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

Cette étude a pour objet le mono-aluminate de strontium dopé europium et dysprosium, $SrAl_2O_4$: 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'europium et au dysprosium.

Comme nous le verrons au cours de cette étude, il existe plusieurs aluminates de strontium et le système $SrO-Al_2O_3$ est assez complexe (*figureI.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 $Sr_3Al_2O_6$ seront notés respectivement SA et S_3A .



Température (°C)

figure I.10 : Diagramme de phase du système SrO-Al₂O₃ [MAS59]

I.2.a Structure cristallographique de SrAl₂O₄ (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 (SiO₂). Cette structure est constituée d'un assemblage de tétraèdres d'ions O^{2-} à l'intérieur desquels viennent se loger les ions Si⁴⁺ [MEG73]. Cet assemblage forme de larges canaux ouverts (*figure I.11*).



figure I.11 : Structure de la tridymite

Dans le cas de SrAl₂O₄, les ions Al³⁺ remplacent les ions Si⁴⁺, la compensation de charge étant assurée par les ions Sr²⁺ qui viennent se placer dans les canaux de la structure, à raison de un Sr²⁺ pour deux Al³⁺. 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 SrAl₂O₄.

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 (SrCO₃), l'alumine (Al₂O₃) [POO97, BLA68, PAL68, YAM97, SON97, MAT96] et, le cas échéant, divers oxydes, d'europium (Eu₂O₃) de dysprosium (Dy₂O₃) ou d'autres éléments de terre rare. Ce mélange est typiquement calciné quelques heures, autour de 1400°C, sous atmosphère réductrice.

| Ion | Coordinence | 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 coordinence [HAN98].

.

Certains auteurs ont utilisé d'autres précurseurs tels que l'oxalate de strontium, SrC_2O_4 [PAL68], ou l'hydroxyde d'aluminium, Al(OH)₃ [BLA68].

Hintzen et al. [HIN89] ont synthétisé $SrAl_{12}O_{19}$: Eu, à partir d'un précurseur préparé par atomisation d'une solution de nitrates de strontium, d'aluminium et d'europium. 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, Sr(OH)₂, et d'un gel d'aluminium et d'europium, obtenu par précipitation de sels de sulfate d'aluminium et d'europium. 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 μ m, 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 $SrAl_2O_4$, $SrAl_4O_7$, $SrAl_{12}O_{19}$ et $Sr_3Al_2O_6$ dopés à l'europium 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'europium et de dysprosium, calciné à 1000°C sous air pendant 24 h [KAT97].

Au cours de la préparation de SrAl₂O₄, se forment des produits secondaires. Song et al. [SON97] ont étudié le système SrO-Al₂O₃ par l'intermédiaire des émissions de Eu³⁺ et Eu²⁺, en mettant à profit la différence entre les spectres d'émission des terres rares II et III, exposée précédemment. Après traitement réducteur (4h sous N₂+H₂ 5%), ils ont observé que l'europium n'est pas réduit dans S₃A, alors qu'il l'est bien dans SA. En se basant sur les caractéristiques des spectres d'émission de l'Eu²⁺ (bande) et de l'Eu³⁺ (raies) ils ont montré qu'à 1000°C il existe deux phases, SrAl₂O₄ : Eu (SAE) et Sr₃Al₂O₆ : Eu (S₃AE), tandis qu'à 1250°C seule la phase SAE subsiste. Cet aspect de la synthèse sera développé dans le chapitre II. Si les propriétés de fluorescence de $SrAl_2O_4$: Eu (SAE) sont connues depuis les années 60 [MAT96], les propriétés de phosphorescence de $SrAl_2O_4$: 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'europium

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

Eu²⁺:
$$[1s^2...4d^{10}]$$
. **4f**⁷ 5s² 5p⁶
Eu³⁺: $[1s^2...4d^{10}]$ **4f**⁶ 5s² 5p⁸

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



figure I.13.a : Diagramme énergétique et spectre d'émission de fluorescence de Eu³⁺ dans Eu₂(SO₄)₃,,8(H₂O) [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 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ de l'Eu³⁺. 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 ${}^{7}F_{J}$. 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 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, dipolaire électrique, sera faible si le site occupé est un centre de symétrie (ex. : Na(Lu,Eu)O₂ [PAL68b]) et intense dans le cas contraire (ex:YVO₄ [BLA70]). A l'inverse, la transition ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, dipolaire magnétique, ne dépend pas de la symétrie du site.

Ceci explique les différences observées sur les spectres d'émission de fluorescence de Na(Lu,Eu)O₂ : Eu³⁺ et de YVO₄ : Eu³⁺ (*figure I.14*).



figure I.14 : Spectres d'émission de fluorescence de : Na(Lu,Eu)O₂ : Eu³⁺ [PAL68b] (a)

et $YVO_4 : Eu^{3+}$ [BLA70] (b)

Les spectres d'émission des composés dopés à l'europium 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 $MAl_2O_4:Eu^{2+}$ (*figure 1.15*) [SON97]. En ce qui concerne le mono-aluminate de strontium (SrAl₂O₄ : Eu), la bande d'émission de l'Eu²⁺ 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'europium 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'europium 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 :

$$Dy^{3+}$$
: [1s²...4d¹⁰] **4f**⁹ 5s² 5p⁶

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 Dy³⁺ [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 codopé 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].

<u>Remarque</u> : 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 $CaAl_2O_4$: 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 Eu²⁺, toujours centrée sur 520 nm [MAT96, TAN96, MUR95] (*figure I.18*).

Intensité relative



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 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'europium 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'europium 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 :

$$Dy^{3+}$$
: [1s²...4d¹⁰] **4f**⁹ 5s² 5p⁶

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 Dy³⁺ [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 codopé 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].

<u>Remarque</u> : 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 $CaAl_2O_4$: 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 Eu²⁺, toujours centrée sur 520 nm [MAT96, TAN96, MUR95] (*figure I.18*).

Intensité relative



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)

 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , 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 : DyAlO₃.

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 : $MAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$ et $MAl_{2}O_{4}:Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr, et Ba) (*tableau I.4 et fig.I.20*).

| Luminophore | MAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ 2% | | | MAl ₁₂ O ₁₉ :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 |
| $D\acute{e}clin = t_{I=1/e} (\mu s)$ | 0.3 | 1 | 0.7 | 2 | 1 | 1.5 |

tableau I.4 : Fluorescence de l'Eu²⁺ dans différents aluminates [BLA68].



figure I.20 : Spectres d'émission de fluorescence, sous excitation à 254 nm de : (1) $CaAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$, (2) $BaAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$, (3) $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$, (4) $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ [BLA68]

Sous excitation UV, $MAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$ (1-2) et $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ (3) émettent un rayonnement UV-bleu tandis que $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ et $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ (4) émettent dans le vert. On retrouve là l'effet de champ cristallin sur Eu^{2+} .