables de l'émission bleue. En fonction de la concentration en yttrium, l'intensité de fluorescence, liée à la concentration en centres luminogènes, et celle de TL, liée à la concentration en centres pièges, varient en sens opposé. Les défauts concernés doivent donc être de nature différente.

Des deux observations effectuées plus haut nous pouvons déduire que la concentration en défauts pièges augmente avec la concentration en yttrium, tandis que celle des défauts centres luminogènes diminue.

Nous avons déjà supposé que l'ion yttrium Y^{3+} se substituait selon toute vraisemblance à l'ion strontium Sr^{2+} , dans le réseau de SA. Cette substitution entraîne la création d'espèce Y_{Sr}° , dans la mesure où Y^{3+} n'est pas réduit lors du recuit sous Ar+H₂ 5%. L'apparition de charges positives doit être compensée par la création de charges négatives, ou l'annihilation de charges positives, pour respecter la neutralité électronique. Cela pourra être à priori réalisé par :

- la création de défauts tels que :
 - des lacunes de strontium : V_{Sr}'' ou V_{Sr}'
 - des lacunes d'aluminium : V_{Al}''' , V_{Al}'' ou V_{Al}'
 - des ions strontium en position aluminium : Sr_{Al}' .

- la diminution de la concentration en lacunes d'oxygène : $V_O^{\circ\circ}$ ou V_O°

Le strontium étant au moins trois fois plus volumineux que l'aluminium (Cf tableau I.3, p. 20), la création de défauts constitués d'ions strontium en position aluminium semble très improbable.

L'augmentation d'intensité du pic à $-170^{\circ}C$ pourrait donc résulter de l'augmentation du nombre de lacunes de strontium ou d'aluminium.

Quant à l'émission bleue, elle pourrait être due à la présence de lacunes d'oxygènes, dont la concentration diminuerait lorsque celle en yttrium augmente.

II.3.c Conclusions

La matrice présente de nombreux défauts, tous peu profonds, regroupés sur trois zones de température situées autour de -170 , -60 et $0^{\circ}C$.

Etant donnée la forme des pics de TL, qui sont en fait composés de la superposition de nombreux pics, il est impossible de déterminer l'énergie des niveaux pièges associés à ces pics. Nous pouvons cependant donner un ordre de grandeur de la profondeur de ces pièges, en utilisant la formule empirique d'Urbach [CUR60] : $E \text{ (eV)} = T_{picTL} \text{ (K)} / 400$.

Ainsi :

$E_{-170^{\circ}\text{C}} \# 0.25 \text{ eV}$

$E_{-60^{\circ}\text{C}} \# 0.50 \text{ eV}$

$E_{0^{\circ}\text{C}} \# 0.70 \text{ eV}$

Le pic à -170°C semble être dû à la présence de lacunes de strontium ou d'aluminium.

Nous avons pu observer deux types de centres luminogènes, qui jouent également le rôle de centre de recombinaison : l'un émettant à 440/445 nm, l'autre à 520/525 nm.

En fluorescence, l'émission verte (525 nm) n'a été observée que sur les échantillons ayant subi un traitement réducteur, ce qui nous a conduit à l'attribuer à la présence d'euporium divalent à l'état de traces.

L'émission bleue (445 nm) a été observée quel que soit le traitement subi par l'échantillon. Elle est caractéristique de la matrice et nous l'avons attribué à une émission de réseau, due à un défaut.

En thermoluminescence, l'émission bleue n'est présente, sur les échantillons ayant subi un traitement réducteur, qu'à basse température.

L'émission verte est présente pour tous les pics.

Références bibliographiques

- [BOE13] BOECKE
Mitt. Naturf. Ges. Halle, 3-1 (1913)
- [CAI62] S. CAILLÈRE et TH. POBEGUIN
Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. LXXXV, 48-57 (1962)
- [CUR60] D. CURIE
Luminescence cristalline
Dunod Paris (1960)
- [LEJ64] A.M. LEJUS
Rev. Hautes Tempér., t.I, 53-95
Thèse de Doctorat es Sciences Physiques - Paris (1964)
- [DUT27] DUTOIT
J; Chem. Phys. 24(110) 1927
- [GRU50] R.M. GRUVER
Journal of the American Ceramic Society 33(3), 96-101 (1950)
- [KNA91] O KNACKKE et al.
Thermochemical Properties of Inorganic Substances
Springer Verlag (2nd Ed) Vol. I&II (1991)
- [MAU94] F. MAUSS
Thèse - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1994)
- [PAP97] E. PAPIN
Thèse - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1997)
- [PER93] L. PERIER CAMBY
Thèse - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1993)
- [ZAC28] ZACHARIAN
Norske Videnskap Akad. Oslo I Mat. Nat. Klasse 4-1 (1928)

CHAPITRE III

DOPAGE DE SrAl_2O_4
AUX ELEMENTS
DE TERRE RARE

Afin de déterminer le rôle de chaque élément de terre rare introduit dans la matrice (europium et dysprosium), dans le mécanisme de phosphorescence de SAED, nous avons étudié séparément SAD, SAE et SAED. Pour chacun de ces trois composés, nous avons étudié l'influence de la concentration en dopant, sur les propriétés optoélectroniques, dans le but de déterminer la formulation optimale, caractérisée par une durée d'émission du luminophore la plus longue possible, à un niveau d'intensité le plus élevé possible.

L'influence de la température sur ces mêmes propriétés nous donnera des informations précieuses concernant les mécanismes mis en jeu lors des phénomènes de fluorescence, de phosphorescence et de thermoluminescence.

Ce chapitre sera donc consacré au dopage de SA par des éléments de terre rare, soit par ordre de présentation, à SAD, SAE et enfin SAED.

Tous ces composés ont été synthétisés suivant le protocole opératoire décrit au paragraphe II.2.e. Sauf indication contraire, ils ont subi une calcination sous oxygène (3h à 1400°C) et un recuit sous argon hydrogéné à cinq pour cent (3h à 1400°C).

Pour chaque concentration en dopant, nous avons préparé la même quantité de mélange, basée sur un nombre de mole d'alumine égal à 0,02. La terre rare occupant, dans le réseau, le site du strontium, le dopant a été ajouté au mélange initial en substitution du strontium. Ainsi, pour une concentration recherchée de X% en terre rare, nous avons mélangé :

- 0,02 mole d' Al_2O_3
- $0,02(1-0,01*X)$ mole de $SrCO_3$
- $0,02(0,01*X/2)$ mole de Ln_2O_3

Tous les échantillons préparés ont été étudiés en fluorescence et en thermoluminescence, avec analyse spectrale quand le niveau d'intensité de l'émission le permettait.

III.1 Dopage au dysprosium (SAD)

Le dopage au dysprosium a été réalisé par ajout d'oxyde de dysprosium, Dy_2O_3 , au mélange initial. Nous avons préparé cinq échantillons de SAD, de concentration en dysprosium égale à 0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 et 2%.

III.1.a Fluorescence

Nous nous sommes attachés à déterminer l'état d'oxydation du dysprosium. Calciné et recuit sous O_2 , SAD présente, suivant l'énergie d'excitation, une bande d'émission bleue et/ou les raies d'émission caractéristiques du dysprosium III. Ainsi, sous excitation à 276 nm, SAD ne présente que les raies du dysprosium trivalent (*figure III.1*).

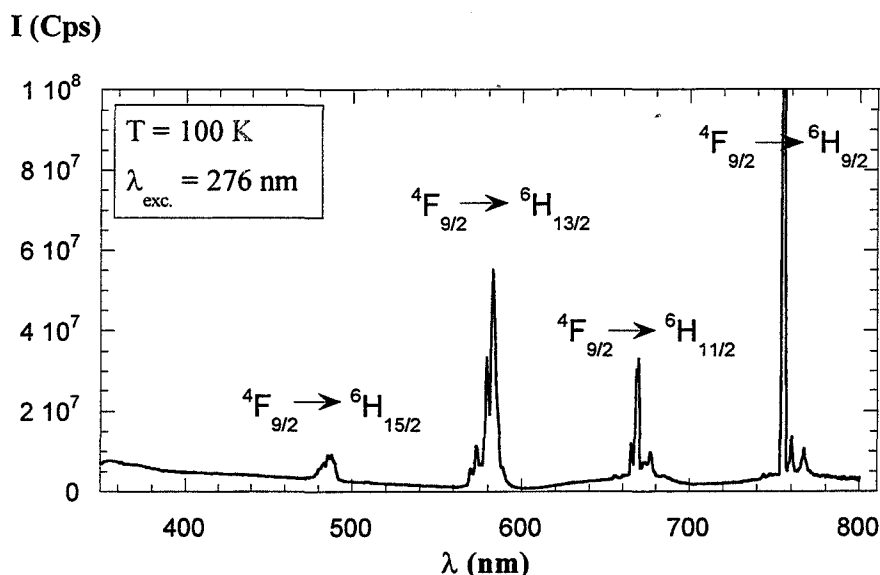


figure III.1 : Spectre corrigé d'émission de fluorescence à 100 K, sous excitation à 276 nm, de SAD1% calciné et recuit sous O_2

On observe les transitions ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, présentées sur la figure I.16 (p.26).

A température ambiante, sous excitation à 349 nm, on retrouve l'émission bleue déjà mise en évidence sur la matrice non dopée, à laquelle s'ajoutent les raies d'émission du dysprosium (*figure III.2*).

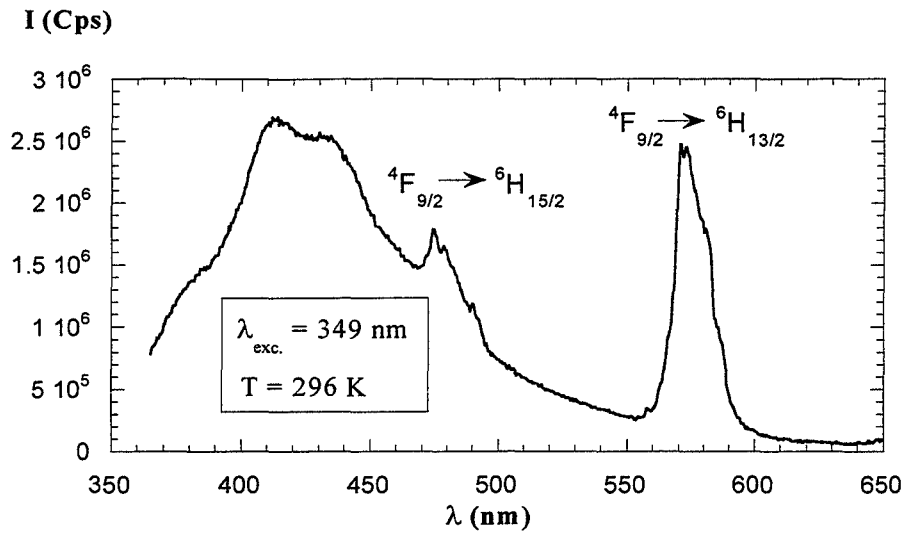


figure III.2 : Spectre corrigé d'émission de fluorescence à 296 K, sous excitation à 349 nm, de SAD1% calciné et recuit sous O_2

Un recuit sous argon hydrogéné ne modifie pas le spectre d'émission du dysprosium (figure III.3), mais fait apparaître l'émission à 520 nm.

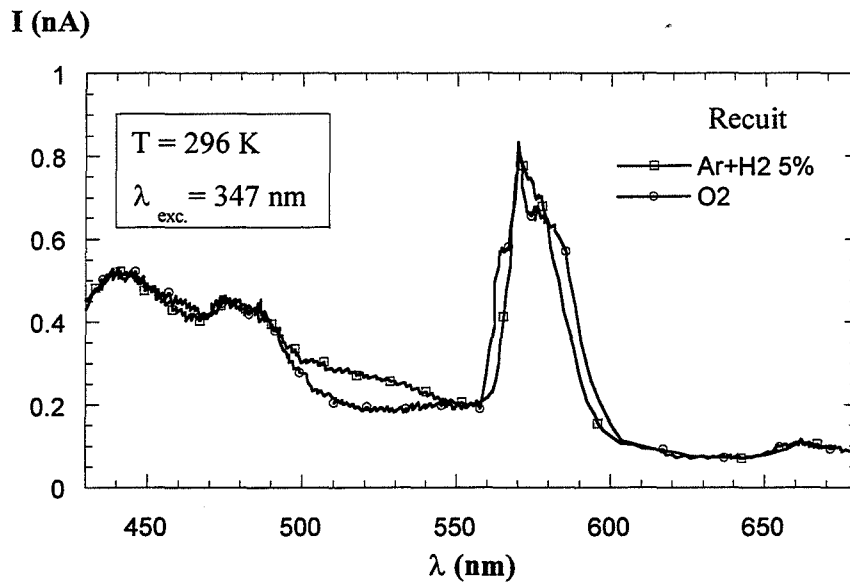


figure III.3 : Spectre non corrigé d'émission de fluorescence, sous excitation à 347 nm, de SAD1% calciné sous O_2 et recuit sous O_2 ou sous $Ar+H_2$ 5%

A l'émission bleue à 445 nm s'ajoute une émission verte à 520 nm. On retrouve là des résultats voisins de ceux obtenus sur la matrice non dopée. L'émission verte n'apparaît ici cependant que sous la forme d'un épaulement sur la bande d'émission bleue. Cette dernière reste donc prépondérante, contrairement au cas de la matrice non dopée.

Le traitement réducteur appliqué ne réduit donc pas le dysprosium, qui conserve son degré d'oxydation +III.

Le spectre de fluorescence à basse température est quasiment identique à celui enregistré à température ambiante (*figure III.4*). Les intensités sont légèrement plus importantes et les pics plus fins, l'agitation thermique étant plus faible.

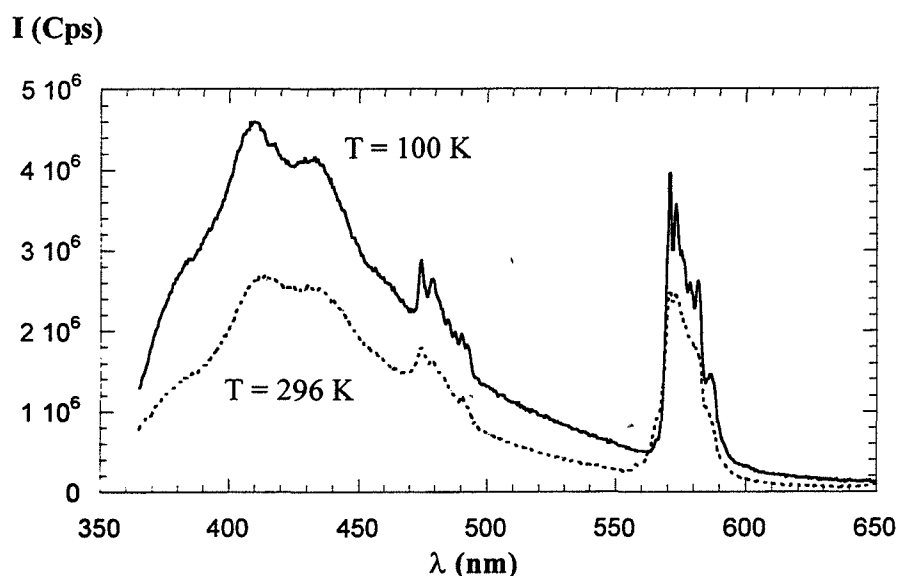


figure III.4 : Spectres d'émission de fluorescence à 100 K et 296 K, sous excitation à 349 nm, de SAD1% calciné et recuit sous O₂

On n'observe pas d'évolution significative en fonction de la concentration en dysprosium, raison pour laquelle nous n'avons présenté que les spectres des produits dopés à 1% de dysprosium.

III.1.b Thermoluminescence

Quelle que soit la concentration en dysprosium, SAD, *calciné sous O₂ et recuit sous Ar + H₂ 5%*, présente un pic de thermoluminescence situé à -170°C (*figure III.5.a*), dont l'analyse spectrale révèle les raies caractéristiques du dysprosium trivalent (*figure III.5.b*). Le centre de recombinaison de la thermoluminescence observée sur SAD est donc Dy³⁺.

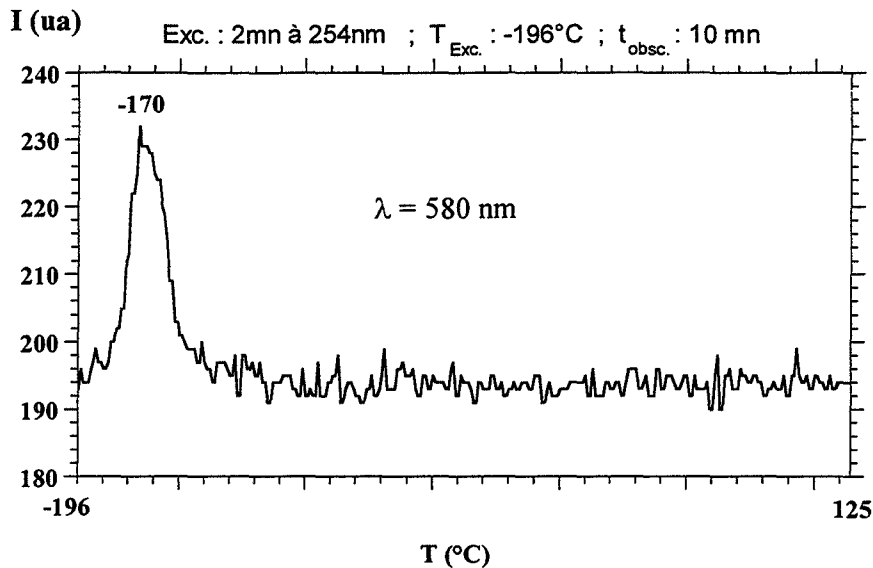


figure III.5.a : Courbe de TL de SAD 0.5%, calciné sous O_2 et recuit sous $Ar + H_2$ 5%

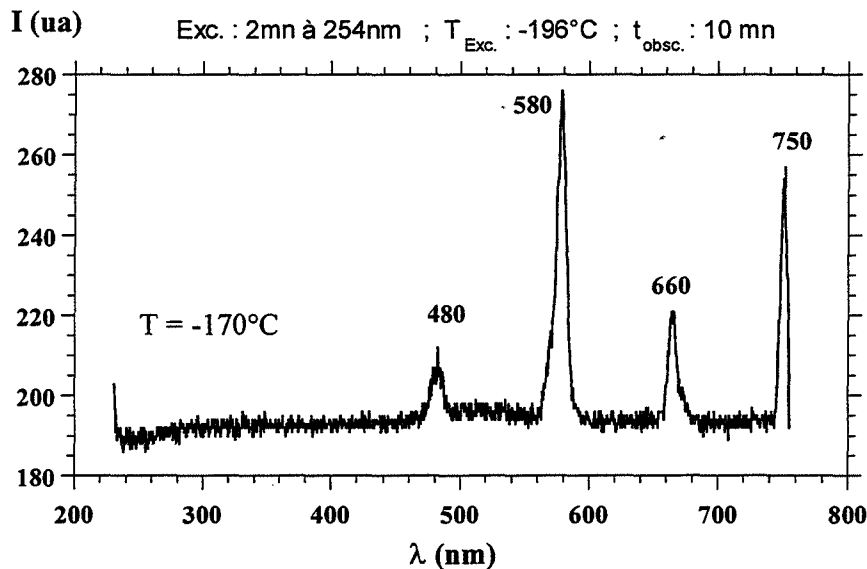


figure III.5.b : Analyse spectrale du pic à $-170^\circ C$

On ne retrouve donc dans le pic de TL à $-170^\circ C$, ni l'émission bleue de la matrice, ni l'émission verte de l'euprémium divalent.

L'introduction de dysprosium dans SA, comme celle d'yttrium, entraîne la création de défauts introduisant un piège à $-170^\circ C$. Nous avons vu que, quel que soit le traitement subi par SAD, le dysprosium conservait son degré d'oxydation +III. Un raisonnement similaire à celui développé au paragraphe II.3 (p. 85), permet d'envisager la création de lacunes de

strontium ou d'aluminium pour compenser les charges introduites dans le réseau par la présence d'espèces Dy_{Sr}° .

III.1.c Conclusions

- Le dysprosium conserve son degré d'oxydation +III, quelle que soit l'atmosphère, oxydante ou réductrice, utilisée pendant le traitement thermique.
- Le dopage de SA au dysprosium, comme celui à l'yttrium, entraîne la création de pièges peu profonds (-170°C), que nous pouvons, à priori, relier à la présence de lacunes de strontium ou d'aluminium.

III.2 Dopage à l'euporium (SAE)

Le dopage à l'euporium a été réalisé par ajout d'oxyde d'euporium, Eu_2O_3 , au mélange initial. Nous avons préparé huit échantillons de SAE, de concentration en euporium égale à 0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 et 10%.

III.2.a Fluorescence

Après avoir présenté les spectres de fluorescence caractéristiques de SAE, nous nous intéresserons à l'influence de la concentration en euporium et de la température sur l'émission de fluorescence de SAE.

Le spectre d'émission de fluorescence de SAE, calciné sous oxygène et recuit sous argon hydrogéné, est constitué, à température ambiante, d'une large bande centrée sur 522 nm (*figure III.6*). Le spectre d'excitation de cette émission est lui constitué de quatre bandes situées à 250, 320, 365 et 410 nm (*figure III.6*).

La bande d'émission à 522 nm correspond à la transition 5d–4f de l'euporium divalent. Le traitement réducteur imposé réduit donc l'euporium, initialement introduit dans le mélange au degré d'oxydation +III (Eu_2O_3), au degré d'oxydation +II.

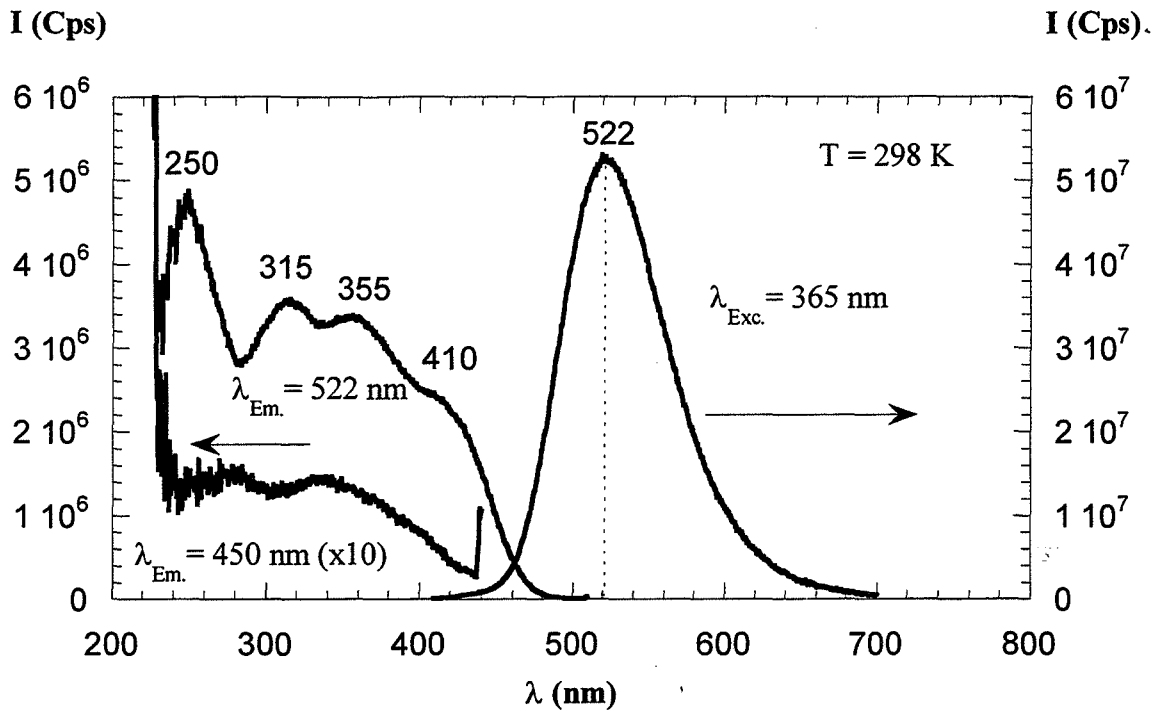


figure III.6 : Spectres corrigés de fluorescence à température ambiante, de SAE1%, calciné sous oxygène et recuit sous argon hydrogéné.

Au vu des résultats obtenus sur SA, nous avons recherché la présence d'une émission bleue. Nous avons pour cela enregistré le spectre d'excitation de l'émission à 450 nm (figure III.6). Nous obtenons un spectre de très faible intensité, dont l'allure générale est comparable à celle du spectre d'excitation à 522 nm. Ce spectre peut donc aussi correspondre à la base de l'émission verte, déjà notable à 450 nm. Si l'émission bleue existe, elle est très faible à température ambiante et noyée dans la bande d'émission à 522 nm. Il serait donc plus judicieux de la rechercher sur un produit calciné et recuit sous oxygène, ce qui sera réalisé ultérieurement.

i Influence de la concentration en europium

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité de la bande d'émission de fluorescence à 522 nm avec la concentration en europium, ceci afin de déterminer la concentration optimale à inclure dans le luminophore. L'intensité de cette bande d'émission varie effectivement avec la concentration en europium comme indiqué sur la figure III.7.

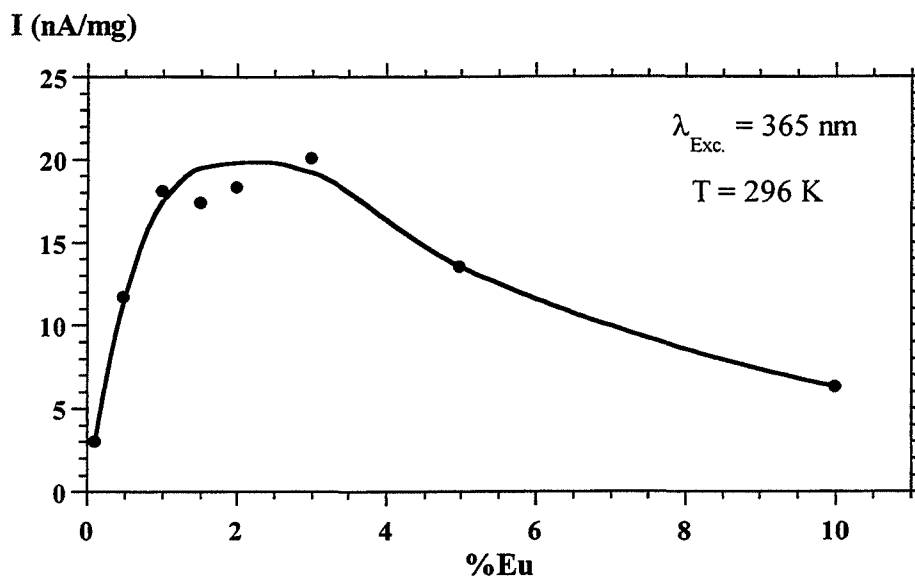


figure III.7 : Influence de la concentration en europium sur l'intensité de la bande d'émission de fluorescence à 522 nm de SAE.

On observe globalement une augmentation de l'intensité d'émission avec la concentration en europium aux faibles valeurs de celle-ci, jusqu'à 2-3%, puis une diminution de cette intensité lorsque la concentration en europium augmente encore. Cette évolution est caractéristique du phénomène d'extinction par concentration observé dans les luminophores. Dans le cas de SAE, cette extinction intervient donc à partir d'une concentration attendue de 3% d'europium dans la matrice (3% d'europium introduit dans le mélange réactionnel).

L'intensité d'émission n'évoluant plus de façon notable entre 1 et 3%, on pourra choisir 1% comme concentration optimale d'europium dans $SrAl_2O_4$.

ii Influence de la température

Nous avons vu au chapitre précédent que la répartition spectrale des émissions de TL de la matrice présente deux émissions, bleue et verte à -170°C , et une seule émission verte au-delà. Il est donc intéressant d'observer le comportement de l'émission de fluorescence de SAE en fonction de la température. Nous avons pour cela enregistré le spectre d'émission de fluorescence de SAE1%, à différentes températures comprises entre 100 et 298 K, sous excitation à 365 nm (*figure III.8*).

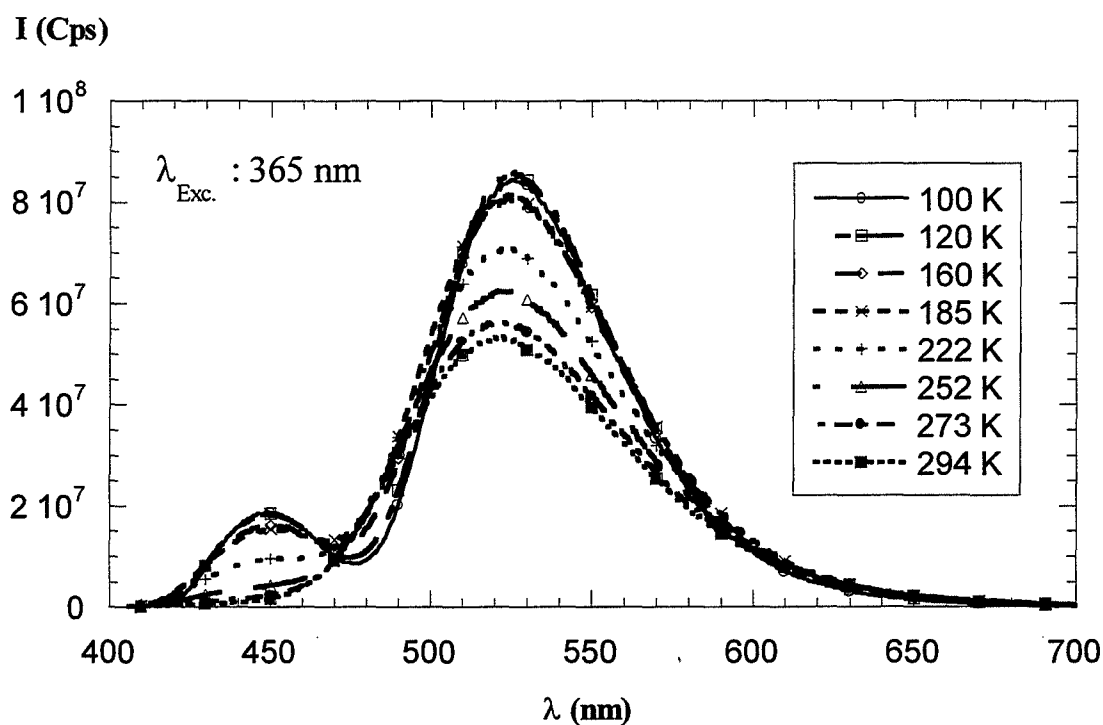


figure III.8 : Influence de la température sur l'émission de fluorescence de SAE1%.

La modification la plus frappante concerne l'apparition, au fur et à mesure que la température diminue, d'une nouvelle bande d'émission, située dans le bleu, centrée sur 450 nm. On retrouve là les résultats obtenus en thermoluminescence basse température sur SA non dopé.

Lorsque la température augmente, on remarque également un élargissement des bandes d'émission, accompagné d'une diminution de l'intensité. Ceci est dû à l'augmentation de l'agitation thermique qui provoque le peuplement d'états excités d'énergie supérieure. Cette évolution est conforme à la théorie générale évoquée au paragraphe I.3.c (p.33).

L'augmentation de température semble provoquer la disparition de l'émission bleue. Afin de déterminer si nous sommes en présence d'un phénomène d'extinction thermique, nous avons suivi l'évolution de la surface de chaque bande d'émission avec la température. Ceci nécessite de pouvoir déconvoluer les spectres d'émission. Nous avons pour cela utilisé une fonction de Gauss modifiée par D. Nötzold [NÖT97] pour décrire les bandes d'émission de luminophores inorganiques.

Cette équation est basée sur la formule de Gauss classique :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-z^2(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2\right) \quad \text{avec}$$

I = intensité au nombre d'onde $\bar{\nu}$
 I_0 = intensité max. au nombre d'onde $\bar{\nu}_0$
 z = constante caractéristique de la courbure des flancs de la courbe.

Après plusieurs modifications, dont le détail est donné en annexe (annexe III), Nötzold [NÖT97] est arrivé à l'expression suivante :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-k_1 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\bar{\nu}_0}\right)^2 \exp\left(\frac{|\bar{\nu} - \bar{\nu}_0|}{\bar{\nu}_0} n_1\right)\right) + I_0 \cdot \exp\left(-k_2 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\bar{\nu}_0}\right)^2 \exp\left(\frac{|\bar{\nu} - \bar{\nu}_0|}{\bar{\nu}_0} n_2\right)\right)$$

pour $\bar{\nu} < \bar{\nu}_0$ $\bar{\nu} > \bar{\nu}_0$.

où k_1 , k_2 , n_1 et n_2 sont des constantes introduites pour tenir compte de la dissymétrie des flancs des courbes de luminescence.

Nous avons ainsi pu séparer l'émission bleue de l'émission verte (*figure III.9*) et déterminer la surface des bandes correspondantes, dont nous avons tracé l'évolution en fonction de la température (*figure III.10*).

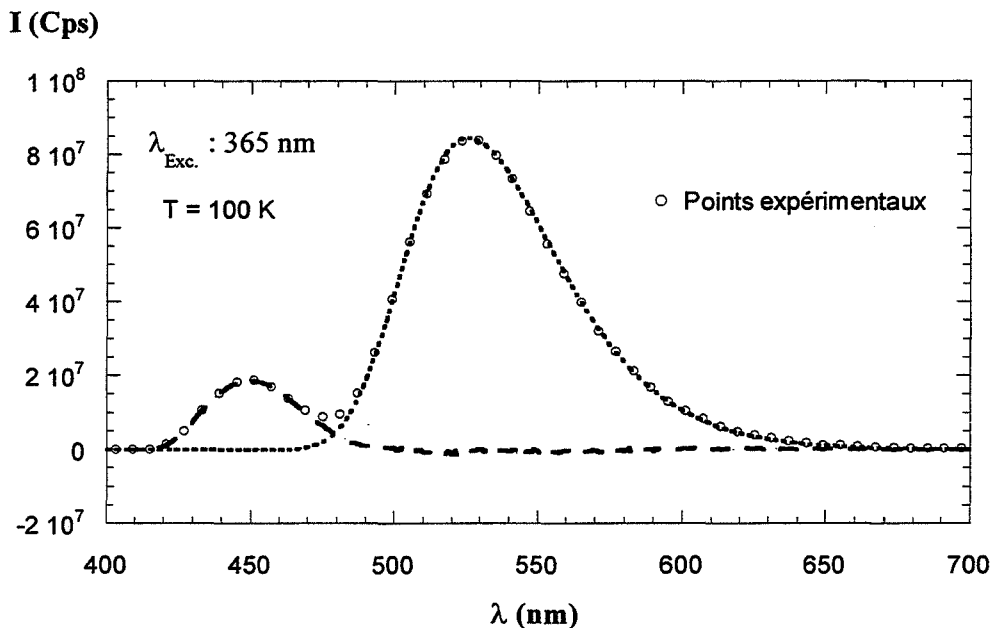


figure III.9 : Exemple de déconvolution.

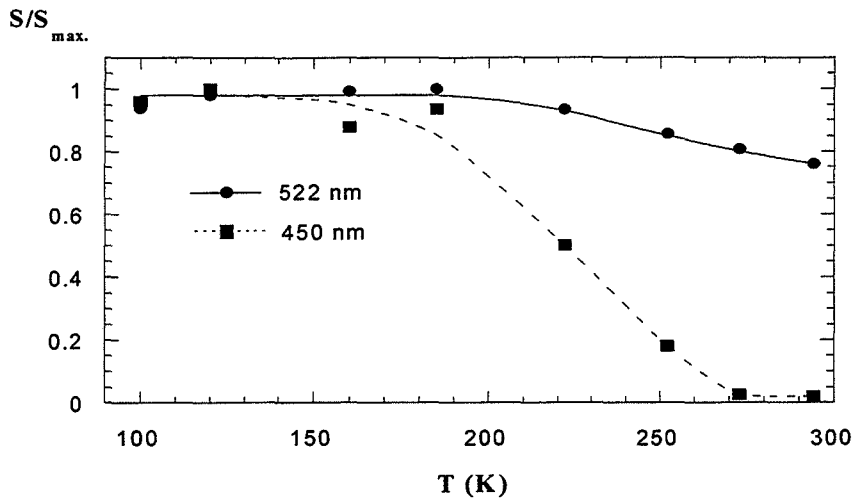


figure III.10 : Influence de la température sur la surface des bandes d'émission de fluorescence bleue et verte de SAE1%.

Nous observons une légère diminution de la surface totale sous la courbe, due à la diminution de la surface des bandes d'émission de fluorescence bleue et verte (*figure III.10*). La surface de la bande d'émission de fluorescence verte varie peu avec la température, au contraire de celle de la bande d'émission bleue, dont l'évolution traduit un phénomène d'extinction thermique, entre 185 et 273 K.

Ceci signifie donc que la recombinaison concernée s'effectue selon un processus non radiatif à température ambiante. L'intensité de l'émission verte n'augmentant pas au fur et à mesure que celle de l'émission bleue diminue, cette diminution ne peut pas s'expliquer par l'intermédiaire d'un phénomène de transfert entre les deux centres de recombinaison.

Afin de compléter les informations concernant l'émission bleue, nous avons enregistré le spectre d'excitation de cette émission, à basse température (*figure III.11*). A température ambiante, celui-ci est très mal défini (*figure III.6*).

Nous observons un décalage de la première bande d'excitation. Celle-ci se situe à 250 nm sur le spectre d'excitation de l'émission à 522 nm, et à 280 nm sur le spectre d'excitation de la bande à 450 nm. De fait, sur le spectre d'excitation de l'émission à 450 nm, le maximum de cette bande correspond à un minimum relatif d'intensité du spectre d'excitation de l'émission à 526 nm. En conséquence, l'excitation à 280 nm conduit à une augmentation de l'intensité d'émission à 450 nm et à une diminution de l'intensité d'émission

à 526 nm, par rapport au spectre d'émission sous excitation à 365 nm. La bande d'excitation à 280 nm est donc bien caractéristique de l'excitation du centre émettant dans le bleu.

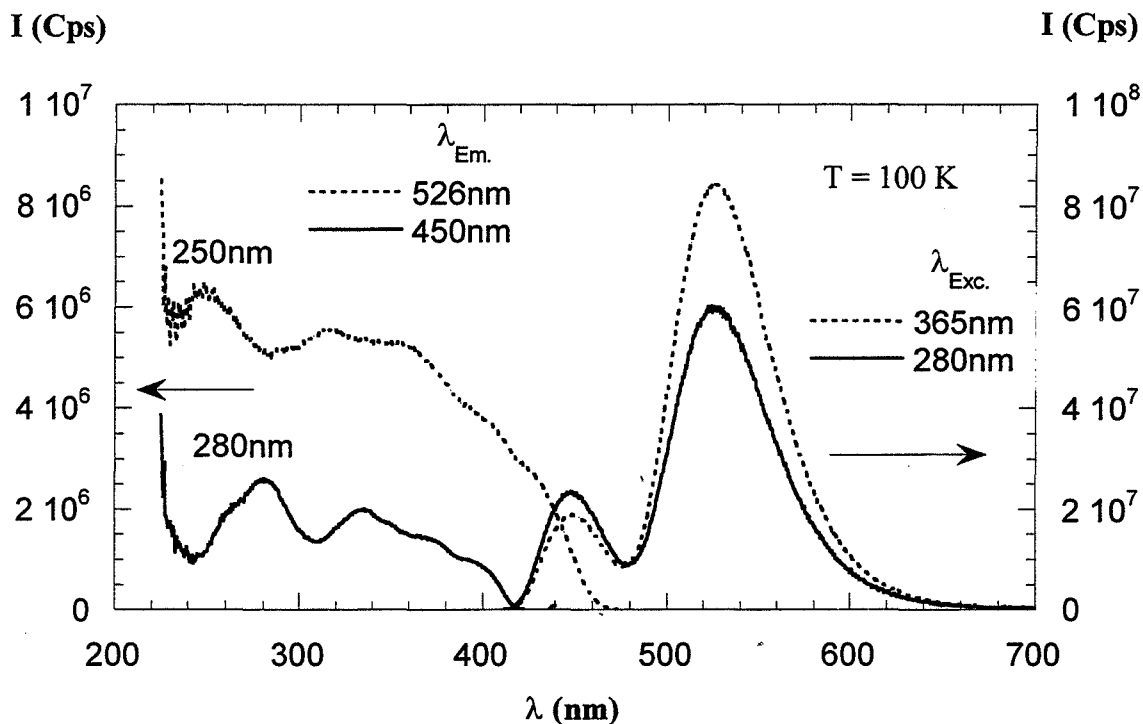


figure III.11 : Spectres corrigés d'excitation et d'émission à 100 K de SAE1%.

iii Comportement de l'euporium III dans SA

Une question est restée en suspend à la fin du chapitre II : l'euporium peut-il être à l'origine de l'émission bleue observée sur les échantillons synthétisés sous oxygène ? C'est entre autre pour essayer de répondre à cette question que nous avons enregistré les spectres de fluorescence de SAE synthétisé sous oxygène.

Le spectre d'émission fait apparaître les raies caractéristiques de l' Eu^{3+} , superposées à la bande d'émission centrée sur 525 nm, caractéristique de l' Eu^{2+} (*figure III.12*).

Même sous traitement oxydant une partie des ions euporium se trouve donc à l'état divalent, ce qui confirme la grande stabilité des ions Eu^{2+} par rapport aux ions Eu^{3+} dans cette

structure. Ceci justifie également l'hypothèse faite au chapitre précédent, hypothèse basée sur la possible co-existence d' Eu^{3+} et d' Eu^{2+} , même après traitement oxydant !

Cependant, il est important de remarquer qu'il n'y a pas d'émission bleue, ce qui semble confirmer qu'elle n'est pas due aux ions Eu^{2+} , même en très faible quantité.

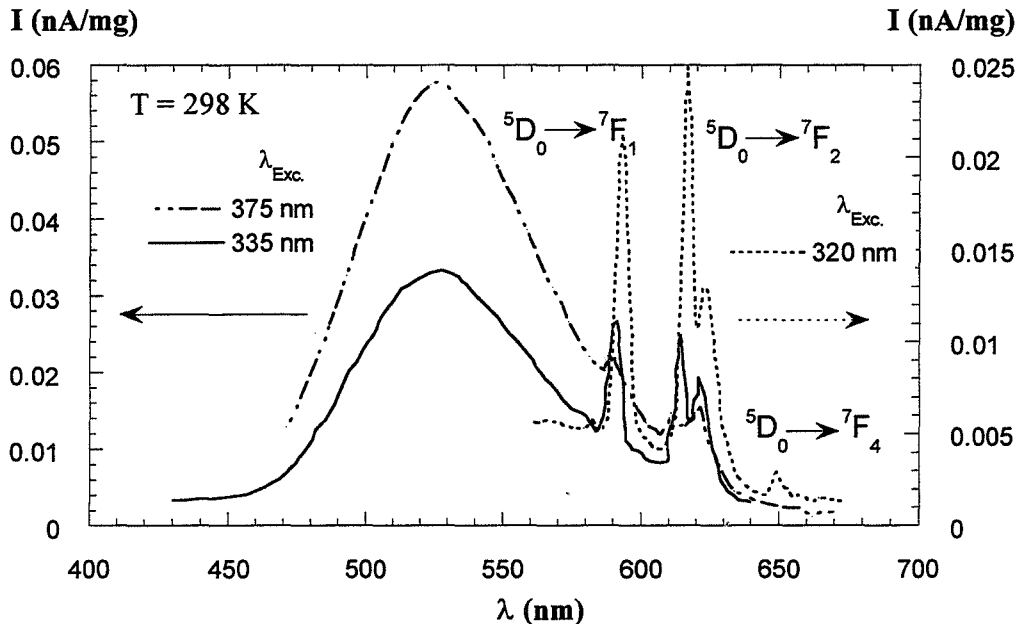


figure III.12 : Spectres non corrigés d'émission de fluorescence de SAE3% calciné et recuit sous oxygène.

Notons pour finir que la transition $5D_0 \rightarrow 7F_2$ est suffisamment intense pour conclure à l'absence de centre de symétrie en ce qui concerne le site d'accueil de l' Eu^{3+} (Cf p. 23).

III.2.b Thermoluminescence

Comme pour SA, après avoir mis en évidence les centres luminogènes présents dans SAE, nous allons nous intéresser aux défauts pièges.

Le niveau d'intensité enregistré permet d'effectuer l'analyse spectrale de la thermoluminescence. Le résultat global (TL et analyse spectrale) est représenté sur la figure III.13.

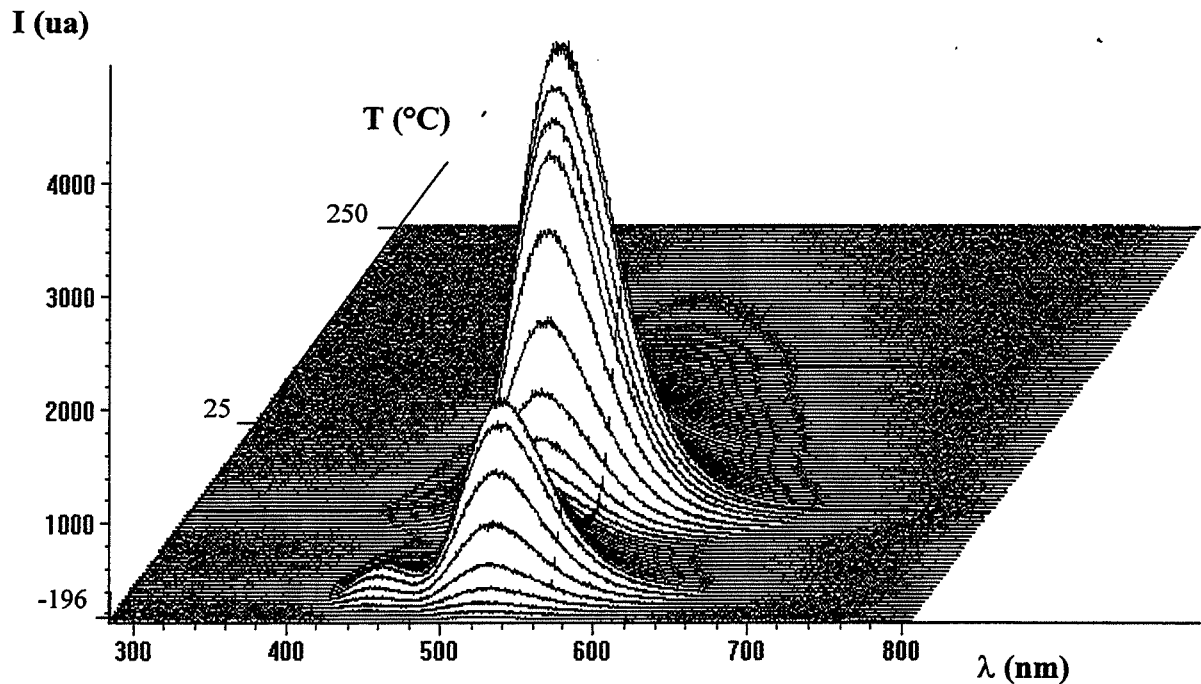


figure III.13 : Courbe de TL avec analyse spectrale de SAE1%.

Afin d'en faciliter l'interprétation, nous allons analyser successivement, les résultats de thermoluminescence et d'analyse spectrale.

i Thermoluminescence

La courbe de TL de SAE présente trois "massifs" à -170 , -70 et à environ 0°C , composés de plusieurs pics (*figure III.14*).

On retrouve le même type de distribution que pour SA, bien que les intensités relatives soient différentes. Ce résultat appelle quelques remarques :

- L'intensité des pics est beaucoup plus élevée que celle des pics de SA. Cela peut provenir d'une forte augmentation du nombre de pièges ou de la forte augmentation du nombre de centres de recombinaison (Eu^{2+}).
- Le décalage du deuxième massif (situé à -60°C pour SA) provient sans doute de l'augmentation importante de l'intensité d'un des pics de ce massif, situé autour de -70°C . Cette augmentation est également responsable de l'inversion, entre SA et SAE, des maxima d'intensité des pics à -170 et -70°C .

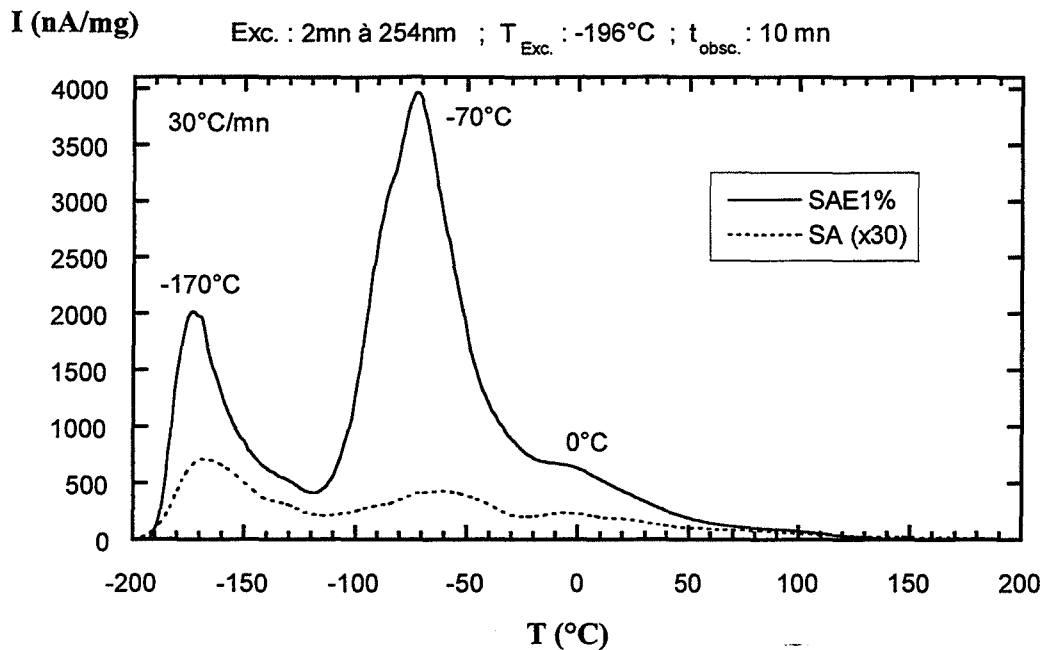


figure III.14 : Courbes de TL de SA et SAE1%.

Les dopages à l'yttrium et au dysprosium provoquent une augmentation de l'intensité du pic de TL à -170°C . Dans les deux cas, le dopant n'est pas réduit lors du recuit et conserve son degré d'oxydation +III.

Contrairement aux cas de l'yttrium et du dysprosium, l'euprômium, lui, est réduit lors du recuit, passant du degré d'oxydation +III au degré +II. Cette réduction oblige le réseau à s'adapter, afin de conserver son électroneutralité, ceci encore une fois, par création de nouveaux défauts, que nous pensons être responsables de l'augmentation de l'intensité du pic de TL à -70°C .

L'introduction d'un cation trivalent dans le réseau de SA, en substitution du strontium, favorise donc apparemment la création d'un défaut introduisant un piège à -170°C , vraisemblablement par compensation de charge.

La réduction de l'euprômium favoriserait quant à elle la formation du défaut à l'origine du pic de TL à -70°C .

ii Analyse spectrale

Le dopage à l'euprium modifie la concentration des défauts pièges de SA. Qu'en est-il de la répartition spectrale des émissions des différents pics associés à ces défauts ?

L'analyse spectrale des pics de TL donne des résultats analogues à ceux observés sur SA non dopé (*figure III.15*).

- Les porteurs de charge libérés autour de -170°C se recombinent en effet sur deux centres de recombinaison, l'un émettant dans le bleu, à 450 nm, l'autre dans le vert, à 525 nm.
- Les porteurs de charge libérés autour de -70°C et 0°C ne se recombinent radiativement que sur le centre de recombinaison émettant dans le vert, à 525 nm.

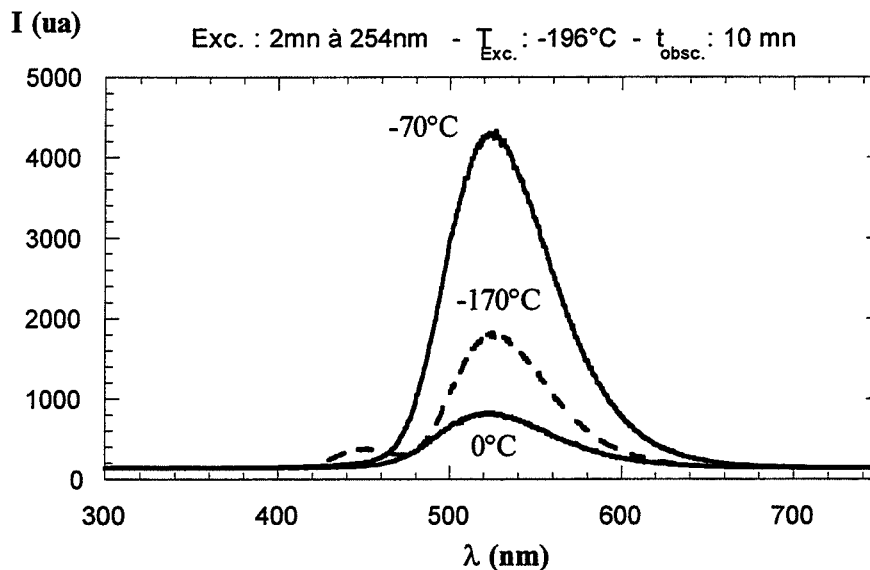


figure III.15 : Analyse spectrale des pics de TL de SAE1% à -170 , -70 et 0°C .

Le centre de recombinaison "bleu" n'est donc actif en TL, qu'à basse température, aussi bien dans SA que dans SAE.

En fixant la longueur d'onde d'émission, il est possible de tracer les courbes de thermoluminescence relative à chacun des deux centres de recombinaison mis en évidence

précédemment (figure III.16). Ceci permet d'illustrer le fait que l'émission bleue n'est présente qu'à basse température, comme dans le cas de SA.

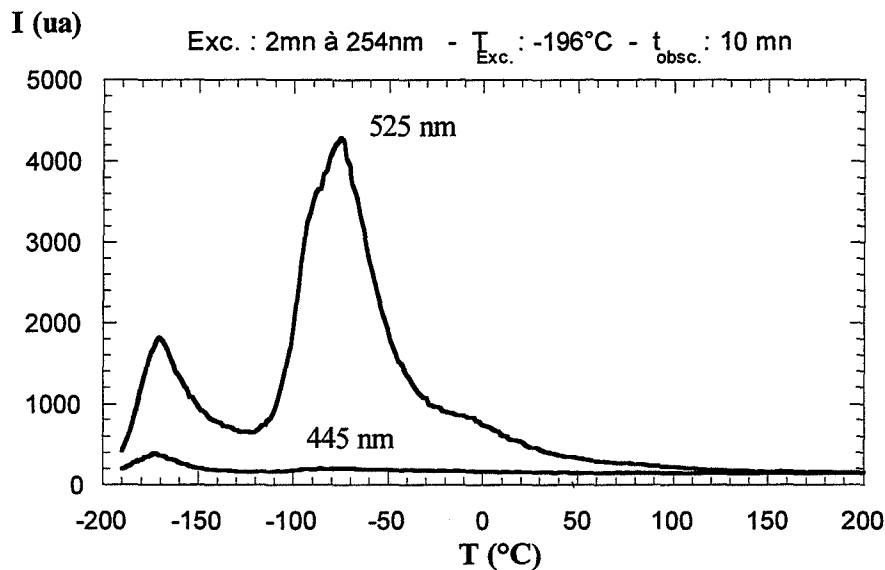


figure III.16 : Courbes de TL des émissions bleue et verte de SAE1%

L'influence de l'euprômium, sur la réponse spectrale de l'émission à -170°C , se traduit par une diminution de l'émission bleue, accompagnée d'une augmentation de l'émission verte, quand la concentration en euprômium augmente, de 0.1% à 1% (figure III.17).

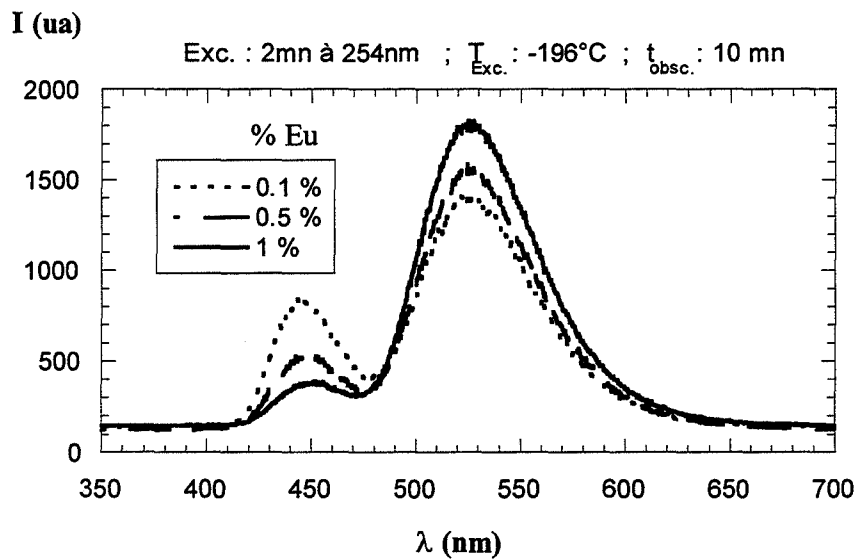


figure III.17 : Influence de la concentration en euprômium sur la réponse spectrale de l'émission de TL à -170°C .

Plus trivialement, plus il y a d'europium dans le réseau, plus l'intensité de l'émission bleue est faible et plus celle de l'émission verte est forte.

L'augmentation d'intensité de l'émission verte s'interprète facilement puisque nous savons que l'europium divalent joue le rôle d'activateur dans le composé SAE.

En ce qui concerne l'évolution de l'émission bleue, nous retrouvons un comportement similaire à celui observé en fluorescence, sur les échantillons dopés à l'yttrium. Nous avons en effet observé sur ces échantillons une diminution de l'intensité d'émission bleue lorsque la concentration en yttrium augmente (*figure II.29*, p. 82). Une fois de plus, le dopage à l'europium entraîne la création de défauts identiques à ceux créés par le dopage à l'yttrium, vraisemblablement durant l'étape de calcination, alors qu'il est encore trivalent. Ces défauts, comme dans le cas du dopage à l'yttrium, provoquent une diminution de l'émission bleue.

Notons pour finir que la courbe de TL de SAE présente un pic large au voisinage de 0°C. Ceci se traduit par l'existence d'une phosphorescence rapide du produit à température ambiante (*figure III.18*), cependant suffisamment importante pour être visible à l'œil nu.

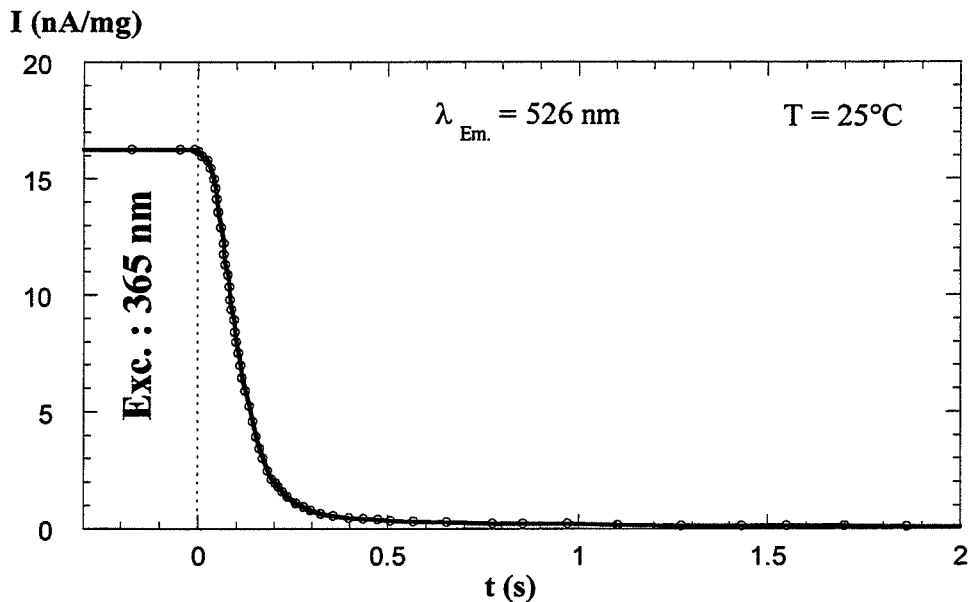


figure III.18 : Déclin de phosphorescence de SAE1%

III.2.c Conclusions

Après traitement réducteur, le dysprosium conserve son degré d'oxydation +III.

Au contraire, l'euporium, lui, est réduit jusqu'au degré d'oxydation +II.

La concentration optimale en euporium a été fixée à 1%, au vu des résultats de fluorescence.

La concentration optimale en dysprosium sera déterminée à l'aide des résultats obtenus sur les composés codopés (Eu + Dy).

Ces dopages confirment la création d'un défaut à l'origine du pic de thermoluminescence à -170°C , dû à la présence de cation trivalent dans le réseau, vraisemblablement en position strontium.

La réduction de l'euporium a quant à elle été rendue responsable de l'augmentation d'intensité du pic de thermoluminescence à -70°C et donc de la concentration en défauts responsables de ce pic.

Comme dans le cas de SA, nous avons pu mettre en évidence deux centres luminogènes, l'un émettant dans le bleu à basse température, en fluorescence et en thermoluminescence, l'autre émettant dans le vert, dans tout le domaine de température étudié, également en fluorescence et en thermoluminescence.

L'intensité d'émission bleue diminue significativement avec la température (extinction thermique) et avec la concentration en euporium. Nous y voyons le même effet que celui observé lors du dopage à l'yttrium.

L'intensité d'émission verte augmente avec la concentration en euporium. Celui-ci est donc l'activateur du système.

L'émission bleue n'a été observée qu'à basse température, aussi bien en fluorescence qu'en thermoluminescence, sauf dans le cas de SA et SAD. Ces composés ne contenant à priori pas d'euporium, ou alors à l'état de traces, l'intensité d'émission verte, quand elle existe, ne masque pas l'émission bleue, qui de plus est très faible à température ambiante.

Enfin, nous avons observé une phosphorescence rapide des composés dopés à l'euporium, dont la durée est indépendante de la stoechiométrie en strontium de la matrice.

III.3 Co-dopage europium + dysprosium (SAED x-y)

Après avoir étudié les caractéristiques propres de SAE et SAD, nous allons voir dans quelles mesures le co-dopage modifie leurs propriétés optoélectroniques. Nous avons donc synthétisé plusieurs échantillons co-dopés, en faisant varier le taux de dysprosium, à taux d'europium constant, et inversement. Les compositions des différents échantillons sont reportées dans le tableau III.1.

Conc. Eu (%)	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Conc. Dy (%)						
0.1	■		■		■	■
0.5			■		■	
1	■		■		■	■
1.5			■		■	
2	■	■	■	■	■	■
3	■		■		■	■

■ Echantillon synthétisé

tableau III.1 : Co-dopages réalisés.

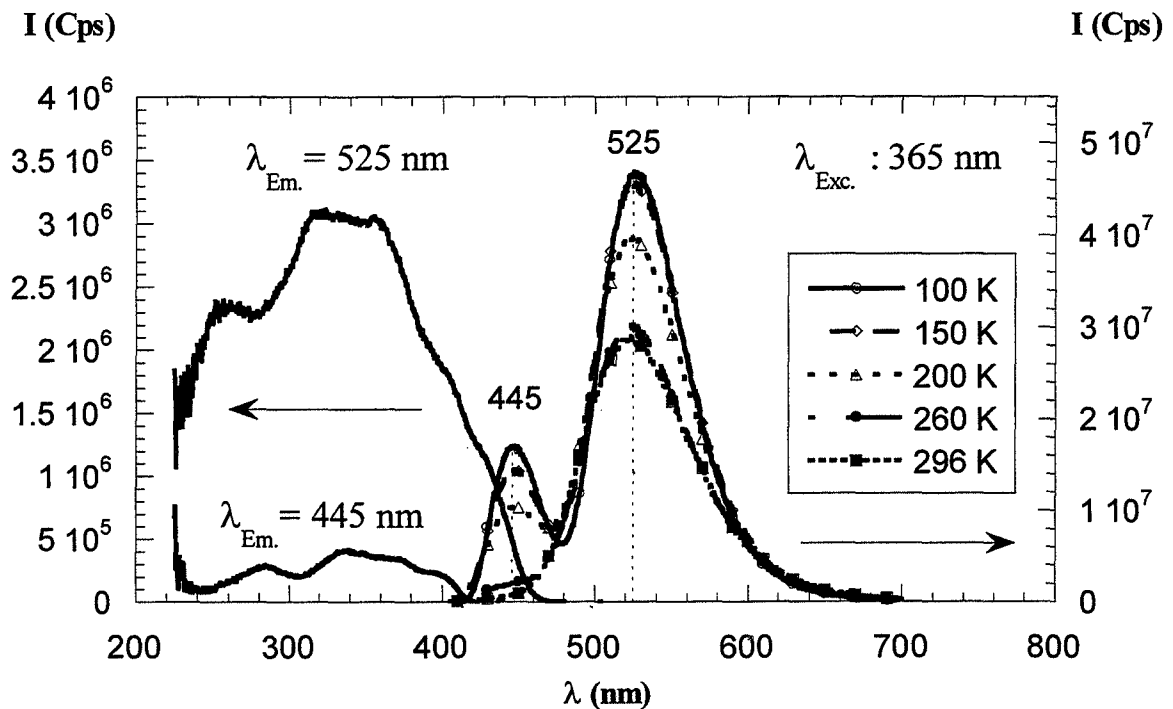
Tous ces échantillons ont été synthétisés par calcination sous oxygène (3 heures à 1400°C) et recuit sous argon hydrogéné 5% (3 heures à 1400°C).

Ils seront référencés selon la notation suivante :

SAED x-y où x représente le pourcentage d'europium introduit dans le mélange réactionnel en substitution du strontium, et y, celui de dysprosium.

De même que pour SAD et SAE, nous avons étudié l'influence de la composition (concentration en élément de terre rare) sur les émissions de fluorescence et de thermoluminescence.

III.3.a Fluorescence



Les spectres de fluorescence de SAED sont similaires à ceux de SAE (figure III.19).

figure III.19 : Spectres corrigés de fluorescence de SAED 1-2 sous excitation à 365 nm

A température ambiante (296 K), le spectre d'émission est composée d'une bande centrée sur 525 nm. Au fur et à mesure que la température diminue, apparaît une nouvelle bande d'émission, centrée sur 445 nm.

On retrouve donc les deux centres émetteurs rencontrés dans SAE, soit le défaut matriciel (445 nm) et l'europium II (525 nm). Par contre, le dysprosium n'apparaît pas comme centre émetteur dans SAED.

Un traitement analogue à celui effectué sur les spectres d'émission de fluorescence de SAE permet de constater qu'ici aussi, l'émission bleue (445 nm) est sujette à un phénomène d'extinction thermique, dans le même domaine de température ([185 K, 273 K] pour SAE) (figure III.20).

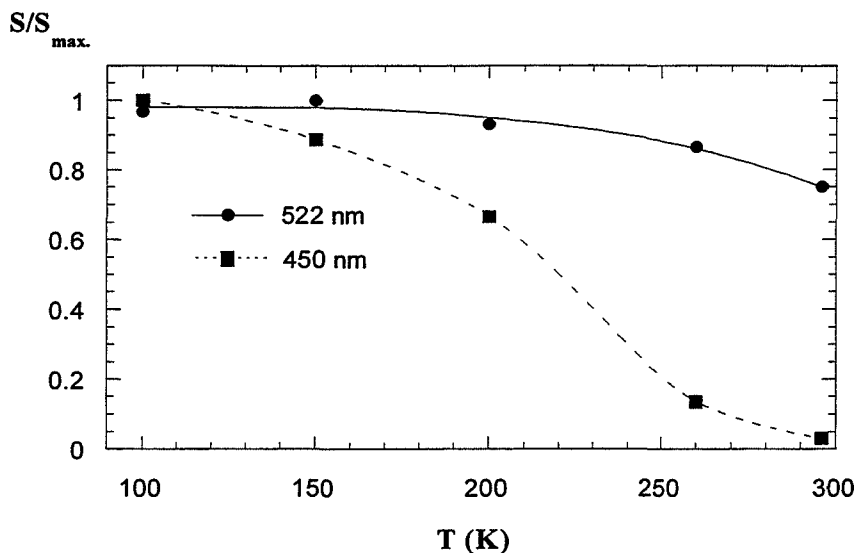


figure III.20 : Influence de la température sur la surface des bandes d'émission de fluorescence de SAED 1-2.

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la concentration en europium et en dysprosium sur l'émission de fluorescence de SAED.

A taux de dysprosium (y) constant, l'intensité de la bande d'émission verte (525 nm) évolue de façon similaire à celle de SAE, sous excitation à 365 nm, et ce quelle que soit la concentration en dysprosium (*figure III.21*).

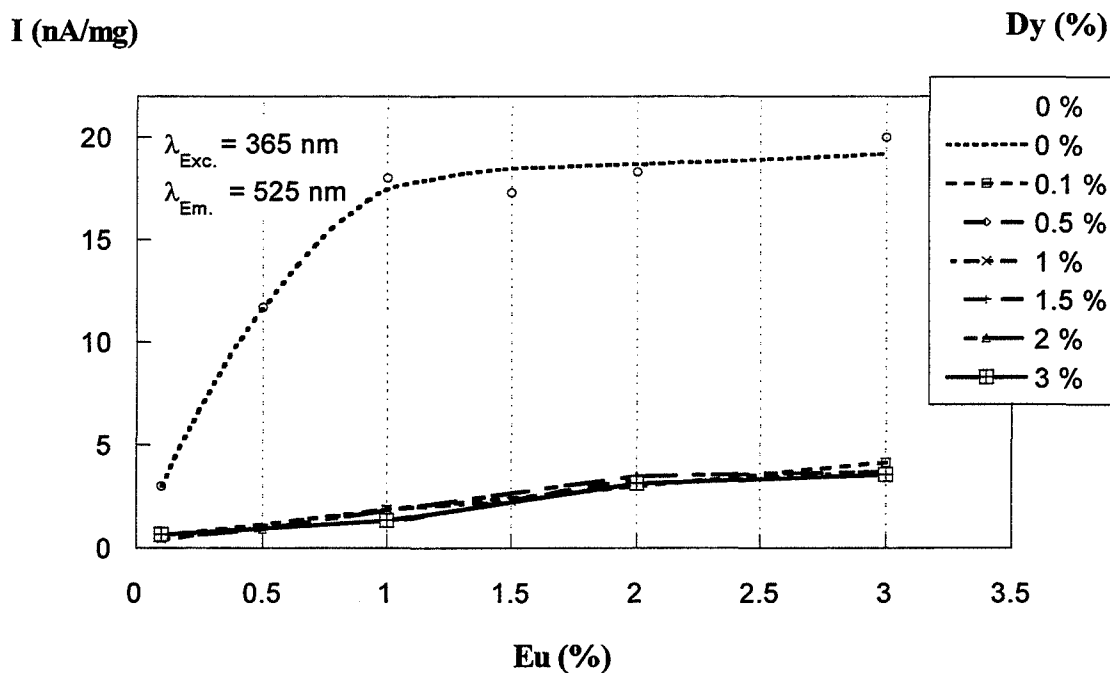


figure III.21 : Influence de la concentration en europium sur l'intensité d'émission à 525 nm.

L'intensité d'émission des composés co-dopés augmente quasi linéairement avec la concentration en europium, jusqu'à 2%, puis marque un palier entre 2 et 3%. La concentration optimale en europium semble donc ici être de 2%, dans le mélange réactionnel.

On remarque d'autre part sur la figure III.21, une forte diminution de l'intensité d'émission à 525 nm des produits co-dopés (Eu + Dy) par rapport à celle des composés dopés seulement à l'europium, diminution que l'on retrouve sur la figure III.22, représentant l'évolution de l'intensité d'émission de l'europium, en fonction de la concentration en dysprosium, à taux d'europium constant.

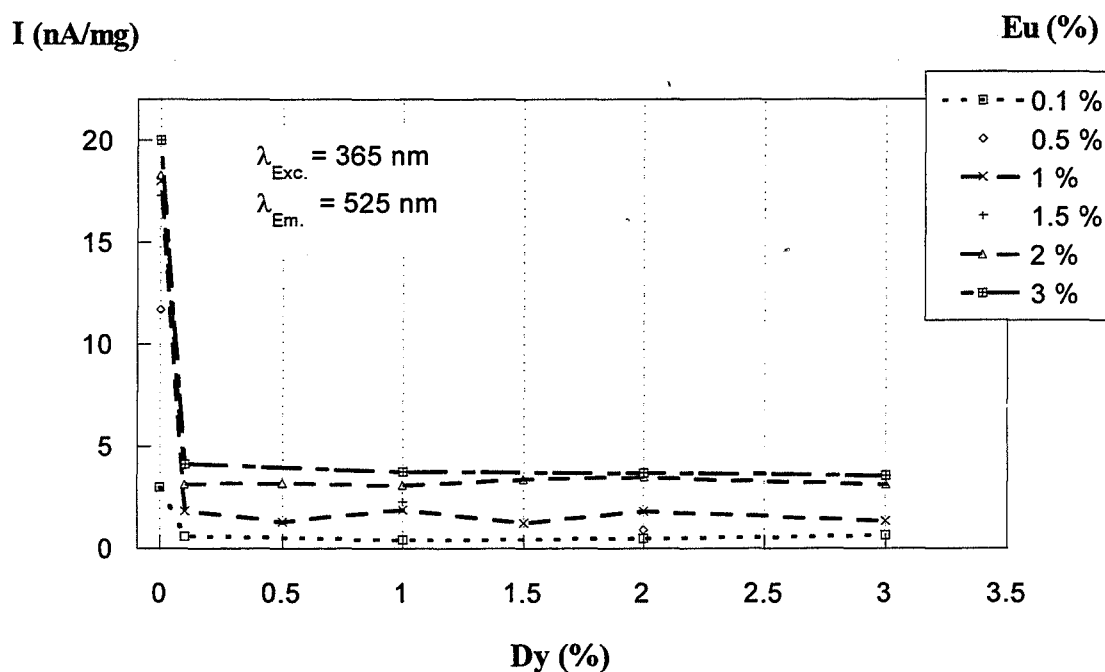


figure III.22 : Influence de la concentration en dysprosium sur l'intensité d'émission à 525 nm.

Nous observons une chute de l'intensité d'émission à 525 nm dès la plus faible quantité de dysprosium incorporée dans le composé, soit 0.1 %. L'intensité n'évolue ensuite plus de façon notable quand la concentration en dysprosium augmente. L'introduction de dysprosium dans SAE entraîne donc une chute de l'intensité d'émission de fluorescence à 525nm, indépendante de la quantité de dysprosium.

- A température ambiante, SAED présente une bande d'émission de fluorescence à 525 nm, dont l'intensité augmente avec la concentration en europium, mais n'évolue pas avec la concentration en dysprosium ($\neq 0$).
- Le co-dopage au dysprosium entraîne une chute d'intensité de fluorescence constante, quelle que soit le taux de dysprosium.
- A basse température, s'ajoute à cette émission verte une émission bleue, SAED se comportant comme SAE.

La comparaison des spectres d'émission de SAED et de SAE est riche d'enseignement. Nous avons déjà vu qu'à température ambiante, l'introduction de dysprosium dans SAE provoque une diminution de l'intensité de fluorescence verte (*figures III.22 et 23*).

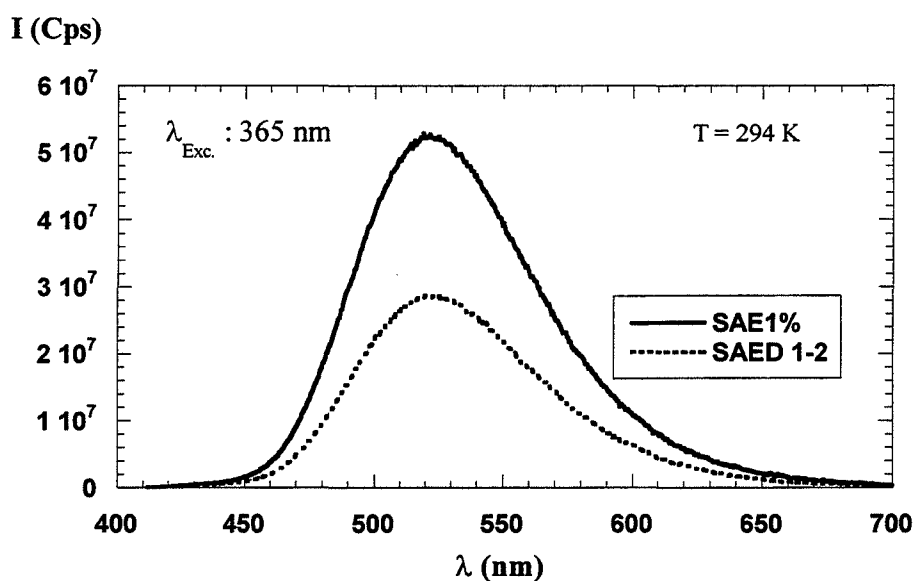


figure III.23 : Influence du co-dopage au dysprosium sur l'intensité de la bande d'émission de fluorescence à 525 nm, à 294 K

Il en va de même à 100 K en ce qui concerne l'émission verte (*figure III.24*). Par contre, il est intéressant de constater que l'intensité de l'émission bleue n'est pas modifiée par l'introduction de dysprosium.

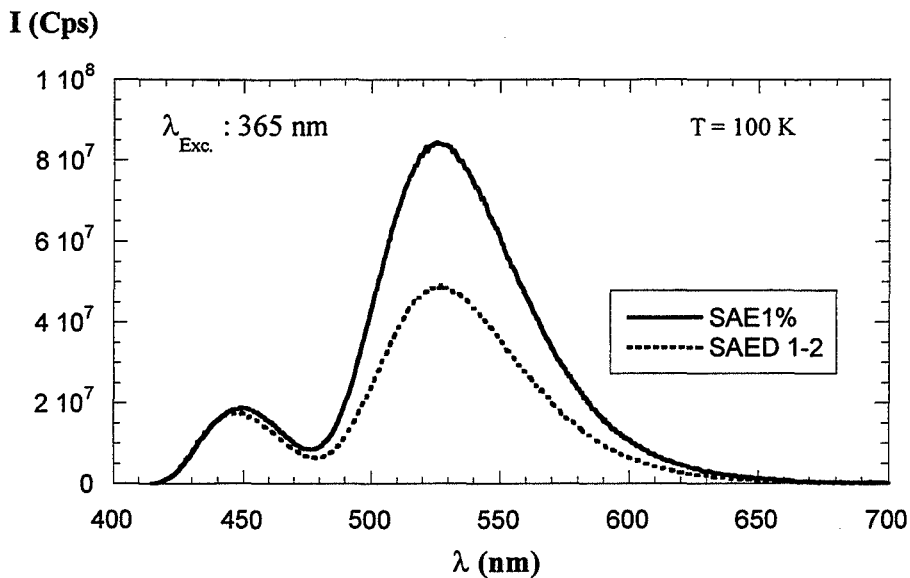


figure III.24 : Influence du co-dopage au dysprosium sur l'intensité des bandes d'émission de fluorescence à 445 et 525 nm, à 100 K.

Seule l'émission verte est affectée par la présence de dysprosium. Rappelons que cette émission est causée par la relaxation de l'euporium divalent, tandis que l'émission bleue a été attribuée à une émission de réseau (défaut).

La chute d'intensité d'émission de fluorescence observée sur les composés co-dopés provient donc d'une interaction entre l'euporium et le dysprosium, ou un défaut créé par l'introduction de celui-ci. Le co-dopage au dysprosium semble entraîner la réquisition d'une partie des porteurs de charge, qui ne sont alors plus disponibles pour provoquer l'émission verte de l'euporium. On trouve sans doute là l'origine du phénomène de phosphorescence observé sur ces composés, les-dits porteurs de charge étant libérés par l'activation thermique ambiante.

Au vu de la figure III.24, on peut en outre supposer que le défaut émetteur à 445 nm n'intervient pas dans le phénomène de phosphorescence.

Nous avons vu que la concentration en dysprosium ne semblait pas avoir d'influence sur l'intensité d'émission de fluorescence. Qu'en est-il en ce qui concerne la phosphorescence ? Nous avons au moins deux moyens de répondre à cette question, la thermoluminescence et la mesure du déclin de phosphorescence.

III.3.b Thermoluminescence

Nous avons observé l'influence d'un ajout de dysprosium dans SAE1 sur la thermoluminescence (*figure III.25*).

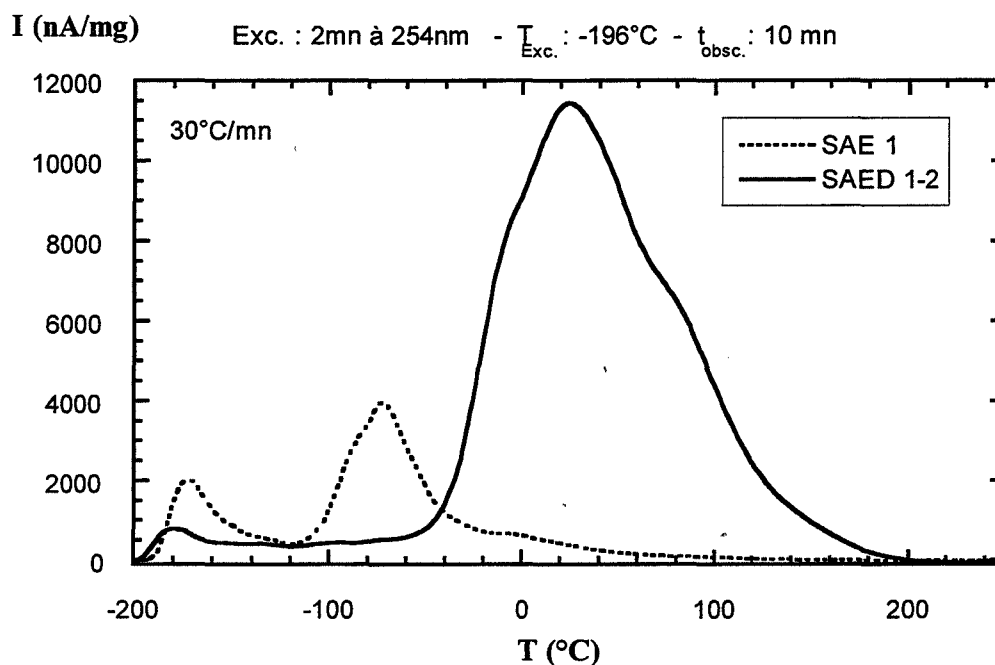


figure III.25 : TL comparée de SAE 1 et SAED 1-2

Nous remarquons immédiatement une modification de l'allure générale de la courbe, par rapport à celle obtenue pour SAE, due à l'augmentation très importante de l'intensité des pics autour de 0, 40 et 80°C. Le pic à -170°C est quant à lui deux fois moins intense tandis que celui à -70°C a disparu.

Cette augmentation spectaculaire est responsable de l'amélioration des propriétés phosphorescentes observée sur les composés co-dopés. Comme nous l'avons exposé dans les généralités (p. 9), la présence d'un pic de TL large et intense à une température légèrement supérieure à la température ambiante, permet la libération progressive des porteurs de charges piégés, et leur recombinaison radiative, par la seule énergie thermique disponible à température ambiante.

La position du pic de TL est très importante. Si le piège est trop profond (température du pic élevée), les porteurs de charges ne seront pas libérés, l'énergie thermique étant trop

faible, à température ambiante, pour suffire à l'activation nécessaire à leur libération. Au contraire, si le piège est trop peu profond (température du pic basse), alors les porteurs de charge, s'ils sont piégés, sont libérés rapidement à température ambiante, et le déclin de phosphorescence est beaucoup plus rapide.

Dans le système considéré (SAELn) le dysprosium est bien adapté pour provoquer une longue phosphorescence à température ambiante. Les autres lanthanides favorisent la création de pièges trop ou pas assez profonds [NAK97, YAM97].

Enfin, en ce qui concerne la répartition spectrale des pics de TL de SAED (*figure III.26*), on retrouve les mêmes résultats que ceux observés sur SAE. Le pic à -180°C résulte de la recombinaison sur deux centres, émettant à 445 nm et 525 nm, tandis que le pic centré sur 20°C n'est composé que d'une seule émission, à 525 nm.

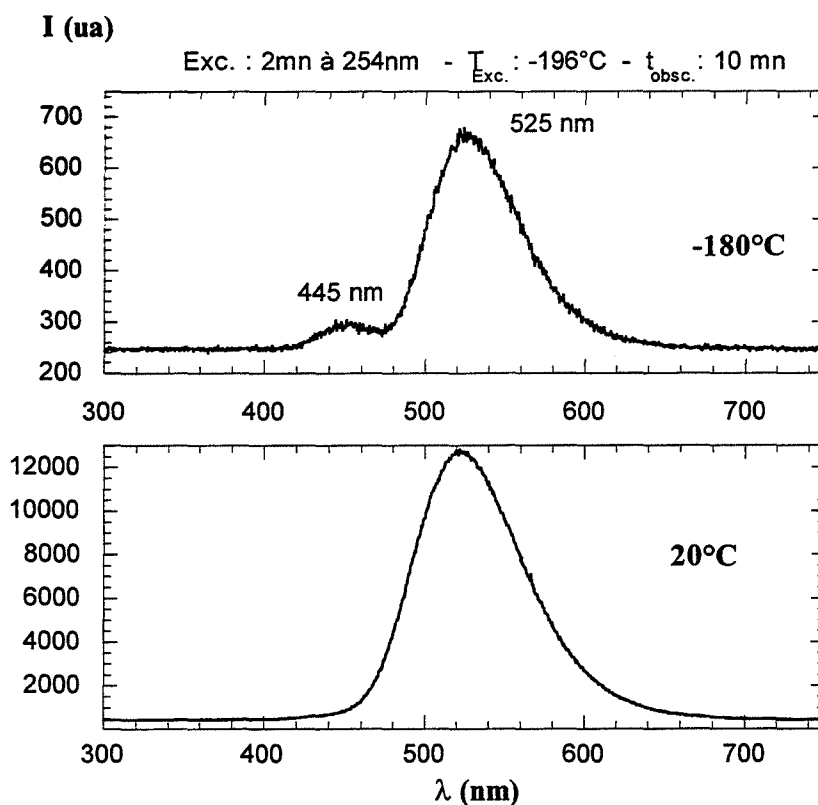


figure III.26 : Analyse spectrale des pics de TL à -180 et 20°C de SAED 1-2

Les mesures de thermoluminescence nous permettraient vraisemblablement de déterminer les taux de dopages conduisant au meilleur luminophore, lequel présentera un pic de TL intense à température ambiante. Ces mesures étant relativement longues et le nombre d'échantillon à analyser élevé, nous avons choisi d'effectuer des mesures directes de l'intensité de luminescence en fonction du temps, après coupure de l'excitation. Nous verrons qu'elles nous donneront les renseignements suffisant à la proposition d'une formulation optimale.

III.3.c Phosphorescence

Le co-dopage au dysprosium augmente considérablement le temps de déclin de la luminescence de SAE, qui est lui-même légèrement phosphorescent (*figures III.18 & III.27*).

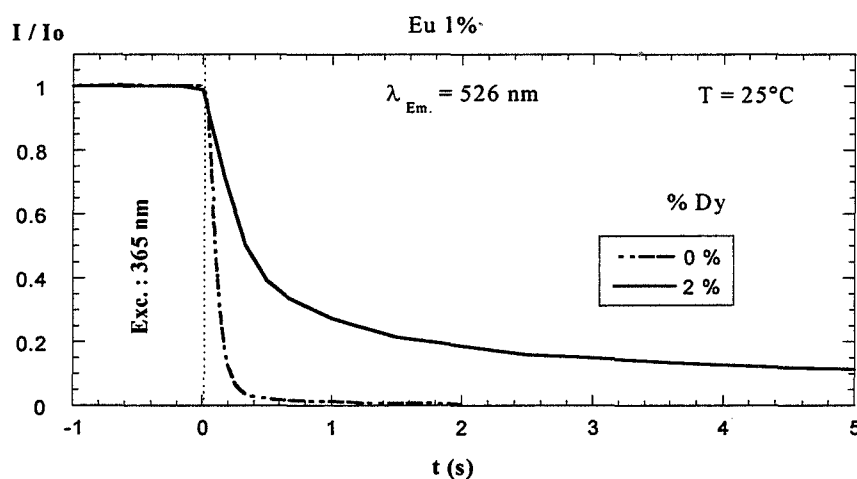


figure III.27 : Phosphorescence comparée de SAE 1 et SAE 1-2

Remarque : Nous avons choisi de tracer $I/I_0 = f(t)$ pour accentuer l'effet du dysprosium. Les intensités en nA/mg sont cependant également en faveur du composé co-dopé

Nous avons donc comparé les composés co-dopés à taux d'euprium constant, afin de déterminer l'influence de la concentration en dysprosium sur la durée de luminescence. Pour cela, nous avons enregistré le déclin de luminescence de ces différents composés. Les figures III.28 à III.31 représentent l'évolution de l'intensité de luminescence, en fonction de la concentration en dysprosium, à taux d'euprium constant, pour des durées de phosphorescence fixées à 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 30 et 60 secondes.

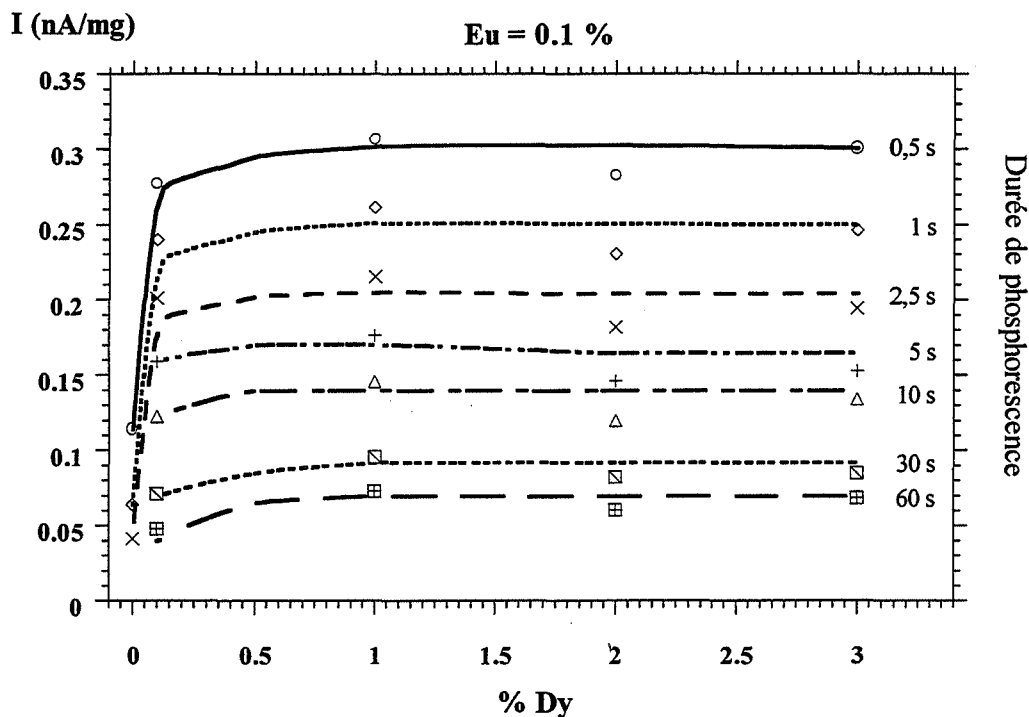


figure III.28 : Phosphorescence comparée des SAED 0.1 - y

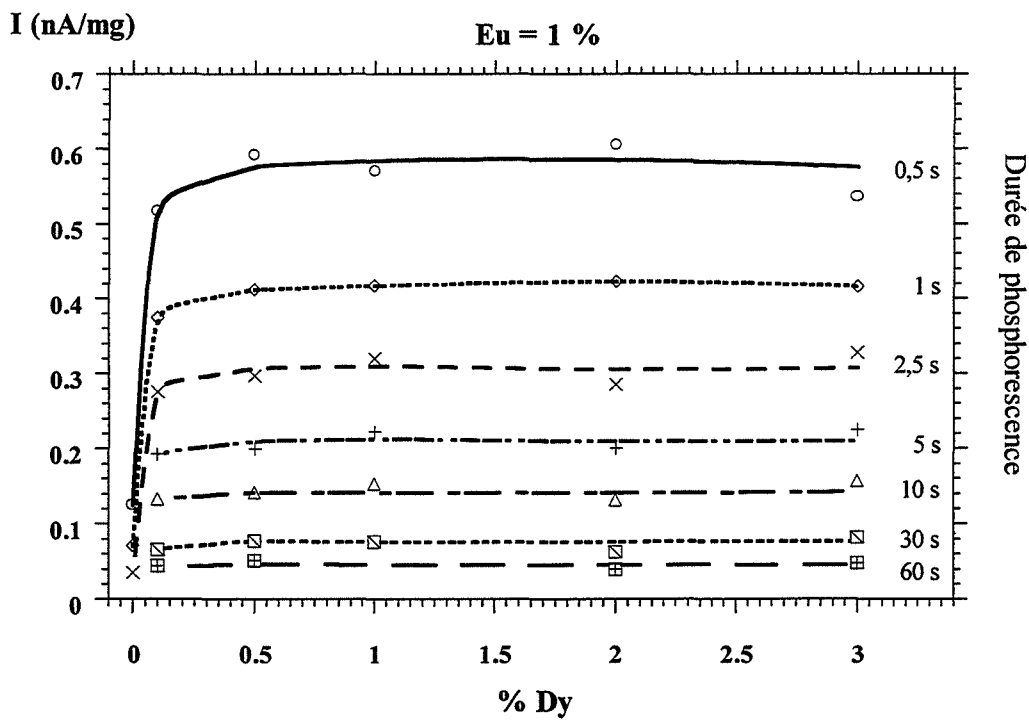


figure III.29 : Phosphorescence comparée des SAED 1 - y

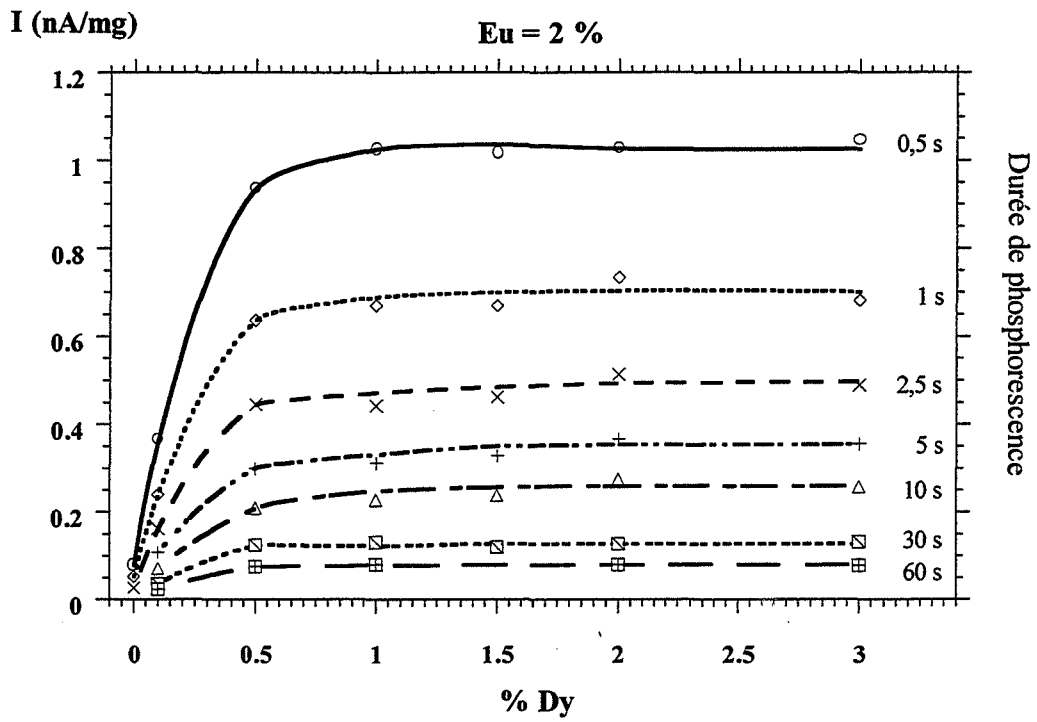


figure III.30 : Phosphorescence comparée des SAED 2 - y

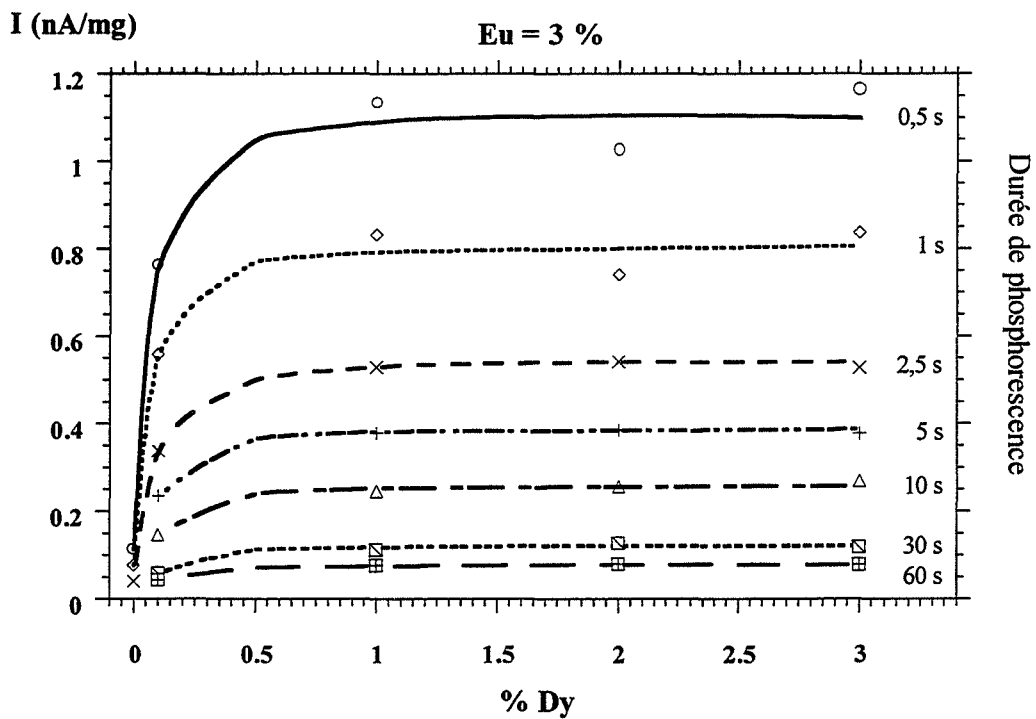


figure III.31 : Phosphorescence comparée des SAED 3 - y

Quelle que soit la concentration en europium (0,1 ; 1 ; 2 ou 3 %), la concentration en dysprosium a une influence significative sur la phosphorescence des composés co-dopés. Nous observons en effet une augmentation de l'intensité de phosphorescence avec la concentration en dysprosium, ce jusqu'à 1%. Au-delà de cette concentration, l'intensité mesurée reste constante.

L'observation comparée des quatre figures précédentes permet de retrouver le résultat concernant l'influence de la concentration en europium sur l'intensité de luminescence (Cf figure III.21 p. 110). Celle-ci augmente en effet avec la concentration en europium jusqu'à 2 %.

III.3.d Conclusions

Le co-dopage de SAE au dysprosium ne modifie pas l'allure des spectres de fluorescence. SAED présente, sous excitation à 365 nm, deux bandes d'émission de fluorescence à basse température, centrées sur 445 et 525 nm. A température ambiante, seule la bande d'émission à 525 nm est présente, l'émission à 445 nm étant sujette à un phénomène d'extinction thermique.

En ce qui concerne l'intensité de ces émissions de fluorescence, nous avons observé une chute d'intensité après co-dopage au dysprosium, n'affectant que l'émission verte (525 nm). Cette diminution est indépendante de la concentration en dysprosium.

L'intérêt principal du co-dopage au dysprosium réside dans l'amélioration de la phosphorescence, que nous avons pu mettre en évidence à travers l'augmentation du temps de déclin des composés co-dopés, ainsi que par l'augmentation d'intensité des pics de TL présents au voisinage de la température ambiante.

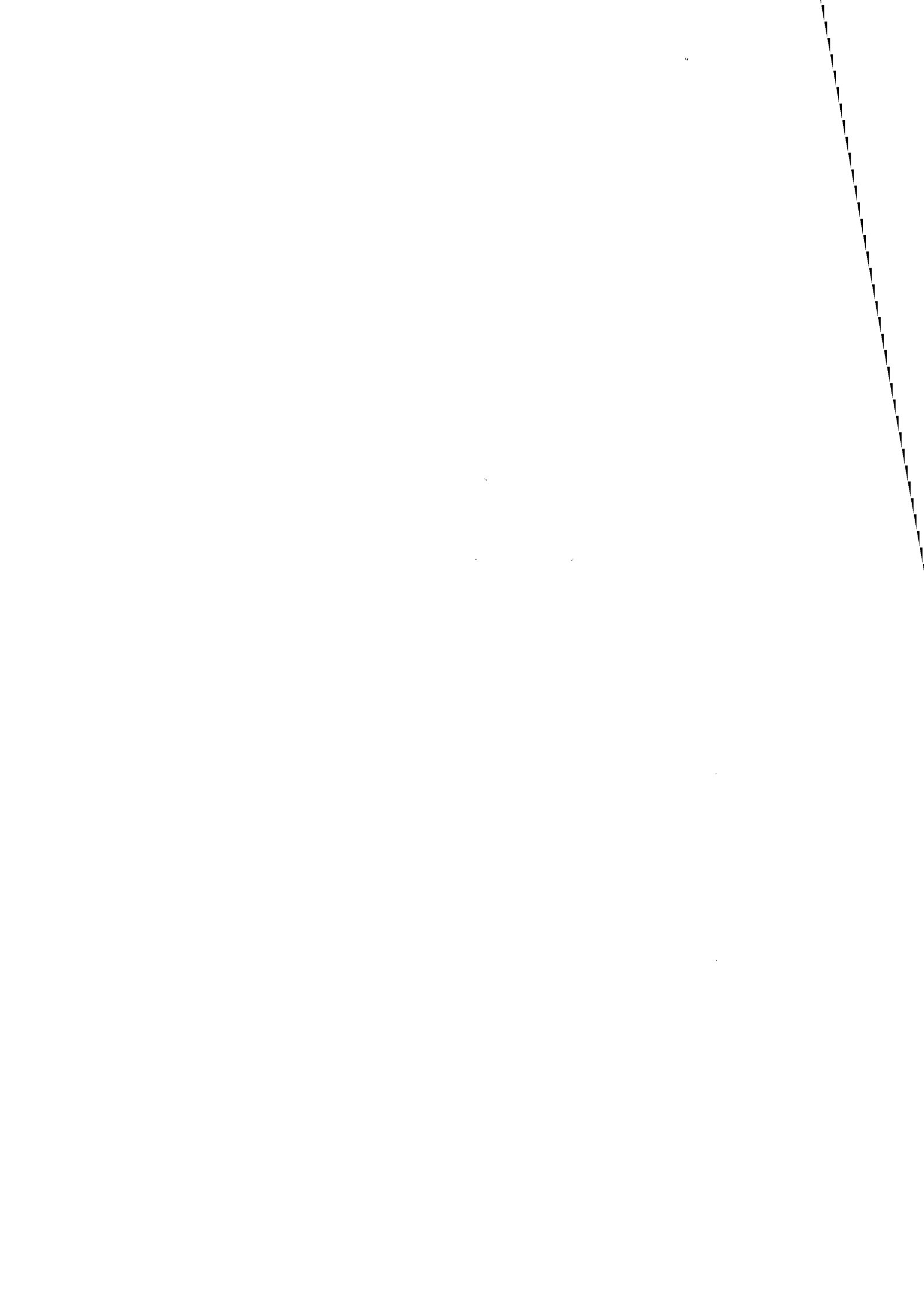
Nous sommes à présent en mesure de proposer une formulation optimale du luminophore étudié. Le critère d'intensité nous conduit à choisir une concentration en europium de 2 % tandis que celui de durée de phosphorescence impose une concentration en dysprosium de 1 %. D'où la formulation : **SAED 2 – 1**

Références bibliographiques

- [NAK97] E. NAKAZAWA, T. MOCHIDA
Journal of luminescence **72-74**, 236-7 (1997)
- [NÖT97] D. NÖTZOLD
phys. Stat. Sol. (b) **203**, 247 (1997)
- [YAM97] H. YAMAMOTO, T. MATSUZAWA
Journal of luminescence **72-74**, 287-9 (1997)

CHAPITRE IV

MODELISATION DE LA LUMINESCENCE



L'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici nous permet de proposer une modélisation des phénomènes de luminescence, dans laquelle nous nous efforcerons de rendre compte de tous les résultats de fluorescence et de thermoluminescence, à basse ou haute température, et traduisant le mécanisme de phosphorescence, principale propriété du composé étudié.

Dans un premier temps il nous semble utile d'effectuer un rappel synthétique des résultats sur lesquels nous baserons notre représentation. Nous poserons ensuite les bases du modèle à l'aide de quelques données théoriques et détaillerons enfin les différents mécanismes mis en jeu lors de l'excitation et de la relaxation du système étudié.

IV.1 Synthèse des principaux résultats

Les résultats de fluorescence et de thermoluminescence nous ont permis de mettre en évidence *deux centres luminogènes*, émettant à *445 et 525 nm*.

Le premier subit une extinction thermique dans le domaine de température étudié. Ainsi, si l'émission à 525 nm peut être observée en fluorescence à toute température entre -196°C et 200°C , l'émission à 445 nm n'atteint un niveau d'intensité acceptable qu'à basse température ($T < 273 \text{ K}$).

L'intensité d'émission de fluorescence à 525 nm augmente avec la concentration en europium dans le réseau.

L'introduction de dysprosium dans SAE fait chuter cette intensité à un niveau indépendant de la concentration en dysprosium tandis que l'émission à 445 nm n'est pas affectée. Celle-ci diminue en revanche lorsque la concentration en yttrium augmente dans SAY.

La thermoluminescence nous a permis quant à elle de détecter *trois principaux pièges*, responsables des pics centrés sur -170 , -70 et 0°C . Seul le moins profond d'entre eux (-170°C) conduit aux deux émissions (445 et 525 nm). A plus haute température, la recombinaison radiative ne s'effectue que sur le centre émetteur à 525 nm.

Le faible niveau d'intensité de l'émission bleue à haute température peut s'interpréter par le phénomène d'extinction thermique, observé tant sur SAE que sur SAED. Cette émission bleue a néanmoins pu être observée sur SA et SAY, à température ambiante, du fait de la très faible intensité de l'émission verte.

Les tableaux IV.1 et IV.2 synthétisent encore ces résultats :

Emission de fluorescence	Basse température	Haute température
SA	?	445 & 525 nm (faible)
SAY	?	445 & 525 nm (faible) <i>I₄₄₅T & I₅₂₅ = cte qd [Y] P</i>
SAE	445 & 525 nm	525 nm <i>I₅₂₅P avec [Eu]</i>
SAED	445 & 525 nm <i>I₄₄₅ = cte en fct de [Dy]</i> <i>I₅₂₅ T après intro. Dy</i>	525 nm <i>I₅₂₅ P avec [Eu]</i> <i>I₅₂₅ T après intro. Dy</i>

tableau IV.1 : Principaux résultats de fluorescence.

TL	-170 °C	-70 °C	0 °C
SA	445 & 525 nm	525 nm	525 nm
SAY	<i>I P avec [Y]</i>		
SAE	445 & 525 nm <i>I₄₄₅T & I₅₂₅P avec [Eu]</i>	525 nm	525 nm
SAED	445 & 525 nm		525 nm <i>I P après intro. Dy</i>

tableau IV.2 : Principaux résultats de thermoluminescence.

IV.2 Bases du modèle

Nous nous proposons dans ce chapitre de représenter les différents mécanismes de luminescence à l'aide d'un schéma des bandes. Cette démarche, classiquement adoptée par les physiciens pour décrire ce type de phénomène, a conduit Matsuzawa et al. [MAT96] à proposer un modèle pour SAED. Celui-ci fait cependant intervenir des états de valence difficilement observables dans SA, à la fois pour l'euporium et le dysprosium. Ces auteurs basent en effet leur modèle sur le couple rédox ($\text{Eu}^+/\text{Eu}^{2+} - \text{Dy}^{4+}/\text{Dy}^{3+}$). Au su des états de valence adoptés par ces lanthanides (Cf Généralités p. 14), il nous a semblé plus plausible d'envisager le couple ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+} - \text{Dy}^{3+}/\text{Dy}^{2+}$). Eu^{3+} , respectivement Dy^{2+} , est vraisemblablement beaucoup plus stable dans SA que Eu^+ , respectivement Dy^{4+} .

Avant toute chose, il convient de positionner les niveaux d'énergie des différents acteurs du modèle dans la bande interdite de la matrice SrAl_2O_4 . Nous utiliserons pour cela plusieurs données de la littérature :

- la valeur du gap de SrAl_2O_4 : 6,52 eV [MAT96]
- la position du niveau fondamental 4f de Eu^{2+} dans SA : 0,06 eV au-dessus de la bande de valence de SA [MAT96]
- Les énergies de troisième et quatrième ionisation de l'euporium et du dysprosium [SUG73].

$$\text{Eu III } (\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}) = 24.70 \text{ eV}$$

$$\text{Dy III } (\text{Dy}^{2+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}) = 22.79 \text{ eV}$$

$$\text{Eu IV } (\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{4+}) = 42.65 \text{ eV}$$

$$\text{Dy IV } (\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{4+}) = 41.47 \text{ eV}$$

- Les énergies de transfert $4f^{n-1}5d - 4f^n$ de Eu^{2+} et Dy^{2+} [SUG73]

$$\text{Eu}^{2+} : 4.2 \text{ eV}$$

$$\text{Dy}^{2+} : 2.1 \text{ eV}$$

Les mécanismes envisagés feront intervenir les niveaux d'énergie excités 5d des lanthanides, sensibles au champ cristallin. Nous aurons donc besoin de la valeur de l'énergie de stabilisation du champ cristallin de SA, que nous calculerons à l'aide de l'énergie de transition 4f-5d dans l'euporium divalent.

Dans l'ion libre Eu^{2+} , cette transition correspond à une énergie de 4.2 eV [SUG73]. L'émission verte que nous avons observée dans SAE et SAED est due à la relaxation de l'euporium, correspondant à la transition 5d-4f, dans SA. Ainsi, dans SA, cette transition correspond à une énergie de 2.36 eV (525 nm). Nous pouvons alors estimer l'énergie de stabilisation du champ cristallin sur le site du strontium. Celle-ci est égale à la différence entre l'énergie du niveau 5d de l'euporium, dans l'ion libre, et dans le réseau (*figure IV.1*). Nous savons que le champ cristallin influence fortement la position des niveaux 5d et faiblement celle des niveaux 4f. Ainsi, en première approximation, nous pouvons assimiler l'énergie de stabilisation du champ cristallin (E_{cc}) à la différence entre l'énergie de transition 5d-4f dans l'ion libre (4.2 eV) et l'énergie de transition 5d-4f dans l'ion inclus dans le réseau (2.36 eV).

D'où $E_{cc} = 1.84 \text{ eV}$.

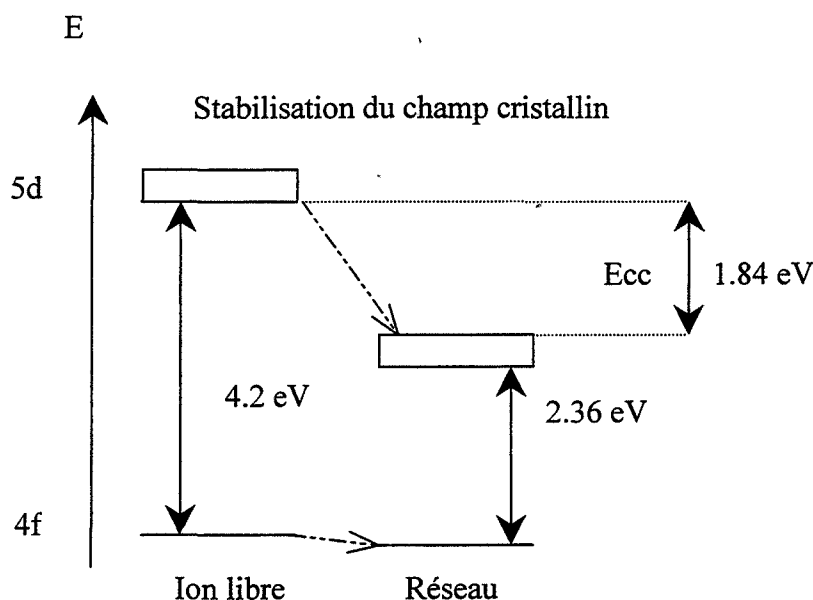


figure IV.1 : Stabilisation du champ cristallin sur le site du strontium

Remarquons que ce calcul conduit à une légère surestimation de E_{cc} , égale à la différence d'énergie entre le niveau 4f de l'euporium, dans l'ion libre et dans le réseau.

L'euporium et le dysprosium occupant, dans le réseau hôte, le même site, nous supposons en outre que la stabilisation du champ cristallin s'exerce de façon identique sur les deux ions de terre rare.

Toutes ces données permettent de tracer le schéma de base suivant :

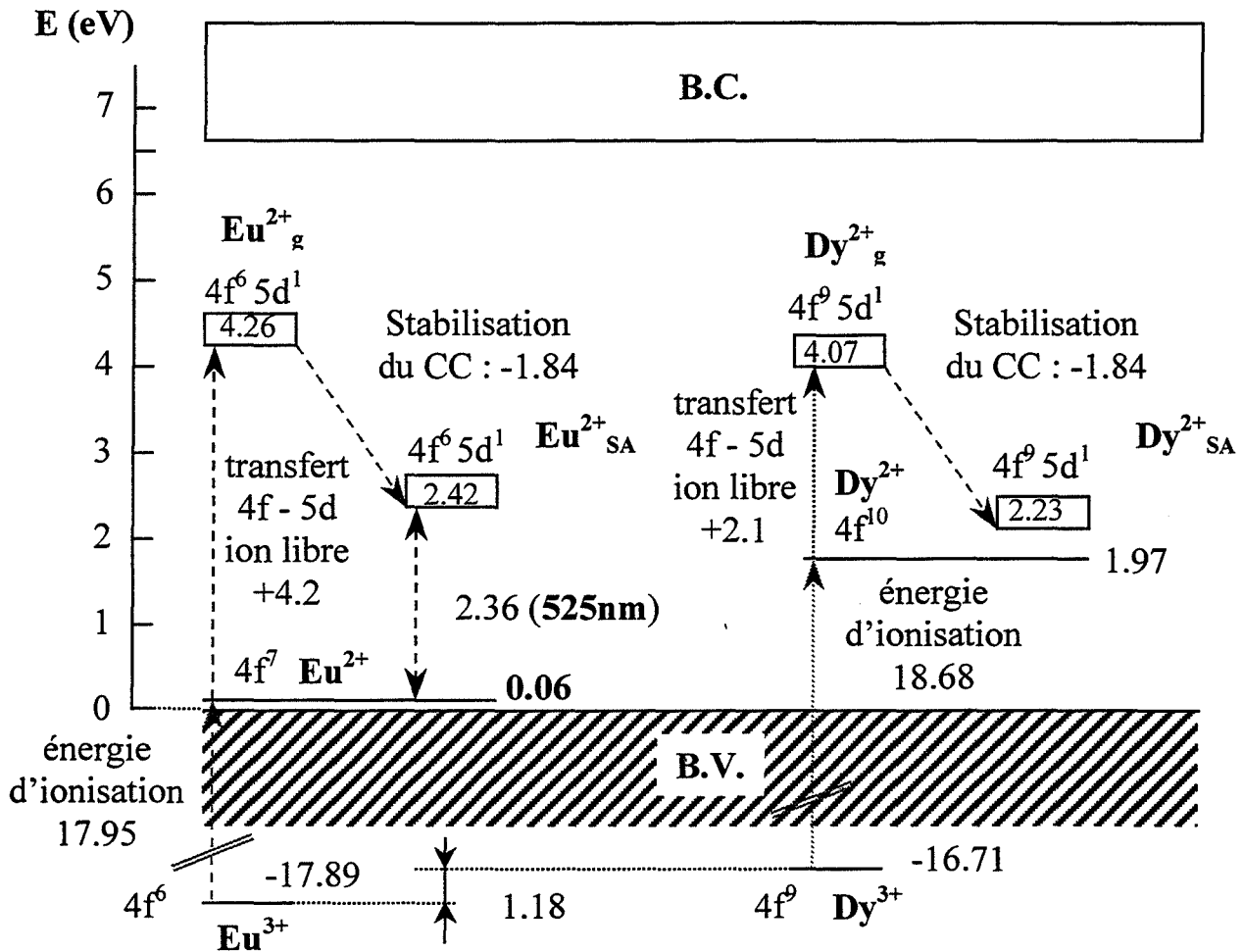


figure IV.2 : Positionnement des niveaux d'énergie liés aux ions de terre rare dans SA.

Détaillons.

La partie gauche du schéma reprend la figure IV.1, où l'on a placé le niveau $4f^7$ de Eu^{2+} dans l'ion libre, et dans le réseau, à la même énergie (0,06 eV au-dessus de la BV de SA). Toute la construction repose ensuite sur la position du niveau $4f^7$ de l'euprimum divalent dans SA. A partir de celle-ci, on place le niveau $4f^6-5d^1$ de Eu^{2+}_g à l'aide de l'énergie de transfert 4f-5d dans l'ion libre, puis le niveau $4f^6-5d^1$ de Eu^{2+} dans SA à l'aide de l'énergie de stabilisation du champ cristallin, ou de l'énergie d'émission de Eu^{2+} dans SA (2.36 eV (525 nm)).

Toujours à partir du niveau $4f^7$ de Eu^{2+} , on place le niveau $4f^6$ de Eu^{3+} à l'aide de l'énergie d'ionisation $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ($\text{EuIV} - \text{EuIII}$), puis le niveau fondamental $4f^9$ de Dy^{3+} , en

calculant la différence, entre la quatrième énergie d'ionisation de l'euporium et celle du dysprosium (EuIV – DyIV). La valeur de l'énergie d'ionisation Dy^{3+}/Dy^{2+} (DyIV – DyIII) permet ensuite de placer le niveau $4f^{10}$ de Dy^{2+} , et celle du transfert d'énergie 4f-5d dans l'ion dysprosium libre, le niveau $4f^9 5d^1$ de Dy^{2+}_g . L'énergie de stabilisation du champ cristallin permet enfin de disposer le niveau $4f^9 5d^1$ de Dy^{2+} dans SA.

A ces niveaux d'énergie, s'ajoutent ceux introduits dans le gap par les défauts intrinsèques du réseau, ou créés par les différents dopages (Eu ou Dy). Ces défauts ont été mis en évidence par thermoluminescence. Nous considérerons donc trois types de défauts piège, que nous jugerons responsables des pics de TL autour de -170 , -70 et 0 °C. Le pic situé autour de la température ambiante, relié au phénomène de phosphorescence, sera traité à l'aide d'un mécanisme particulier, que nous détaillerons ultérieurement.

Avant de pouvoir positionner les niveaux d'énergie créés par ces pièges, il nous faut déterminer s'il s'agit de pièges à électrons ou à trous. Etant données la valeur du gap (6.52 eV) et l'énergie utilisée pour exciter le matériau (4.88 eV (254 nm)), il est impossible d'envisager des transferts de charge de la bande de valence à la bande de conduction ($E_{Exc.} < E_{gap}$). Les éventuels transferts doivent donc s'effectuer via la bande de valence, impliquant alors une conduction par trous d'électron. Les pièges considérés ne peuvent donc être que des pièges à trou. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Palilla et al. [PAL68], qui ont détecté dans $SrAl_2O_4$ une conduction par trous.

Nous placerons donc les niveaux d'énergie en question au voisinage de la bande de valence (*figure IV.3*). Les pics de TL n'étant pas séparés, mais constitués du chevauchement de plusieurs pics, la position exacte des défauts pièges n'a pas pu être déterminée. Nous utiliserons donc la formule empirique, E (eV) = T_{picTL} (K) / 400, qui permet de placer les niveaux pièges à 0.26 eV ($-170^\circ C$), 0.51 eV ($-70^\circ C$) et 0.68 eV ($0^\circ C$).

Reste à traiter le cas des centres de recombinaison. Nous en avons isolé deux, l'un émettant à 525 nm, attribué à l'euporium divalent Eu^{2+} , l'autre émettant à 445 nm, attribué à un défaut intrinsèque de la matrice. Les niveaux d'énergie liés à l'euporium ont déjà été positionnés. Quant à l'émission à 445 nm, nous supposons qu'elle est due à une transition entre le centre émetteur et la bande de valence du réseau hôte. Nous pouvons ainsi placer le niveau d'énergie de ce centre à 2.8 eV au-dessus du sommet de la bande de valence (*figure IV.3*).

Nous aurons également besoin d'un autre centre de recombinaison, qui interviendra dans les mécanismes de TL, et dont le rôle est d'exciter l'euprium divalent, permettant ainsi l'émission à 525 nm.

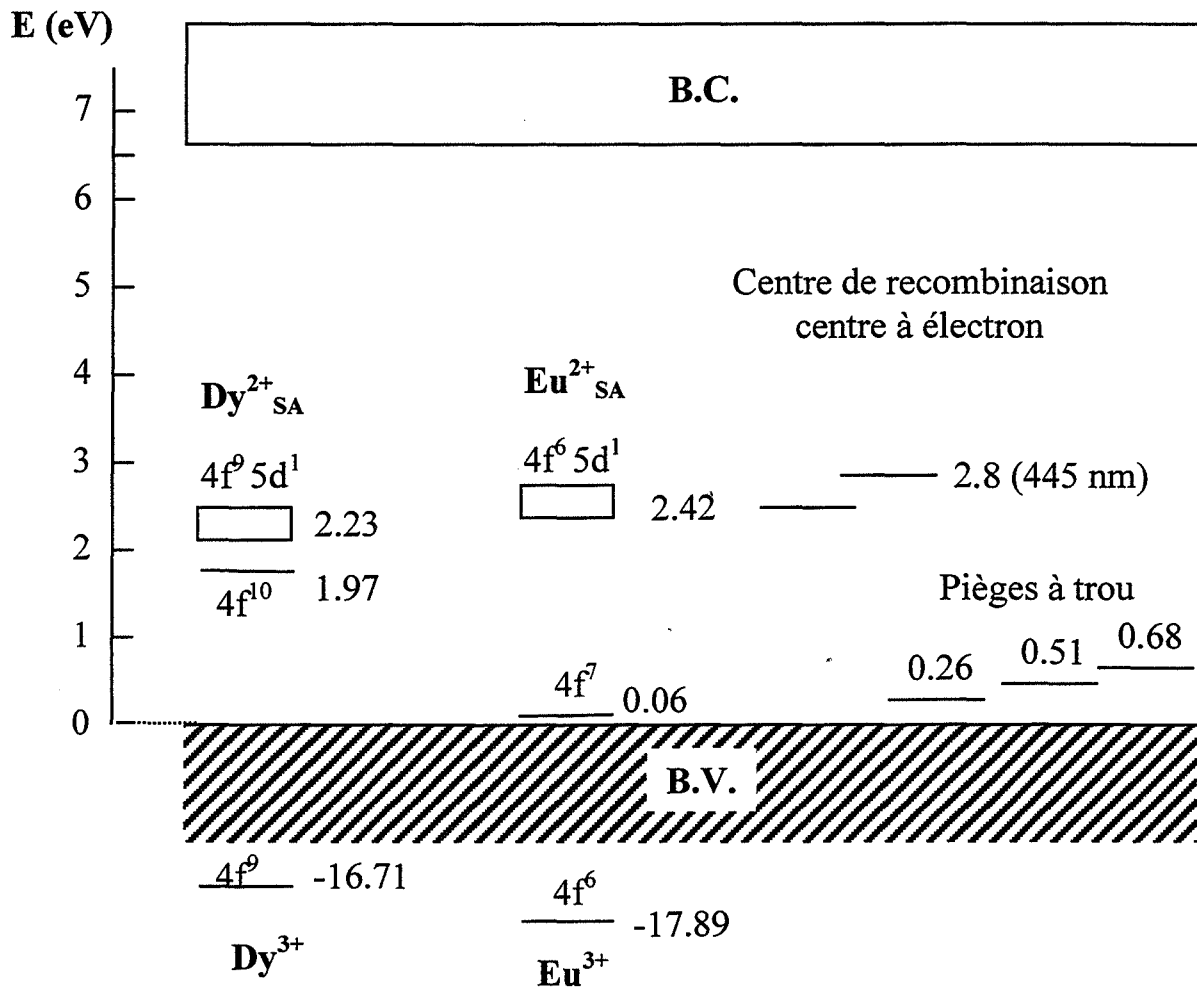


figure IV.3 : Schéma de base pour la construction du modèle

IV.3 Schématisation de la fluorescence, de la thermoluminescence et de la phosphorescence

Nous expliciterons les mécanismes de luminescence depuis les basses températures jusqu'à la température ambiante. Ainsi, après avoir développé les mécanismes d'excitation à basse température, nous présenterons le mécanisme de fluorescence à basse température, puis les mécanismes de thermoluminescence, et enfin le mécanisme de phosphorescence à température ambiante.

Nous commencerons par présenter la modélisation de la fluorescence et de la thermoluminescence de SAE, le principe de ces mécanismes restant valables pour SA et SAED. Nous traiterons ensuite la phosphorescence observée sur SAED.

A partir du schéma de base de la figure IV.3, nous pouvons construire les schémas correspondant à SAE et SAED, préparés par calcination sous O₂ et recuit sous Ar+H₂ 5%.

D'après les résultats du chapitre III nous savons que, dans ces conditions de synthèse, l'euporium est réduit au degré d'oxydation +II alors que le dysprosium conserve son degré +III.

Dans le cas de SAE, les mécanismes de luminescence feront intervenir :

- 2 niveaux centres à électron :
 - le centre émetteur à 445 nm
 - le centre impliqué dans le transfert d'énergie à l'euporium II
- 3 niveaux pièges à trou, responsables des pics de TL à -170, -70 et 0°C.

La situation de départ sera donc représentée par la figure IV.4.

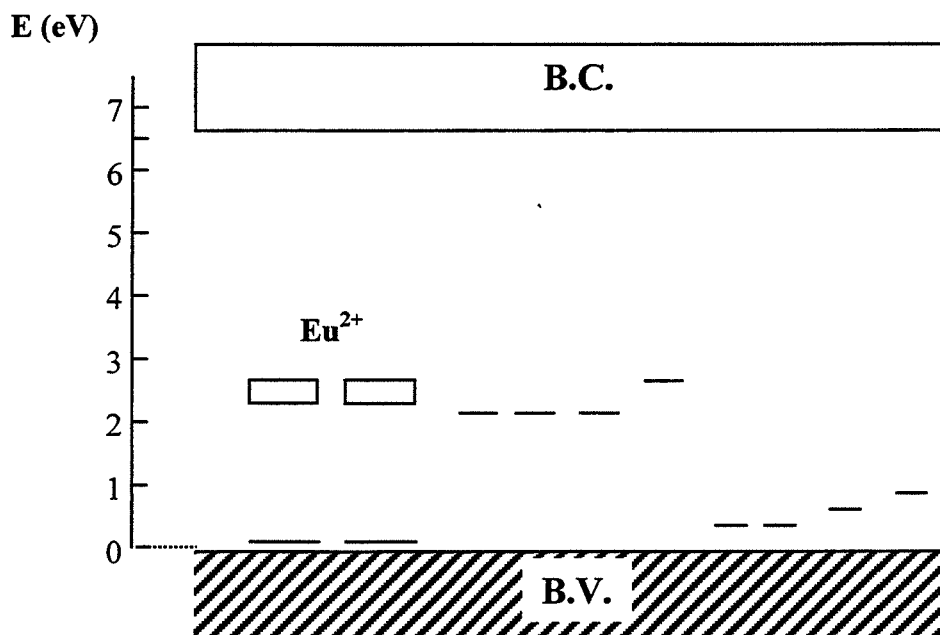


figure IV.4 : Schéma représentant la situation de départ pour SAE

IV.3.a Irradiation

L'irradiation U.V. (254 nm), à -196°C, (*figure IV.5 et IV.6*), provoque la création de paires électron/trou et le piégeage des trous dans les pièges à trou et des électrons sur les

centres à électron, entraînant la déstabilisation des niveaux pièges. Les pièges à électron se rapprochent de la bande de conduction, comme indiqué par KRÖGER et al. [KRÖ84] pour les lacunes d'aluminium dans l'alumine, et les pièges à trou de la bande de valence.

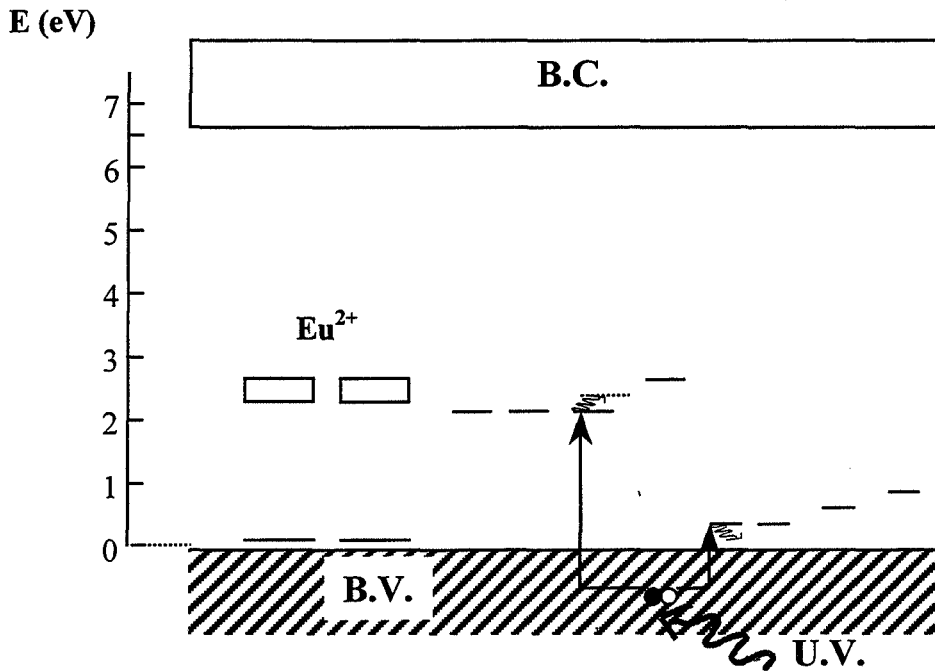


figure IV.5 : Irradiation U.V., à -196°C .

En répétant trois fois le mécanisme de la figure IV.5, on arrive à la situation de la figure IV.6, où tous les pièges, à électron et à trou, sont remplis.

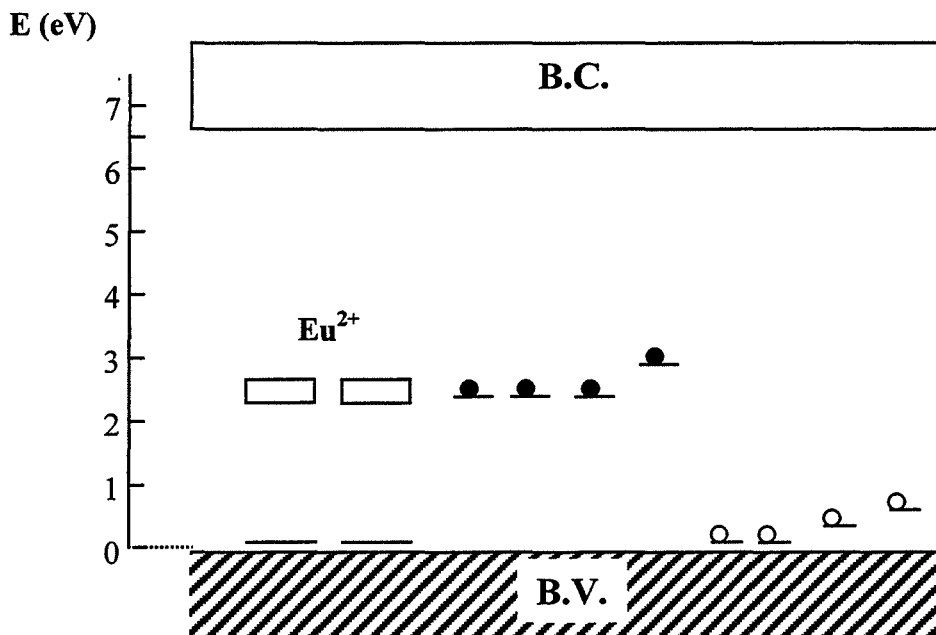


figure IV.6 : Quatre paires e^-/h° piégées après irradiation U.V., à -196°C .

IV.3.b Fluorescence basse température

A basse température, l'excitation U.V. de SAED conduit à deux émissions de fluorescence, à 445 et 525 nm, traduites par le mécanisme de la figure IV.7.

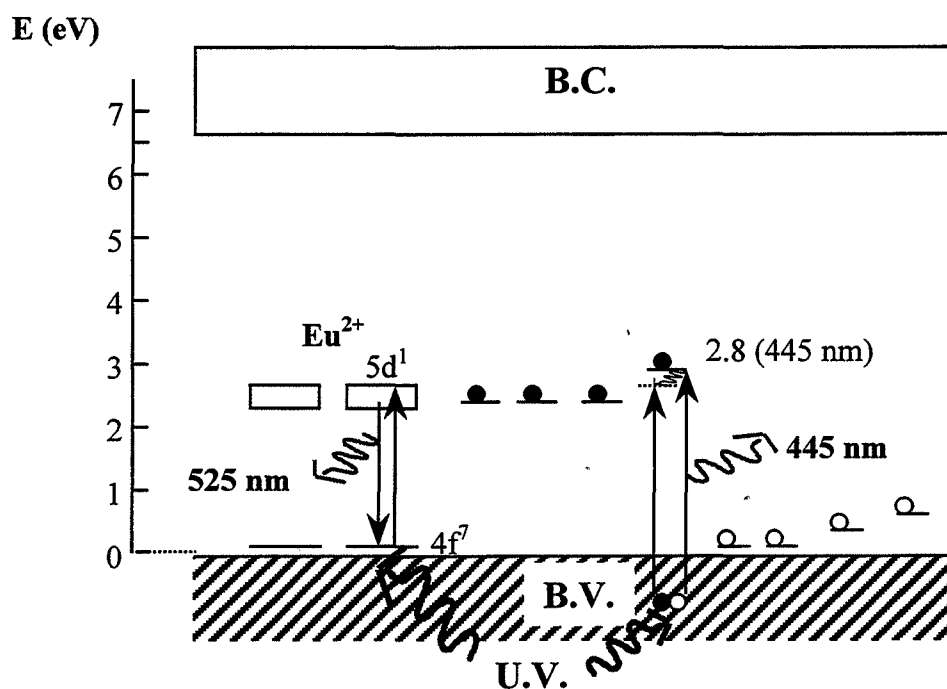


figure IV.7 : Fluorescence basse température sous excitation U.V.

L'émission à 525 nm est due à l'excitation directe de l'euprimum II. Sous excitation à 365 nm, un électron du niveau $4f^7$ de Eu^{2+} est promu au niveau $5d^1$, d'où il retombe sur le niveau $4f^7$, avec émission à 525 nm.

L'excitation U.V. provoque également la dissociation d'une paire électron/trou dans la bande de valence. Le trou ainsi créé peut alors se recombiner avec un électron piégé sur le niveau à 2.8 eV, produisant l'émission observée à 445 nm. L'électron célibataire resté dans la bande de valence est ensuite piégé sur le piège à électron libéré. On retrouve ainsi la situation de la figure IV.6.

IV.3.c Thermoluminescence

La figure IV.8 rend compte du comportement en TL basse température, après irradiation à -196°C . La recombinaison des porteurs de charge libérés à -170°C provoque deux émissions, à 445 et 525 nm.

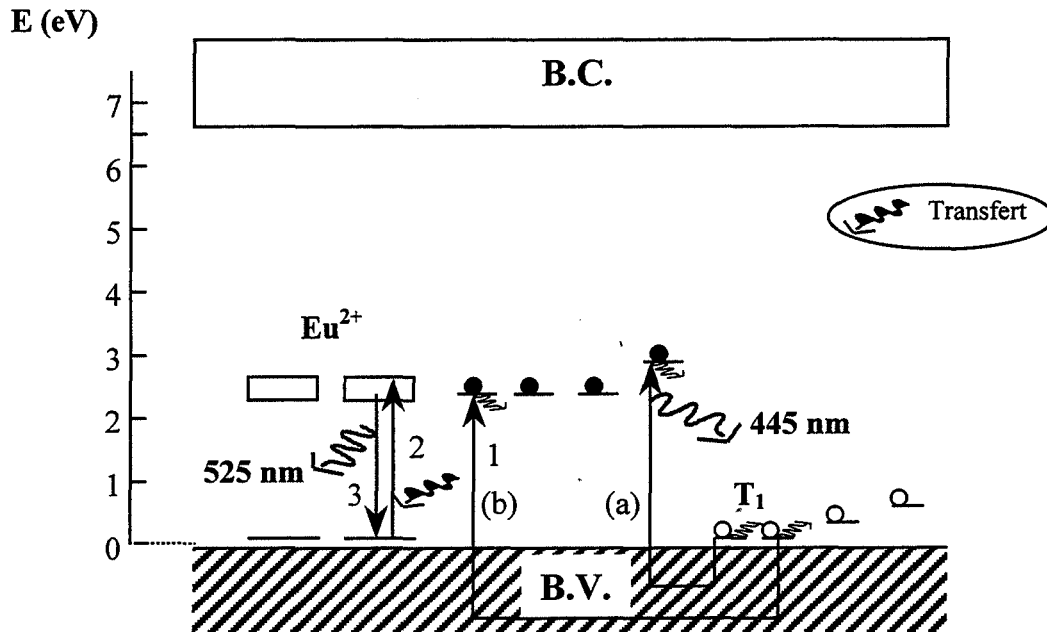


figure IV.8 : Thermoluminescence à $T_1 = -170^{\circ}\text{C}$.

L'élévation de température provoque la libération des trous les moins profondément piégés, qui migrent alors via la bande de valence jusqu'aux centres de recombinaison, où ils se recombinaison aux électrons piégés.

Deux phénomènes peuvent alors se produire :

- (a) recombinaison radiative avec émission de luminescence à 445 nm.
- (b) excitation des Eu^{2+} , par transfert d'énergie, et émission à 525 nm suite à la relaxation des Eu^{2+} excités.

On observera donc deux émissions, à 445 et 525 nm.

Les centres pièges à trous ayant libéré un trou, et les centres de recombinaison ayant été impliqués dans le mécanisme, sont stabilisés. Le niveau d'énergie des premiers s'éloigne donc de la bande de valence, celui des seconds, de la bande de conduction.

La libération des porteurs de charge à T_1 conduit à la situation représentée sur la figure IV.9.

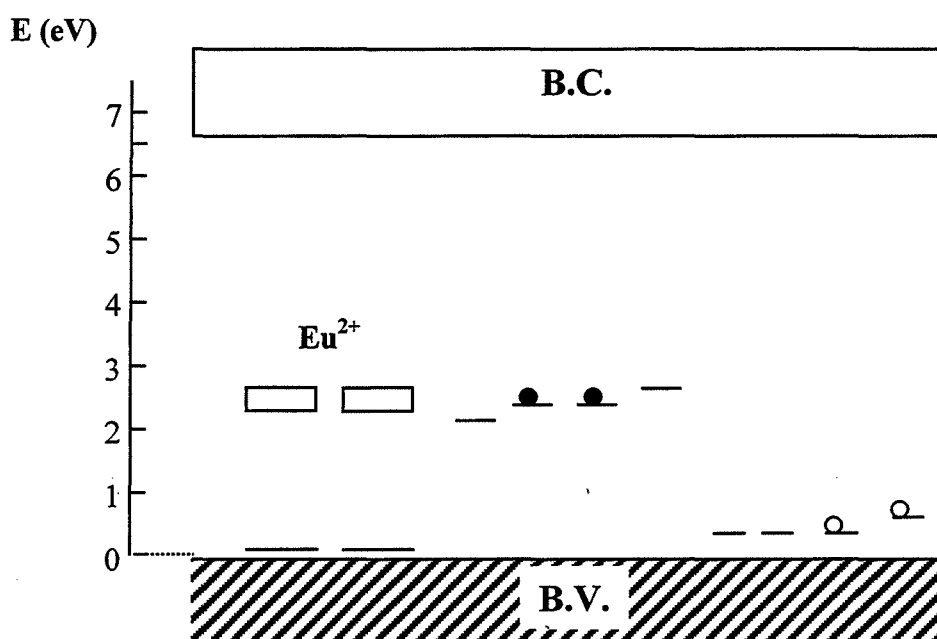


figure IV.9 : SAE après chauffage au-dessus de -170°C .

A ce stade, on observera toujours deux émissions de fluorescence, à 445 et 525 nm, suivant les mêmes mécanismes que ceux présentés sur la figure IV.7. L'émission à 445 nm résulte de la recombinaison électron/trou sur le centre émetteur à 2.8 eV, suite au piégeage d'un électron sur ce niveau.

Pour libérer les trous encore piégés, il est nécessaire d'élever la température, jusqu'à T_2 . Dans notre cas, nous avons observé le deuxième pic de TL à $T_2 = -70^{\circ}\text{C}$. A cette température, les trous vont migrer, toujours via la bande de valence, jusqu'aux centres de recombinaison (*figure IV.10*).

Le centre émetteur à 445 nm n'est plus occupé, il a été libéré dans l'étape précédente. La recombinaison des trous dépiégés ne peut alors avoir lieu que sur les centres de recombinaison impliqués dans le transfert d'énergie à l'euporium. On n'observera donc plus qu'une seule émission, à 525 nm.

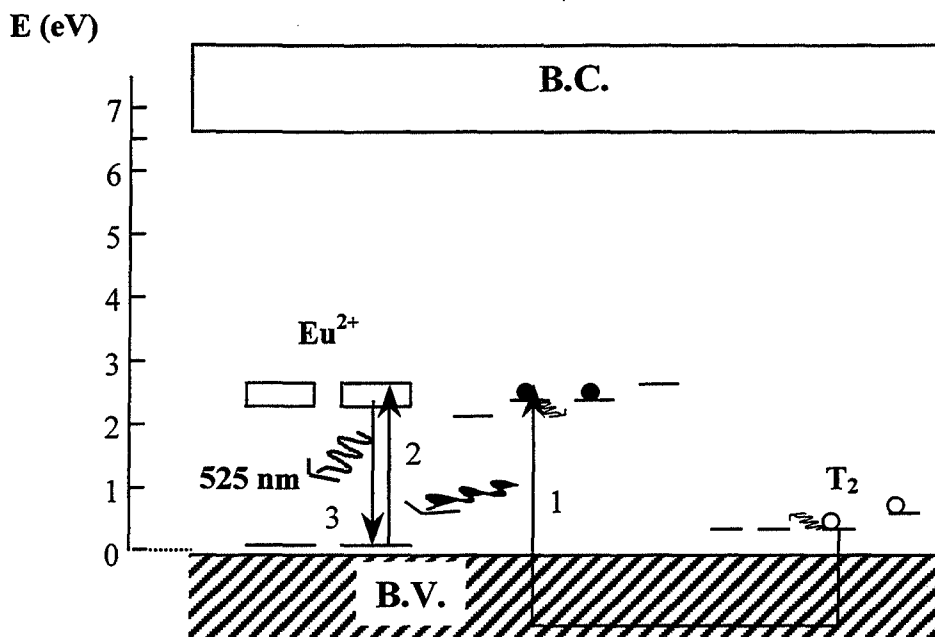


figure IV.10 : Thermoluminescence à $T_2 = -70^\circ\text{C}$.

Les mêmes mécanismes de stabilisation des niveaux d'énergie, suite aux dépiégeages, conduisent à la situation suivante :

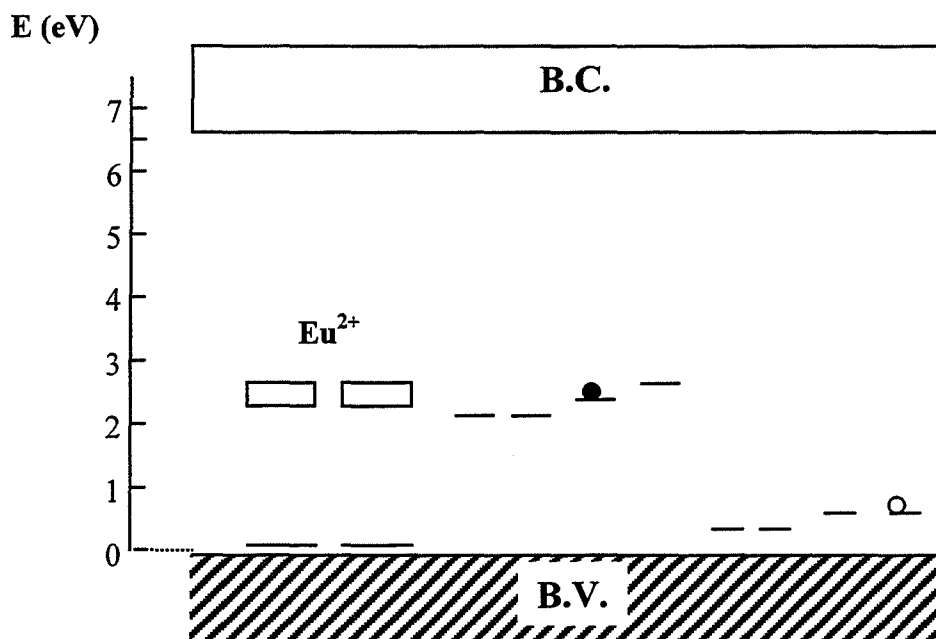


figure IV.11 : SAE après chauffage au-dessus de -70°C .

La libération du dernier trou piégé nécessite une nouvelle élévation de température. A $T_3 = 0^\circ\text{C}$ on observera une émission à 525 nm, suite à la recombinaison de ce trou avec l'électron encore piégé, selon le même mécanisme qu'à -70°C (figure IV.12).

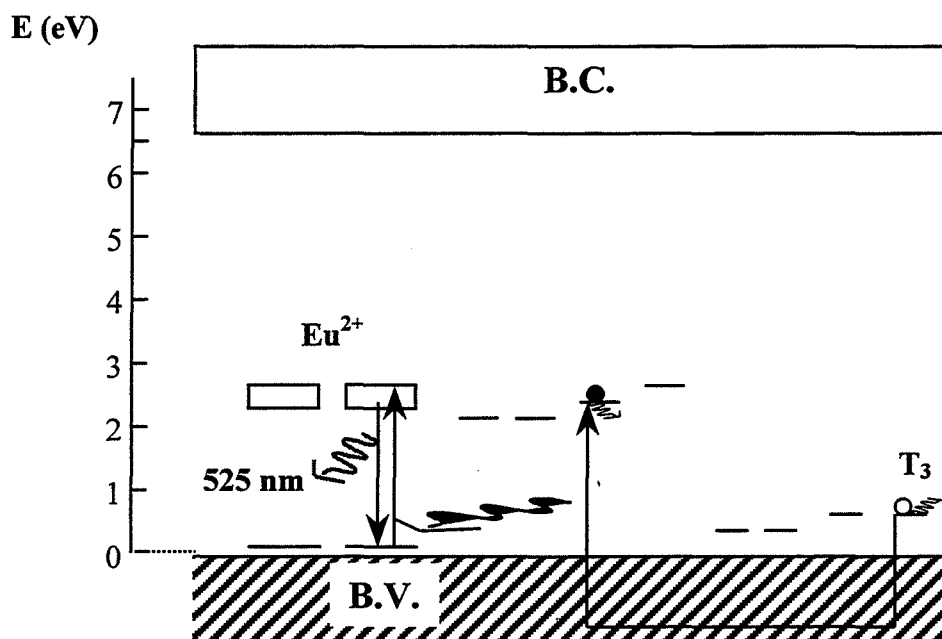


figure IV.12 : Thermoluminescence à $T_3 = 0^\circ\text{C}$.

On arrive alors à la situation suivante :

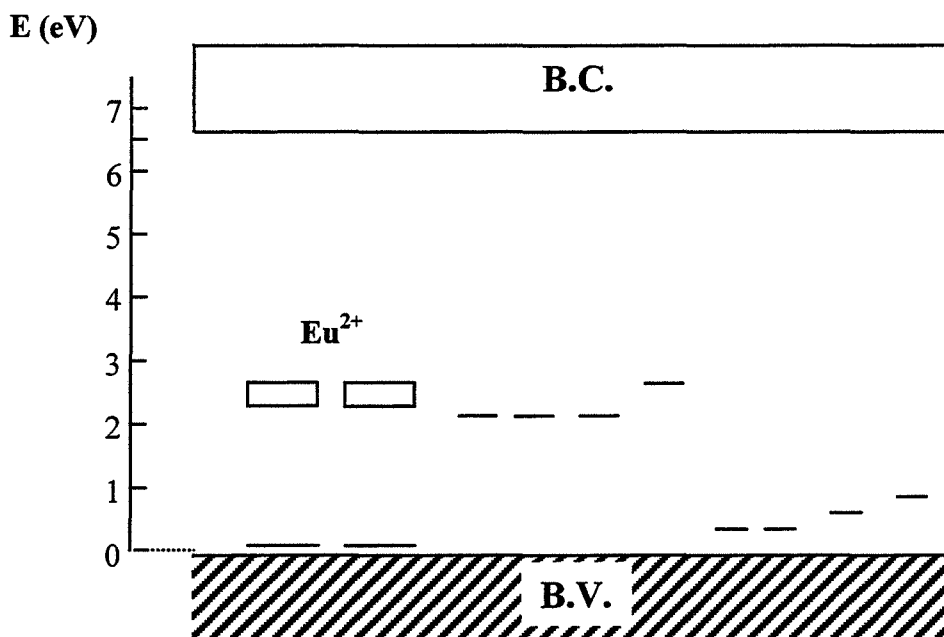


figure IV.13 : SAE après chauffage au-dessus de 0°C .

IV.3.d Fluorescence haute température (figure IV.14)

Au-delà de 0°C , la probabilité d'observer une émission de fluorescence à 445 nm devient très faible, du fait de l'extinction thermique.

Si un électron est piégé sur un centre à électron, il se recombinera immédiatement avec son trou, soit non radiativement du fait de l'extinction thermique (a), soit radiativement, provoquant alors l'émission à 525 nm observée, par transfert d'énergie à l'euporium (b). Cette émission s'ajoutera à celle consécutive à l'excitation directe de l'euporium (c).

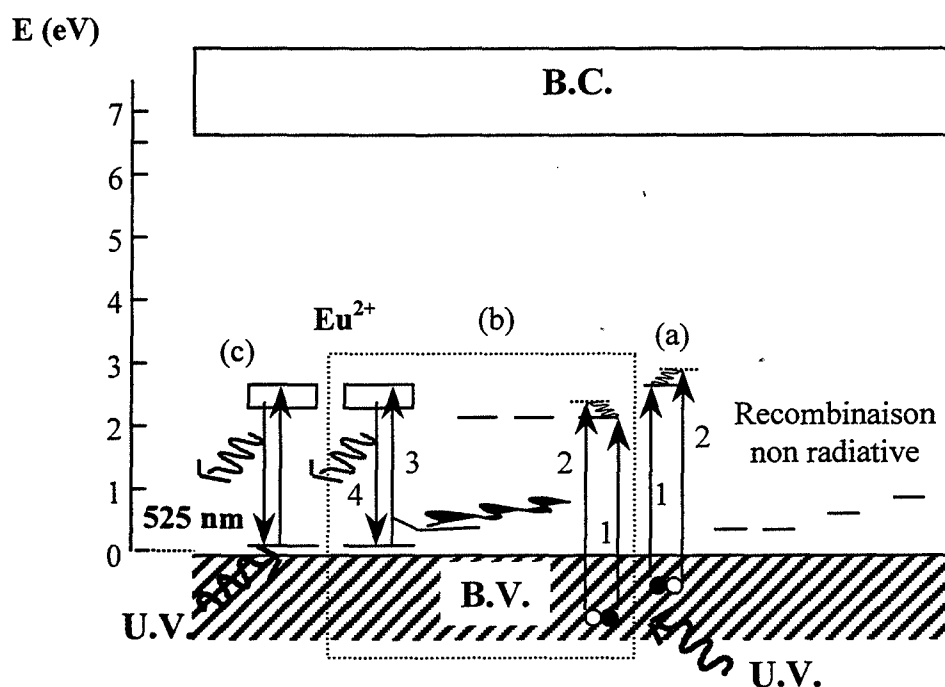


figure IV.14 : Fluorescence au delà de 0°C , sous excitation U.V.

IV.3.e Phosphorescence à température ambiante

Nous allons à présent détailler le mécanisme de phosphorescence observée dans le cas de SAED 2-1.

Revenons un instant sur le mécanisme d'irradiation à -196°C . Dans le cas de SAED, s'ajoute aux mécanismes représentés sur la figure IV.5, la charge de ce que nous appellerons la pile $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, c'est à dire la réduction de Dy^{3+} en Dy^{2+} , l'oxydation de Eu^{2+} en Eu^{3+} (figure IV.15 et IV.16).

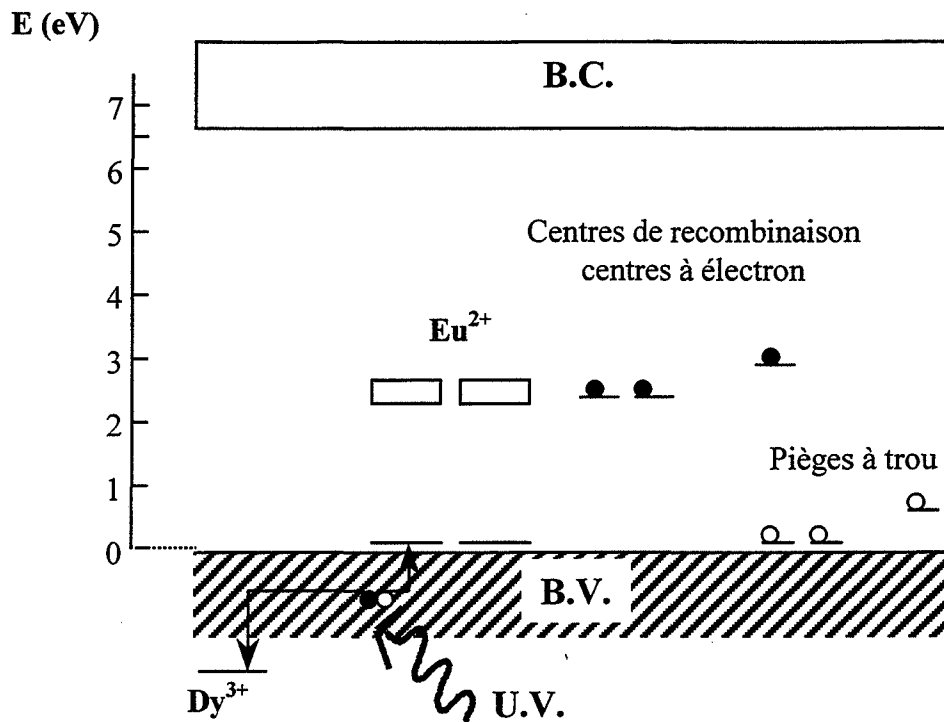


figure IV.15 : Charge de la pile Dy^{3+}/Eu^{2+} sous irradiation U.V., à $-196\text{ }^{\circ}C$.

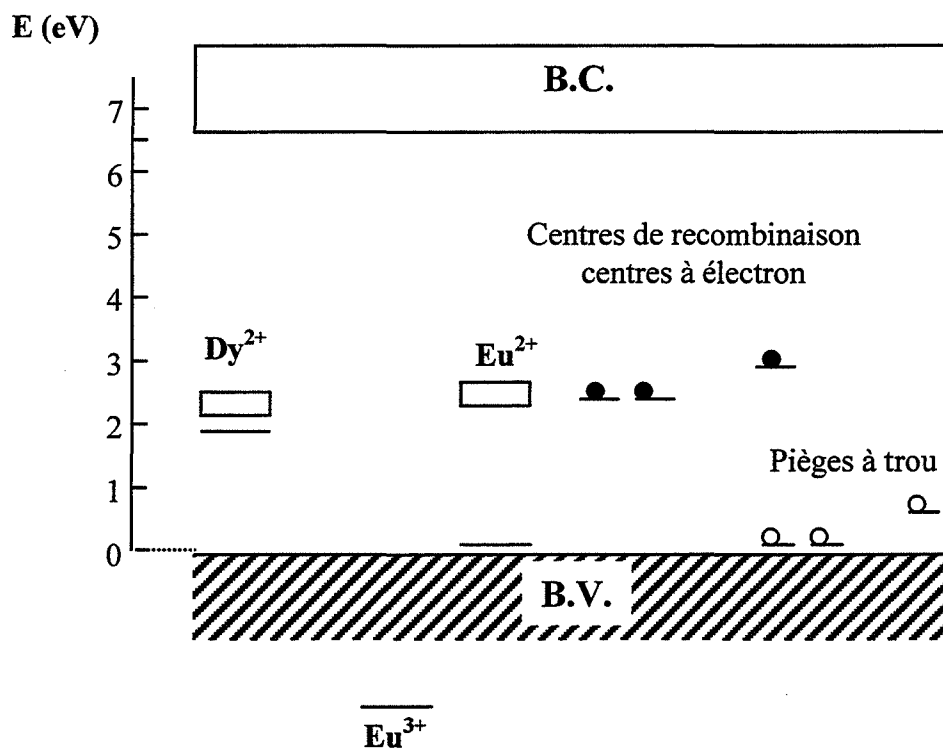


figure IV.16 : SAED 2-1 après irradiation U.V., à $-196\text{ }^{\circ}C$.

Ce mécanisme permet de rendre compte de la diminution d'intensité de fluorescence à 525 nm, produite par l'introduction de dysprosium dans SAE, celle-ci entraînant la réduction du nombre d' Eu^{2+} , auquel l'intensité d'émission de fluorescence à 525 nm est proportionnelle.

A température ambiante, après vidage de tous les pièges, la situation est la suivante :

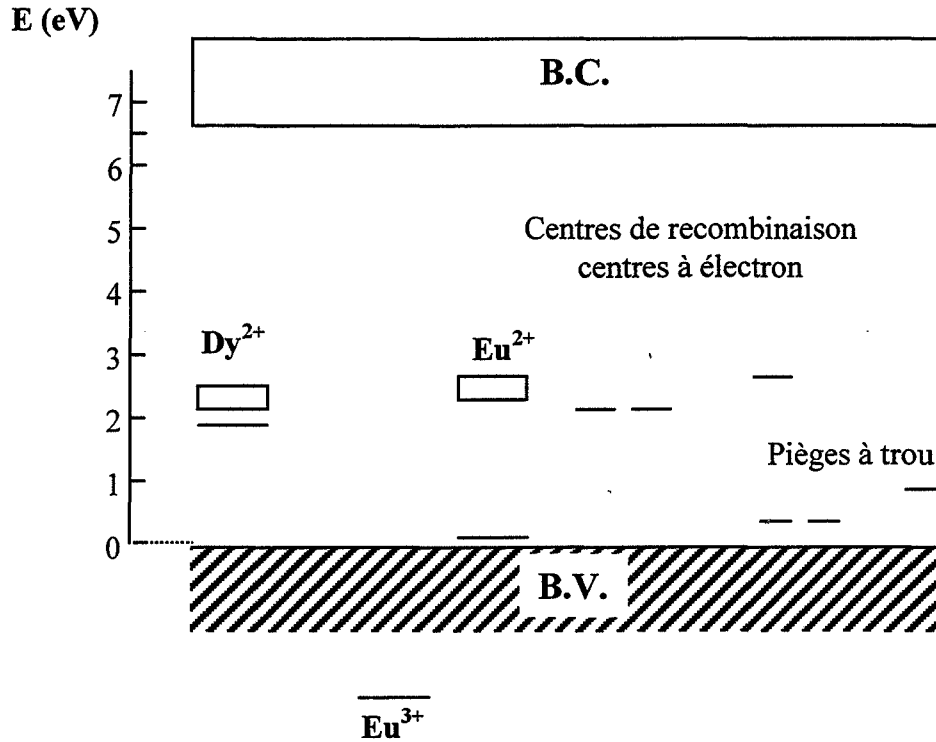


figure IV.17 : SAED 2-1 à température ambiante.

Le massif observé en thermoluminescence, que nous appelons pic par abus de langage, est situé autour de 20°C pour SAED. Il traduit l'existence de phosphorescence et sera modélisé à l'aide d'un mécanisme particulier, lié à la présence simultanée de l'euporium et du dysprosium dans la matrice SrAl_2O_4 .

Il est en effet intéressant de remarquer l'extrême proximité des niveaux d'énergie des bandes 5d de Dy^{2+} et de Eu^{2+} dans SA (*figure IV.2*). Le bas de ces bandes n'étant séparé que de deux dixièmes d'électron-volt, il est tout à fait probable d'envisager un transfert de charge entre ces deux niveaux d'énergie. C'est sur ce transfert, rendu possible à température ambiante par apport d'énergie thermique, qu'est basé le mécanisme de phosphorescence de SAED (*figure IV.18*).

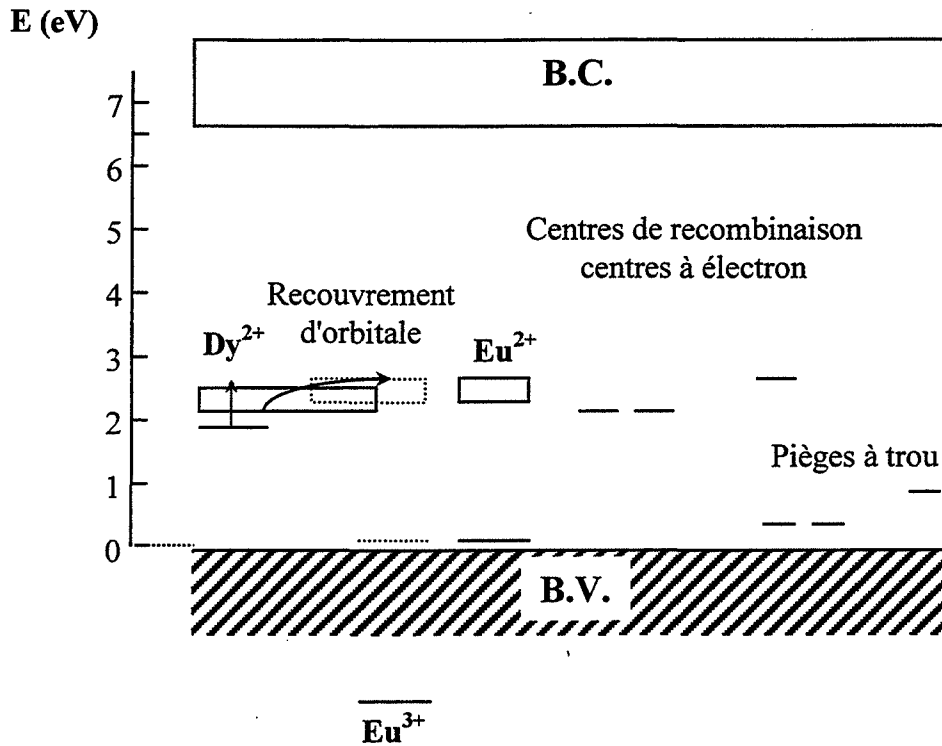
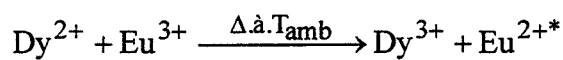


figure IV.18 : Excitation de l'euporium par transfert de charge depuis le dysprosium, à température ambiante.

Ce transfert de charge s'apparente à une réaction d'oxydoréduction entre Dy^{2+} et Eu^{3+} , conduisant à Dy^{3+} et Eu^{2+} excité, que l'on peut traduire par l'équation :



Il aboutit à l'apparition d'un euporium II excité, qui entraînera, suite à sa relaxation, l'émission de phosphorescence observée à 525 nm (*figure IV.19*).

A température ambiante, pour les mêmes raisons que celles évoquées page 135, on n'observera qu'une émission de fluorescence, à 525 nm.

A l'issue de tous ces mécanismes, on retrouve la situation de départ, présentée sur la *figure IV.20*.

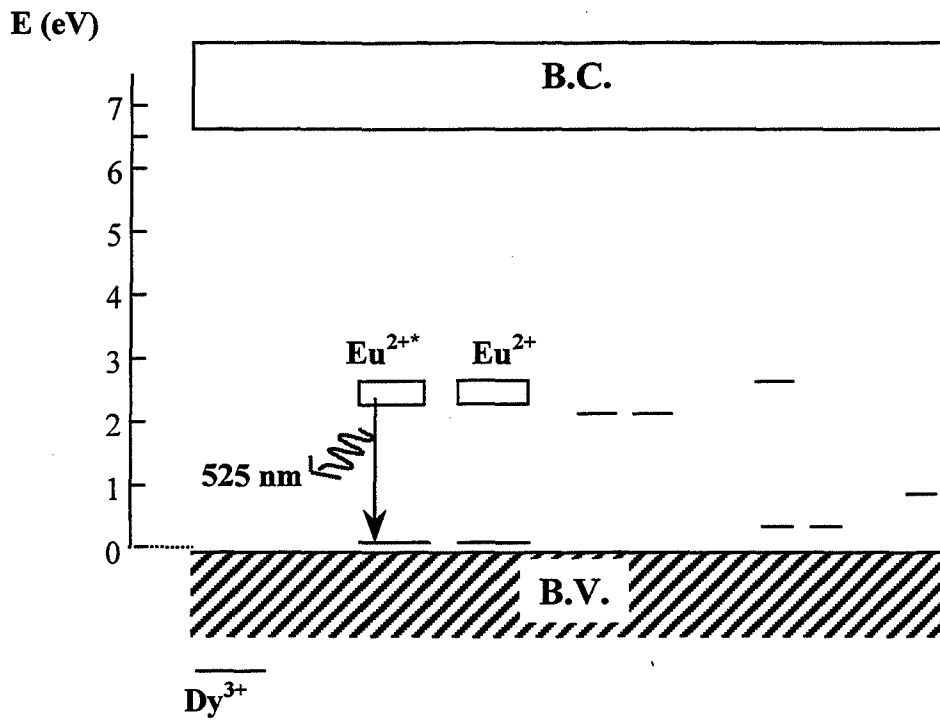


figure IV.19 : Emission de phosphorescence de SAED 2-1.

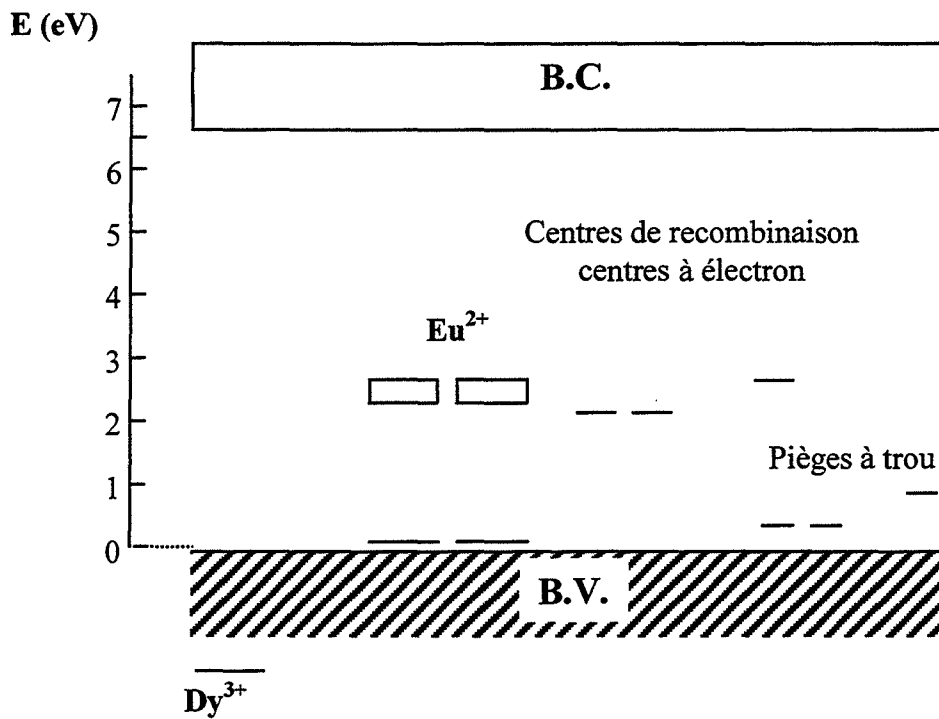


figure IV.20 : Schéma représentant la situation de départ pour SAED 2-1

IV.4 Conclusions

Le modèle présenté est cohérent avec la majorité des résultats obtenus, tant en fluorescence qu'en thermoluminescence.

Il rend effectivement compte des couleurs d'émission observées en fluorescence et en thermoluminescence, en fonction de la température.

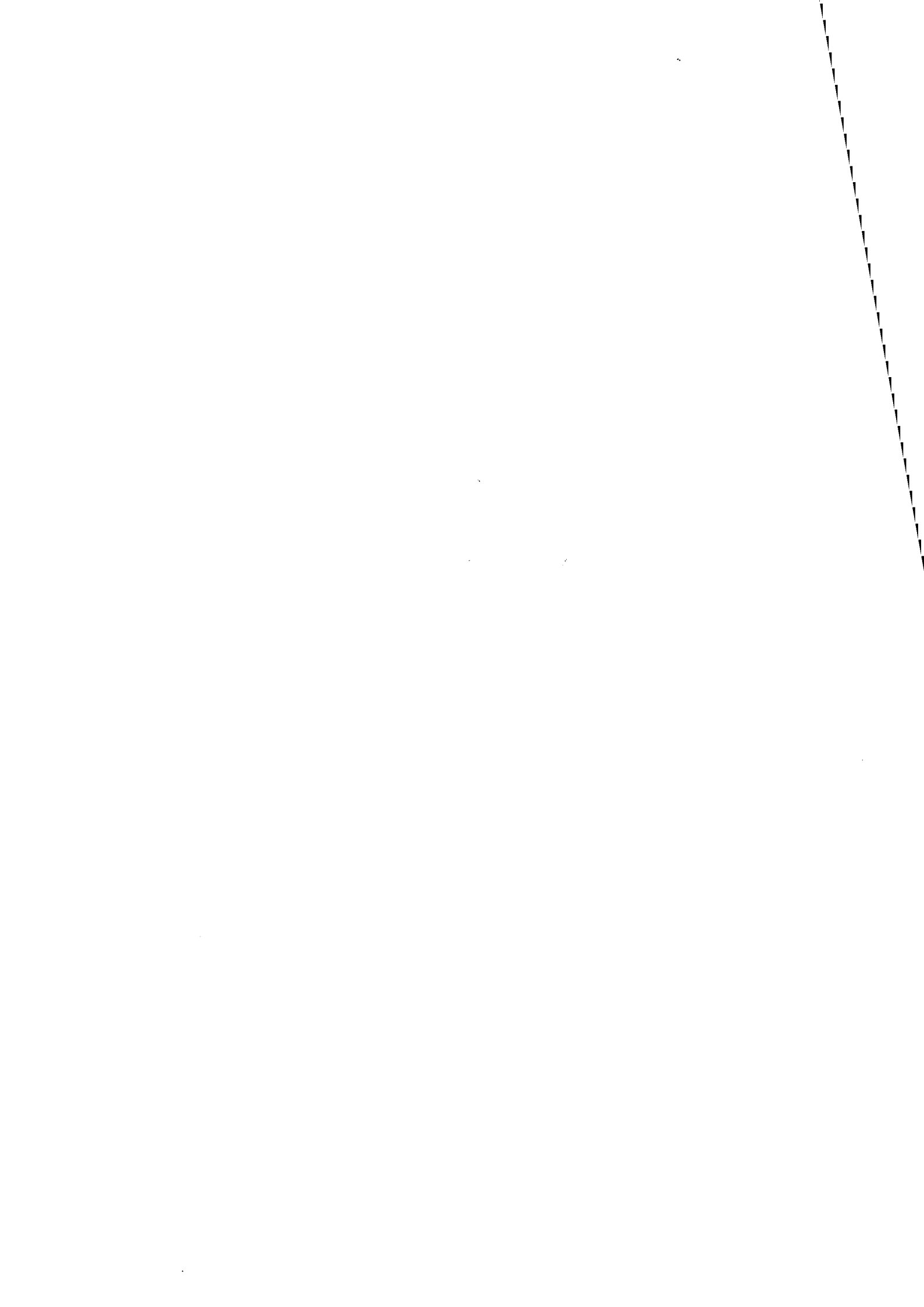
Il propose de plus une interprétation originale du phénomène de phosphorescence caractéristique de SAED. Nous insistons ici sur l'importance de la relation entre le couple Eu/Dy et la matrice d'accueil SrAl_2O_4 , lequel permet un ajustement optimal des niveaux d'énergie, propre à l'observation de la phosphorescence à température ambiante.

En ce qui concerne les niveaux pièges à trou, nous pouvons raisonnablement supposer qu'ils correspondent à des lacunes de strontium (V_{Sr}'') et/ou d'aluminium (V_{Al}'''). Nous avons en effet déjà fait appel à celles-ci pour assurer l'électroneutralité du système. Chargées négativement, elles pourraient donc jouer le rôle de piège à trou

Références bibliographiques

- [KRÖ84] KRÖGER
Solide State Ionics **12**, 189-99 (1984)
- [MAT96] T. MATSUZAWA, Y. AOKI, N. TAKEUCHI and Y. MURAYAMA
J. Electrochem. Soc. **143** (8), 2670-3 (1996)
- [SUG73] J. SUGAR and J. READER
The Journal Of Chemical Physics **59**(4), 2083-9 (1973)

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de « démonter » le mécanisme d'émission de phosphorescence du mono-aluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium, ce qui nous a conduit à en optimiser la formulation et le procédé d'élaboration.

Nous avons pour cela déterminé le rôle de chaque constituant du système : la matrice SrAl_2O_4 , l'euporium et le dysprosium.

Ceci a nécessité la mise au point d'un mode de synthèse de la matrice, par réaction solide-solide entre le carbonate de strontium et l'alumine gamma, mise au point qui a été réalisée en étudiant l'influence des différents paramètres de synthèse, à la fois sur l'obtention de la phase recherchée et sur ses propriétés luminescentes. Nous avons donc fait varier l'atmosphère, la température et la durée du traitement thermique appliqué au mélange réactionnel.

L'étude du comportement thermique du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ a fait apparaître la précipitation d'un composé secondaire, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, pouvant être éliminé par broyage et recuit. L'obtention de SrAl_2O_4 pur et bien cristallisé nécessite une synthèse en deux étapes : une calcination à 1400 °C pendant 3 heures suivie d'un recuit, toujours à 1400 °C pendant 3 heures, après broyage de la poudre obtenue après calcination.

Les propriétés optoélectroniques de la matrice ainsi obtenue se sont révélées être fortement dépendantes des atmosphères utilisées pendant le traitement thermique.

Entièrement préparée sous atmosphère oxydante, SrAl_2O_4 présente une émission de fluorescence bleue, centrée sur 440 nm. Lorsque le recuit est réalisé sous atmosphère réductrice, s'ajoute à cette émission une émission verte, centrée sur 520 nm.

SrAl_2O_4 présente en outre 3 types de défauts pièges mis en évidence par l'observation de 3 pics de thermoluminescence, à -170 °C, -70 °C et 0 °C, dont l'intensité varie avec la nature des atmosphères utilisées.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en réalisant une calcination sous oxygène suivie d'un recuit sous argon hydrogéné à 5 %.

Forts des connaissances acquises sur SrAl_2O_4 , nous nous sommes intéressés aux composés dopés. Ceux-ci ont été synthétisés suivant le mode opératoire décrit précédemment.

L'introduction d'euporium dans la matrice modifie quelque peu ses propriétés luminescentes. Le recuit sous argon hydrogéné du procédé d'élaboration permet la réduction de l'euporium au degré d'oxydation +II, forme sous laquelle il joue le rôle d'activateur. Il est en effet responsable de l'émission de fluorescence verte centrée sur 525 nm, observée dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$, et dont l'intensité évolue classiquement dans ce type de composé. Elle obéit à un phénomène d'extinction par concentration, au-delà de 3 % d'euporium introduit dans le réseau, en substitution du strontium.

Le dopage à l'euporium modifie également les concentrations en pièges de la matrice, les intensités relatives des pics à $-170\text{ }^\circ\text{C}$, $-70\text{ }^\circ\text{C}$ et $0\text{ }^\circ\text{C}$ n'étant pas conservées par rapport à SrAl_2O_4 .

L'étude de l'influence de la température sur les émissions de fluorescence et de thermoluminescence a montré la présence de deux émissions, à 445 et 525 nm, à basse température ($T < 273\text{ K}$), seule l'émission verte (525 nm) subsistant au-delà.

Le dopage de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ au dysprosium ne modifie pas la répartition spectrale des émissions de fluorescence et de thermoluminescence.

La baisse d'intensité de l'émission bleue (445 nm) s'explique par un phénomène d'extinction thermique mis en évidence sur $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ et $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$.

L'intérêt du co-dopage au dysprosium réside dans l'augmentation spectaculaire de l'intensité du pic de thermoluminescence à température ambiante, responsable de la phosphorescence du luminophore à température ambiante.

En faisant varier les concentrations en euporium et en dysprosium dans le mélange réactionnel, nous avons pu déterminer la formulation optimale, comprenant 2 % d'euporium et 1 % de dysprosium.

Enfin, la compilation des résultats obtenus dans les chapitres II et III nous a permis de présenter un modèle de luminescence pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$, rendant compte de la plupart des observations faites en fluorescence et en thermoluminescence, à toute température dans le domaine étudié.

Basé sur une conduction par trou d'électron, il fait intervenir plusieurs centres :

- 2 centres de recombinaison, centres à électron, introduits pour rendre compte des deux émissions observées à :
 - 445 nm (émission directe).
 - 525 nm (émission par transfert d'énergie à l'euporium).

- 3 centres pièges à trou, modélisant les 3 pics de thermoluminescence présentés par les différents composés étudiés.

Selon notre modèle, la phosphorescence obtenue dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ est due à la proximité des niveaux d'énergie des bandes 5d de l'euporium II et du dysprosium II. Celle-ci est le résultat d'interactions entre la matrice et les deux dopants, plus spécifiquement de l'action du champ cristallin de la matrice sur les niveaux d'énergie de l'euporium et du dysprosium.

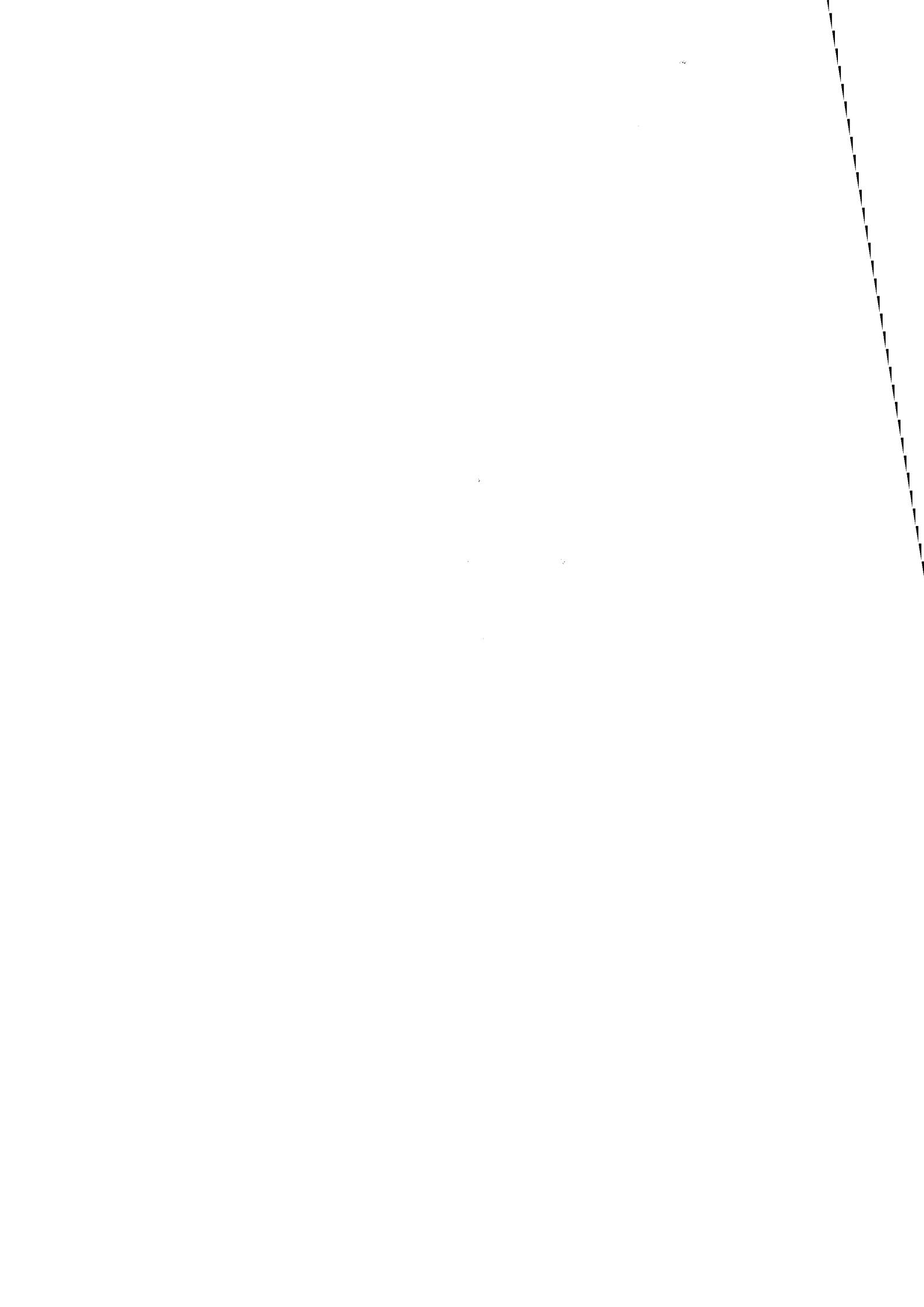
Afin de préciser le modèle présenté, il conviendrait de pouvoir déterminer la nature des défauts à l'origine des différents niveaux d'énergie introduits dans le gap de la matrice.

Nous avons déjà évoqué le rôle que pouvaient tenir les lacunes de strontium et d'aluminium, vraisemblablement pièges à trou et impliquées dans les mécanismes de thermoluminescence, mais il serait plus satisfaisant de pouvoir attribuer chaque pic de thermoluminescence à un défaut particulier.

En ce qui concerne les deux centres de recombinaison, centres à électron, peut-être faut-il chercher du côté des lacunes d'oxygène, elles-mêmes pièges à électrons. Pour cela il aurait par exemple fallu pouvoir étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de recuit sur les émissions de luminescence, ce qui était pour le moins délicat, le recuit devant être réalisé sous atmosphère réductrice, afin de réduire l'euporium

Si des zones d'ombres subsistent encore, nous espérons avoir participé à la levée d'une partie du voile qui couvrait jusqu'à ce jour les mécanismes mis en jeu dans les phénomènes de luminescence au sein du mono-aluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium.

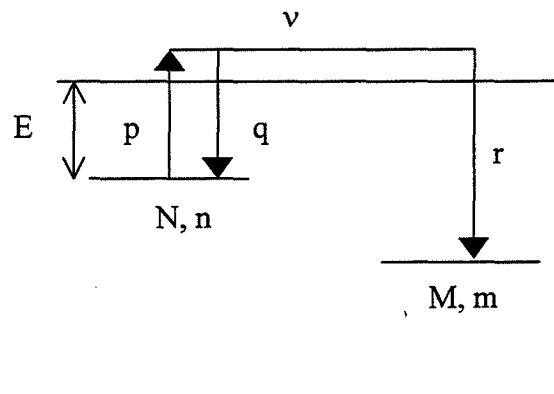
ANNEXES



ANNEXE I : EQUATIONS DE LA LUMINESCENCE STIMULEE

Mise en équations [IAC79]

Considérons le modèle simple suivant :



avec : N = nombre total de pièges

n = nombre d'électrons piégés

v = nombre d'électrons dans la bande de conduction

M : nombre total de centres de recombinaison

m : nombre de centres recombinés

p = probabilité de dépiégeage = $1/\tau$

τ = durée de vie d'un piège.

q : probabilité de recapture par le piège, pour un électron libre

r : probabilité de recombinaison, pour un électron libre

E : profondeur du piège

Toutes les modélisations sont basées sur le même système de départ [MAH89, FUR98, IAC79]. L'observation de la luminescence est consécutive à la recombinaison, son intensité est donc proportionnelle au nombre de centres qui se recombinent.

On a donc :

$$I = \frac{dm}{dt} \quad [1]$$

L'électroneutralité impose :

$$M = m + n + v \quad [2]$$

D'où :

$$\frac{dm}{dt} = -\left(\frac{dn}{dt} + \frac{dv}{dt}\right) \quad [3]$$

De plus :

$$\frac{dn}{dt} = -pn + qv(N - n) \quad \text{et} \quad \frac{dv}{dt} = +pn - qv(N - n) - rv(M - m) \quad [4] \text{ et } [5]$$

D'où :

$$I = \frac{dm}{dt} = -\left(\frac{dn}{dt} + \frac{dv}{dt}\right) = rv(M - m) \quad [6]$$

Le déclin de phosphorescence pourra ainsi être modélisé par les variations de l'intensité en fonction du temps, à température constante, la thermoluminescence, par la variation de l'intensité en fonction de la température.

i Cinétiques d'ordre 1

On a donc $q \neq 0$.

On suppose de plus que le nombre d'électrons libres est très inférieur au nombre d'électrons piégés

$$\text{Soit :} \quad v \ll n \quad [7]$$

$$\text{On admet également :} \quad \frac{dv}{dt} \ll \frac{dn}{dt} \quad [8]$$

$$[6] \rightarrow I = -\frac{dn}{dt} = rv(M - m) \stackrel{[2],[7]}{=} rvn = \frac{pn^2}{\left(1 - \frac{q}{r}\right)n + \frac{q}{r}N} \quad [9]$$

$$q \neq 0 \rightarrow I = -\frac{dn}{dt} = pn \quad [10]$$

p est constante à température constante, d'où :

$$n = n_0 e^{-t/\tau} \quad \text{et} \quad \boxed{I = I_0 e^{-t/\tau}} \quad \text{avec} \quad I_0 = \frac{n_0}{\tau} \quad \text{et} \quad n = n_0 \quad \text{à} \quad t = t_0$$

Le déclin de phosphorescence du premier ordre est un déclin exponentiel.

ii Cinétiques d'ordre 2

On a maintenant $q \gg r$.

[7] et [8] ne sont plus valables. On adoptera l'approximation du quasi niveau de Fermi selon laquelle les électrons libres sont en équilibre thermique avec les électrons piégés :

$$v = \frac{n}{N} N_c e^{-E/kT} \quad [11]$$

avec N_c = nombre d'états possibles dans la bande de conduction

D'où :

$$I = -\frac{d(n+v)}{dt} = +rv(M-m) = +rv(n+v) \stackrel{[11]}{=} r \frac{(n+v)^2}{\frac{N}{N_c} e^{E/kT} + 1}$$

A température constante, $\frac{r}{\frac{N}{N_c} e^{E/kT} + 1}$ est constant ($=1/A$).

D'où :

$$I = -\frac{d(n+v)}{dt} = \frac{(n+v)^2}{A} \quad \text{et} \quad \boxed{I = \frac{A}{(t+t_0)^2}} \quad t_0 = \text{cte.}$$

Le déclin de phosphorescence du second ordre est un déclin hyperbolique.

iii Cinétiques d'ordre quelconque

Les cinétiques d'ordre 1 et 2 correspondent à des cas très simplifiés. Dans le cas général, les déclins de phosphorescence sont représentés par la formule de Becquerel :

$$I = \frac{\text{Cte}}{(t+t_0)^\alpha}$$

α est alors l'ordre de la cinétique.

Dans le cas de la thermoluminescence, on enregistre l'intensité en fonction de la température. On impose une vitesse de montée en température :

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

• Randall et Wilkins, en supposant que la recombinaison était majoritaire par rapport au repiégeage ($q \neq 0$), ont établi, en 1945, l'équation de cinétique du premier ordre.

L'équation [10] reste valable. p , et donc τ , dépendant maintenant de la température, on a :

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n(t)}{\tau} \xrightarrow[\frac{1}{\tau} = ns \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \text{ et } \beta = \frac{dT}{dt}]{} \frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT$$

soit :
$$n = n_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT\right], \text{ avec } n = n_0 \text{ à } T = T_0$$

D'où :

$$I = sn_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT\right]$$

• Garlick et Gibson, tenant compte du repiégeage, ont abouti, en 1948, à l'équation de cinétique du deuxième ordre ($q \neq r$).

En reprenant l'équation [9], on arrive à :

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N\tau} \xrightarrow[\frac{1}{\tau} = ns \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \text{ et } \beta = \frac{dT}{dt}]{} -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^2 s}{N}\right) \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$$

$$\text{soit : } n = \frac{n_0}{1 + \frac{sn_0}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT}$$

D'où :

$$I = \frac{\frac{sn_0^2}{N} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}{\left(1 + \frac{sn_0}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT\right)^2}$$

• Malheureusement, dans la réalité, les mécanismes ne suivent pas toujours une cinétique d'ordre 1 ou 2. C'est pourquoi May et Partridge [] ont proposé, en 1964, une équation empirique pour représenter les cinétiques d'ordre quelconque :

$$I = -\frac{dn}{dt} = p' n^\alpha \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \quad [p' : \text{facteur pré-exponentiel (} p' = s \text{ quand } \alpha = 1)]$$

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^\alpha} = - \int_{t_0}^t p' \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dt \quad \left| \begin{array}{l} \beta = \frac{dT}{dt} \\ \rightarrow n^{(1-\alpha)} = n_0^{(1-\alpha)} \left[1 + \frac{p'(\alpha-1)n_0^{(\alpha-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT \right] \end{array} \right.$$

$$\text{soit } n = n_0 \left[1 + \frac{s'(\alpha-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad \text{avec } s' = p' n_0^{\alpha-1}$$

$$I = p' \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) n_0^\alpha \left[1 + \frac{s'(\alpha-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT \right]^{-\frac{\alpha}{\alpha-1}}$$

On a toujours $p' n_0^\alpha = s' n_0$, d'où encore :

$$I = s' n_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \left[1 + \frac{s'(\alpha-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT \right]^{-\frac{\alpha}{\alpha-1}}$$

↗ avec T ↘ avec T → I(T) : forme en forme de cloche

Ces différentes expressions permettent, moyennant quelques approximations supplémentaires, de déterminer les paramètres de piégeage régissant la thermoluminescence soient, la profondeur de piège E, l'ordre de cinétique α et le facteur de fréquence s.

Références bibliographiques

- [FUR98] C. FURETTA and P.S. WENG
Operational Thermoluminescence Dosimetry
World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (1998)
- [GAR48] G.F.J. GARLICK, A.F. GIBSON
Proc. Phys. Soc. **60**, 574-90 (1948)
- [IAC79] P. IACCONI
Thèse – Université de Nice (1979)
- [MAH89] K. MAHESH, P.S. WENG and C. FURETTA
Thermoluminescence in Solids and its Applications
Nuclear Technology Publishing (1989)
- [MAY64] C.E. MAY, J.A. PARTRIDGE
J. Chem. Phys. **40**, 1401 (1964)
- [RAN45] J. RANDALL, M.H.F WILKINS
Proc. Roy. Soc. A184, 366 (1945)

ANNEXE II : DOSAGE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

La méthode utilisée a été développée par CHUNG [CHU74] et appliquée avec succès par DEHBI [DEH86] et PERIER-CAMBY [PER93].

Soit x_i la fraction massique du constituant i d'un mélange pulvérulent, et I_i l'intensité d'un pic de diffraction des rayons X de cette espèce cristalline.

On a :

$$I_i = \frac{K_i}{\rho_i \cdot \mu} = k_i \cdot x_i$$

avec : ρ_i masse volumique de l'espèce i

μ coefficient d'absorption massique total de l'échantillon

Aux faibles valeurs de x_i , on montre que :

$$k_i = \text{constante}$$

et pour deux espèces i et j : $\frac{k_i}{k_j} = \frac{I_i}{I_j} = \text{constante}$

Pour un mélange de n constituants:

$$I_1 = k_1 \cdot x_1$$

$$I_2 = k_2 \cdot x_2$$

...

$$I_n = k_n \cdot x_n$$

et $\sum_{i=1}^n x_i = 1$

Ce système admet une solution unique si $\sum_{i=1}^n x_i \left[\sum_{j=1}^n \frac{I_j \cdot k_i}{I_i \cdot k_j} \right]^{-1} = 1$

Soit $x_i = \left[\sum_{j=1}^n \frac{I_j \cdot k_i}{I_i \cdot k_j} \right]^{-1}$

La réalisation de mélanges x_i - x_j connus permet de déterminer les k_i/k_j ($= (I_i/I_j) * (\dot{x}_j/x_i)$) et donc les fractions massiques x_i .

Des échantillons témoins de composition connue ont permis de montrer que la précision du dosage est de l'ordre de 5%, du fait de la non linéarité des relations $I_i=f(x_i)$.

Références bibliographiques

- [CHU74] F.H. CHUNG
J. Appl. Cryst. 7, 526 (1974)
- [DEH86] H. DEHBI
Thèse - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1986)
- [PER93] L. PERIER CAMBY
Thèse - Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (1993)

ANNEXE III : DECONVOLUTION DES COURBES DE FLUORESCENCE

Cette méthode de déconvolution, mise au point par D. NÖTZOLD [NÖT97], repose sur la formule de Gauss :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-z^2(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2\right) \quad \text{avec :} \quad \left\{ \begin{array}{l} I = \text{intensité au nombre d'onde } \bar{\nu} \\ I_0 = \text{intensité max. au nombre d'onde } \bar{\nu}_0 \\ z = \text{constante caractéristique de la courbure} \\ \text{des flancs de la courbe.} \end{array} \right.$$

En remplaçant z^2 par $-\frac{k}{\nu_0^2}$, on introduit un terme sans dimension, $\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\nu_0}$. On obtient alors :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-k \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\nu_0}\right)^2\right)$$

La courbure est alors donnée par $\frac{k}{\nu_0^2}$. Dans le cas des bandes d'émission il a été observé que cette courbure n'était pas constante mais qu'elle augmentait quand on s'éloigne du maximum $\bar{\nu}_0$. Après différents essais de modification mathématique de la fonction de Gauss, Nötzold est arrivé à la meilleure approximation de la bande d'émission en remplaçant k par $k \cdot \exp\left(\frac{|\bar{\nu} - \bar{\nu}_0|}{\nu_0} n\right)$.

D'où la nouvelle expression de l'intensité :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-k \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\nu_0}\right)^2 \exp\left(\frac{|\bar{\nu} - \bar{\nu}_0|}{\nu_0} n\right)\right)$$

n définissant la déviation par rapport à la fonction de Gauss.

La dissymétrie des bandes de fluorescence nécessite en outre l'introduction de deux valeurs de k et n , (k_1, n_1) et (k_2, n_2) respectivement pour $\bar{\nu} < \bar{\nu}_0$ et $\bar{\nu} > \bar{\nu}_0$.

D'où enfin :

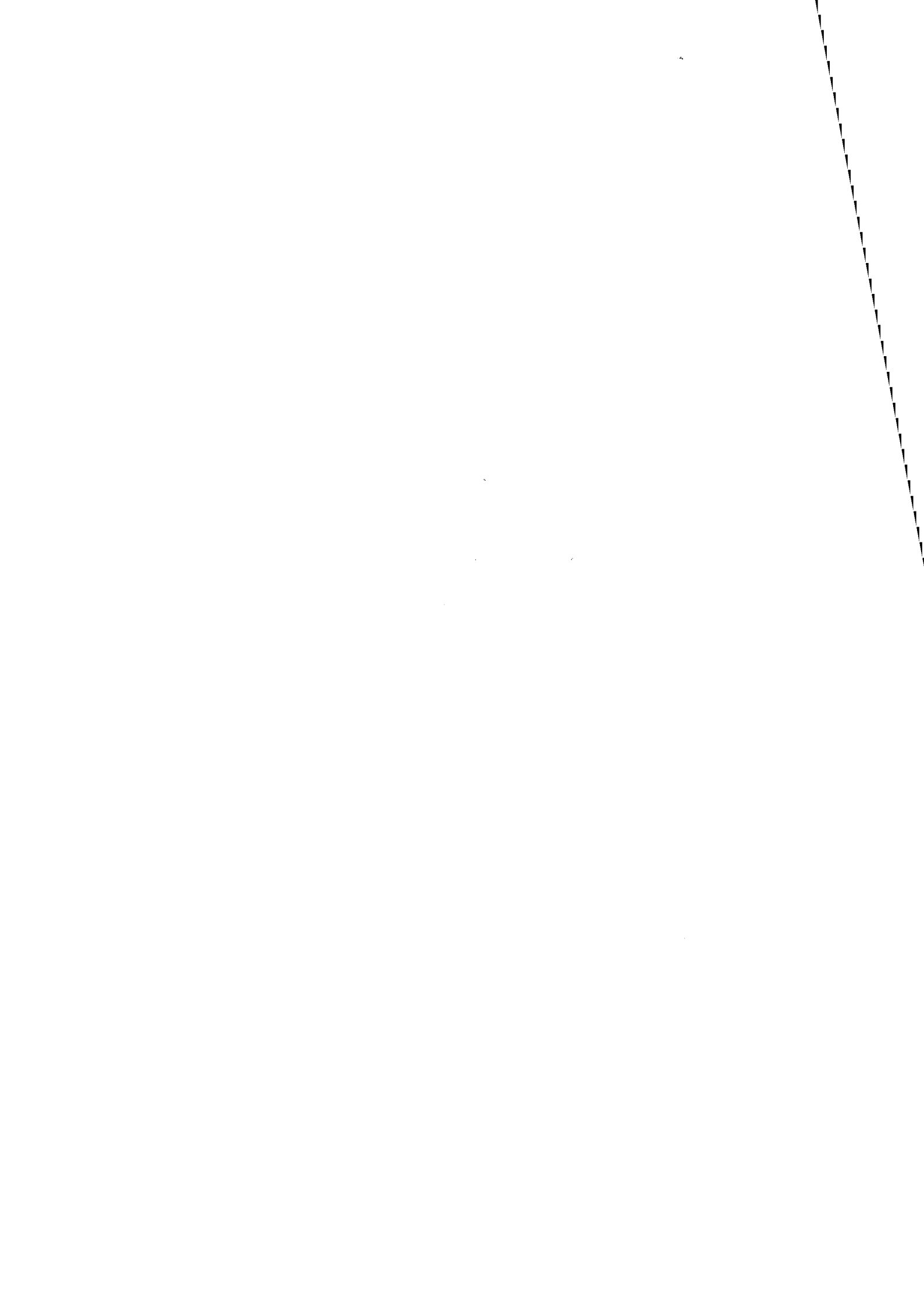
$$I = I_0 \cdot \exp\left(-k_1 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\bar{\nu}_0}\right)^2 \exp\left(\frac{|\bar{\nu} - \bar{\nu}_0|}{\bar{\nu}_0} n_1\right)\right) + I_0 \cdot \exp\left(-k_2 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\bar{\nu}_0}\right)^2 \exp\left(\frac{|\bar{\nu} - \bar{\nu}_0|}{\bar{\nu}_0} n_2\right)\right)$$

$\bar{\nu} < \bar{\nu}_0$
 $\bar{\nu} > \bar{\nu}_0$.

Référence bibliographique

[NÖT97] D. NÖTZOLD
 phys. Stat. Sol. (b) **203**, 247 (1997)

COMMUNICATIONS



Communications orales

- "Synthesis of europium and dysprosium activated strontium-monoaluminate"
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Congrès international de l'ElectroChemical Society - Boston (1-6 novembre 1998)
- "Les luminophores à l'Ecole des Mines de Saint Etienne"
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Séminaire des Ecoles des Mines - Paris - ENSM Paris (12 mars 1998)
- "Low temperature synthesis of $ZnGa_2O_4 : Mn$ "
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Congrès international de l'ElectroChemical Society - Paris - (31 août – 5 septembre 1997)
- "Synthèse basse température du gallate de zinc"
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Réunion du Groupe Français des Luminophores - Bordeaux - ICMCB (24 octobre 1996)

Communications par affiche

- "Synthèse du mono-aluminate de strontium"
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Journées d'Analyse Thermique et de Calorimétrie- Toulouse (18-20 mai 1999)
- "Synthèse d'un pigment phosphorescent : le mono-aluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium"
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Journée de la recherche de l'Ecole des Mines de St Etienne (26 mars 1998).

Communications écrites

- "Synthèse basse température du gallate de zinc"
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 59 (2000)
- "Synthesis of europium and dysprosium activated strontium-monoaluminate"
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Proc. Electrochem. Soc. 98-24, 233-42 (1999)
- "Low temperature synthesis of $ZnGa_2O_4 : Mn$ "
C. BEAUGER, P. GROSSEAU, B. GUILHOT, D. HUGUENIN and P. IACCONI
Proc. Electrochem. Soc. 97-29, 235-46 (1997)

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude d'un pigment phosphorescent (luminophore), le monoaluminat de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium : $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$. Il a abouti à la modélisation de la luminescence de ce composé (fluorescence & thermoluminescence (TL)), exposée à l'aide du schéma des bandes d'énergie usuellement employé pour décrire ces phénomènes (chapitre IV). Ce système s'est révélé se comporter comme une pile, stockant, sous l'effet de la lumière du jour, de l'énergie sous forme de paires électron/trou dissociées. Chaque partie, piégée par les défauts du luminophore, est libérée par activation thermique à température ambiante. Elles se recombinent ensuite libérant le surplus d'énergie sous forme d'une émission lumineuse verte (525nm).

L'explication de ces mécanismes optoélectroniques a nécessité la compréhension du rôle de chacun des composants du système : la matrice (SrAl_2O_4) et les éléments dopants (Eu & Dy) identifiés séparément.

La première partie de ce travail (chapitre II) a pour cela été dédiée à l'étude de la matrice et a permis de mettre au point un mode de synthèse par réaction solide/solide, sous atmosphère contrôlée, entre le carbonate de strontium et l'alumine gamma. L'influence des différents paramètres de synthèse (stœchiométrie des réactants, durée, température et atmosphère de calcination) a permis de caractériser les propriétés optoélectroniques de la matrice (Emission de fluorescence bleue à 440 nm & 3 pics de TL à -170, -70 et 0°C).

Le rôle du dysprosium, puis de l'euporium et enfin leur interaction ont fait l'objet d'une étude particulière (chapitre III). L'émission verte à 525nm a ainsi pu être attribuée à l'euporium divalent (Eu^{2+}), l'interaction Eu-Dy étant quant à elle responsable du phénomène de phosphorescence.

Mots clefs

ATD, ATG, Aluminates, Terre rare, Défauts ponctuels, Luminescence, Phosphorescence, Thermoluminescence.

Summary

This work has been dedicated to the study of a phosphorescent pigment (phosphor), the strontium monoaluminat activated with europium and dysprosium : $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$. It led to the modeling of the luminescence (fluorescence & thermoluminescence (TL)) (chapter IV). This system is acting as battery. Exposed to sunlight, it stores energy by trapping electrons and holes in the compound's point defects. At ambient temperature, these charge carriers are released and the following recombination process gives rise to the observed green light emission (525nm).

The role of each part of the system (the matrix, SrAl_2O_4 , and the doping elements, Eu & Dy) had to be clarified to understand the underlying optoelectronic mechanisms.

The first part of this work has thus been dedicated to the matrix study, leading to the set up of a solid state synthesis route, from strontium carbonate and gamma alumina. The influence of the synthesis parameters (reactants' stœchiometry, duration, temperature and atmosphere) allowed to characterize the optoelectronic properties of the matrix (Blue fluorescence at 440nm & 3 TL peaks at -170, -70 and 0°C).

The dysprosium rôle, the europium one and then their interaction have been particularly studied (chapter III). The green emission has thus been ascribed to divalent europium (Eu^{2+}), while the Eu-Dy interaction is responsible for the phosphorescence process.

Keywords

ATD, ATG, Aluminates, Rare earth, Point defects, Luminescence, Phosphorescence, Thermoluminescence.