

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.

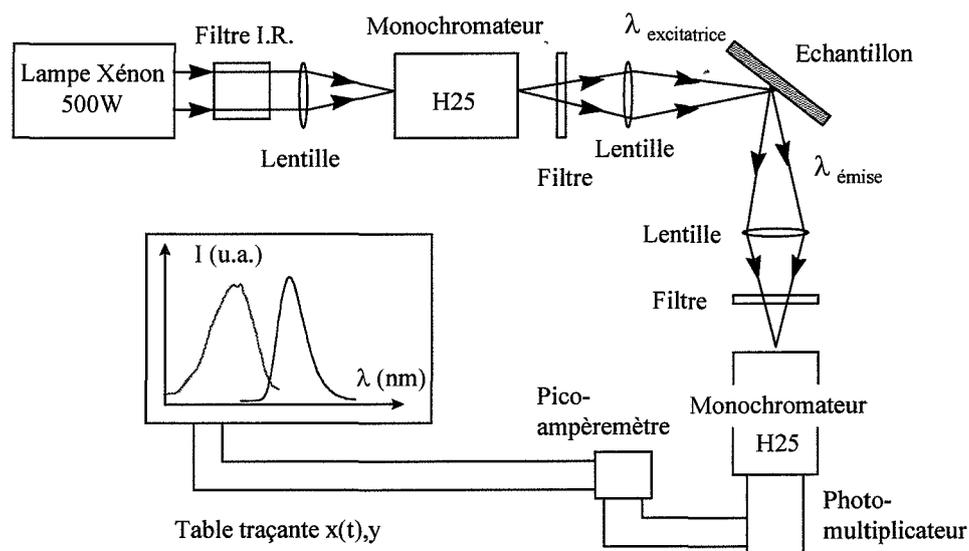


figure I.21 : Schéma du montage de fluorescence utilisé au LPES (Nice).

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.

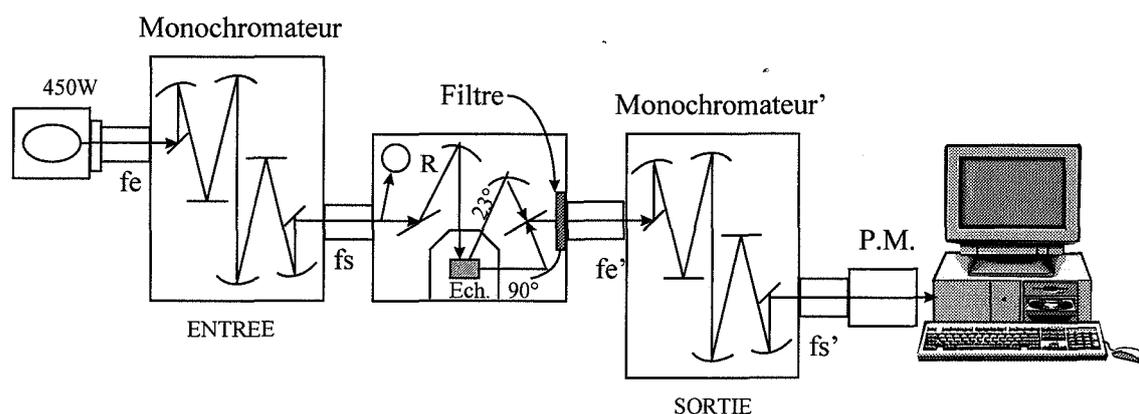


figure I.22 : Schéma optique du modèle F212I

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.

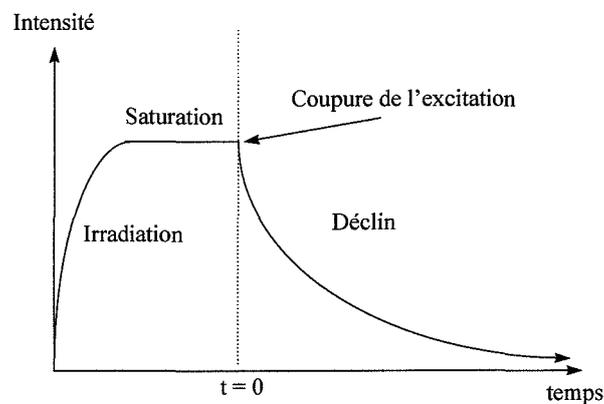
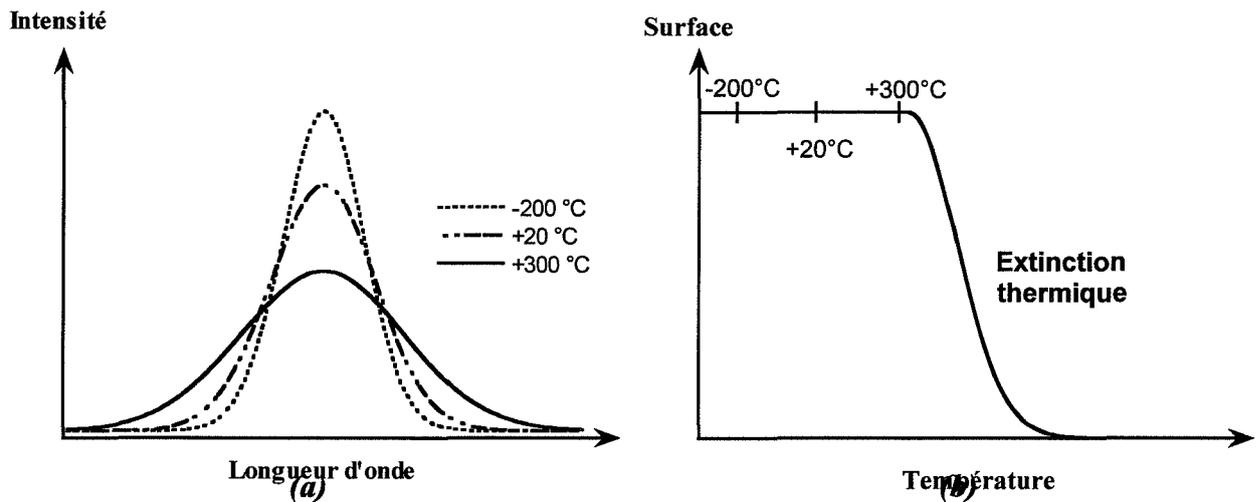


figure I.23 : Schéma d'une courbe de déclin de luminescence

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).

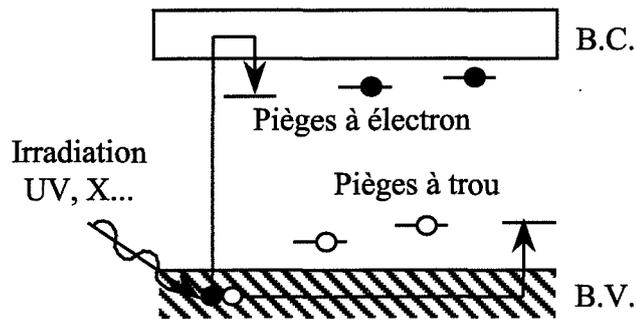


figure I.25 : Piégeage des porteurs de charge

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.

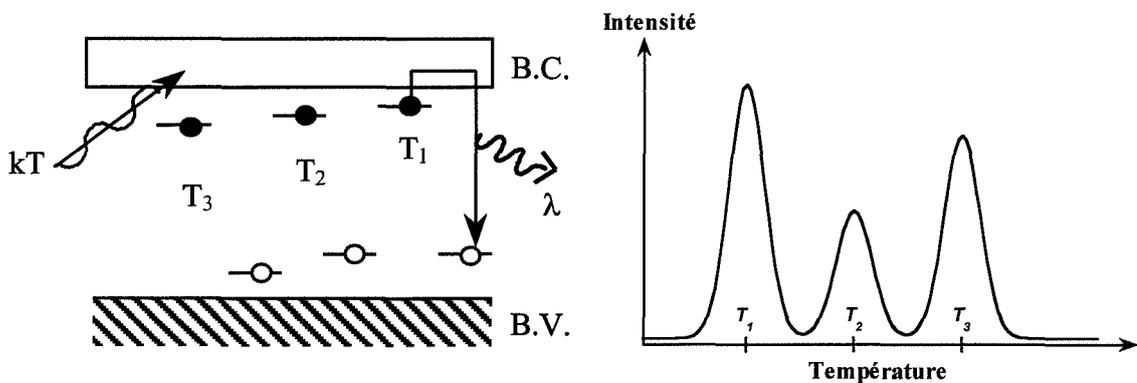


figure I.26 : Dépiégeage des porteurs de charge et recombinaison

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 :

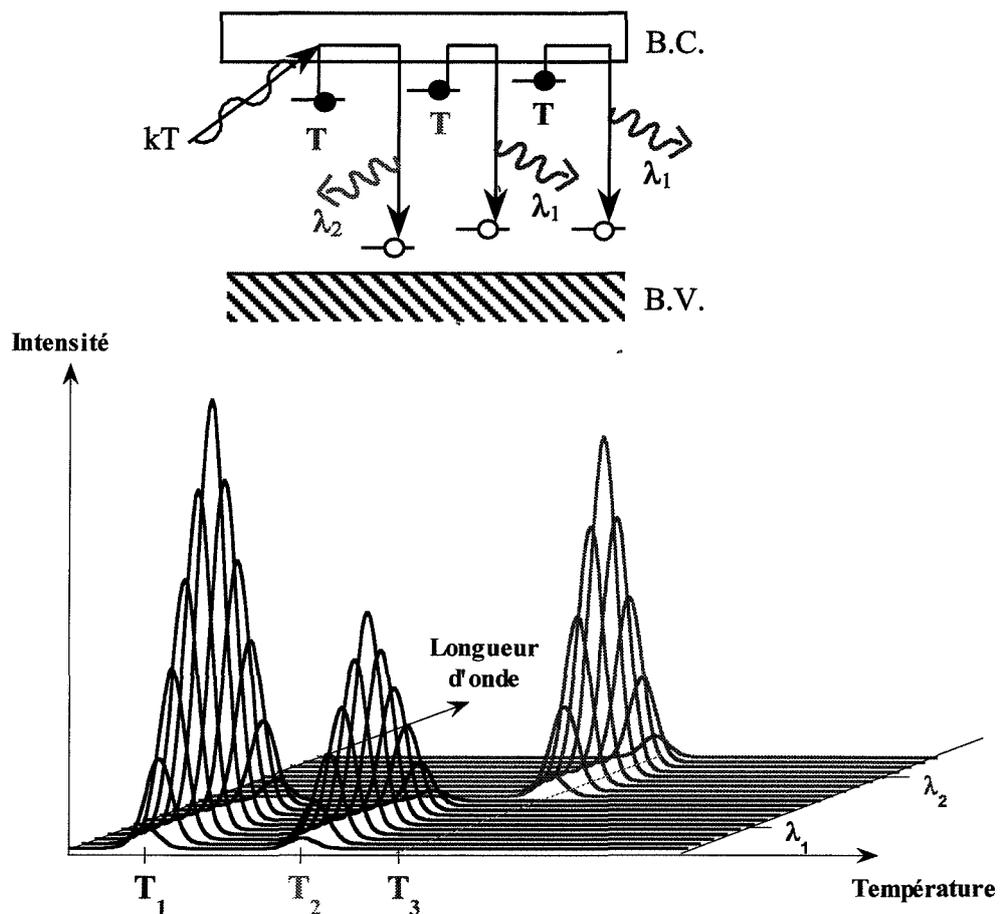


figure I.27 : Courbe de TL avec analyse spectrale de l'émission

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*).

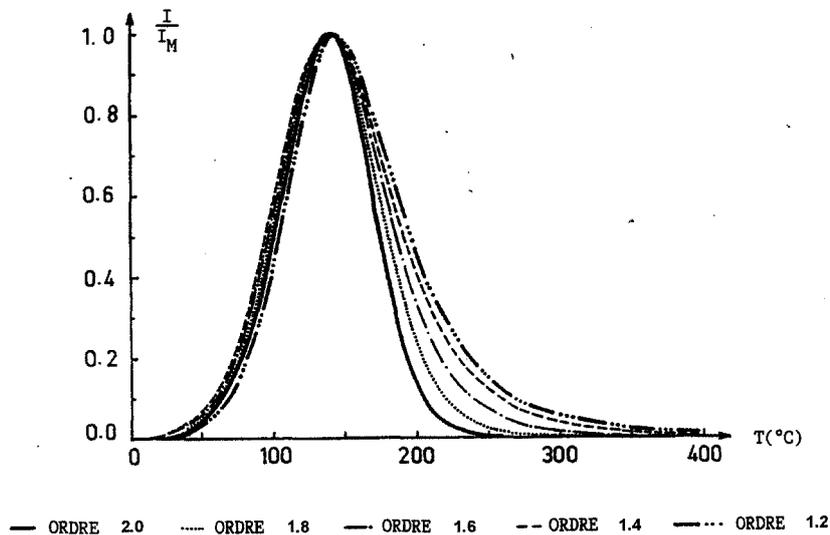


figure I.28 : Influence de l'ordre de cinétique sur le profil d'un pic de TL [ORL87].

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 $+10^{\circ}\text{C}$ 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.

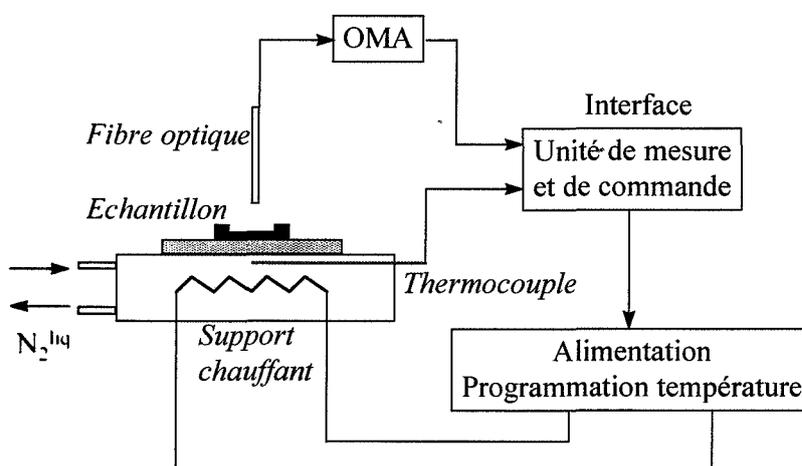


figure I.29 : Schéma du montage de thermoluminescence

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 remplis 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.