

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1	
LUMINOPHORES ET LAMPES FLUORESCENTES	5
1.1 Les lampes fluorescentes	7
1.1.1 Historique	7
1.1.2 Description et fonctionnement	7
1.1.3 Fabrication d'une lampe fluorescente	9
1.1.4 Normes d'émission pour lampes fluorescentes	9
1.1.4.1 Flux lumineux	9
1.1.4.2 Colorimétrie	10
1.2 Matériaux luminescents : généralités	12
1.2.1 Matrice hôte et dopant	12
1.2.2 Mécanismes de luminescence	14
1.2.2.1 Absorption	15
1.2.2.2 Transitions radiatives	15
1.2.2.3 Transitions non radiatives	16
1.2.2.4 Transfert d'énergie. Exemple du LAP:Ce ³⁺ ,Tb ³⁺	16
1.2.2.5 Modèle du diagramme de configuration	20
1.3 Propriétés optiques des terres rares	21
1.3.1 Configuration électronique	21
1.3.2 Transitions intraconfigurationnelles. Exemple du YOX:Eu ³⁺	24
1.3.3 Transitions interconfigurationnelles. Exemple du BAM:Eu ²⁺	25
1.4 Synthèse des luminophores	27
1.4.1 Les différentes étapes de synthèse	27
1.4.2 La synthèse assistée par fondant	29
1.5 Présentation du système étudié - le BAM:Eu²⁺	31
1.5.1 Structure cristalline	31
1.5.2 Synthèse du BAM	36
1.6 Problématiques	37
1.6.1 Influence de fondants sur les performances lumineuses	37
1.6.2 Dégradation du BAMEu sous <i>baking</i>	38
1.6.3 Vieillissement dû à l'utilisation	39
Bibliographie du chapitre 1	41

CHAPITRE 2

EFFETS DES FONDANTS.....	47
2.1 Introduction	49
2.1.1 Systèmes étudiés	49
2.1.2 Interaction chimique fondant/matériaux	50
2.1.2.1 Détection de phases secondaires	51
2.1.2.2 Détection de résidus de fondant	53
2.2 Propriétés microstructurales	56
2.2.1 Notion de cristallinité	56
2.2.2 BAMEu sans fondant	57
2.2.3 BAMEu avec fondants	57
2.2.3.1 Résultats	57
2.2.3.2 Discussion	61
2.3 Propriétés structurales en fonction du fondant.....	62
2.3.1 Evolution des paramètres de maille	62
2.3.2 Evolution des taux d'occupation	63
2.3.2.1 Distribution de leuropium.....	63
2.3.2.2 Influence de LiF	65
2.3.2.3 Influence de NH₄F.....	65
2.3.2.4 Influence de MgF₂.....	66
2.4 Bilan des propriétés structurales et microstructurales.....	67
2.5 Propriétés optiques	69
2.5.1 Positionnement des niveaux d'énergie de Eu²⁺	69
2.5.2 Rendements de luminescence	70
2.5.3 Spectres d'émission	73
2.5.3.1 Coordonnées CIE et décomposition des spectres	73
2.5.3.2 Temps de vie	77
2.5.4 Spectres d'excitation	81
2.6 Conclusion	84
A.II Annexes du chapitre 2	85
A.II.i Indexation des échantillons	85
A.II.ii Résultats des analyses Rietveld pour les divers fondants.....	85
A.II.iii Diffractogrammes et valeurs de R_{Bragg}.....	87
Bibliographie du chapitre 2.....	88

CHAPITRE 3

DEGRADATION DE LA LUMINESCENCE SOUS BAKING	91
3.1 Introduction	93
3.1.1 Etudes antérieures.....	93
3.1.2 Schéma d'étude : influence du temps de baking et de la vitesse de refroidissement	94
3.2 Propriétés optiques en fonction des paramètres d'étude.....	95
3.2.1 Rendements de luminescence et microstructure.....	95
3.2.2 Diminution des centres émetteurs	98

3.2.2.1	Signal d'émission de Eu ³⁺	98
3.2.2.2	Evolution de la quantité d'Eu ²⁺ : étude RPE.....	100
3.2.3	Spectres d'excitation et d'émission	103
3.2.3.1	BAMEu sans fondant	103
3.2.3.2	BAMEu + 2% LiF.....	105
3.3	Caractérisations par DRX.....	107
3.4	Etude de la surface des grains	110
3.4.1	Etudes antérieures par mesures XPS sur BAMEu.....	110
3.4.2	Identification de la phase de surface.....	111
3.4.3	Evolution de la phase de surface	113
3.4.4	Influence de la vitesse de refroidissement	117
3.5	Impact de la microstructure sur la diffusion.....	119
3.5.1	Perte de PL en fonction de la surface spécifique	119
3.5.2	Luminescence en température	121
3.6	Mécanisme de dégradation : bilan.....	123
3.7	Conclusion et perspectives	125
A.III	Annexes du chapitre 3	127
A.III.i	Vérification de la température effective de baking	127
A.III.ii	Résonance Paramagnétique Electronique.....	128
A.III.iii	Calcul de la profondeur de pénétration en XPS	131
Bibliographie du chapitre 3	133	

CHAPITRE 4

VIEILLISSEMENT DES LAMPES FLUORESCENTES.....	137	
4.1	Fonctionnement des lampes fluorescentes	139
4.2	Travaux antérieurs	140
4.3	Accélération du vieillissement de lampes trichromatiques	141
4.4	Tube fluorescent OSRAM L18W/67 Blue	143
4.4.1	Vérification du contenu	143
4.4.2	Dégénération d'un tube OSRAM	145
4.5	Mesures XPS sur tubes OSRAM	147
4.5.1	Mode opératoire	147
4.5.2	Résultats	149
4.5.3	Influence de l'adsorption du mercure.....	152
4.6	Conclusion	153
A.IV	Annexes du chapitre 4	154
A.IV.I	Spectroscopie Raman (ISM Talence).....	154
A.IV.II	Calcul de la taille moyenne des particules à partir de la surface spécifique	155
A.IV.III	Calcul de l'épaisseur de l'enveloppe de mercure	155
A.IV.IV	Epaisseur de mercure et baisse d'intensité.....	156
Bibliographie du chapitre 4	157	

CONCLUSION GENERALE	161
ANNEXES	
TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	165
Diffraction des rayons X et analyse Rietveld	167
Bases de l'affinement Rietveld	167
Facteurs influençant la position des pics	168
Les facteurs influençant les intensités	168
Les facteurs influençant les formes des pics	168
Mise en pratique	169
Spectroscopie optique	172
Fluorescence pulsée	172
Fluorescence continue	173
Mesure à température ambiante	173
Mesure à haute température	174
Spectroscopie de surface : XPS.....	176
Généralités	176
Instrumentation	178
Bibliographie des ANNEXES Techniques Expérimentales.....	180

Introduction générale

L'économie d'énergie est devenue l'une des principales préoccupations de cette décennie. Les appareils électroménagers que nous trouvons sur le marché répondent désormais à des normes environnementales, les habitations sont pensées pour limiter les pertes de chaleur, et l'éclairage occupe une place majeure dans ces préoccupations. Que ce soit au travail ou à la maison, la lampe¹ est devenu un objet incontournable... Que ferions-nous sans lumière?

Depuis quelques années, nous avons pu voir arriver sur le marché des lampes de nouvelle génération remplaçant progressivement les lampes à incandescence classiques. Il s'agit des lampes fluorescentes compactes (ou fluocompactes), reconnaissables à leur forme torsadée. Elles portent aussi la nomination "basse consommation" car elles consomment moins d'énergie pour autant de lumière rendue que les lampes à incandescence. Ces nouveaux systèmes requièrent l'utilisation de matériaux luminescents, les luminophores, qui sont connus depuis fort longtemps. Leur développement a débuté entre la fin du XIX^e s. et le début du XX^e s. lorsque Lenard et al. ont montré que certaines matrices peuvent émettre une lumière visible grâce à l'introduction d'impuretés métalliques. Ces centres luminescents sont appelés communément dopants.

Les luminophores désignent l'ensemble des matériaux solides qui émettent de la lumière visible grâce à un dopant qui peut être un élément de transition ou une terre rare, et un apport énergétique extérieur sous forme de rayonnement. Cette irradiation permet l'excitation des électrons de la couche externe du dopant qui, en revenant à l'état fondamental, restituent l'énergie absorbée sous forme de photons visibles.

Le terme de luminescence a été inventé par l'allemand G.H. Wiedemann en 1888 et caractérise toute émission lumineuse émanant d'un corps sous l'effet d'une perturbation d'une réaction chimique (c'est la chimiluminescence) ou d'un processus physique, tel que le bombardement par des particules énergétiques ou l'application de contraintes (un broyage par exemple). Dans le cas des dispositifs d'éclairage, la source d'irradiation est constituée de photons UV. C'est la

¹ Lampe : objet technique fabriqué par l'homme et destiné à produire de la lumière (lampe à pétrole par exemple). Par extension, le langage populaire utilise ce terme pour tout appareil domestique destiné à émettre de la lumière, alors qu'ils ne sont que bien souvent le support des dites lampes. L'ampoule désigne le verre de la lampe électrique (source : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Lampe>).

photoluminescence. Sous ce terme, deux mécanismes différents sont regroupés : la fluorescence et la phosphorescence. Le premier correspond à une émission spontanée qui ne dure que le temps de l'excitation (à l'échelle de la perception humaine), et le second engendre une émission visible persistante après la fin de l'excitation. Les luminophores pour lampes fluorescentes et DEL ne sont sujets qu'à la fluorescence.

Les luminophores pour l'éclairage utilisent surtout des terres rares en guise de dopant car elles possèdent des propriétés physiques et chimiques uniques qui découlent directement de leur configuration électronique $[Xe]4f^n$ ($n = 1$ à 14). Ces couches sont protégées par les niveaux $5s^25p^6$ les rendant insensibles au champ cristallin. Famille regroupant les éléments allant du lanthane au lutétium et incluant également l'yttrium et le scandium (bien que ces derniers ne possèdent pas de couche $4f$), ils existent en abondance relative sur la planète, contrairement à ce que l'on pourrait penser. La principale difficulté d'exploitation de ces éléments réside dans la proximité de leurs propriétés chimiques, rendant leur séparation très difficile. Il y a quelques dizaines d'années, la société Rhodia (anciennement Rhône-Poulenc) a mis au point un procédé permettant la séparation des terres rares afin d'obtenir des oxydes extrêmement purs. Ce procédé a alors permis des progrès considérables, par l'exploitation des propriétés particulières des terres rares, que ce soit dans le domaine de la physique, de la chimie ou de la santé-biologie. Plusieurs applications ont alors vu le jour ou ont pu être optimisées. Par exemple, des dispositifs d'affichage de haute résolution ont pu être réalisés et, par l'exploitation des propriétés magnétiques des terres rares, les haut-parleurs miniaturisés. D'autres applications exploitent les propriétés chimiques de ces éléments : les batteries utilisent le lanthane ou d'autres terres rares, les pots catalytiques des automobiles le cérium, ou encore les briques réfractaires contiennent de l'yttrium. Certains matériaux scintillateurs pour l'imagerie médicale sont dopés au cérium ou au praséodyme. Cette liste non exhaustive souligne l'importance des terres rares qui figurent à l'heure actuelle parmi les ressources mondiales les plus stratégiques.

Concernant les luminophores pour les dispositifs d'affichage et d'éclairage, il existe une multitude de matériaux. Compte tenu de leurs propriétés optiques qui leur confèrent la possibilité de produire une émission à caractère monochromatique, chaque terre rare est utilisée en fonction de la couleur désirée. De fait, l'europium trivalent est utilisé dans certaines matrices pour obtenir un luminophore rouge, ou encore le terbium sera utilisé dans un autre composé pour avoir une émission verte. Les lampes fluorescentes reposent sur le principe de synthèse additive des couleurs et nécessitent alors l'utilisation de luminophores bleu, vert et rouge pour obtenir une émission blanche. Il est donc possible de reconstituer le spectre visible à partir de plusieurs matériaux.

Principal acteur mondial dans la production de luminophores, Rhodia fournit les plus grands fabricants de lampe (Osram, Philips). Afin d'améliorer les performances de ces dispositifs

d'éclairage, il est impératif de résoudre certains problèmes relatifs aux luminophores. Pour cela, la compréhension de leurs mécanismes de luminescence et de leurs propriétés structurales constitue une étape incontournable. De là découle la création du projet ANR OPTILUM (OPTImisation des LUMinophores), cadre dans lequel s'est déroulée cette thèse, et qui a pour but de répondre à diverses questions concernant les luminophores pour lampes fluorescentes.

Le projet ANR OPTILUM rassemble plusieurs partenaires :

- Rhodia CRT Aubervilliers, partenaire industriel, où les échantillons ont été synthétisés et les mesures de fluorescence réalisées, avec Thierry Le Mercier et Valérie Buissette,
- Le Laboratoire du Futur (LOF) à Pessac (UMR CNRS 5258 – Rhodia / Université Bordeaux I), en collaboration avec Bertrand Pavageau, et où des études optiques en température ont pu être effectuées,
- l'Institut des Sciences Moléculaires (Université Bordeaux I), où Ilham El-Aboudi, post-doctorante (12 mois) a étudié le vieillissement des ampoules par spectroscopie Raman en collaboration avec Laurent Servant,
- l'Institut de Chimie des Matériaux de Paris-Est, au sein duquel des études microscopiques (MEB) et spectroscopiques (XPS) ont pu être effectuées par Léo Mazerolles, Marie-France Trichet et Pierre Dubot,
- le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique (XPMC), avec la thèse de Nayely Pannier sous la direction de Marcel Filoche et Matthias Plapp, au cours de laquelle ont été mis en place des modèles théoriques afin d'améliorer la compréhension de certains phénomènes ayant lieu lors de la synthèse des matériaux et les phénomènes de diffusion de la lumière dans une lampe en fonctionnement,
- le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (équipe ENSCP), au sein duquel cette thèse a été effectuée sous la direction et l'encadrement de Gilles Wallez, et avec la collaboration de Philippe Barboux.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à deux luminophores en particulier, le matériau appelé communément BAM ($Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$) qui émet dans le bleu, et le LAP ($LaPO_4:Ce,Tb$) qui possède une émission verte.

Des études concernant la morphologie ainsi que la taille des grains durant l'étape de synthèse ont été effectuées sur le LAP par l'XPMC. Pour aider à la mise en place du modèle théorique par le partenaire XPMC, nous avons réalisé diverses expériences qui ne seront pas relatées dans ce manuscrit.

Ce mémoire ne concerne que les travaux portant le BAM. C'est le luminophore qui présente le plus d'inconvénients par rapport aux autres, dont le LAP. En effet, il perd en rendement lumineux lors

de la fabrication des lampes. Cette baisse de luminescence est due à un recuit des matériaux à haute température sous air afin de pouvoir les fixer sur les parois des ampoules (c'est le *baking*). Malgré cela il reste largement utilisé du fait du rendement quantique très élevé de l'europium divalent, mais ce problème reste encore dépourvu de solutions applicables dans l'industrie.

Grâce au projet ANR et à la collaboration avec tous les partenaires cités précédemment, nous avons pu mener sur ce matériau des études encore jamais effectuées auparavant. En reliant diverses techniques de caractérisation aussi bien structurales qu'optiques, nous avons approfondi les connaissances sur les divers phénomènes ayant lieu au cours des différentes étapes de sa vie. Ainsi nous avons exploré le BAM de sa synthèse à son utilisation en lampe fluorescente en passant par le *baking*.

Afin de mieux appréhender les divers problèmes auxquels nous avons été confrontés, nous allons d'abord exposer le contexte de l'étude et les généralités concernant les lampes et les luminophores (chapitre 1). Nous débuterons l'étude sur le BAM par l'influence de quelques fondants² fluorés sur le rendement de luminescence (chapitre 2). Ensuite nous étudierons l'impact du *baking* sur ses propriétés optiques et structurales afin d'élaborer un modèle expliquant les phénomènes ayant lieu lors de la fabrication des lampes fluorescentes (chapitre 3). Puis, en analysant les effets liés à une utilisation prolongée de lampes commerciales, nous pourrons expliquer la baisse de performances lumineuses des lampes (chapitre 4). Enfin, le lecteur trouvera des annexes à la fin du manuscrit exposant les principales techniques expérimentales utilisées afin de caractériser le matériau.

² Cf. chapitre 1 pour les notions sur les fondants

Chapitre 1

Luminophores et lampes fluorescentes

Ce premier chapitre présente les généralités sur les lampes fluorescentes et les luminophores (propriétés optiques et méthodes de synthèse) ainsi que les problématiques abordées durant cette thèse.

Sommaire

1.1	Les lampes fluorescentes.....	7
1.1.1	Historique	7
1.1.2	Description et fonctionnement.....	7
1.1.3	Fabrication d'une lampe fluorescente.....	9
1.1.4	Normes d'émission pour lampes fluorescentes.....	9
1.1.4.1	Flux lumineux.....	9
1.1.4.2	Colorimétrie.....	10
1.2	Matériaux luminescents : généralités	12
1.2.1	Matrice hôte et dopant	12
1.2.2	Mécanismes de luminescence.....	14
1.2.2.1	Absorption	15
1.2.2.2	Transitions radiatives.....	15
1.2.2.3	Transitions non radiatives.....	16
1.2.2.4	Transfert d'énergie. Exemple du LAP:Ce³⁺,Tb³⁺	16
1.2.2.5	Modèle du diagramme de configuration	20
1.3	Propriétés optiques des terres rares	21
1.3.1	Configuration électronique	21
1.3.2	Transitions intraconfigurationnelles. Exemple du YOX:Eu³⁺	24
1.3.3	Transitions interconfigurationnelles. Exemple du BAM:Eu²⁺	25
1.4	Synthèse des luminophores.....	27
1.4.1	Les différentes étapes de synthèse	27
1.4.2	La synthèse assistée par fondant	29
1.5	Présentation du système étudié - le BAM:Eu²⁺	31
1.5.1	Structure cristalline	31
1.5.2	Synthèse du BAM	36
1.6	Problématiques	37
1.6.1	Influence de fondants sur les performances lumineuses	37
1.6.2	Dégradation du BAMEu sous <i>baking</i>	38
1.6.3	Vieillissement dû à l'utilisation	39
	Bibliographie du chapitre 1	41

1.1 Les lampes fluorescentes

1.1.1 Historique

Depuis les travaux de Joseph Swan et Thomas Edison en 1879 à qui l'on doit la lampe à incandescence, les progrès en matière d'éclairage n'ont cessé dans le but de satisfaire les besoins de notre vie quotidienne. La lampe à filament de tungstène tend à disparaître et est progressivement remplacée par la Lampe Fluorescente Compacte (LFC), ou fluocompacte, et les Diodes Electroluminescentes (DEL).

Les premiers tubes à décharge plasma furent inventés en 1857 par Geissler, qui dans un tube en verre, introduisit un gaz rare mélangé à une vapeur de mercure ou une autre substance ionisable tel que le sodium. La mise sous tension et le flux électrique engendré provoquent la formation d'un plasma, qui va alors émettre une lumière dont la couleur dépend des gaz utilisés. En 1859, Becquerel introduisit des luminophores dans ces dispositifs, créant ainsi la première lampe fluorescente, mais qui ne se développa pas du fait du faible rendement lumineux. En 1895, Edison fabriqua également une lampe sur le même principe en enduisant de tungstate de calcium l'intérieur d'un tube à rayons X. Si l'efficacité lumineuse était bien supérieure à celle d'une lampe à incandescence, la dangerosité des rayons X a définitivement écarté ce procédé. En 1916, le français Claude inventa la lampe néon, et la General Electric Company déposa un brevet en 1938 pour une lampe dotée de sulfure de zinc dopé au manganèse comme luminophore, avec un plasma formé d'un mélange d'argon, de néon et de mercure. Entre temps, en 1931, fut fondée la Compagnie Internationale de l'Eclairage (CIE), qui établit des normes de rendu de couleurs en tenant compte de la perception de l'œil humain. Tous ces évènements majeurs marquèrent le début du développement des luminophores et des lampes fluorescentes, qui nous conduisit aux LFC.

1.1.2 Description et fonctionnement

Une LFC, telle que nous en utilisons quotidiennement, consiste en un tube fluorescent enroulé sur lui-même (cf. Figure 1.1). Ces tubes sont de nos jours maladroitement appelés "néons". La différence entre un tube néon et un tube fluorescent est que le premier fonctionne grâce à une décharge dans du néon, lui conférant une émission rouge, alors que le second utilise la décharge du plasma pour exciter les luminophores présents sur la paroi interne (cf. Figure 1.2). Ce plasma est composé d'un mélange basse pression d'argon et de mercure qui produit des photons UV.



Figure 1.1 :
lampe
fluocompacte.

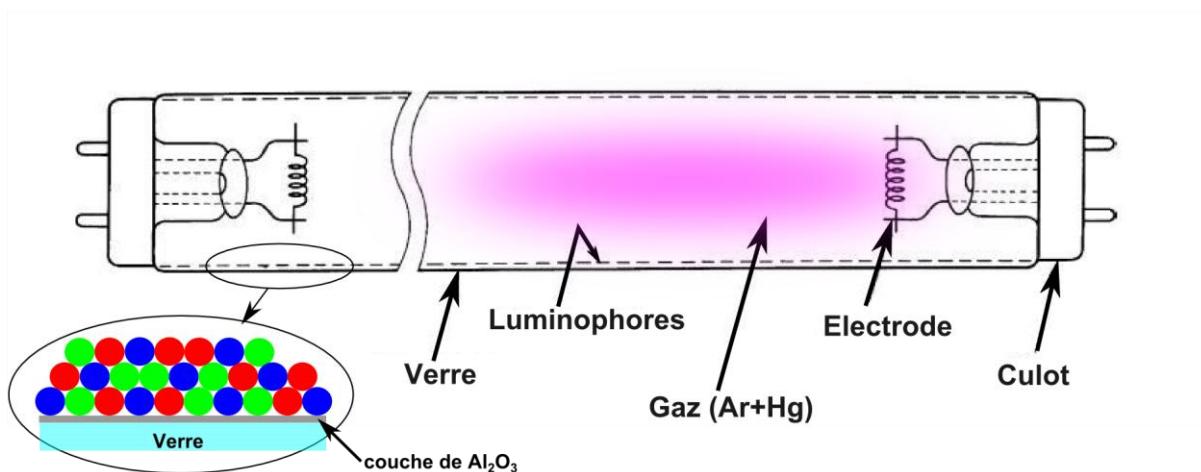


Figure 1.2 : Schéma en coupe d'un tube fluorescent. Les luminophores sont déposés sur une couche d'alumine, elle-même déposée sur le verre.

Les luminophores forment un dépôt sous forme de poudre blanche très fine, recouvrant la paroi interne de l'ampoule sur une épaisseur de quelques dizaines de micromètres (les grains ayant une taille moyenne de 5 micromètres). L'excitation de ces matériaux se fait dans l'UV et les luminophores retransmettent l'énergie absorbée en une couleur visible qui leur est propre. Il existe plusieurs luminophores pour chaque couleur primaire, et d'autres luminophores émettent également des couleurs telles que l'orange ou le rose. L'obtention d'une lumière blanche est due à la synthèse additive des couleurs et nécessite la combinaison de plusieurs luminophores. Le mélange le plus commun est composé des matériaux $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (bleu), $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ (vert) et $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ (rouge). Pour adapter la couleur d'émission de la lampe, il suffit donc de modifier la composition de la couche de luminophores.

Les électrodes présentes aux extrémités du tube sont identiques : chacune consiste en un filament de tungstène enrobé par un matériau émetteur d'électrons (oxyde à base de strontium, calcium ou encore baryum). Lors du fonctionnement, la première étape est l'échauffement du matériau qui va émettre des électrons. Sous la différence de potentiel qui est bien contrôlée, les électrons sont accélérés dans une direction donnée. Ils acquièrent une énergie cinétique qui augmente progressivement, et lorsqu'ils rencontrent un atome de mercure, celui-ci se retrouve excité et son retour à l'état fondamental génère des photons UV à 254 nm. Les électrons continuent d'être accélérés, et de ce fait certains d'entre eux, lorsqu'ils rencontrent un atome de mercure, le font passer à un état excité plus haut en énergie, et le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons UV à 185 nm. Sur la totalité de l'émission UV, l'émission à 185 nm ne représente que 10% de l'intensité, le reste étant à la longueur d'onde de 254 nm.

Une lampe fluorescente compacte est également dénommée "basse consommation" car elle possède un rendement énergétique jusqu'à six fois supérieur à celui d'une lampe à incandescence. Dans ces lampes, une partie de l'énergie électrique introduite est convertie en

rayonnement UV (65 %), le reste étant dissipé sous forme de chaleur. L'efficacité de conversion du rayonnement UV en rayonnement visible par les luminophores est d'environ 40%. Au bilan, 25% de l'énergie électrique est donc convertie en énergie lumineuse.

1.1.3 Fabrication d'une lampe fluorescente

Le procédé de fabrication des lampes comporte plusieurs étapes, que ce soit pour une lampe fluocompacte ou un tube fluorescent. Une couche d'alumine de quelques micromètres est d'abord déposée à l'intérieur de l'ampoule. Le dépôt des luminophores doit être fait d'une manière homogène. Pour cela, les poudres sont mélangées à un liquide organique, et la barbotine est ensuite appliquée sur la paroi interne. Afin d'éliminer totalement la phase organique, l'ampoule est calcinée à haute température (environ 600°C) sous air durant quelques minutes. Cette étape, qui permet également l'adhérence des luminophores à la paroi, est appelée le *baking*. Enfin, l'ampoule est munie d'électrodes puis mise sous vide secondaire pour éliminer l'air, puis le gaz rare et le mercure sont introduits, et la lampe est scellée.

Références : [1][2]

1.1.4 Normes d'émission pour lampes fluorescentes

Les luminophores régissent les performances d'une lampe qui sont caractérisées par l'intensité lumineuse, mais également par la couleur émise. Ces grandeurs doivent donc être quantifiées de façon absolue.

1.1.4.1 Flux lumineux

Le flux lumineux des lampes fluorescentes est donné en lumen (lm). Par définition, 1 lumen correspond au flux lumineux émis dans un angle solide de 1 stéradian par une source ponctuelle uniforme située au sommet de l'angle solide et dont l'intensité vaut 1 candela.

La candela est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique à 555 nm et dont l'intensité énergétique dans cette direction est précisément 1 / 683 watt par stéradian [3].

Pour les dispositifs d'éclairage et d'affichage, il est également fréquent de parler de luminance, qui s'exprime en Cd.m⁻², et qui correspond au rapport entre l'intensité d'une source étendue dans une direction et l'aire apparente de cette source vue dans la même direction.

Par la suite, lors des mesures de fluorescence sur les échantillons, nous n'utiliserons pas ces unités, mais le terme d'intensité de photoluminescence (PL) pour désigner l'aire des spectres d'émission (calculée sur le domaine visible), et nous les comparerons à celle d'un étalon.

1.1.4.2 Colorimétrie

L'intensité émise par un luminophore n'est pas le seul critère dont il faut tenir compte. La couleur doit également répondre à certaines normes et sa mesure équivaut à celle de la longueur d'onde émise. Cependant, les spectres d'émission des luminophores ne sont pas constitués uniquement d'un pic donnant une longueur d'onde spécifique, mais d'un ensemble de raies ou de bandes plus ou moins larges. Aussi, si la couleur majoritaire est déterminée par la raie la plus intense, la sensation éprouvée par l'observateur ne se limite pas à cette seule longueur d'onde. L'évaluation de la couleur est subjective et varie d'un observateur à un autre. La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a mis en place un système muni de coordonnées dites chromatiques, et dans lequel la couleur perçue est positionnée. Il existe plusieurs systèmes de coordonnées, comme celui appelé "RVB" (Rouge Vert Bleu) mais que nous n'utiliserons pas. Nous préférerons le système "XYZ" établi en 1931. A partir du spectre d'émission, il est possible de calculer les coordonnées chromatiques qui se positionneront sur un diagramme de chromaticité établi par la CIE. Elles se calculent de la façon suivante en fonction de la sensibilité de l'œil humain au stimulus trichromatique :

$$X = K \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = K \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = K \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

Avec :

K facteur de normalisation,

$S(\lambda)$ spectre d'émission,

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ les spectres de réponse de l'œil (cf. figure ci-contre).

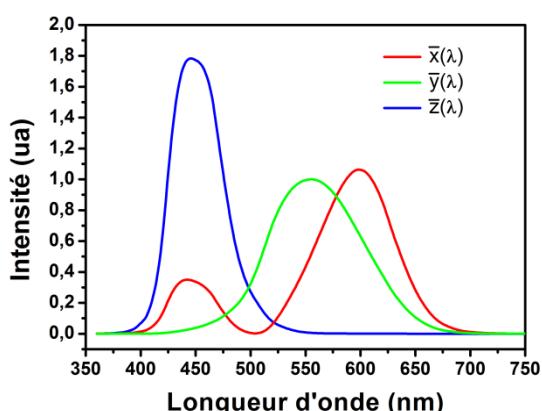


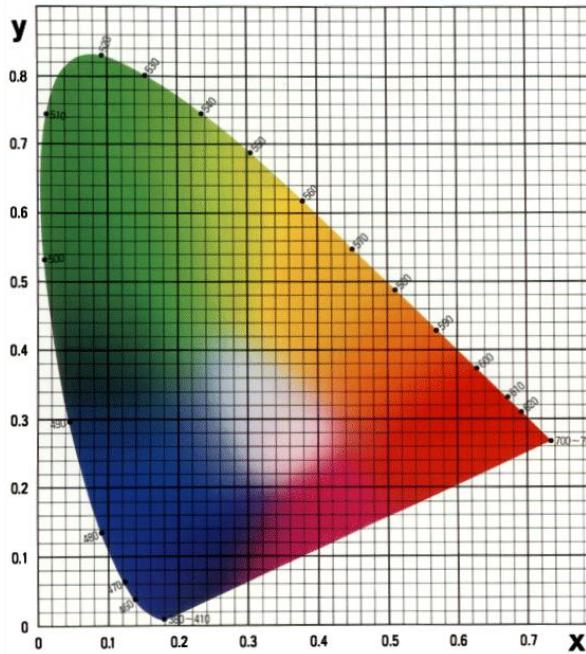
Figure 1.3 : Spectres de réponse de l'œil humain.

Le diagramme de chromaticité utilisé n'est qu'en deux dimensions. Il s'agit en fait d'une projection du diagramme avec la condition $x_{CIE} + y_{CIE} + z_{CIE} = 1$.

$$x_{CIE} = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y_{CIE} = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z_{CIE} = \frac{Z}{X + Y + Z}$$



1.2 Matériaux luminescents : généralités¹

1.2.1 Matrice hôte et dopant

Nous nous intéressons uniquement ici aux matériaux cristallins inorganiques. Un luminophore est constitué d'un réseau hôte et d'un ou plusieurs dopants qui sont introduits, en général en substitution d'un ion de la matrice d'accueil et qui sont à l'origine de la luminescence par la mise en jeu de leurs transitions électroniques. Notons par ailleurs que dans certains matériaux, il n'est pas nécessaire de réaliser un dopage pour obtenir une émission visible (ZnO par exemple, qui émet dans le vert grâce à ses défauts), mais cela ne constitue pas l'objet des travaux présentés ici.

Les éléments pouvant émettre une lumière visible sont nombreux, et l'on compte parmi eux certains éléments de transition, des métaux nobles, les terres rares et l'uranium. Les matrices d'accueil sont également nombreuses et de diverses natures : oxydes, fluorures, phosphates, sulfures. La classification périodique en Figure 1.5 présente les éléments dits "émetteurs" et ceux constituant les matrices d'accueil.

Le tableau périodique des éléments luminescents est coloré pour indiquer les catégories d'éléments. Les éléments émetteurs sont en vert, les éléments constituant les matrices sont en violet, et les éléments constituant le plasma sont en jaune. Une légende dans le tableau indique :

- Activator elements (émetteurs) : vert
- Plasma elements (constituant le plasma) : jaune
- Host lattice elements (constituant les matrices) : violet

 Les éléments sont classés par périodes et groupes, avec les éléments de transition et les terres rares distincts. Les éléments de la période 1 (H, He) sont au sommet, suivis par les groupes 13 à 18. Les terres rares sont placées entre le groupe 3 et le groupe 4.

Figure 1.5 : Tableau périodique des éléments luminescents. Vert : éléments émetteurs. Violet : éléments constituant les matrices. Jaune : éléments constituant le plasma (exciteur).

Les premiers luminophores furent des matrices dopées avec des métaux, tels que les composés $(\text{Ca},\text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ émettant dans le rouge ou encore $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ possédant une émission verte. Ce n'est qu'en 1965 qu'apparut le premier luminophore à base de terre rare : le vanadate d'yttrium dopé à l'europium trivalent ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) et émettant une couleur rouge.

¹ Le lecteur trouvera plus de détails dans les références suivantes : [1][8][2]

L'engouement pour les luminophores dopés en terres rares et les lampes fluorescentes vint tout d'abord des travaux de Koedam et de Opstelten qui montrèrent vers le milieu des années 1960 qu'il était possible d'obtenir une lumière blanche avec un haut rendement en intensité par combinaison de trois matériaux représentant chacun une couleur primaire et émettant à 450 nm, 545 nm et 610 nm. A la même époque, la société Rhône-Poulenc parvint à mettre au point un procédé de séparation des terres rares qui était jusque là complexe à cause de la proximité chimique de ces éléments, et qui permit d'obtenir des composés de terres rares extrêmement purs [6]. L'avantage de l'utilisation des terres rares est de pouvoir obtenir une émission monochromatique du fait des transitions de type $f-f$ très peu sensibles à l'environnement cristallin. Ainsi, dans les années 1970 apparurent progressivement les premiers luminophores pour lampe fluorescente : $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (rouge), puis $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ (bleu) et enfin $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (vert). Depuis d'autres matrices sont apparues suivant les utilisations que l'on en fait (écrans cathodiques, DEL). Le tableau ci-après regroupe différents luminophores.

Année	Matériaux	Couleur
1935	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$	Vert
1937	$3\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \bullet \text{CdCl}_2:\text{Mn}^{2+}$	Orange
1953	$(\text{Sr},\text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$	Rouge
1959	ZnS:Ag^+	Bleu
1959	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$	Rouge
1960	$3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \bullet \text{SrF}_2:\text{Sn}^{2+},\text{Mn}^{2+}$	Jaune
1966	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Rouge
1968	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$	Bleu
1976	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$	Vert
1977	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	Rouge
1981	$\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$	Vert
1990	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	Bleu

Tableau 1-1 : Quelques luminophores [1].

Le Tableau 1-1 montre l'évolution des matrices hôtes vers des structures résistantes aux contraintes thermiques et aux décharges plasma qui se produisent dans les dispositifs d'affichage et d'éclairage. En plus d'être en mesure d'accepter le dopant, la matrice doit posséder un *gap* suffisamment large pour contenir les niveaux émetteurs du ou des dopants.

Les progrès dans le domaine des luminophores n'ont pas cessé, et les matériaux continuent encore d'être optimisés en modifiant leur nature, leur teneur en dopant, leur taille et leur forme.

Suivant le matériau et le dopant utilisés, les processus physiques amenant à l'émission peuvent être totalement différents, et les études pour améliorer les rendements lumineux sont de plus en plus nombreuses.

1.2.2 Mécanismes de luminescence

En 1917, Einstein introduisit des coefficients qui ont permis une description précise de l'interaction rayonnement-matière au moyen de la mécanique quantique [7]. La probabilité d'absorption d'un photon par un atome est donnée par B_{ab} . Cette absorption permet à une population d'électrons de passer du niveau fondamental a à un niveau excité b . Une fois portés à ce niveau, les électrons n'y restent pas indéfiniment et retombent vers le niveau fondamental, et s'il y a émission de photons, on parle d'émission spontanée, dont le coefficient est noté A_{ba} .

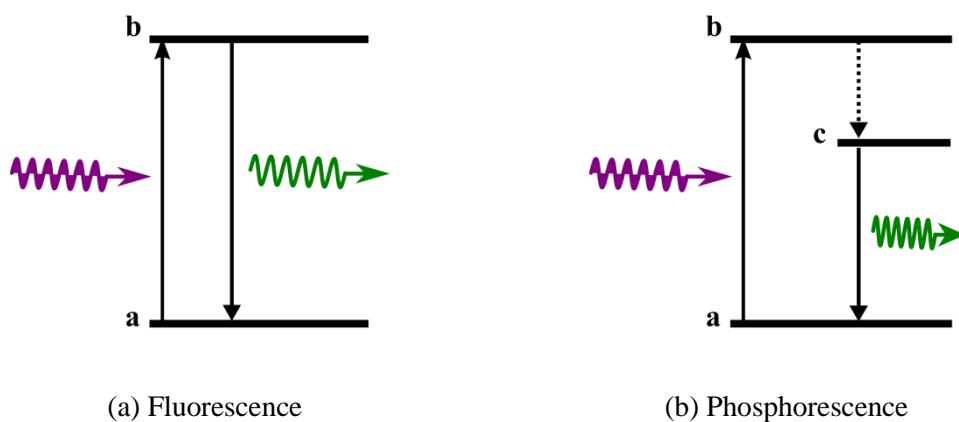


Figure 1.6 : (a) Mécanisme de fluorescence (b) Mécanisme de phosphorescence.

La luminescence est un processus pouvant se décrire en deux étapes qui sont tout d'abord l'excitation du centre émetteur par un apport d'énergie extérieur (un rayonnement UV dans notre cas), puis sa relaxation conduisant à l'émission de photons visibles. Cette émission peut se faire différemment selon le centre émetteur. Il convient de distinguer ainsi deux phénomènes : la fluorescence, qui est un retour à l'état fondamental rapide et doté d'un temps de vie inférieur à 10 ms et la phosphorescence, qui au contraire a un temps de vie supérieur à 10 ms (cf. Figure 1.6). La phosphorescence se rencontre dans les substances qui continuent à émettre une lumière visible après l'arrêt de l'irradiation, ce qui constitue un phénomène indésirable pour certaines applications telles les lampes fluorescentes. Les luminophores destinés à des systèmes d'éclairage limitent donc au maximum ce phénomène. Pour la suite, lorsque nous utiliserons le terme "luminescence", nous en référerons uniquement à la fluorescence.

1.2.2.1 Absorption

Avant d'émettre, le dopant doit absorber de l'énergie pour passer à un état excité et la restituer lors de son retour à l'état fondamental. L'excitation peut se faire de façon directe ou indirecte, comme le montre la Figure 1.7.

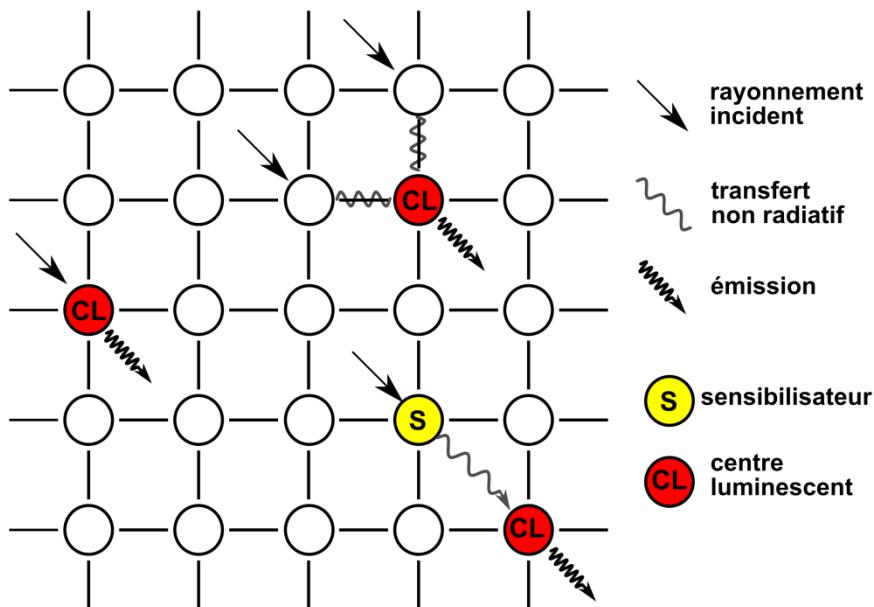


Figure 1.7 : Schéma des mécanismes d'excitation du centre luminescent introduit dans une matrice hôte.

L'absorption de l'énergie du rayonnement incident directement par le centre émetteur provoque son excitation. D'autre part il est possible que le dopant ne puisse pas absorber directement cette énergie incidente. Dans ce cas là, un codopant (ou sensibilisateur) est introduit afin de pouvoir d'exciter le centre émetteur par transfert énergétique, ou encore il y a transfert de charge de la matrice au centre émetteur.

Après avoir été excité, le dopant revient à son état fondamental par relaxation radiative, avec émission de photons visibles, ou non radiative.

1.2.2.2 Transitions radiatives

L'électron placé dans un champ électromagnétique est soumis aux composantes électrique et magnétique. Les transitions dipolaires étant de magnitude beaucoup plus grande que les transitions quadripolaires, l'approximation dipolaire électrique et magnétique pour les transitions radiatives constitue une bonne approche [8]. La parité des opérateurs électrique et magnétique dictent les règles de sélection (règles de Laporte) qui s'énoncent ainsi dans cette approximation :

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ (sauf la transition } 0 \rightarrow 0)\end{aligned}$$

Les transitions optiques sont dues à une perturbation du système exprimée par le terme $\sum_i -e\vec{r}_i$ qui représente le moment dipolaire électrique. On définit le moment dipolaire de transition entre deux niveaux b et a par :

$$M_{ab} = \left\langle \Psi_a \left| \left(\sum_i \vec{r}_i \right) \right| \Psi_b \right\rangle$$

Cette expression [1] est valable aussi bien pour l'absorption que pour l'émission. Les coefficients d'Einstein sont proportionnels à $|M_{ab}|^2$, et le coefficient A_{ba} est la probabilité pour qu'une émission spontanée ait lieu. L'inverse de cette grandeur donne le temps de vie de la transition radiative entre les deux états :

$$\tau_{ba} = A_{ba}^{-1}$$

Ainsi pour une émission spontanée qui a une forte probabilité d'avoir lieu, le temps de vie radiatif sera court. Plus généralement nous parlerons de temps ou de durée de vie.

L'intensité d'une transition d'émission ou d'absorption est exprimée par la force d'oscillateur f_{ab} qui est aussi proportionnelle à $|M_{ab}|^2$

$$f_{osc} = \propto \nu |M_{ab}|^2$$

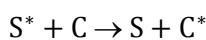
Avec ν la fréquence de la transition

1.2.2.3 Transitions non radiatives

Ces transitions ne s'accompagnent pas d'émission de photons, et seront toujours en compétition avec les processus radiatifs. D'une grande importance, elles peuvent donner lieu à une extinction de luminescence, et doivent donc être limitées afin d'obtenir un rendement optimal de luminescence. Ce type de transitions peut prendre différentes formes et la plupart du temps, l'énergie restituée est dissipée dans la matrice par l'intermédiaire de phonons. La contribution des phonons élargit les bandes d'émission lorsqu'il s'agit de transitions impliquant des niveaux sensibles à l'environnement, comme c'est le cas pour l'europium divalent.

1.2.2.4 Transfert d'énergie. Exemple du LAP:Ce³⁺,Tb³⁺

Lors d'un codopage, un sensibilisateur S transfère son énergie au Centre Luminescent (noté C). Un exemple couramment utilisé est le codopage cérium/terbium, par exemple dans le luminophore vert LaPO₄:Ce,Tb (cf. ci-après). Le mécanisme de transfert d'énergie peut être décrit par :



Pour qu'il y ait transfert d'énergie entre deux centres luminescents, il est nécessaire qu'une interaction physique se produise entre eux. On distinguera l'interaction électrostatique de l'interaction d'échange. La première consiste en l'instauration d'une interaction coulombienne type dipôle-dipôle entre les deux centres. La seconde requiert un contact physique entre les deux centres car on peut la considérer comme un échange de particules entre le donneur et l'accepteur (cf. Figure 1.8). Le modèle de Dexter [9] dans l'étude des terres rares est le plus utilisé car il prend également en compte les transitions interdites.

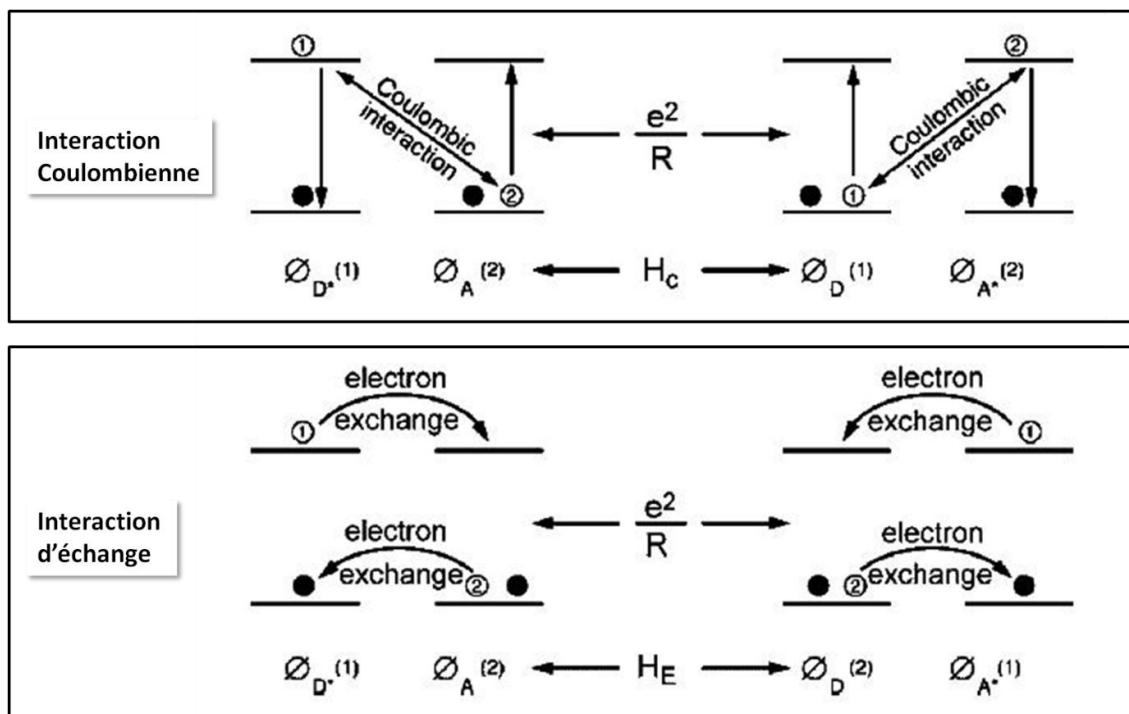


Figure 1.8 : Schématisation du transfert d'énergie entre un donneur D (le sensibilisateur) et un accepteur A (le centre luminescent) dans le cas de l'interaction coulombienne et de l'interaction d'échange. Schéma d'après Ronda [8].

Les contraintes auxquelles sont soumis les deux processus ne sont pas les mêmes, notamment en terme de distance entre les ions. Ainsi pour une interaction dipôle-dipôle coulombienne, la distance critique maximale est de 35 Å tandis que pour une interaction d'échange elle est de 10 Å. La distance pour l'interaction d'échange est nettement plus courte, ceci est dû au fait que les orbitales doivent pouvoir se recouvrir, ce qui induit une dépendance angulaire et donc une sensibilité à la covalence.

Relaxation croisée

Un cas particulier de transfert énergétique est la relaxation croisée (cf. Figure 1.9), qui se produit lorsque deux dopants identiques sont proches et qu'il y a résonance entre des niveaux. L'un joue le rôle de donneur et l'autre d'accepteur.

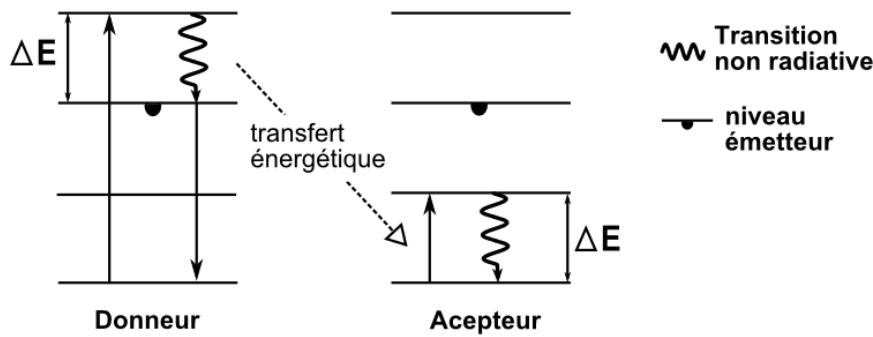


Figure 1.9 : Relaxation croisée entre deux ions identiques, dont l'un joue le rôle de donneur, l'autre d'accepteur

Ainsi si les interactions entre deux centres correctement choisis peuvent améliorer la luminescence par transfert, en revanche une concentration trop élevée en centres identiques peut être néfaste car elle provoque une extinction de la luminescence.

D'autre part, la présence de centres poisons assez proches des centres luminescents, comme un défaut structural, une impureté telle que le fer, le cobalt ou le nickel, peuvent provoquer une baisse de luminescence en engendrant un transfert d'énergie et en piégeant l'électron, limitant alors les processus radiatifs.

Exemple : $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$

Le luminophore vert LAP possède une émission centrée à 535 nm grâce au Tb^{3+} (configuration fondamentale $[\text{Xe}]4f^8$) qui est excité via Ce^{3+} (configuration fondamentale $[\text{Xe}]4f^1$) par transfert énergétique. Ce dernier se fait par interaction d'échange, comme le montre le diagramme d'énergie suivant (cf. Figure 1.10).

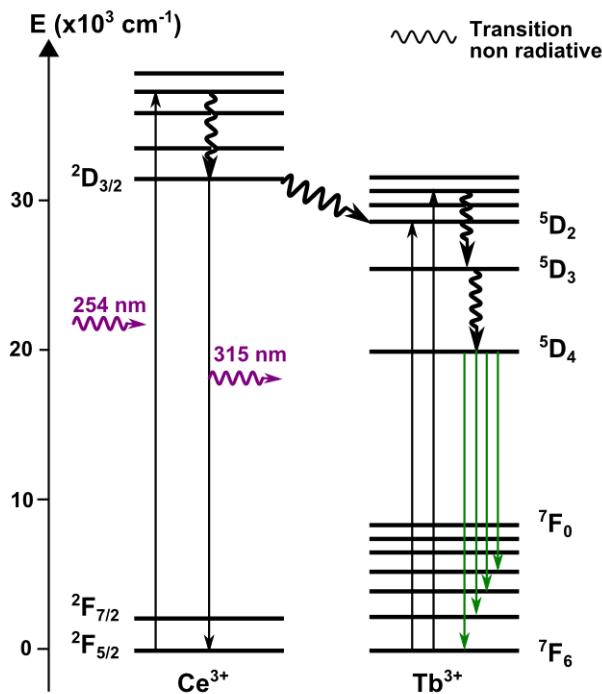


Figure 1.10 : Processus de transfert d'énergie du Ce^{3+} au Tb^{3+} . Le transfert d'énergie entre deux ions Ce^{3+} n'est pas schématisé ici. La réémission à 315 nm est absorbée par un autre ion Ce^{3+} . [10].

L'intérêt de ce codopage est de pallier la faible absorption du Tb^{3+} à 254 nm. Ce^{3+} absorbe l'énergie incidente du plasma et la restitue de façon adéquate au Tb^{3+} pour pouvoir obtenir l'émission désirée.

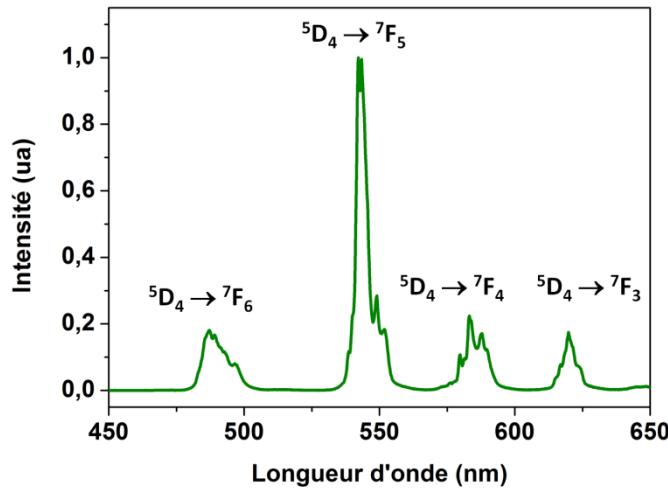


Figure 1.11 : Spectre d'émission du LAPCeT (excitation à 254 nm). Echantillon Rhodia.

Le spectre d'émission est composé de raies correspondant aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_{J=6,5,4,3}$ du Tb^{3+} .

1.2.2.5 Modèle du diagramme de configuration

Cette représentation simple, en prenant en compte l'interaction entre le dopant et son environnement, permet d'expliquer certains mécanismes de fluorescence (cf. Figure 1.12). Le potentiel effectif auquel les électrons sont soumis est dépendant des positions nucléaires (approximation adiabatique). Les vibrations locales du réseau peuvent être assimilées en première approche à celles d'un oscillateur harmonique. Lorsque le système est à l'équilibre, le dopant se situe à une distance Q_0 des ligands, et le passage à l'état excité entraîne une modification des liaisons et de la distance dopant-ligand qui est alors de Q_1 .

La courbe de l'énergie potentielle en fonction de Q_i est une parabole, et les niveaux vibrationnels sont séparés par une distance égale au sein de chaque courbe. La contribution des phonons diffère dans l'état fondamental et excité, et l'introduction des facteurs de Huang-Rhys, qui traduisent le nombre moyen de phonons impliqués dans les processus d'émission et d'absorption, permet d'en rendre compte. Dans l'approximation harmonique, les paraboles des états fondamental et excité ont la même courbure. Cette dernière traduit les forces de liaison entre métal et ligand, autrement dit la force du champ cristallin.

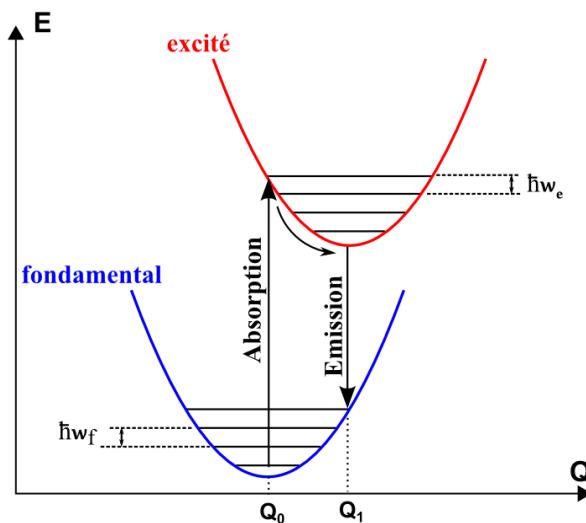


Figure 1.12 : Diagramme de configuration.

Les transitions optiques ont lieu entre niveaux vibrationnels et sont verticales (approximation de Franck-Condon). Le diagramme de configuration peut servir ainsi à illustrer certains phénomènes tels que le transfert d'énergie ou encore l'extinction thermique. Lorsque les deux paraboles **f** et **e** (fondamental et excité) se croisent, le retour à l'état fondamental s'effectue de façon non radiative. Ce modèle peut expliquer l'extinction de luminescence due à la température (cf. Figure 1.13(a)). Un autre mode de retour engendrant des transitions non radiatives est schématisé en Figure 1.13 (b). Lorsque la transition entre les deux paraboles **f** et **e** est interdite, et qu'il y a une autre parabole **e'** croisant les deux précédentes et avec laquelle la transition **f** à **e'** est autorisée, nous pouvons avoir une relaxation de la parabole **e'** vers **e**, et s'ensuit une

transition optique entre le bas de la parabole **e** vers **f**. Ce cas sert à expliquer les phénomènes ayant lieu notamment au sein de Tb^{3+} . Nous avons vu que cet ion a une configuration fondamentale $4f^8$. Le processus de luminescence est décrit par le cycle suivant : $4f^8 \rightarrow 4f^75d$, puis relaxation vers 5D , et à partir de là émission $^5D \rightarrow ^7F$, comme le montre le schéma ci-dessous.

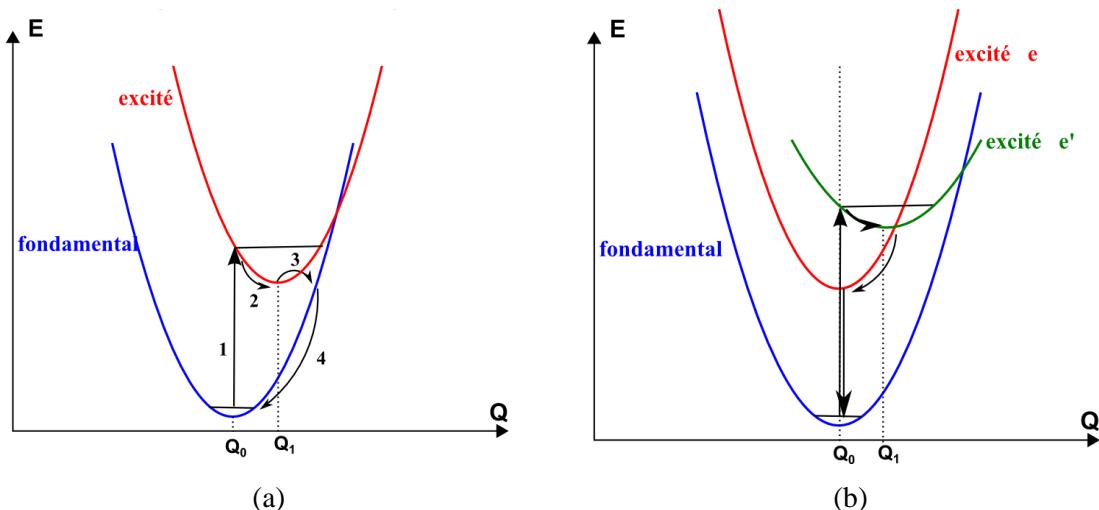


Figure 1.13 : Illustration de modes de transition non radiative par le modèle de diagramme de configuration [2].

1.3 Propriétés optiques des terres rares

1.3.1 Configuration électronique

Les éléments lanthanides du cérium à l'ytterbium se trouvent souvent sous forme trivalente (TR^{3+}) et possèdent la particularité d'avoir des couches $4f$ incomplètes et protégées par les couches externes $5s^25p^6$. De ce fait, elles sont beaucoup moins sensibles aux variations de champ cristallin que ne le sont les métaux de transition. Introduits dans une matrice, les ions lanthanides se comportent comme des ions quasiment libres. Leur configuration électronique classique est de la forme $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 1$ à 13), et le remplissage progressif de la couche $4f$ détermine les propriétés optiques de chaque terre rare. Cette distinction au niveau des caractéristiques spectroscopiques vient du fait que les transitions concernées sont de type $f \rightarrow f$. Ces transitions, interdites par les règles de Laporte, sont partiellement levées lors de l'introduction de l'élément terre rare au sein d'une matrice. De plus, ces niveaux f rencontrent également une levée de dégénérescence due avant tout aux interactions coulombiennes, puis au couplage spin-orbite et enfin à l'action du champ cristallin, comme le montre la Figure 1.14.

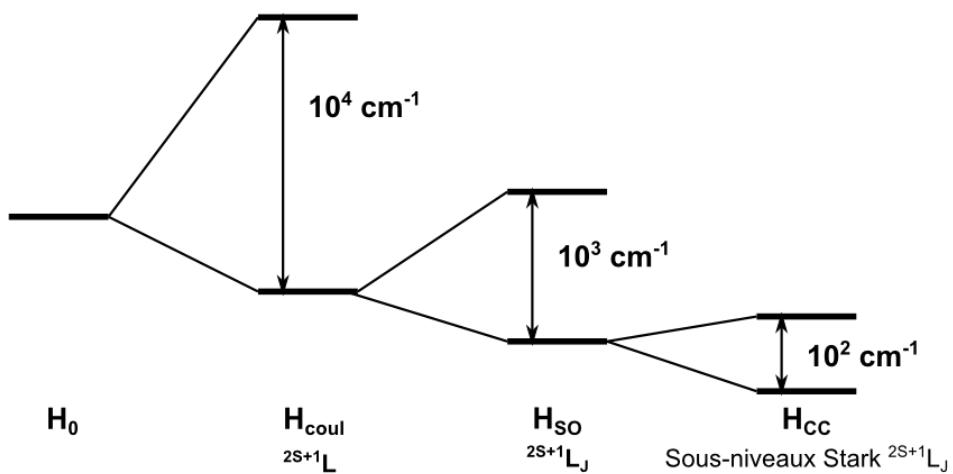


Figure 1.14 : Niveaux d'énergie des TR^{3+} et levées de dégénérescence dues aux diverses contributions. H_{coul} = interaction coulombienne. H_{so} = couplage spin-orbite. H_{cc} = influence du champ cristallin.

Le champ cristallin n'influence que les sous-niveaux Stark, aussi le couplage entre la matrice et le dopant sera faible. Quelques éléments ont des propriétés engendrées par des transitions type $f \rightarrow d$, tels que Ce^{3+} , et sont plus sensibles aux variations de champ cristallin. Certaines terres rares peuvent adopter des degrés d'oxydation autres que 3+, tel l'europium qui peut adopter un degré d'oxydation 2+, ou encore le cérium qui peut adopter un degré d'oxydation 4+. Le changement du degré d'oxydation entraîne une modification des transitions et donc des propriétés optiques. Ainsi, par exemple, Eu^{3+} est réputé pour son émission rouge tandis que Eu^{2+} est surtout utilisé pour son émission bleue.

Le diagramme de Dieke (cf. Figure 1.15) représente les positions des niveaux électroniques pour les TR^{3+} du cérium à l'ytterbium, établis en dopant une matrice de chlorure de lanthane (LaCl_3) avec les différents ions. Les éléments Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} et Lu^{3+} , n'ayant pas de couche 4f partiellement remplie, possèdent des propriétés différentes, et en particulier au niveau des transitions électroniques pouvant engendrer des processus d'excitation et d'émission dans le visible ou proche visible. Chaque niveau J représenté sur le diagramme de Dieke est dégénéré $2J+1$ fois au plus (ou $J+1/2$ si J est demi-entier), dégénérescence levée par le champ cristallin.

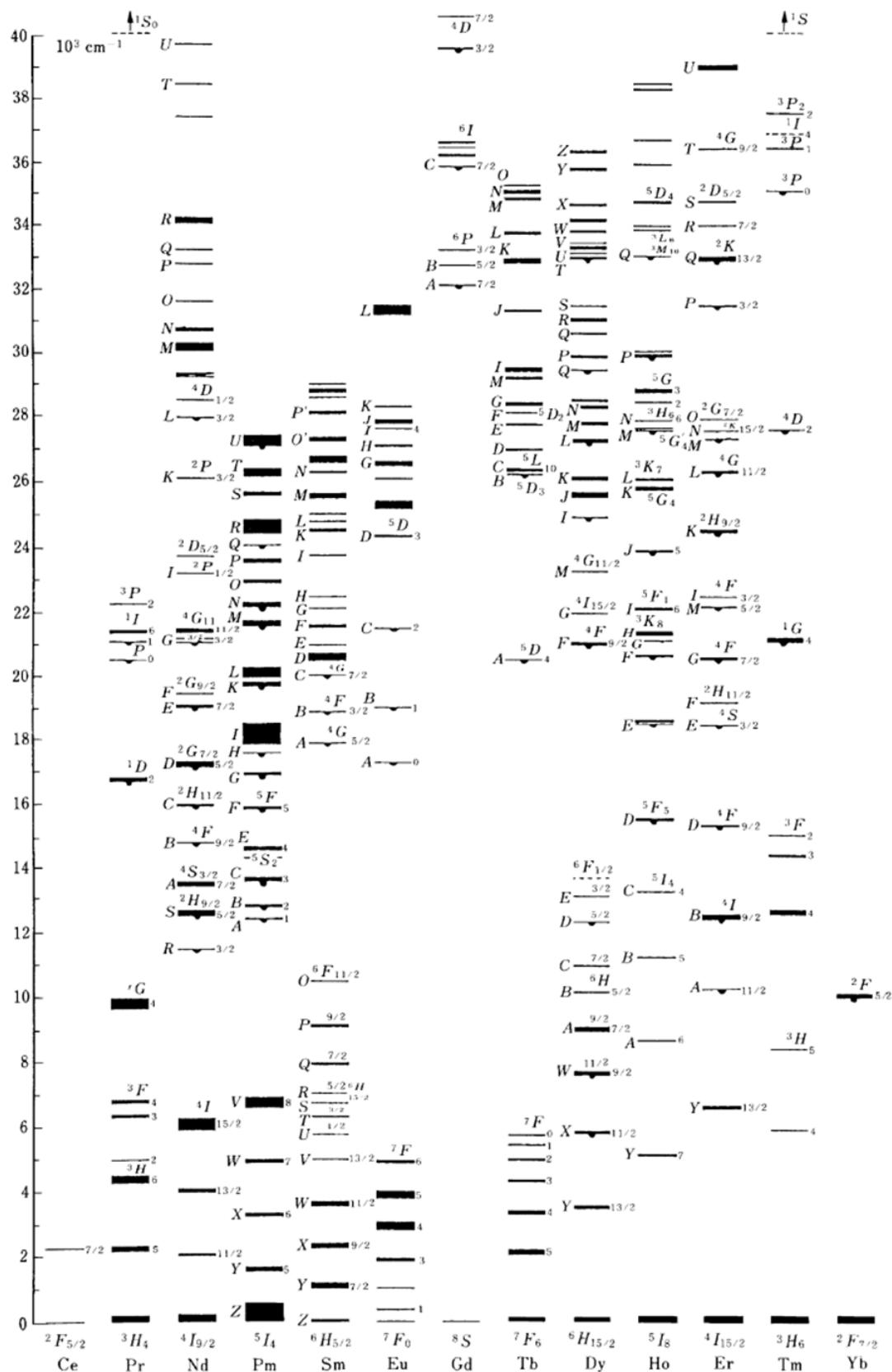


Figure 1.15 : Diagramme de Dieke [11].

Les luminophores les plus utilisés pour les lampes fluocompactes sont le YOX:Eu³⁺, le BAM:Eu²⁺ (ou BAMEu) et le LAP:Ce³⁺, Tb³⁺ (aussi appelé LaPCeT). L'émission de Eu³⁺ et Tb³⁺ est due aux transitions optiques intraconfigurationnelles de type $f \rightarrow f$, tandis que celles de Eu²⁺ et Ce³⁺ sont dites interconfigurationnelles de type $f \rightarrow d$.

1.3.2 Transitions intraconfigurationnelles. Exemple du YOX:Eu³⁺

Les transitions $f \rightarrow f$ sont les plus communes au sein des terres rares. Dans l'approche dipolaire, les transitions électriques sont interdites et les magnétiques autorisées. Lors de l'incorporation de l'ion au sein d'une matrice cristalline, l'interdiction est partiellement levée et la transition dipolaire électrique peut être alors forcée par l'intermédiaire d'un mélange des configurations d'énergies plus élevées que $4f$ avec les orbitales impaires du champ cristallin. Ceci constitue la base de la théorie de Judd-Ofelt [12], [13] qui donne l'expression de la force d'oscillateur d'une transition d'un niveau J à un niveau J' pour les terres rares [8].

$$f_{osc} \propto \frac{v}{(2J+1)} \sum_{k=2,4,6} \Xi_k |\langle SLJ | U^k | S'L'J' \rangle|^2$$

v fréquence de la transition

Ξ_k paramètre de Judd prenant en compte les composantes impaires du champ

U^k élément de matrice de l'opérateur tensoriel décrivant les interactions électrostatiques et spin-orbite

Les transitions donnent lieu à des spectres d'émission sous forme de raies fines. L'environnement ne joue pas autant sur l'émission que dans le cas de transitions d , mais l'introduction du dopant au sein d'un site parfaitement centrosymétrique ne permet pas de lever l'interdiction et amène à une extinction de luminescence.

Pour illustrer les transitions $f \rightarrow f$ nous allons étudier le cas de l'europium trivalent, qui sert de dopant pour le YOX (de formulation $Y_2O_3:Eu^{3+}$) [14]. Ce matériau constitue la composante rouge dans les FL et les écrans plasma. L'émission met en jeu les transitions $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ et son spectre d'émission est constitué de plusieurs pics avec un pic principal vers 615 nm (cf. Figure 1.16).

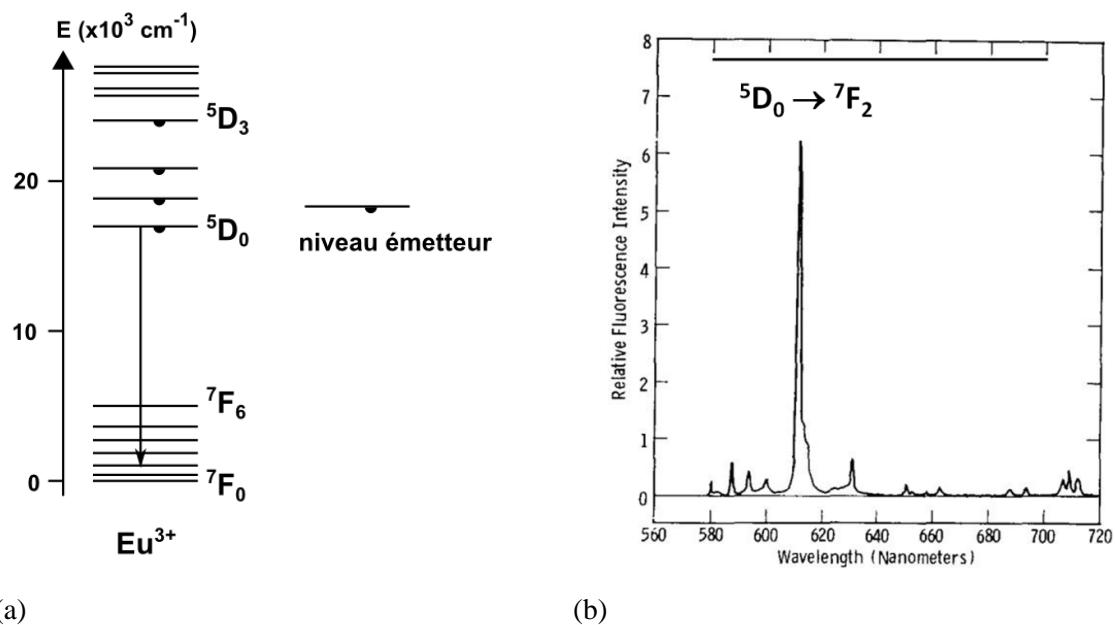


Figure 1.16 : (a) Niveaux d'énergie de Eu^{3+} et transitions impliquées dans le YOX (b) Spectre d'émission du YOX d'après Riedel [14].

Le YOX, matériau de référence pour une émission dans le rouge, possède une structure cubique, et les sites occupés par le dopant ne possèdent pas de symétrie d'inversion. Cette particularité provoque le couplage des composantes impaires du champ cristallin au sein des niveaux $4f$ et les transitions dipolaires électriques ne sont alors plus strictement interdites et peuvent être forcées.

Le dopage s'effectue ici en substitution de l'yttrium par l'europtium à un taux d'environ 5% mol. Un dopage à plus haute concentration entraîne le phénomène de relaxation croisée qui diminue la luminescence [15]. Ce phénomène est également à l'origine du rouge intense généré par le dopant car il inhibe l'émission bleue de Eu^{3+} (issue du niveau 5D_2) à partir d'une très faible teneur en europtium [8].

1.3.3 Transitions interconfigurationnelles. Exemple du BAM:Eu²⁺

Ces transitions de type $f \rightarrow d$ sont responsables de la luminescence de l'europtium divalent et du cérium trivalent. Contrairement aux transitions dipolaires électriques précédentes, celles-ci sont autorisées du fait du changement de parité entre les orbitales f et d . Les durées de vie de ces transitions sont courtes, de quelques dizaines de nanosecondes pour Ce^{3+} à la microseconde pour Eu^{2+} . Une autre caractéristique de ces transitions est leur sensibilité à l'environnement due à l'extension spatiale des orbitales d qui entraîne un couplage important avec le réseau et influence donc les propriétés optiques. Le placement des niveaux d'énergie 5d

est donc important dans la compréhension des mécanismes de fluorescence, et a été effectué par Dorenbos dans diverses matrices [16] [17][18].

Afin d'illustrer ces transitions, nous présentons ci-après les caractéristiques de l'europium divalent, et plus particulièrement celles du BAM:Eu. L'europium divalent a pour configuration électronique $[Xe]4f^7$. Les transitions optiques au sein de cet ion impliquent le niveau $5d$ ($4f^7 \rightarrow 4f^65d$). Contrairement aux lanthanides trivaux qui voient leurs niveaux peu influencés par le champ cristallin, les niveaux $5d$ dépendent fortement de l'environnement.

La position des niveaux $4f^65d$ est affectée principalement par le champ cristallin qui agit par levée de dégénérescence. Selon la matrice, le niveau $^6P_{7/2}(4f^7)$ se trouve en dessous des niveaux $5d$ ou au-dessus du niveau le plus bas appartenant à cette configuration. Dans le cas du BAM ce niveau est au-dessus. Selon le champ cristallin et l'interaction entre le dopant et les ligands environnents, l'émission sera donc influencée et peut aller de l'ultra-violet au rouge (pour la matrice CaS:Eu par exemple [19]), en passant par le bleu.

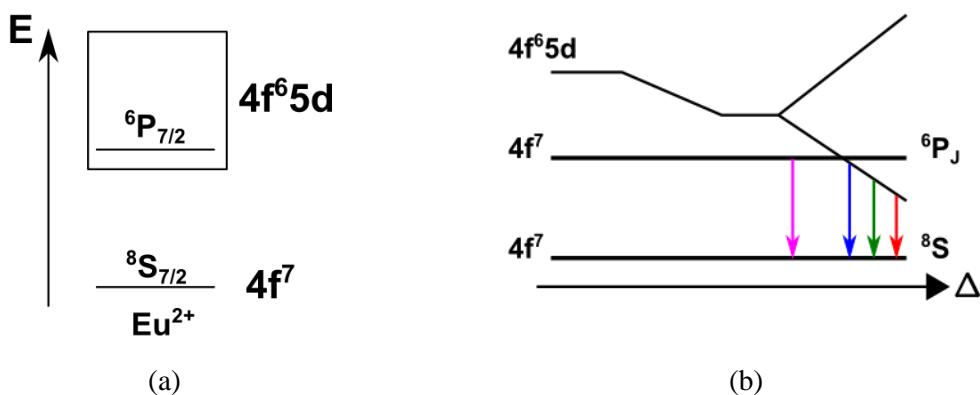


Figure 1.17 : (a) Niveaux d'énergie de l'europium divalent (seuls les deux premiers niveaux de la configuration $4f^7$ sont représentés). L'écart entre le fondamental et le niveau le plus bas appartenant à la configuration $4f^65d$ est d'environ 27.10^3 cm^{-1} . (b) Influence du champ cristallin sur la levée de dégénérescence des niveaux $5d$ et raies d'émission qui en découlent [8].

La levée de dégénérescence des niveaux $5d$ est dépendante de la force du champ cristallin Δ . Pour un champ fort, l'ion Eu^{2+} aura une émission rouge tandis que pour un champ faible cette émission sera bleue. La force du champ cristallin s'évalue notamment par la distance anion-cation et la coordinence. Plus cette distance sera faible, plus le champ cristallin sera fort.

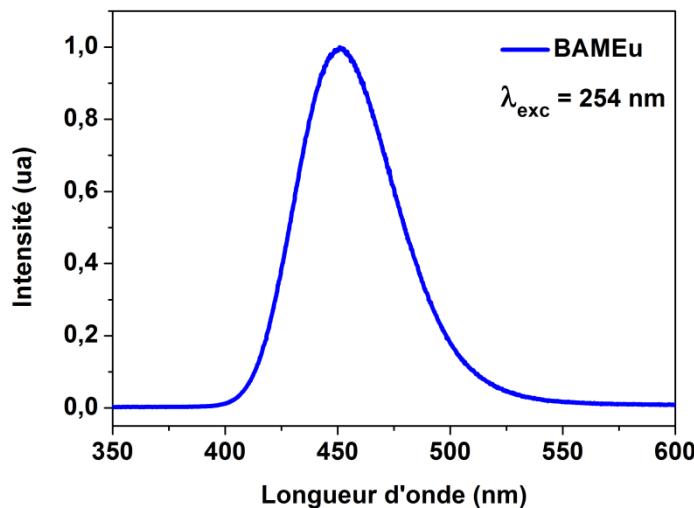


Figure 1.18 : Spectre d'émission du BAM (excitation à 254 nm).

Le spectre d'émission de l'europium dans le BAM est une bande large et de forme asymétrique. Cette largeur est due à la multiplicité des sites (cf. ci-après section 1.5.1) et à la contribution du réseau.

Nous avons vu que les émissions des matériaux peuvent être influencées par divers facteurs comme la concentration du dopant ou un changement d'environnement (modification de la matrice). La synthèse des luminophores influence également l'émission.

1.4 Synthèse des luminophores

1.4.1 Les différentes voies de synthèse

Les luminophores utilisés dans les écrans plasma et lampes fluorescentes sont synthétisés à très haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) et, selon le dopant, sous atmosphère réductrice. Par exemple, le BAMEu et le LaPCeT nécessitent tous deux une synthèse sous $\text{Ar}-\text{H}_2$ afin de réduire Eu^{3+} en Eu^{2+} dans le premier matériau, et éviter l'oxydation partielle du Ce^{3+} dans le second.

Généralement, l'obtention d'un luminophore se divise en trois grandes phases :

- La préparation du précurseur, où les réactifs de départ sont mélangés
- Le recuit de synthèse, pendant lequel la cristallisation a lieu
- Le lavage et un léger broyage afin d'éliminer les agrégats et obtenir une poudre homogène (cette étape du procédé de synthèse ne sera pas détaillée dans ce mémoire).

La préparation du précurseur diffère selon le matériau désiré. Le BAMEu par exemple, peut être synthétisé par sol-gel [20], spray-pyrolyse [21], micro-ondes [22] ou voie solide [23]. Cette dernière est la plus utilisée car plus aisée à mettre en œuvre. Le LAP quant à lui est préférentiellement synthétisé par co-précipitation [24]. Ces méthodes agissent différemment sur la morphologie et la taille des grains des luminophores, qui ont également un impact sur les propriétés optiques.

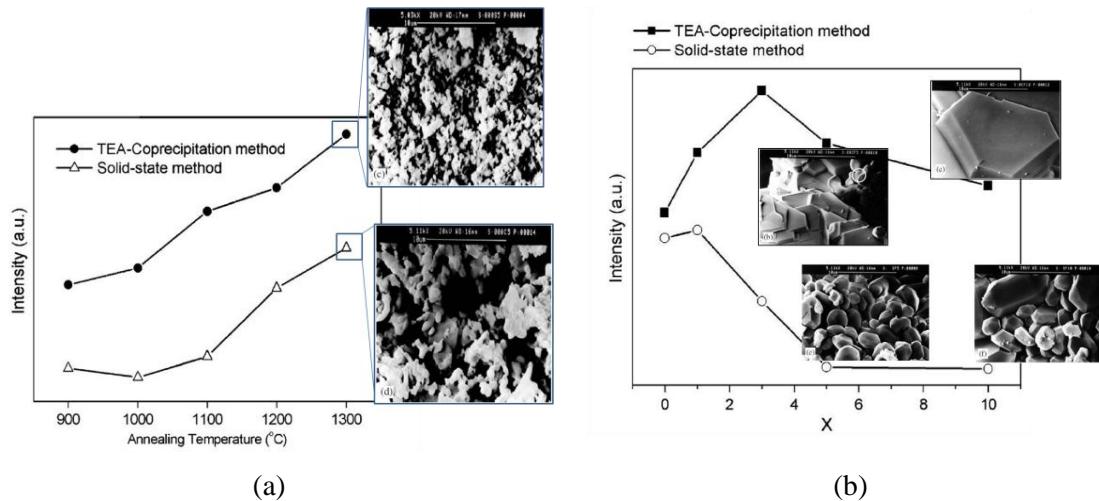


Figure 1.19 : Evolution de l'intensité d'émission du BAMEu pour deux voies de synthèse distinctes (a) en fonction de la température de synthèse (b) en fonction de la morphologie. Images d'après Chen et al. [24].

Les réactifs sont d'une importance capitale car ils déterminent la taille et la morphologie finale du luminophore qui jouent sur la luminescence. Pour le BAM, Kang et al. [25] ont étudié l'impact de plusieurs réactifs (nitrates, acétates, chlorures) en guise de source sur la morphologie et la photoluminescence (PL) qui s'avère être meilleure avec l'utilisation de nitrates. L'alumine est aussi souvent utilisée comme source d'aluminium. Peu réactive et constituant la majeure partie du mélange initial, sa microstructure détermine celle du luminophore, comme le montrent les travaux d'Oshio et al [26] qui ont étudié cette influence.

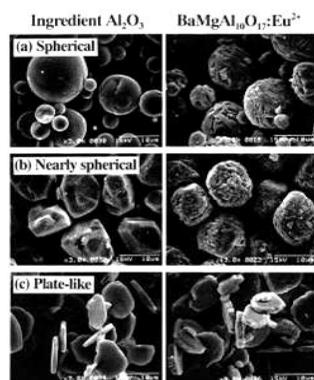


Figure 1.20 : Influence de l'alumine de départ sur la microstructure finale du BAM d'après Oshio et al. [26].

Le recuit de synthèse influence également l'émission. Ainsi, d'une manière générale, en augmentant la température, l'intensité augmente [27][28] du fait d'une amélioration de la cristallinité [26].

Afin de pouvoir contrôler les paramètres microstructuraux, un additif appelé fondant est couramment utilisé (comme dans l'exemple en Figure 1.19 où l'ajout est AlF_3), et s'applique aux diverses méthodes de synthèse employées.

1.4.2 La synthèse assistée par fondant

Un fondant (aussi appelé flux) est un composé inorganique possédant un point de fusion inférieur à la température de synthèse du matériau désiré. Son utilisation se retrouve principalement dans l'élaboration des céramiques afin d'accélérer le frittage. Son action débute par sa fusion, soit sous la forme d'un corps pur, soit sous la forme d'un eutectique avec le matériau, amenant à un système bi-phased liquide-solide. Selon des critères de solubilité, de mouillage et de diffusion du fondant sur le matériau, la phase liquide engendre un processus de dissolution de la surface des grains, puis permet un transfert de matière et la recristallisation du matériau par reprécipitation. Ceci aura pour conséquence une densification accompagnée d'un grossissement des particules, et également une action sur l'état de surface des grains finaux.

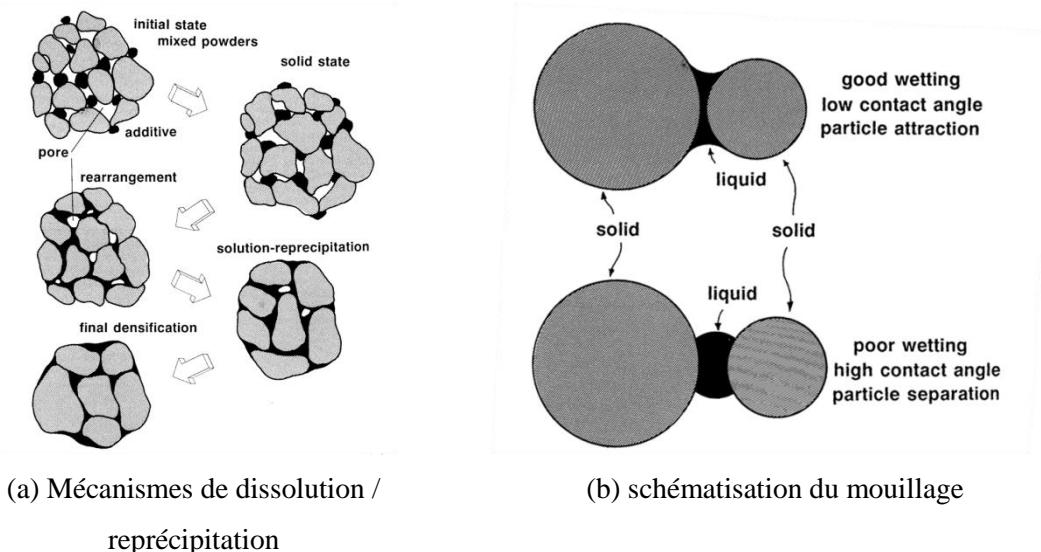


Figure 1.21 : Synthèse assistée par phase liquide, d'après German [29].

En plus d'un façonnage des grains, à partir d'une poudre polycristalline hétérogène, nous pouvons aboutir à des particules plus homogènes en morphologie et en taille.

Malgré une faible quantité utilisée, l'impact qu'a un fondant sur la morphologie, la taille et la surface des grains peut être considérable, comme le montrent les images MEB qui suivent.

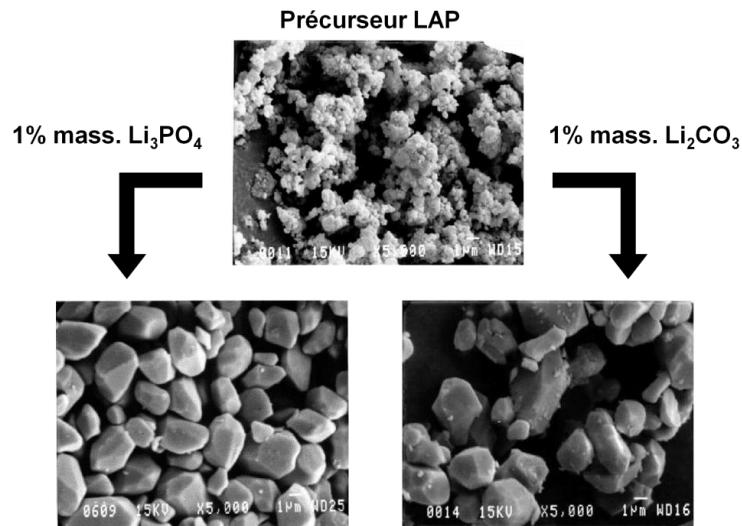


Figure 1.22 : Action de deux fondants (Li_3PO_4 et Li_2CO_3) sur grains de LAP après recuit de synthèse à 1000°C , d'après Duault et al. [30].

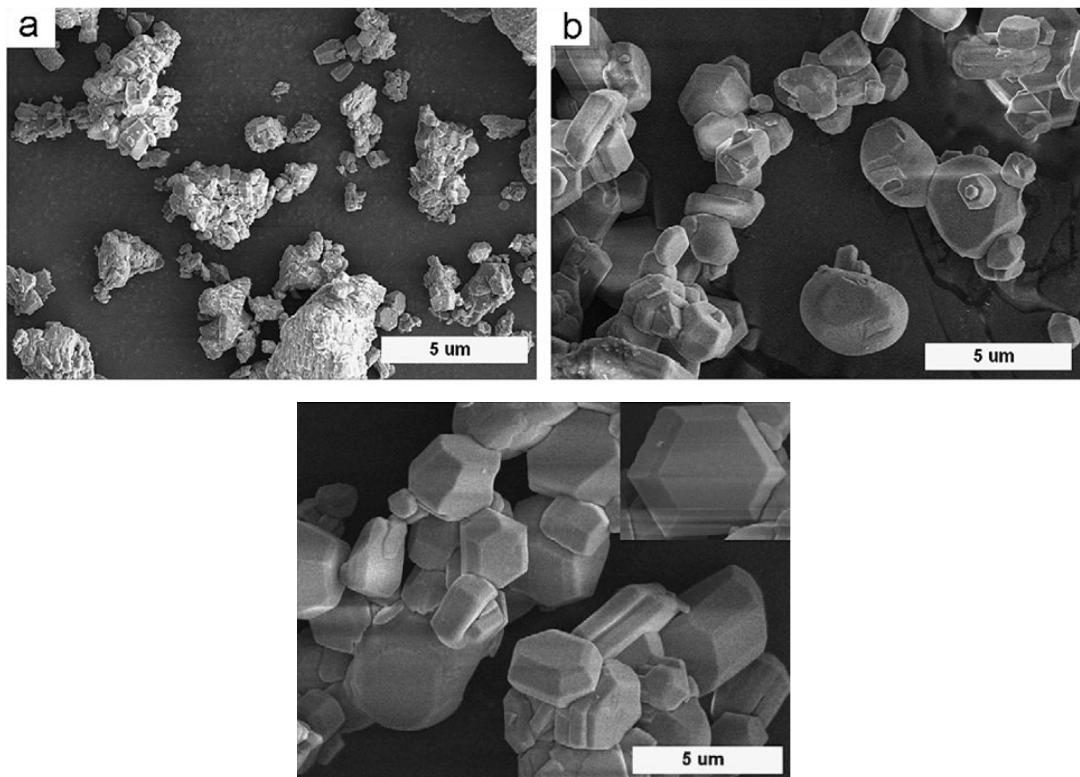


Figure 1.23 : Action d'un flux sur grains de BAM (a) sans fondant (b) 2% mass. Li_2CO_3 , d'après Zhou et al. [31]. Les grains de BAM adoptent une morphologie hexagonale préférentiellement du fait de sa structure (cf. ci-après, section 1.5.1).

L'ajout d'un flux tel que le carbonate de lithium a pour conséquences l'obtention de particules avec une surface lisse, une morphologie contrôlée et de taille plus conséquente, que ce soit pour le LAP ou le BAM. L'utilisation d'un mélangeur est courante lors de la synthèse par voie solide, mais les méthodes de synthèse évoquées précédemment peuvent également y recourir [32] [33].

La nature du fondant ne se limite pas à une seule catégorie : fluorures, phosphates, chlorures et carbonates d'alcalin pourront être choisi en adéquation avec le matériau. Plusieurs études font état de l'action d'un ou plusieurs fondants sur la microstructure des grains et les performances lumineuses qui en découlent [34][35][36][37]. De plus, les fondants abaissent la température de cristallisation du matériau et permettent une diminution du temps de synthèse. Ces nombreux avantages en font des additifs utilisés fréquemment. De ce fait, les industriels possèdent une large connaissance de flux adaptés aux matériaux synthétisés et ce panel ne cesse d'augmenter.

1.5 Présentation du système étudié. Le BAM:Eu²⁺

Nous nous sommes intéressés de près au luminophore bleu, le BAM:Eu²⁺, car bien qu'ayant bénéficié de plusieurs années de perfectionnement en milieu industriel, il peut encore être grandement amélioré. En effet, son défaut principal est la perte de rendement lumineux de 10% à 15% environ qui survient lors de la fabrication des lampes. Malgré cela, il reste encore très utilisé du fait du bon rendement quantique de l'europium divalent (0,97). La recherche de nouveaux luminophores à émission bleue est très active, mais pour l'instant le BAM reste le matériau phare. Afin de mieux appréhender les résultats qui seront présentés aux chapitres 2, 3 et 4, nous allons d'abord détailler la structure et les propriétés optiques du matériau.

1.5.1 Structure cristalline

Le BAM dopé à l'europium divalent² cristallise dans le système hexagonal et a pour groupe d'espace $P6_3/mmc$. Il appartient à la famille des hexaaluminates, qui ont une structure bidimensionnelle composée d'un empilement alterné de blocs spinelles³ denses et de plans de conduction beaucoup moins denses, dont les structures modèles sont l'alumine-β et la magnétoplombite. La structure de l'alumine-β a été découverte par Rankin et Merwin en 1916, puis le modèle a été affiné par les travaux de Bragg en 1917, de Beevers et Ross en 1937, et de Yao et Kummer [38]. Aujourd'hui le terme alumine-β regroupe les composés dérivés de la structure $NaAl_{11}O_{17}$ qui en constitue l'archétype par substitution de Na^+ par d'autres cations comme K^+ , Ag^+ . Cette structure lamellaire comprend des blocs spinelles $[Al_{11}O_{16}]^+$ qui alternent selon l'axe c avec des plans miroirs (aussi appelés de conduction) contenant $[NaO]^-$. L'oxygène (O5) des plans miroirs forme un pontage Al-O-Al entre les tétraèdres AlO_4 des deux blocs consécutifs.

² Par la suite, nous appellerons la matrice dopée BAMEu

³ Le bloc spinelle tire son nom du composé $MgAl_2O_4$ et consiste en un assemblage compact d'ions O^{2-} formant des tétraèdres et des octaèdres au centre desquels se trouvent les ions magnésium et aluminium

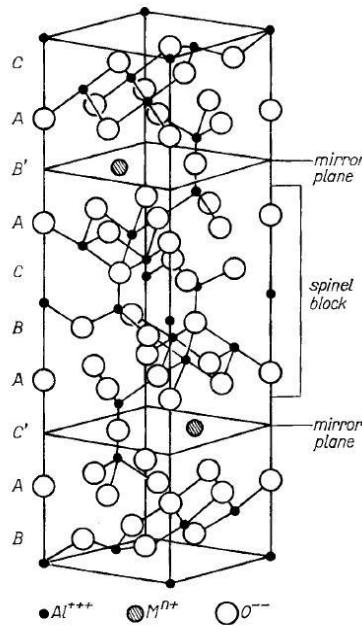


Figure 1.24 : Structure de l'alumine- β , d'après Gourier et al. [39].

Le plan miroir possède trois sites susceptibles d'accepter un cation comme Na^+ [40] :

- Le site Beevers-Ross (BR)
- Le site mid-oxygen (mO)
- Le site anti-Beevers-Ross (aBR)

Ces sites multiples forment un réseau qui permet la mobilité du cation dans les plans (001), appelés plans de conduction (ou plan miroir). Ceci confère à l'aluminate de sodium des propriétés remarquables au niveau de la conduction ionique qui en fait le matériau de référence concernant les superconducteurs ioniques [41] [42].

La structure magnétoplombite, quant à elle, ressemble fort à celle de l'alumine- β à quelques différences près, et en particulier au niveau du plan de conduction qui est plus dense pour la magnétoplombite car contenant trois atomes d'oxygène [43]. Le matériau de référence pour cette structure est $\text{CaAl}_12\text{O}_{19}$ [44].

La stabilité chimique et thermique des blocs spinelles ainsi que la diversité des cations (mono-, di- et trivalents) pouvant être insérés dans les plans miroirs font de ce type de structure une matrice adaptée à plusieurs applications telles que des électrolytes pour batteries sodium / soufre

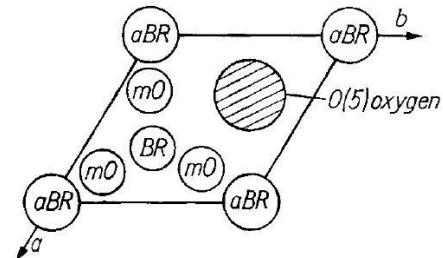


Figure 1.25 : Projection du plan (001) de l'alumine- β (plan miroir) et localisation des sites BR, mO et aBR, d'après Gourier et al. [39].

ou des matériaux pour l'optique [43]. Les aluminates à structure alumine- β et magnétoplombite sont ainsi utilisés depuis les années 1970 en guise de matrice hôte pour l'ion europium divalent [45][46].

Le BAMEu commercial adopte la structure type alumine- β . La structure de la phase BAM a été résolue grâce aux travaux de Iyi et al. qui, dans un premier temps, étudièrent la matrice $\text{Ba}_{0.79}\text{Al}_{10.9}\text{O}_{17.14}$ et localisèrent le baryum près du site Beevers-Ross [47][48]. Puis dans une structure $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, ils insérèrent un cation monovalent, en l'occurrence du potassium, et montrèrent que ce dernier pouvait occuper trois sites : BR, mO et aBR [49].

La structure cristalline de la matrice BAM consiste donc en un empilement de blocs spinelles $[\text{MgAl}_{10}\text{O}_{16}]$ et d'un ion baryum et un ion oxygène (O5) dans le plan de conduction.

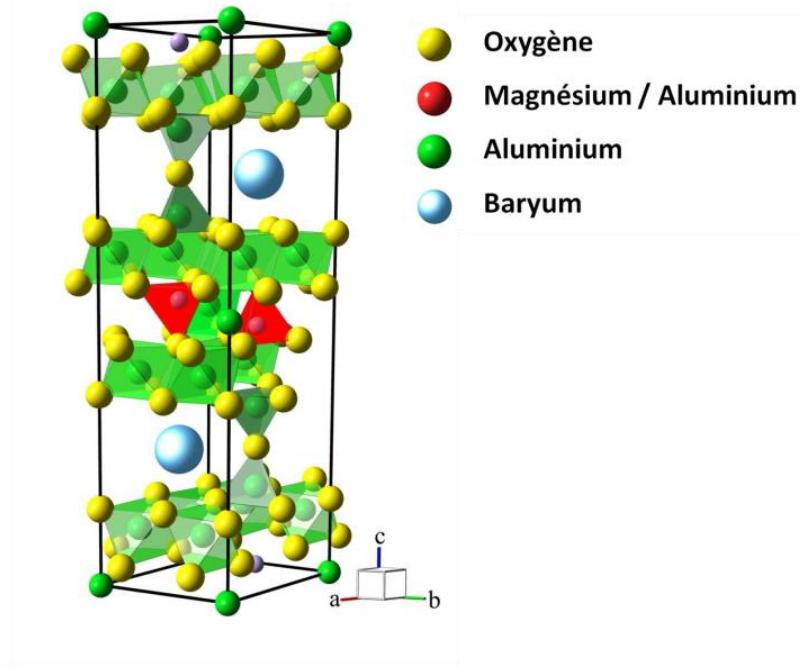


Figure 1.26 : Structure de la matrice hôte BAM.

Dans la formulation chimique du luminophore, le dopage de la matrice s'effectue par substitution du baryum par leuropium à un taux optimisé de 10% mol. Leuropium est alors censé remplacer une partie du baryum dans son site BR, mais il peut aussi s'insérer dans d'autres sites, et divers travaux font état de sa localisation. Ainsi Ellens et al. [50] et Boolchand et al. [51] ont montré par spectroscopie optique et Mössbauer respectivement que leuropium se trouvait localisé dans trois sites qui sont BR, mO et aBR, en accord avec les positions possibles pour les cations monovalents. Cependant, cette diversité des sites d'accueil et la sensibilité de leuropium divalent au champ cristallin produisent des bandes larges d'émission se recouvrant les unes les autres, rendent linterprétation de la réponse optique du matériau très délicate en terme de localisation du dopant.

Afin de compléter ces résultats optiques par des données purement structurales, Lambert et al. [52] ont effectué une analyse Rietveld sur le diffractogramme synchrotron d'un échantillon de BAMEu. L'atome de baryum, en position BR exclusivement, n'est pas au centre du polyèdre mais légèrement excentré (la position idéale étant $2/3,1/3,1/4$). L'oxygène O5 du plan miroir est également délocalisé autour de sa position idéale ($1/3,2/3,1/4$) sous l'effet du "coudage" du pontage Al – O – Al.

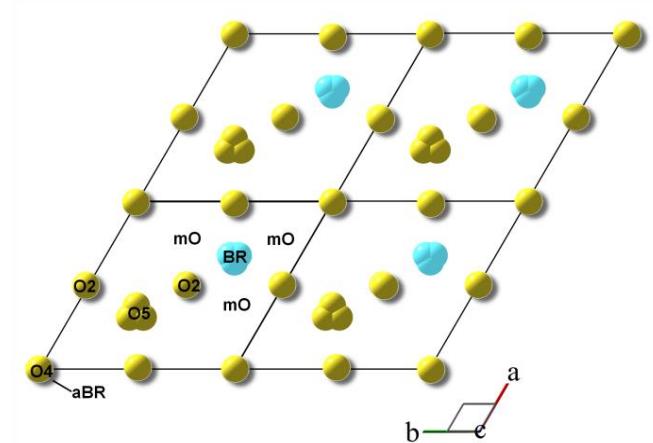


Figure 1.27 : Projection du plan de conduction (ou plan miroir) correspondant au plan (001) à $z=1/4$ de la matrice BAM non dopée. Les atomes O4 et O2 sont hors plan.

La résolution de la structure confirme que l'europium se situe dans trois sites dénommés :

- near-Beevers-Ross (nBR), soit le même site que Ba^{2+} , mais plus excentré de par le rayon ionique plus faible de Eu^{2+} (-0,15 Å)
- near-middle-Oxygen (nmO), proche du site mO
- near-Oxygen5 (nO5) : le pontage Al – O – Al est ici remplacé par un Eu^{2+} intersticiel.

Seul le dernier site est nouveau et contraire à la majorité de la littérature antérieure, comme les travaux de Boolchand et al. [51], Ellens et al. [50] ainsi que Stephan et al. [53]. Ces derniers ont par ailleurs montré par modélisation que le site aBR était le plus stable parmi les trois.

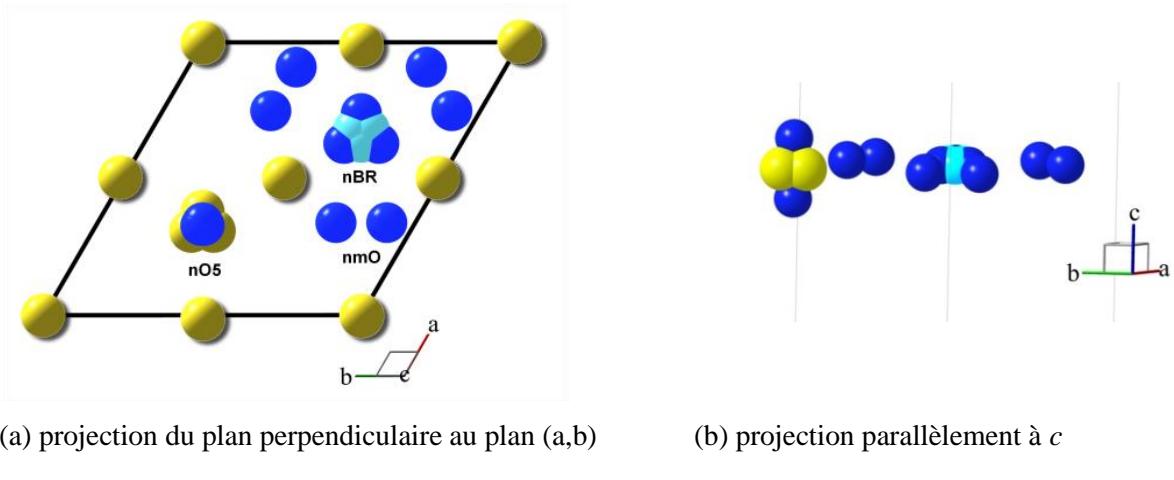


Figure 1.28 : Localisation du dopant (a) dans les sites nBR et nmO du plan de conduction et (b) dans le site nO5 hors du plan de conduction.

En plus d'être davantage délocalisé dans le site nBR que le baryum, l'europium ne se trouve pas exactement en position mO, mais aussi légèrement décalé. Quant à l'europium dans le site nO5, celui-ci est particulier car le dopant n'est pas dans le plan miroir contrairement aux deux autres, mais entre le plan et le bloc spinelle, et reste selon l'axe c à la verticale de la position O5 (1/3,2/3,z+1/4).

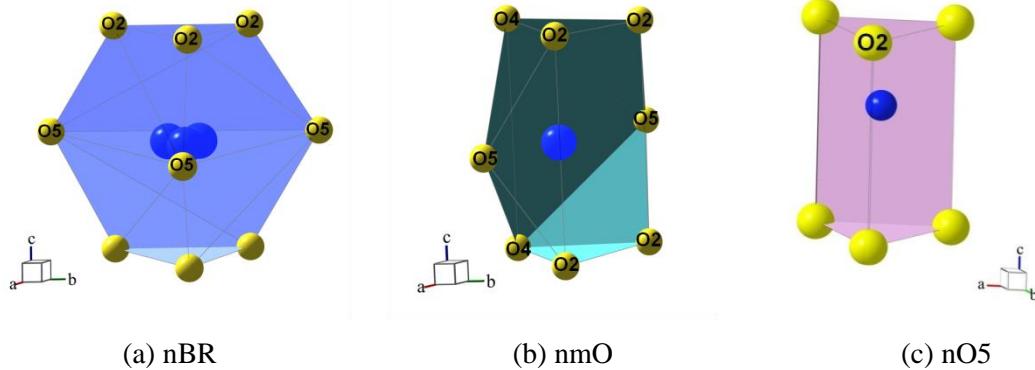


Figure 1.29 : Sites d'accueil de l'europium au sein du BAM.

Lambert et al. [52] ont également affiné les taux d'europium occupant chaque site : 75% en nBR, 14% en nmO et 11% en nO5. Il est probable que cette multiplicité de sites occupés par Eu²⁺, déjà observée pour des cations comme Na⁺, tienne à son rayon ionique inférieur à celui de Ba²⁺ [54].

Ces taux d'occupation peuvent varier avec les conditions de synthèse, et en particulier avec la nature et la quantité de fondant, ce qui fera l'objet d'une partie du chapitre 2.

1.5.2 Synthèse du BAM

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont pu être réalisés grâce à la collaboration avec Rhodia qui, entre autres, a fourni des échantillons de BAM. Ceux-ci ont été synthétisés par voie solide selon le protocole suivant :

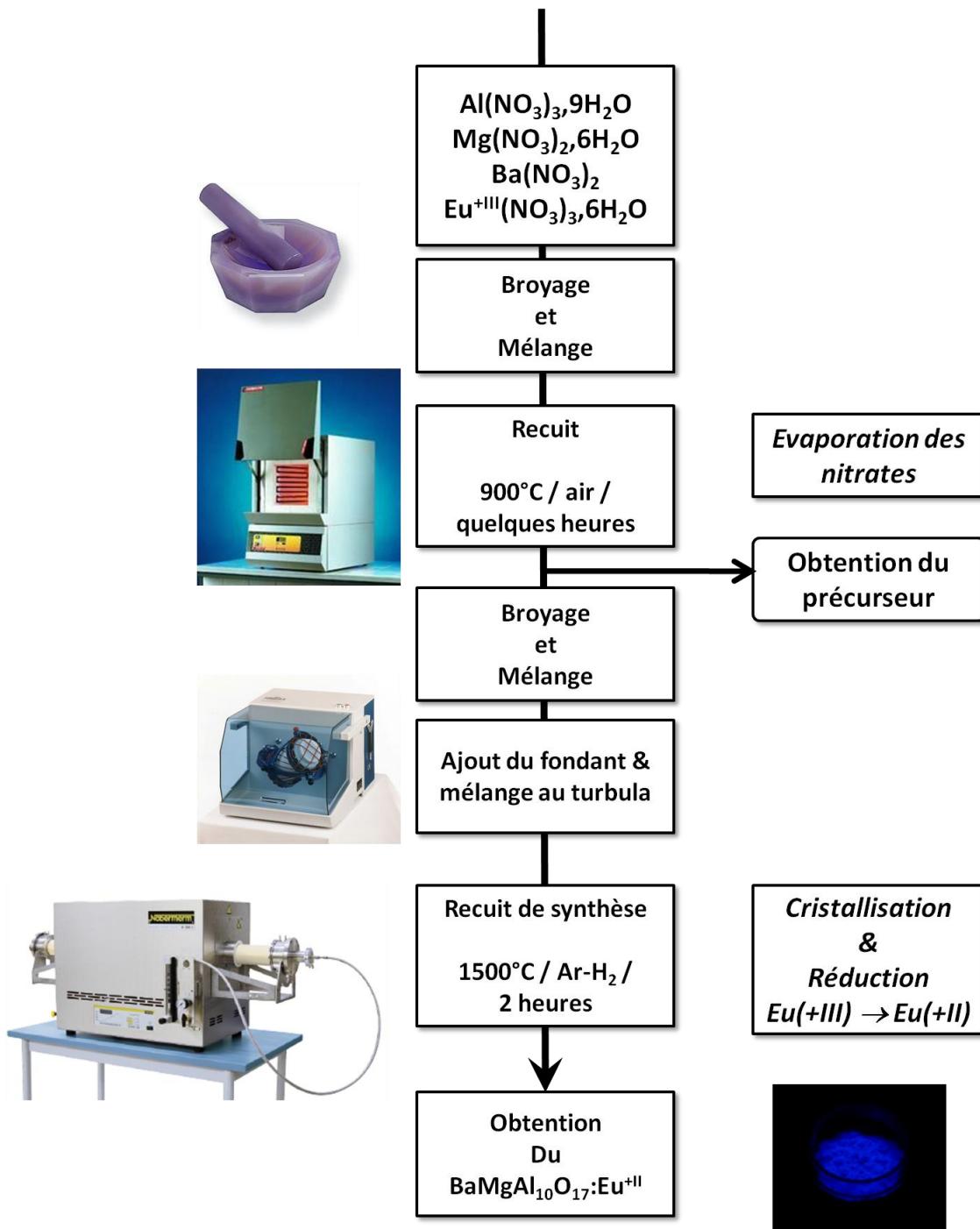


Figure 1.30 : Schéma récapitulatif des étapes de synthèse par voie solide des échantillons de BAM.

Le processus de lavage n'est pas précisé sur la Figure 1.30. Cette étape consistant à laver les poudres avec de l'acide nitrique dilué et à broyer légèrement les poudres est destinée à éliminer les résidus de fondant et les agrégats formés lors du recuit à haute température.

1.6 Problématiques

1.6.1 Influence de fondants sur les performances lumineuses

Les phénomènes physiques ayant lieu pendant le recuit de synthèse avec le flux, tels que l'interaction entre les phases liquide et solide, sont complexes et ne sont pas encore très bien compris. Leur compréhension est capitale car elle peut guider le choix des fondants et également expliquer de quelle manière de tels composés agissent sur les caractéristiques microstructurales des luminophores, qui elles-mêmes gouvernent les propriétés de luminescence. Ainsi si nous désirons une étude complète de l'influence des fondants sur les luminophores, deux questions principales doivent être posées :

- Que se passe-t-il durant le recuit de synthèse si un fondant avec certaines propriétés physiques et chimiques est utilisé?
- Une fois la synthèse effectuée, pourquoi certaines caractéristiques microstructurales sont plus favorables que d'autres à l'augmentation du rendement de luminescence?

Afin de répondre à la première question qui concerne la globalité des luminophores, une étude destinée à modéliser l'action d'un fondant sur un luminophore a été réalisée dans le cadre du projet ANR avec la thèse de Nayely Pannier au laboratoire XPMC (Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique) [55]. Ses travaux, auxquels nous avons apporté notre contribution expérimentale⁴, permettent de définir des tendances des comportements des fondants durant le recuit de synthèse en considérant des paramètres géométriques simples.

Le second axe de la problématique, plus spécifique que le premier, constitue l'objet central de nos études. Nous nous sommes davantage intéressés aux propriétés structurales et microstructurales qui résultent de l'utilisation des fondants et de leur impact sur les propriétés luminescentes du BAMEu. Pour cela, nos travaux se sont orientés sur l'utilisation de trois fondants dont le choix sera justifié en temps voulu. Il s'agit du fluorure d'ammonium, du fluorure de magnésium et du fluorure de lithium. La majorité de la littérature (cf. section 1.4.2) ne fait que répertorier l'influence de divers flux sur la morphologie et la PL sans donner d'interprétation précise. Nous avons cherché ainsi à comprendre les relations entre la forme et la taille des grains, et le rendement de luminescence. Afin de compléter notre étude de l'impact des fondants sur le matériau, nous avons également effectué une étude détaillée de la structure

⁴ Nous n'aborderons pas ces expériences dans ce manuscrit car ils portent sur le luminophore vert (LaPCeT).

cristalline du BAMEu en fonction du flux. En effet, le fondant, de par le processus de dissolution / recristallisation peut induire des modifications à l'échelle structurale. Pour le BAMEu, cette étude s'avère d'autant plus importante que l'europium divalent est très sensible aux variations du champ cristallin, et qu'il possède une structure cristalline lui donnant la possibilité d'occuper plusieurs sites différents. Au terme de cette étude, nous avons sélectionné les meilleurs échantillons en terme de rendement de luminescence et nous les avons soumis au *baking*.

1.6.2 Dégradation du BAMEu sous *baking*

La fabrication des lampes comporte une étape nécessaire : le *baking*, qui est un recuit à 600°C sous air durant quelques minutes et destiné à éliminer les résidus organiques servant de liant. En 1998, Oshio et al. [56] ont montré que ce recuit était responsable de la baisse notable de luminescence du BAMEu par oxydation de l'europium divalent en europium trivalent.

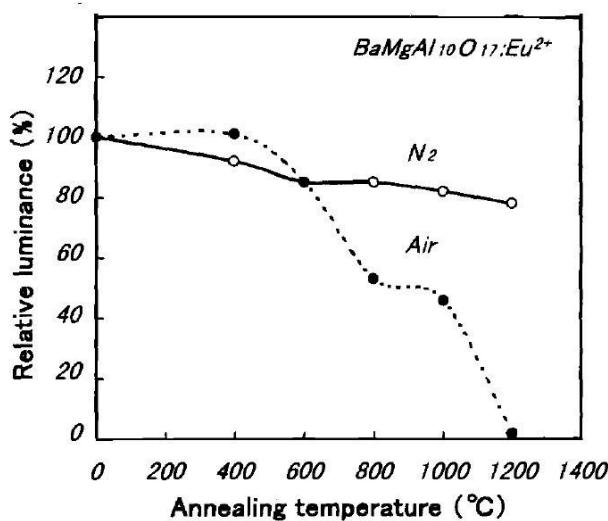


Figure 1.31 : Baisse de rendement de luminescence du BAM:Eu en fonction de la température et de l'atmosphère de recuit (temps de recuit = 1 h) d'après Oshio et al. [56].

La diminution des centres émetteurs implique donc une diminution de l'émission bleue. L'ion Eu³⁺ émet également, mais dans le rouge (il est également utilisé dans le luminophore rouge de formulation Y₂O₃:Eu). Depuis ces études, plusieurs travaux ont été réalisés afin d'augmenter la stabilité thermique du BAMEu et ne plus perdre en luminescence après le *baking* [57][58][59][60]. Malgré des résultats prometteurs, il n'en reste pas moins que le matériau se dégrade toujours et que les solutions proposées (enrobage de grains par exemple) ne sont pas toujours applicables dans l'industrie. Peu d'études s'efforcent de donner une explication complète des mécanismes amenant à l'oxydation, et ceux-ci sont toujours flous. Les travaux effectués par Bizarri [5] s'efforcent de comprendre tous ces mécanismes. Néanmoins, ses

travaux reposent majoritairement sur des techniques de spectroscopie optique et ne rendent pas toujours compte des propriétés structurales et microstructurales du matériau. En étudiant de façon plus approfondie les caractéristiques structurales, microstructurales du matériau et les différentes propriétés optiques en fonction du temps de recuit, nos travaux peuvent compléter ceux de Bizarri [5].

L'interprétation des phénomènes mis en jeu est complexe à cause de la sensibilité du dopant à son environnement et de la structure alumine- β qui permet la diffusion des cations du plan miroir à haute température. Il est ainsi nécessaire d'avoir recours à diverses techniques, qui vont de la caractérisation du volume à la surface du matériau. Cette dernière est en effet de première importance car elle contribue de façon majoritaire dans la réponse optique. A l'issu de cette étude, nous proposerons un modèle regroupant les divers phénomènes structuraux amenant à la dégradation.

1.6.3 Vieillissement dû à l'utilisation

L'usure des lampes fluorescentes est notable par tout utilisateur par une diminution continue de la luminosité. Cette baisse d'intensité avec le temps d'utilisation a fait l'objet d'études dès les années 1980 par Lehmann [61] qui a mis en cause l'exposition des luminophores au plasma mercure qui engendre une détérioration de la surface des luminophores à cause du bombardement ionique.

Notons que le BAMEu est également utilisé dans les écrans plasma et qu'il accuse également un vieillissement pendant le fonctionnement lié à la formation de centres colorés [62]. Cependant les mécanismes ne sont probablement pas les mêmes que dans les lampes fluorescentes du fait de la différence de l'énergie incidente qui est plus élevée dans les écrans plasma (147 nm contre 254 nm en lampe), et de la composition du plasma qui n'est pas identique et qui est formé par un mélange Néon / Xénon dans les écrans.

Afin de mieux comprendre les causes du vieillissement en lampe, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux interactions mercure / matériau. Des travaux supposent que le mercure s'adsorbe à la surface des luminophores et possède des affinités différentes selon le matériau [63]. La forme sous laquelle le mercure se trouve (métallique ou oxyde) à la surface détermine l'efficacité totale de la lampe [63].

Etant donné que les lampes trichromatiques contiennent plusieurs luminophores, les interactions sont complexes. Dans le cadre du projet OPTILUM, Ilham El-Aboudi (Post-doctorante à l'ISM Talence) a étudié l'effet d'une usure accélérée de lampes commerciales trichromatiques par spectroscopie Raman. De notre côté, nous avons effectué des études d'interaction mercure / BAMEu sur des lampes commerciales bleues afin de s'affranchir d'une différence de réaction avec les autres luminophores. La technique de caractérisation principale de cette étude est l'XPS que nous avons pu mettre en œuvre grâce à la collaboration d'Anouk Galtayries du Laboratoire

de Physico-Chimie des Surfaces (UMR CNRS 7045)⁵. Les mesures ont été faites sur des fragments de lampes vieillies, ce qui n'avait encore jamais été réalisé. Elles permettent d'observer les phénomènes qui se déroulent au sein d'une lampe car nous sommes alors dans des conditions extrêmement proches de celles rencontrées en utilisation. Cette étude pourra alors nous instruire quant à l'interaction mercure / BAMEu, expliquer les causes de la baisse d'intensité des lampes bleues avec le temps de fonctionnement, et étendre les résultats aux lampes trichromatiques.

⁵ Collaboration externe à l'ANR

Bibliographie du chapitre 1

- [1] W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook, Second edition*, CRC Press. .
- [2] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-V. 1994.
- [3] “<http://fr.wikipedia.org/wiki/Candela>.” .
- [4] V. Risson, *Application de la Morphologie Mathématique à l'Analyse des Conditions d'Éclairage des Images Couleur*. Ecole des Mines de Paris, 2001.
- [5] G. Bizarri, *Etude des mécanismes de dégradation du luminophore BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ : Influence des traitements thermiques et de l'excitation par des photons de haute énergie (Ultra Violet du Vide)*, PhD Thesis. Université Claude Bernard, Lyon, 2003.
- [6] “<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/tera/textera.htm>.” .
- [7] C. Cohen-tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique, tome 2*, Hermann. 1993, pp. 1297-1315.
- [8] C. Ronda, *Luminescence From Theory to Applications*, WILEY-VCH. 2007.
- [9] D. L. Dexter, “A Theory of Sensitized Luminescence in Solids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 5, pp. 836-850, 1953.
- [10] M. Junker, *Etude et optimisation des propriétés optiques et morphologiques d'un luminophore du type La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄*, PhD Thesis. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995.
- [11] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscien. I, 1968.
- [12] B. R. Judd, “Optical absorption intensities of rare-earth ions,” *Physical Review*, vol. 127, no. 3, pp. 750-761, 1962.
- [13] G. . Ofelt, “Intensity of crystal spectra of rare-earth ions,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 511-520, 1962.
- [14] E. P. Riedel, “Effect of temperature on the quantum efficiency of Eu³⁺ fluorescence in Y₂O₃, ScBO₃ and LaBO₃,” *Journal of Luminescence*, vol. 1-2, pp. 176-190, 1970.
- [15] M. K. Devaraju, S. Yin, and T. Sato, “Synthesis and characterization Y₂O₃:Eu³⁺ nanocrystals prepared via solvothermal refluxing route,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29, no. 6, pp. 1849-1854, Aug. 2009.
- [16] P. Dorenbos, “Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals,” *Journal of Luminescence*, vol. 108, pp. 301-305, Jun. 2004.
- [17] P. Dorenbos, “Crystal field splitting of lanthanide 4fⁿ⁻¹-5d levels in inorganic compounds,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 341, pp. 156-159, Jul. 2002.

- [18] P. Dorenbos, "F D Transition Energies of Divalent Lanthanides in Inorganic Compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 3, pp. 575-594, Jan. 2003.
- [19] D. Caurant, D. Gourier, N. Demoncy, and I. Ronot, "Paramagnetic defects induced by mechanical stress in calcium sulfide phosphor," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 876-892, 1995.
- [20] C.-H. Lu, C.-T. Chen, and B. Bhattacharjee, "Sol- Gel Preparation and Luminescence Properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} Phosphors," *Journal of Rare Earths*, vol. 24, pp. 706-711, 2006.
- [21] Y. Zhou and J. Lin, "Morphology control and luminescence properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} phosphors prepared by spray pyrolysis," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 441-447, Feb. 2005.
- [22] N. Pradal, A. Potdevin, G. Chadeyron, and R. Mahiou, "Structural, morphological and optical investigations on $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} elaborated by a microwave induced solution combustion synthesis," *Materials Research Bulletin*, Jan. 2011.
- [23] Z. L. Wang, K. W. Cheah, H. L. Tam, and M. L. Gong, "Near-ultraviolet light excited deep blue-emitting phosphor for solid-state lighting," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482, no. 1-2, pp. 437-439, Aug. 2009.
- [24] L.-T. Chen, I.-L. Sun, C.-S. Hwang, and S.-J. Chang, "Luminescence properties of BAM phosphor synthesized by TEA coprecipitation method," *Journal of Luminescence*, vol. 118, no. 2, pp. 293-300, Jun. 2006.
- [25] Y. C. Kang, H. S. Roh, H. D. Park, and S. B. Park, "Optimization of VUV characteristics and morphology of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} phosphor particles in spray pyrolysis," *Ceramics International*, vol. 29, pp. 41-47, 2003.
- [26] S. Oshio et al., "Firing Technique for Preparing a $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} Phosphor with Controlled Particle Shape and Size," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 392-399, 1999.
- [27] Y. C. Kang, E. J. Kim, D. Y. Lee, and H. D. Park, "High brightness LaPO_4 : Ce,Tb phosphor particles with spherical shape," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 347, no. 1-2, pp. 266-270, Dec. 2002.
- [28] C. Lu, W. Hsu, C. Huang, S. Godbole, and B. Cheng, "Luminescence characteristics of europium-ion doped BaMgAlO_{17} phosphors prepared via a sol-gel route employing polymerizing agents," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 90, no. 1, pp. 62-68, Mar. 2005.
- [29] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*. Wiley Interscience, 1996.
- [30] F. Duault, M. Junker, P. Grosseau, B. Guilhot, P. Iacconi, and B. Moine, "Effect of different fluxes on the morphology of the LaPO_4 : Ce,Tb phosphor," *Powder Technology*, vol. 154, no. 2-3, pp. 132-137, Jul. 2005.
- [31] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, and J. Liu, "Photoluminescence properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} phosphor prepared by the flux method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, pp. 995-1001, Sep. 2011.

- [32] S. K. Hong, D. S. Jung, S. H. Ju, H. Y. Koo, and Y. C. Kang, "The Effect of flux types on the formation of green light emitting phosphor particles with spherical shape and filled morphology," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 17, no. 5, pp. 341-346, May 2006.
- [33] S. H. Lee, H. Y. Koo, D. S. Jung, J. H. Yi, and Y. C. Kang, "Fine-sized $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solution with BaF_2 flux," *Ceramics International*, vol. 35, no. 7, pp. 2651-2657, Sep. 2009.
- [34] D. Chao-Yong, H. Da-Wei, Z. Wei-Dong, W. Yong-Sheng, K. Kai, and H. Xiao-Wei, "Luminescence of $\text{Ba}_{0.85}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{16.94}:\text{Eu}^{2+}_{0.09}$ with different fluxes," *Chinese Physics*, vol. 13, no. 4, pp. 473-480, 2004.
- [35] Y.-jie Chen, F.-bin Cao, Y.-wen Tian, L.-jiu Xiao, and L.-kai Li, "Optimized photoluminescence by charge compensation in a novel phosphor system," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 1, pp. 435-438, Jan. 2010.
- [36] X. Hu, S. Yan, L. Ma, G. Wan, and J. Hu, "Preparation of $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ phosphor with different morphologies and their fluorescence properties," *Powder Technology*, vol. 192, no. 1, pp. 27-32, May 2009.
- [37] C. C. Lin and R.-shi Liu, "Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes," *Combinatorial Chemistry*, pp. 1268-1277, 2011.
- [38] Y.-F. Y. Yao and J. Kummer, "Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in β -alumina," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, no. 9, pp. 2453-2466, 1967.
- [39] D. Gourier, T. Gbehi, R. Visocekas, J. Thery, and D. Vivien, "Colour centres in barium hexaaluminate (Phase I)," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 152, no. 2, pp. 415-429, Apr. 1989.
- [40] J. P. Boilot, A. Kahn, J. Thery, G. Collin, and R. Comes, "Short Range Order in Superionic Conductors," *Le Journal de Physique*, vol. 38, no. 7, pp. 145-150, Dec. 1977.
- [41] S. Chandra, *Superionic Solids. Principles and Applications*, North Holl. 1981.
- [42] J. P. Boilot, *Contribution à l'étude de problèmes fondamentaux spécifiques aux superconducteurs ioniques de type alumine- β et alumine- β' . Relations structure - conductivité électrique*, Thèse. Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1975.
- [43] N. Iyi, S. Takekawa, and S. Kimura, "Crystal Chemistry of Hexaaluminates : β Alumina and Magnetoplumbite Structures," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 83, pp. 8-19, 1989.
- [44] A. Utsunomiya, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, and H. Kojima, "Structure Refinement of $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 200, pp. 197-200, 1988.
- [45] A. L. . Stevels and A. D. . Schrama De Paw, "Effects of defects on the quantum efficiency of Eu^{2+} doped aluminates with the magnetoplumbite-type crystal structure," *Journal of Luminescence*, vol. 14, pp. 147-152, 1976.

- [46] J. M. P. J. Verstegen and A. L. N. Stevels, "The relation between crystal structure and luminescence in β -alumina and magnetoplumbite phases," *Journal of Luminescence*, vol. 9, pp. 406-414, 1974.
- [47] N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa, and S. Kimura, "The Crystal Structure of Barium Hexaaluminate Phase I (Barium β -Alumina)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 52, pp. 66-72, 1984.
- [48] N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa, and S. Kimura, "The Crystal Structure of Barium Lead Hexaaluminate Phase II," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 60, pp. 41-50, 1985.
- [49] N. Iyi, Z. Inoue, and S. Kimura, "The Crystal Structure and Cation Distribution of Highly Nonstoichiometric Magnesium doped Potassium β -Alumina," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 61, pp. 236-244, 1986.
- [50] A. Ellens, F. Zwaschka, F. Kummer, A. Meijerink, M. Raukas, and K. Mishra, " Sm^{2+} in BAM : fluorescent probe for the number of luminescing sites of Eu^{2+} in BAM," *Journal of Luminescence*, vol. 93, pp. 147-153, 2001.
- [51] P. Boolchand, K. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, and P. Schmidt, "Occupancy and site distribution of europium in barium magnesium aluminate by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 66, pp. 1-9, Oct. 2002.
- [52] J. Lambert, G. Wallez, M. Quarton, T. Le Mercier, and W. Van Beek, "Searching for the dopant ion in Eu^{2+} -activated $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor with synchrotron diffraction," *Journal of Luminescence*, vol. 128, pp. 366-372, Mar. 2008.
- [53] M. Stephan, P. C. Schmidt, K. C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, and P. Boolchand, "Investigations of Nuclear Quadrupole Interaction in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 215, pp. 1397-1411, Nov. 2001.
- [54] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallographica*, vol. 32, p. 751, 1976.
- [55] N. Pannier, *Modélisation de couches de grains luminophores : évolution de la morphologie durant le recuit de synthèse et efficacité de conversion optique*, PhD Thesis. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2011.
- [56] S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka, and H. Kobayashi, "Mechanism of Luminance Decrease in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} Phosphor by Oxidation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 3903-3907, 1998.
- [57] L. Chao, Z. Chao, D. Yan, C. Tong, J. Jianqing, and H. Jinshua, "Improving Thermal Stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu Phosphor," *Journal of Rare Earths*, vol. 24, pp. 153-156, 2006.
- [58] P. Zhu et al., "Effect of SiO_2 coating on photoluminescence and thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ under VUV and UV excitation," *Optical Materials*, vol. 30, pp. 930-934, Feb. 2008.
- [59] Z. Zhang and Y. Wang, "Enhanced emission and improved thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor via additional Mg^{2+} doping," *Materials Letters*, vol. 61, no. 19-20, pp. 4128-4130, Aug. 2007.

- [60] Y. Wang, X. Xu, L. Yin, and L. Hao, “High Thermal Stability and Photoluminescence of Si-N-Codoped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 1534-1536, Jan. 2010.
- [61] W. Lehmann, “Phosphor Deterioration in Fluorescent Lamps,” *Journal of the Electrochemical society*, vol. 130, no. 2, pp. 426-431, 1983.
- [62] B. Dawson, M. Ferguson, G. Marking, and A. L. Diaz, “Mechanisms of VUV Damage in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$,” *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 25, pp. 5311-5317, Dec. 2004.
- [63] K. Narita, “Phosphors for lamps,” in *Phosphor Handbook*, Second Edi., p. 448.

Chapitre 2

Effet des fondants

Ce chapitre fait état de l'influence de trois fondants (LiF , NH_4F et MgF_2) sur les propriétés microstructurales, cristallographiques et optiques du luminophore bleu $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ non dégradé.

Sommaire

2.1	Introduction	49
2.1.1	Systèmes étudiés	49
2.1.2	Interaction chimique fondant/matériaux	50
2.1.2.1	Détection de phases secondaires	51
2.1.2.2	Détection de résidus de fondant	53
2.2	Propriétés microstructurales	56
2.2.1	Notion de cristallinité	56
2.2.2	BAMEu sans fondant	57
2.2.3	BAMEu avec fondants	57
2.2.3.1	Résultats	57
2.2.3.2	Discussion	61
2.3	Propriétés structurales en fonction du fondant.....	62
2.3.1	Evolution des paramètres de maille	62
2.3.2	Evolution des taux d'occupation	63
2.3.2.1	Distribution de leuropium.....	63
2.3.2.2	Influence de LiF	65
2.3.2.3	Influence de NH_4F	65
2.3.2.4	Influence de MgF_2	66
2.4	Bilan des propriétés structurales et microstructurales.....	67
2.5	Propriétés optiques	69
2.5.1	Positionnement des niveaux d'énergie de Eu^{2+}	69
2.5.2	Rendements de luminescence	70
2.5.3	Spectres d'émission	73
2.5.3.1	Coordonnées CIE et décomposition des spectres	73
2.5.3.2	Temps de vie	77
2.5.4	Spectres d'excitation	81
2.6	Conclusion	84
A.II	Annexes du chapitre 2	85
A.II.i	Indexation des échantillons	85
A.II.ii	Résultats des analyses Rietveld pour les divers fondants.....	85
A.II.iii	Diffractogrammes et valeurs de R_{Bragg}	87
	Bibliographie du chapitre 2	88

2.1 Introduction

Avant d'exposer l'influence de la nature et de la quantité du fondant sur la morphologie et la taille des grains de BAMEu, nous allons d'abord présenter en détails nos échantillons et discuter des interactions chimiques entre le fondant et le matériau.

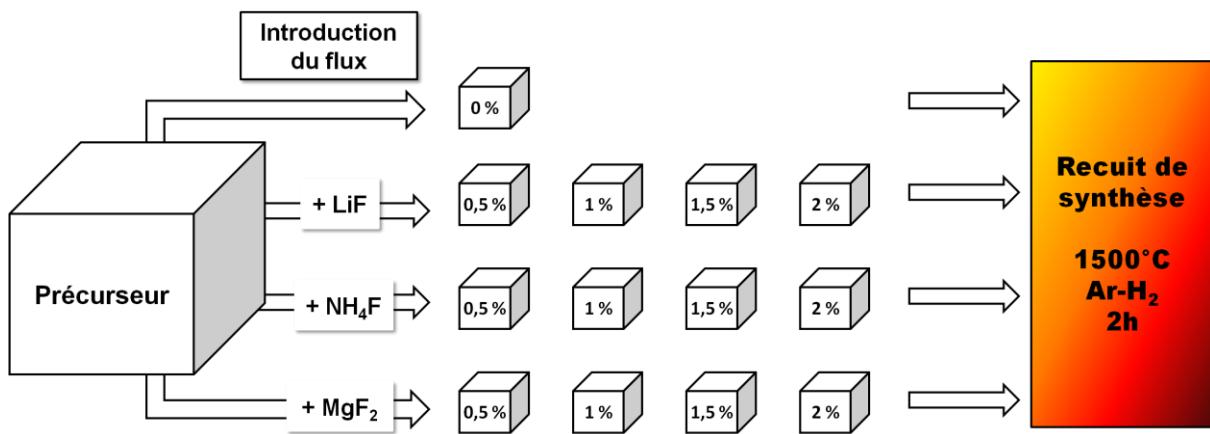
2.1.1 Systèmes étudiés

L'utilisation d'un fondant a pour finalité ici d'améliorer les performances en luminescence en agissant sur la microstructure du matériau (taille, morphologie). Couramment utilisés dans l'élaboration des matériaux inorganiques afin d'améliorer leur cristallinité, les fondants les plus fréquents sont des chlorures, des phosphates, des borates ou encore des carbonates d'alcalins. Des études ont montré que les fluorures améliorent considérablement le rendement de luminescence du BAM par rapport aux autres familles de fondant [1], et ce grâce en partie à leur température de fusion élevée et leur stabilité sous atmosphère réductrice, idéales pour le traitement d'une matrice réfractaire telle que le BAM. Ces fondants fluorés sont nombreux et les plus utilisés sont ceux impliquant les éléments constituants le matériau, tels que BaF_2 , MgF_2 , ou encore AlF_3 [2][3].

Tous les échantillons auxquels il est fait référence dans ce chapitre ont été synthétisés par Rhodia dans les mêmes conditions (cf. chapitre 1) : le précurseur¹ est préparé avec un dopage de 10% deuropium par rapport au baryum, le fondant est ensuite ajouté, puis le mélange subit un recuit de synthèse à 1500°C pendant 2 heures sous atmosphère réductrice (Ar-H₂), et enfin les échantillons obtenus sont broyés légèrement et lavés avec de l'acide nitrique dilué selon un protocole qui ne sera pas mentionné dans ces travaux.

Les échantillons étudiés ici se distinguent par le fondant ajouté, LiF , NH_4F et MgF_2 , et par leur quantité, qui varie de 0,5% à 2% massique. La figure ci-après schématise les étapes de synthèse.

¹ Le mélange des produits de départ qui sont sous forme de nitrates et la première calcination à 900°C sous air conduisent au précurseur, qui est le matériau avant le recuit de synthèse. Plus de détails au chapitre 1.



NB : Nous allons par la suite indexer les échantillons de la manière suivante (cf. annexe) : By $FLUX$ ($y=0.5;1;1.5;2$ et $FLUX = LiF, NH_4F, MgF$). Un cas particulier sera l'échantillon sans fondant qui sera indexé BSF (Sans Fondant).

2.1.2 Interaction chimique fondant/matériaux

Afin de permettre la recristallisation et une modification des propriétés microstructurales, le fondant doit non seulement posséder une température de fusion inférieure à la température de cristallisation du matériau (1200°C dans le cas du BAM), mais également un bon caractère mouillant (cf. chapitre 1 section 1.4.2). Le travail sur les particules dépend également de la solubilité du BAMEu dans le fondant. Ces aspects ont fait l'objet d'une thèse antérieure chez Rhodia par F. Duault [4], qui montre par une étude de divers flux que le fluorure de lithium ainsi que le fluorure de magnésium mouillent bien le matériau, mais NH₄F n'est pas abordé dans ses travaux.

Outre l'amélioration des caractéristiques microstructurales et l'augmentation de l'intensité de PhotoLuminescence (PL) qui en découle, l'avantage de l'ajout d'un fondant est qu'il peut aider à obtenir un matériau monophasé par son action de dissolution / recristallisation dans le cas où l'homogénéisation des produits de départ ne s'est pas bien faite. En effet, cette étape de mélange est cruciale car une mauvaise homogénéisation des produits de départ peut engendrer la formation d'autres phases dont Ba_{0.75}Al₁₁O_{17.25}:Eu (encore appelé BAL) qui figure parmi les plus souvent trouvées, et aboutissant à une solution solide BAM-BAL, qui est néfaste pour les propriétés optiques de notre matériau.

L'utilisation d'un flux comporte aussi des risques liés à la réaction à très haute température, et bien qu'il soit introduit en petites quantités (quelques pourcents par rapport à la masse du matériau), il est susceptible de réagir avec le matériau au stade de la dissolution pour former une phase secondaire, ou encore d'entraîner l'insertion de certains de ses ions dans la matrice BAM, et altérer ainsi les propriétés optiques. Notons également que MgF_2 et LiF sont largement utilisés en optique pour leur transparence aux UV, propriété importante si des résidus de fondant sont présents dans le matériau final. La procédure de lavage est destinée à éliminer ces traces, mais comme le fondant est constitué d'éléments légers (tels que Li, F, ou N dans notre cas), il est difficile de fournir une preuve de leur absence de la matrice.

2.1.2.1 Détection de phases secondaires

Nous avons cherché dans un premier temps si l'utilisation des fondants engendrait des phases secondaires. Pour cela, nous avons utilisé la DRX, et nous avons commencé par comparer l'échantillon sans fondant à un échantillon commercial.

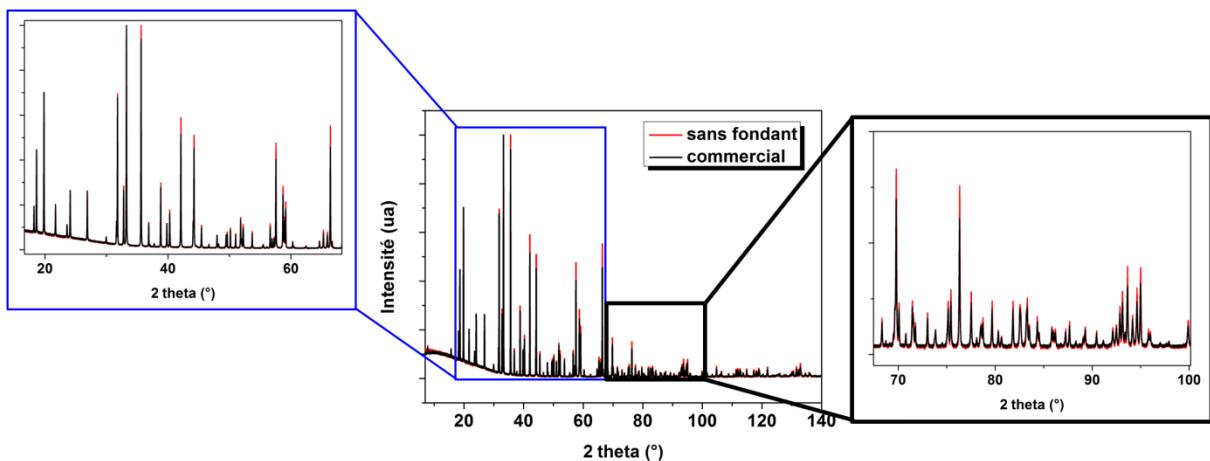


Figure 2.2 : Diffractogrammes d'un échantillon commercial et de l'échantillon sans fondant ($2\theta = 7$ à 140°).

Nous constatons que les diffractogrammes se superposent parfaitement et qu'il n'y a pas de pics supplémentaires. Notre échantillon synthétisé sans fondant est donc assez pur et bien cristallisé. Aussi par la suite, nous le prendrons comme référence pour comprendre l'impact des fondants sur les diverses propriétés du matériau. Nous avons ensuite étudié les diffractogrammes des échantillons synthétisés avec 2% de chacun des fondants en comparaison avec celui de l'échantillon sans fondant (échantillon "BSF"). Le temps d'enregistrement est long (13 heures) afin de pouvoir visualiser même les pics les moins intenses.

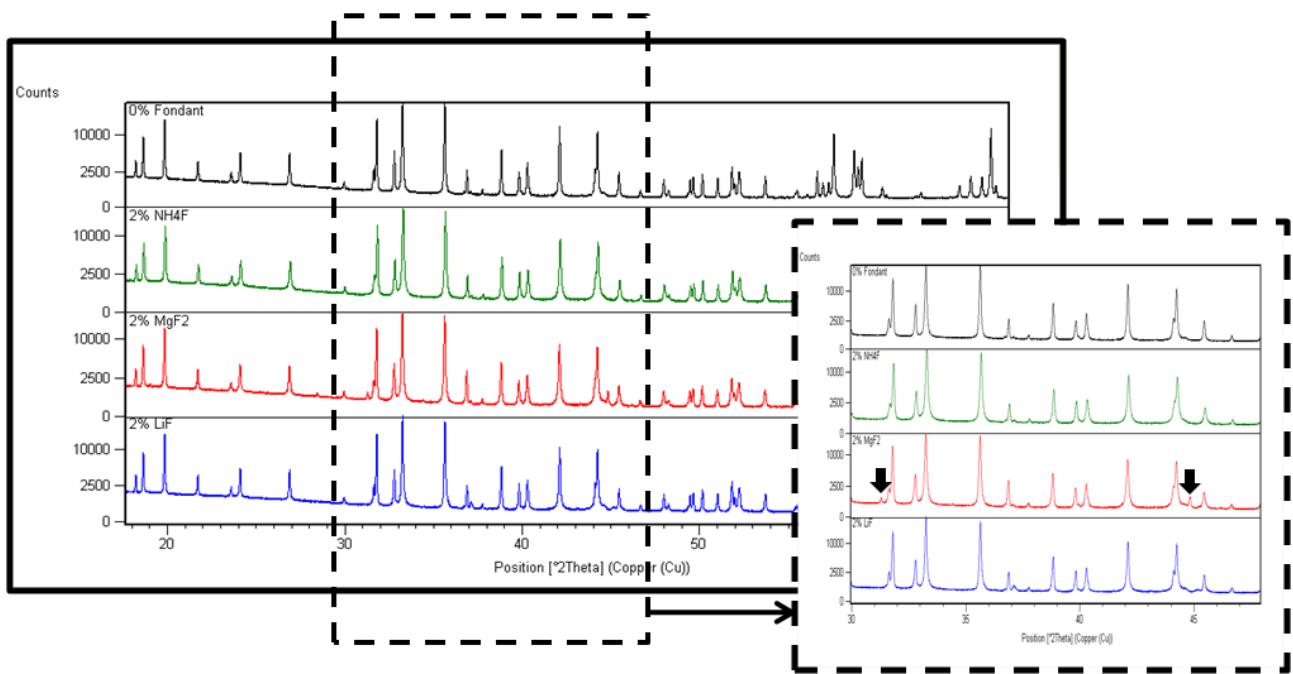


Figure 2.3 : Diffractogrammes des échantillons obtenus sans fondant (noir), avec 2% NH₄F (vert), 2% MgF₂ (rouge, remarquer les pics parasites), 2% LiF (bleu).

Nous pouvons observer que les échantillons synthétisés avec LiF et NH₄F ne présentent pas de pics supplémentaires par rapport à l'échantillon sans fondant. Cependant les fondants étant introduits en faible quantité et formés d'éléments légers (Li, N, H), la limite de détection par DRX (environ 1%) ne permet pas de conclure quant à une éventuelle présence résiduelle de fondant au sein de la matrice. Cet aspect sera étudié plus en détails dans la partie suivante.

Concernant les échantillons synthétisés avec MgF₂, des pics supplémentaires de faible intensité apparaissent, comme le montre la Figure 2.4 pour B2MgF.

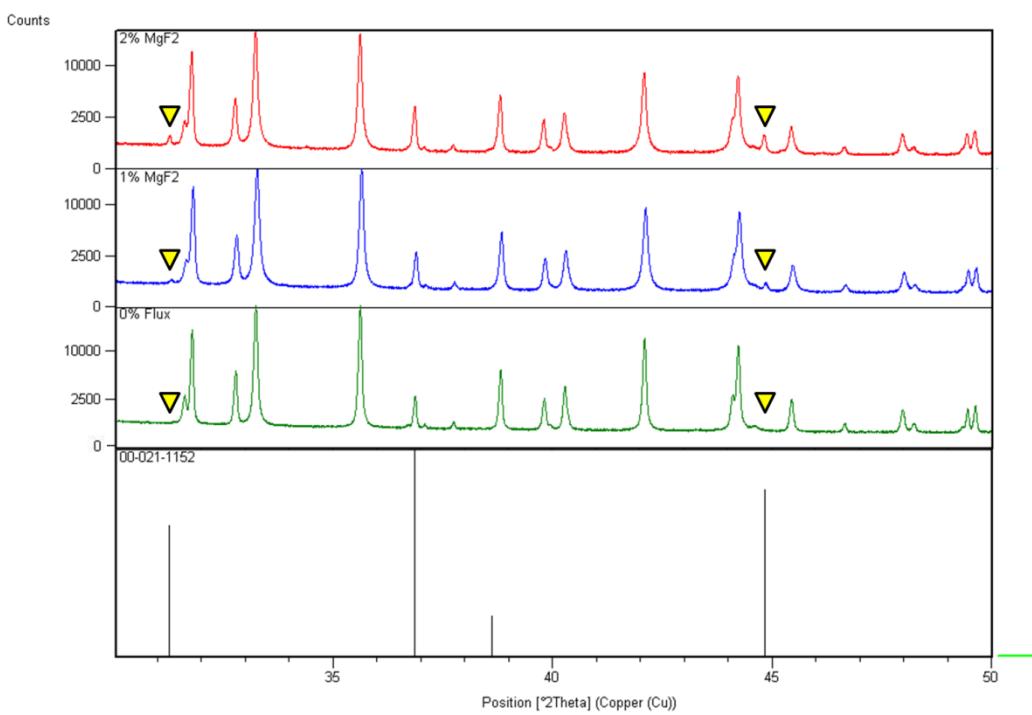


Figure 2.4 : Comparaison entre la zone des pics principaux des diffractogrammes (obtenus à Cu(K α 1)) de BSF (vert), de B1MgF (bleu), de B2MgF (rouge) et la fiche ICDD de MgAl₂O₄ (00-021-1152). Pics parasites pointés.

L'indexation de ces pics parasites sur les diffractogrammes conduit à deux phases secondaires : la première et majoritaire est le spinelle MgAl₂O₄ (fiche ICDD 00-021-1152). Ses pics, d'intensités très faibles devant ceux de la phase BAMEu augmentent avec la quantité introduite de MgF₂. La seconde phase ne peut être identifiée formellement du fait de la présence d'un seul pic (vers $2\theta = 19^\circ$), de très faible intensité. Ce pic correspondrait à de l'oxyde de baryum BaO (fiche ICDD 00-030-0143), mais ce composé est hygroscopique et forme facilement de l'hydroxyde de baryum.

2.1.2.2 Détection de résidus de fondant

Il est important de savoir ce que devient le fondant après le recuit de synthèse car les éléments qui le constituent peuvent s'insérer dans la matrice et modifier éventuellement les propriétés luminescentes. La détection des éléments des fondants utilisés a constitué une des principales difficultés de ce travail. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux échantillons synthétisés avec LiF car ceux-ci possèdent un meilleur rendement de luminescence que les autres (cf. section 2.5.2). Son utilisation peut provoquer l'insertion de lithium au sein de la matrice dû au fait qu'il possède un faible rayon ionique. Cette insertion peut avoir lieu aussi bien au niveau du plan de conduction [5], qu'au sein d'un bloc spinelle, et ce probablement en substitution d'un ion tel que Mg²⁺ (les rayons ioniques sont proches) ou encore au sein de polyèdres vides constituants les blocs². Il est

² Dans un spinelle direct AB₂O₄, le taux d'occupation des sites tétraédriques par A²⁺ est de 1/8, et le taux d'occupation des sites octaédriques par B³⁺ est 1/2

donc important d'étudier le devenir des éléments du fondant LiF afin de mieux appréhender les propriétés du matériau.

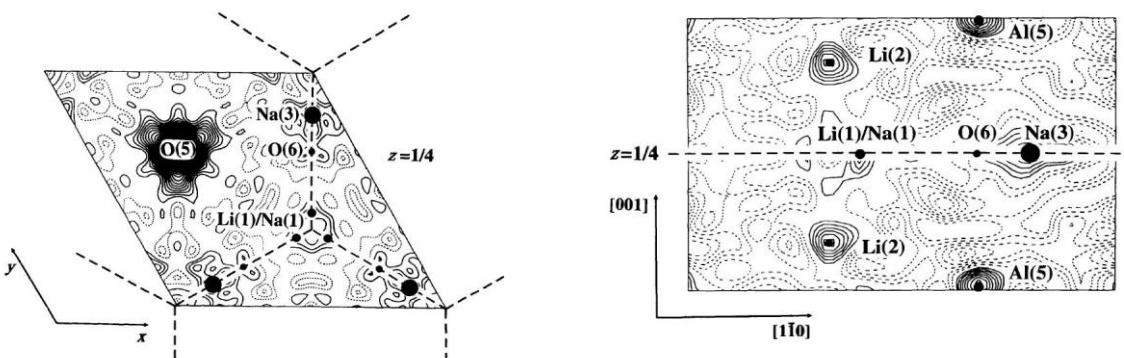


Figure 2.5 : Sites possibles pour le lithium dans l'interbloc de la structure Li/Na-alumine β d'après Edström et al. [5]. De par sa petite taille, le lithium peut se retrouver entre le plan miroir ($z=1/4$) et un bloc spinelle : il peut se positionner au-dessus du site BR qui est l'emplacement préférentiel de leuropium dans le BAMEu.

Une analyse élémentaire préalable effectuée au Service Central d'Analyses du CNRS a montré que dans tous les échantillons de la série BxLiF, les concentrations résiduelles de lithium et de fluor étaient inférieures aux seuils de détection, soit respectivement 100 ppm et 300 ppm. Il est toutefois possible que ces éléments soient présents en impuretés.

Nous avons donc eu recours à la RMN du solide³ sur les noyaux ^{19}F et ^7Li afin de confirmer l'absence de lithium et/ou de fluor au sein de la matrice BAM. Cette méthode semble au premier abord inadaptée à la recherche d'éléments en faible concentration dans un composé comportant un élément paramagnétique tel que leuropium divalent, dont la présence à proximité des noyaux sondés risque d'avoir un effet masquant du fait d'une forte interaction entre le spin nucléaire des premiers et le spin électronique du dernier. Ce problème est particulièrement important dans le cas du lithium, susceptible de se substituer aux cations des blocs spinelle, voire de se placer dans un des sites des plans miroirs. Au contraire, la présence de fluor serait plutôt attendue dans des résidus de fondant ou des phases secondaires, donc à l'écart des ions europium. Cette difficulté étant d'autant plus importante que la fréquence de Larmor est élevée, le spectre de RMN du ^7Li a été enregistré à $\nu_0 = 77,748$ MHz, sur un spectromètre à gamme 200 MHz, alors que la résonance du ^{19}F a été étudiée à 470,592 MHz sur un spectromètre à gamme 500 MHz.

³ Mesures effectuées à l'Institut Jean Rouxel (anciennement IMN) de Nantes par Nicolas Dupré

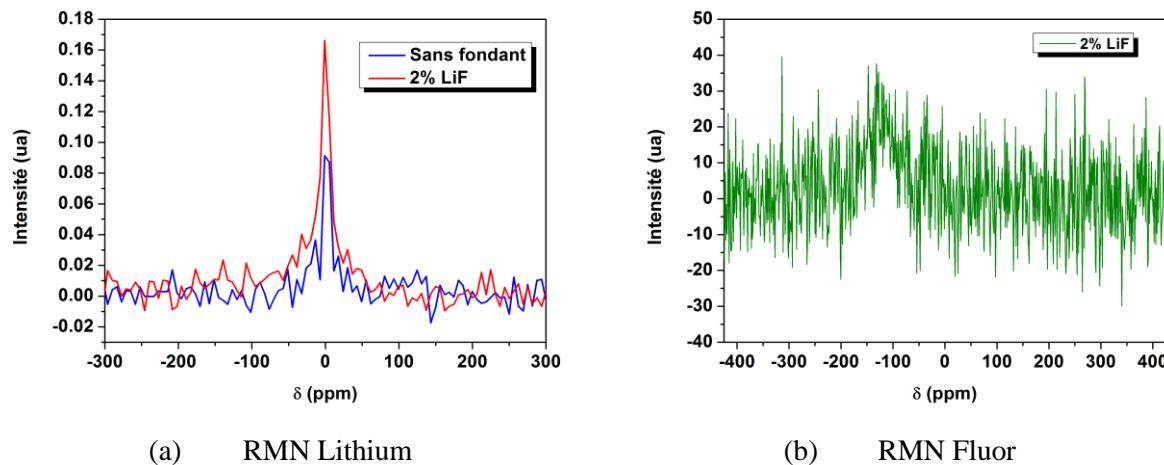


Figure 2.6 : Analyse RMN du Lithium (^7Li) dans un échantillon sans fondant (bleu) et avec 2% massique de LiF (rouge) et du fluor (^{19}F) dans un échantillon avec 2% de LiF.

L'extrême faiblesse du signal sur le spectre du ^{19}F montre que le fluor n'est présent qu'à l'état de traces, dont on pourra négliger l'effet sur les propriétés optiques du matériau. Le signal du ^7Li observé dans l'échantillon sans fondant montre, d'une part que cet élément est déjà présent dans BSF sous forme d'impuretés provenant des réactifs ou des contenants, d'autre part qu'il est effectivement possible de le détecter dans les conditions expérimentales choisies, même s'il occupe des sites proches de ceux de l'eupropium.

Le signal observé sur l'échantillon synthétisé en présence de LiF est comparable en intensité, en forme et en déplacement chimique au précédent, bien que plus intense, ce qui permet de conclure que les éventuels résidus de lithium occupent des sites identiques à ceux des traces pré-existantes.

LiF et ses constituants, après recuit et lavage du luminophore, sont donc quasiment éliminés et ne devraient pas interférer avec ses propriétés optiques. Concernant les autres fondants utilisés dans le cadre de cette étude, on peut supposer que l'ion fluorure s'élimine comme avec LiF, ainsi que l'ion ammonium, connu pour sa volatilité.

Résumé :

La DRX a révélé que LiF et NH_4F ne produisaient pas de phases secondaires, à l'opposé de MgF_2 , et nous verrons que l'utilisation de ce dernier, en modifiant la composition du matériau, affecte ses propriétés optiques. L'absence de phase parasite observable en DRX lors de l'utilisation de LiF ne signifie pas forcément une disparition totale du fondant de la matrice. Le couplage d'analyses élémentaires ainsi qu'une RMN du solide (effectuée avec des paramètres adéquats), a permis de confirmer que le lithium et le fluor étaient présents en tant qu'impuretés négligeables au sein du BAMEu.

2.2 Propriétés microstructurales

2.2.1 Notion de cristallinité

Le terme de "cristallinité" est largement utilisé dans les travaux faisant état des divers modes de synthèse de luminophores tels que le BAMEu, le YOX ou le LAPCeT [6][7][8], mais sa définition n'est pas claire. En effet, le taux de cristallinité est surtout employé dans les domaines de la chimie des polymères et des verres et donne la proportion de phase cristalline par rapport à la phase amorphe. Dans les divers travaux sur le BAM [9][10], la cristallinité est reliée aux caractéristiques microstructurales et plus particulièrement à la morphologie et l'état de surface des grains. La morphologie préférentielle du BAMEu consiste en des plaquettes hexagonales de par sa structure cristalline et son empilement en blocs spinelles parallèlement au plan (001). Ainsi des grains sous forme de plaquettes hexagonales bien délimitées et à surfaces lisses (ce qui traduit un ordre à grande distance) seront le reflet d'un échantillon possédant une bonne cristallinité.

L'évaluation de la cristallinité peut s'effectuer en étudiant le diffractogramme de diffraction X et plus spécifiquement la largeur des pics de type (00l), tributaires de la régularité de l'empilement selon l'axe *c*. Un élargissement des pics, dans notre domaine de taille des grains qui est du micromètre, est le signe de la présence d'une fraction de phase mal cristallisée.

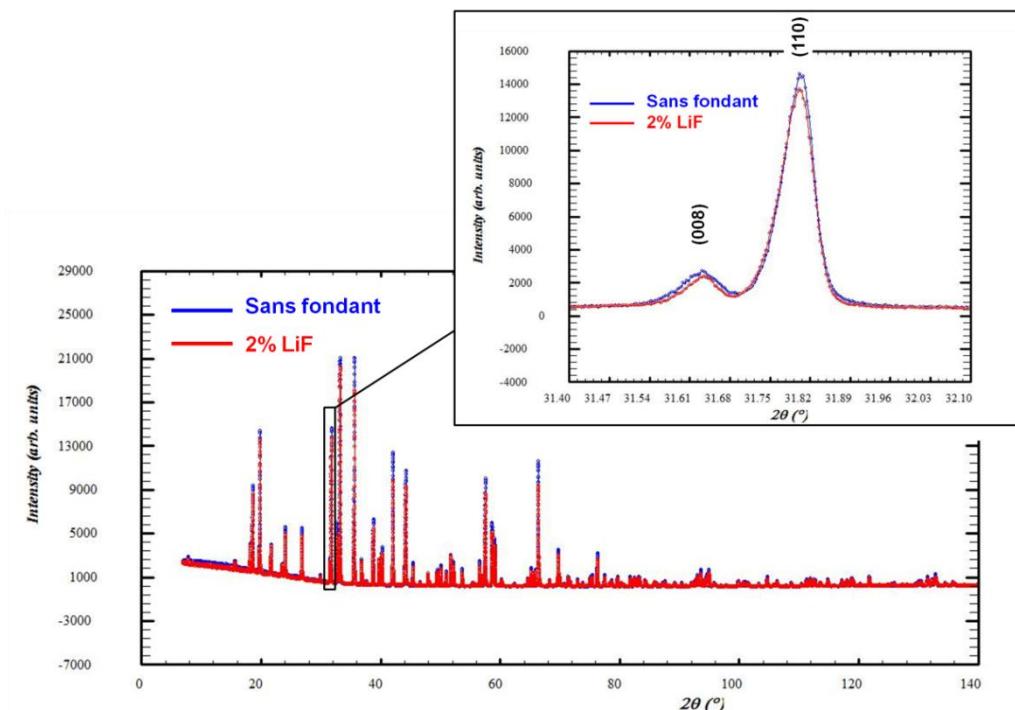


Figure 2.7 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés à 1500°C / Ar-H₂ / 2h, sans fondant (bleu) et synthétisé avec 2% de LiF (rouge). Elargissement faible de la raie (008) de l'échantillon sans fondant par rapport à celui synthétisé avec 2% de LiF. La raie (110) tributaire des seuls blocs spinelle est peu affectée.

Le recuit de synthèse s'effectue à très haute température ($T > 1400^{\circ}\text{C}$) afin d'améliorer la cristallinité, et par là la luminescence [11], [12]. Or le BAMEu commence à se former vers 1200°C , ce qui implique que tous les échantillons étudiés ici, avec ou sans fondant, sont cristallisés.

Nous pouvons observer que l'ajout de fondant n'agit que très peu sur la largeur des pics, même pour le pic (008). Aussi l'étude des diffractogrammes sera complétée par l'observation des images MEB pour évaluer la cristallinité (cf. Figure 2.9), et nous verrons que l'échantillon sans fondant présente la cristallinité la plus basse parmi tous les autres.

2.2.2 BAMEu sans fondant

Le BAMEu synthétisé à 1500°C / 2h sans fondant (cf. Figure 2.8), se présente à première vue comme des grains grossièrement sphériques. Il s'agit en fait d'agglomérats de particules, mesurant moins d'un demi micromètre d'épaisseur et environ $1 \mu\text{m}$ de largeur, et ayant une morphologie se rapprochant de plaquettes hexagonales, et soudées les unes aux autres de façon désordonnée. De plus, il subsiste une grande disparité en taille : nous pouvons en effet constater que la taille des grains varie de 0,5 à $10 \mu\text{m}$ environ.

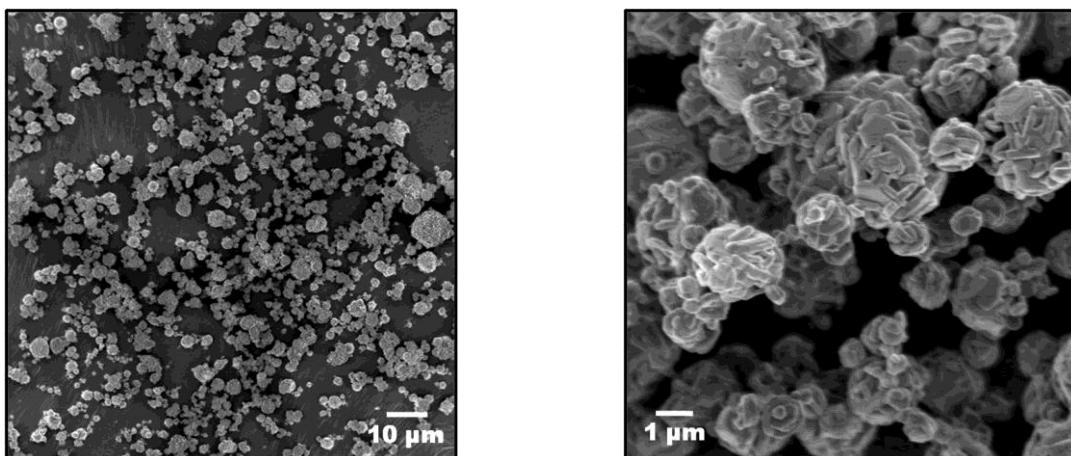


Figure 2.8 : Images MEB de l'échantillon de BAMEu sans fondant.

2.2.3 BAMEu avec fondants

Nous allons exposer ici dans un premier temps les clichés MEB des échantillons synthétisés avec divers taux de fondants, puis nous intéresser à leur granulométrie. Au vu des résultats obtenus, nous discuterons alors de l'évolution morphologique et de la taille des grains en fonction des fondants.

2.2.3.1 Résultats

Morphologie

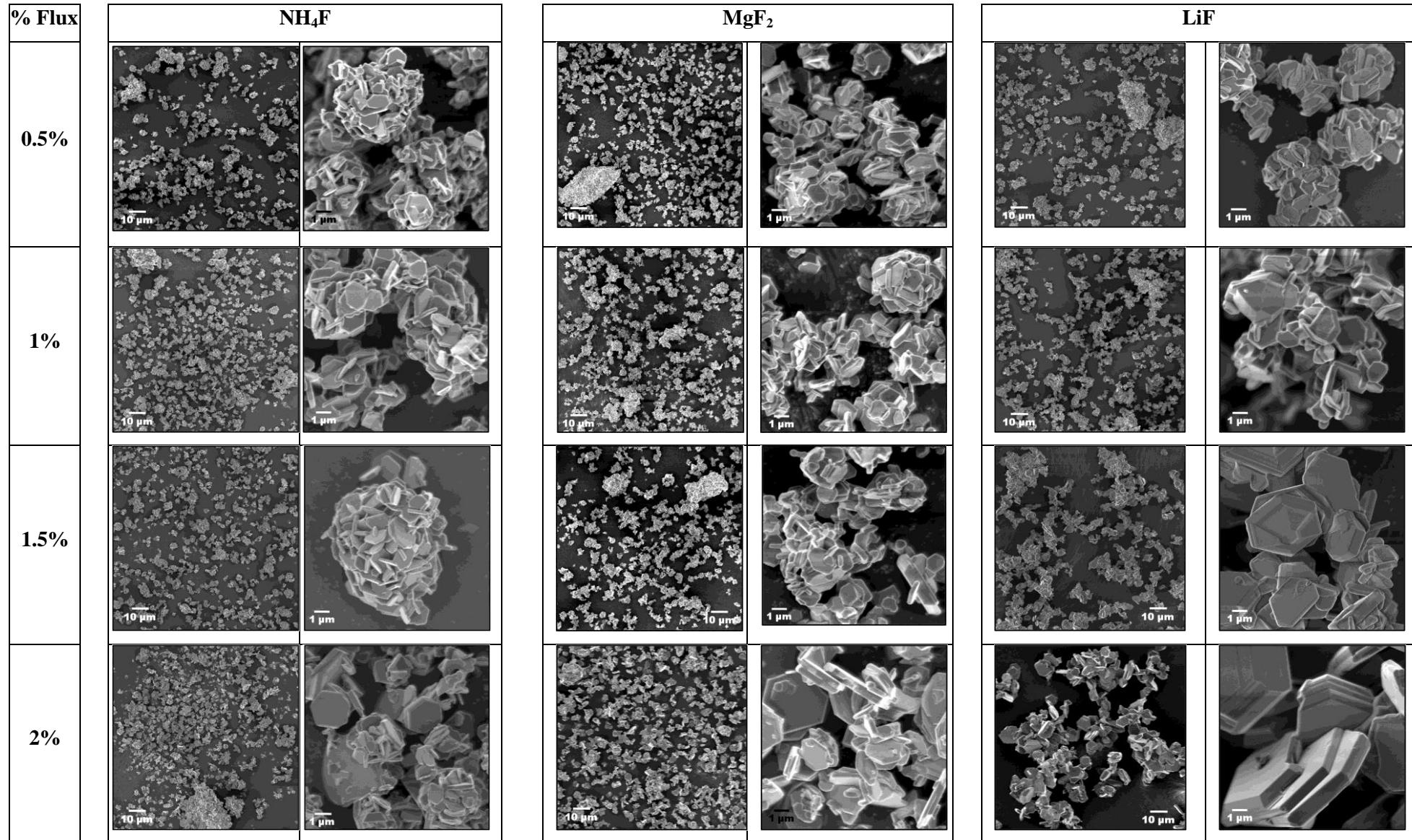


Figure 2.9 : Images MEB d'échantillons de BAMEu synthétisés avec divers taux d'ajout de fondant.

Pour un faible taux de fondant ajouté (0,5%) nous pouvons d'ores et déjà constater une modification morphologique identique dans les trois cas : les grains développent une forme hexagonale plus régulière avec une croissance marquée dans le plan (001), donnant ainsi des plaquettes fines. Ces cristallites, désormais clairement discernables les uns des autres, restent encore soudés entre eux et les diamètres des amas sphériques sont peu affectés, avec une répartition encore très inhomogène.

Pour un taux de 1% de NH_4F ou MgF_2 , les cristallites continuent de se développer, mais la morphologie des agrégats demeure inchangée. Avec LiF , la croissance des cristallites est plus marquée, et les agrégats commencent à perdre la morphologie sphérique initiale au profit d'un développement épitaxial perpendiculaire à la base (selon l'axe *c*). Les réseaux des cristallites, auparavant désorientés, commencent à s'ordonner au sein des agrégats.

Avec 1,5% de fondant, les échantillons traités avec NH_4F et MgF_2 ne présentent pas d'évolution de taille notable et les agrégats sont toujours présents. Dans le cas de l'utilisation de LiF en revanche, le développement axial s'affirme et les grains adoptent pour la plupart un axe *c* unique. Dans le plan hexagonal, on peut voir que les réseaux de certains cristallites sont en coïncidence parfaite, d'autres sont en rotation de 60°, les directions [100] et [010] de l'un se superposant respectivement avec les [110] et [$\bar{1}00$] de l'autre. A la différence des échantillons traités avec les autres fondants, des facettes obliques apparaissent.

Avec 2% de fondant, quelque soit sa nature, les cristallites sont de forme hexagonale bien définie. Avec NH_4F et MgF_2 , les grains continuent de croître mais restent peu épais (épaisseur < 1 μm). De plus, les tailles sont très disparates : nous pouvons observer la présence de grandes plaquettes, de l'ordre de 5 μm et plus, et également un grand nombre de petites particules, de l'ordre de 1 μm , dont la croissance semble inachevée. Avec NH_4F , des agrégats de grains désorientés subsistent, contrairement aux deux autres fondants. Avec LiF , les cristallites sont épais de plusieurs micromètres et systématiquement empilés avec une parfaite coïncidence des réseaux ; seule la morphologie en "gradins" témoigne encore des étapes précédentes et du caractère initialement polycristallin de chaque entité.

Taille

Les analyses granulométriques effectuées par Rhodia permettent d'obtenir le *d*50. Cette mesure donne l'évolution de la taille médiane des grains en fonction de la quantité de fondant.

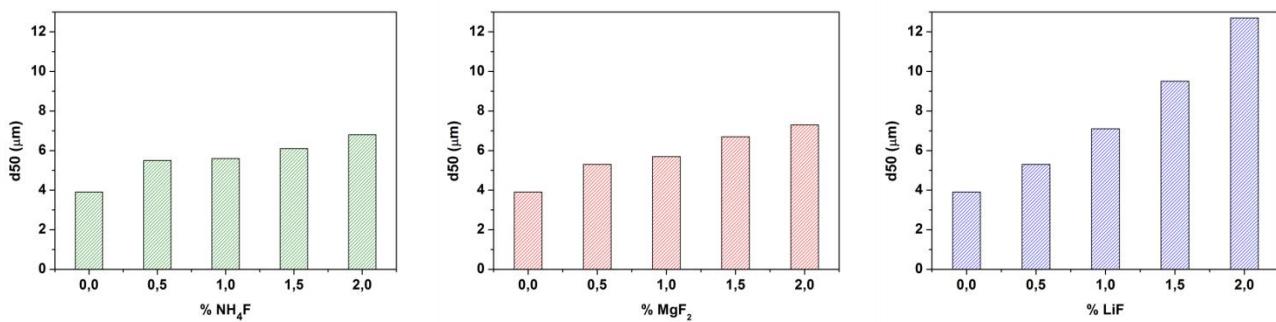


Figure 2.10 : Evolution du d_{50} en fonction de la nature du fondant (de gauche à droite : NH_4F ; MgF_2 ; LiF) et de sa quantité.

Les évolutions observées avec NH_4F et MgF_2 sont semblables et montrent un léger grossissement avec le taux de fondant malgré une croissance prononcée des cristallites. Ceci est peut être dû au fait que des agrégats subsistent. L'ajout de LiF augmente nettement la taille des grains et fait disparaître les agrégats. Pour un taux de 2%, le d_{50} de B_2LiF est le double de celui obtenu avec les autres fondants. Cette différence de taille affectera la surface spécifique qui a été mesurée par BET.

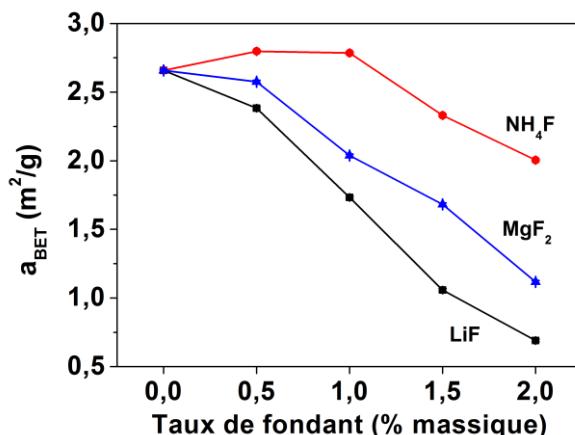


Figure 2.11 : Evolution de la surface spécifique avec la nature et la quantité de fondant (précision de $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$).

Nous observons une décroissance de la surface spécifique avec le taux de fondant conformément à l'évolution du d_{50} , et également une différence selon la nature du fondant. L'évolution correspondant au lot d'échantillons synthétisés avec LiF est celle attendue, à savoir une décroissance continue et plus prononcée que les deux autres. Pour les lots synthétisés avec MgF_2 et NH_4F , les observations MEB révèlent des morphologies très similaires et les mesures de d_{50} présentent de fortes ressemblances, et pourtant l'évolution de la surface spécifique présente une différence marquée, avec une diminution plus accentuée pour le lot MgF_2 . La disparition d'agrégats avec MgF_2 , contrairement à NH_4F , et un meilleur développement des facettes lisses contribuent à la réduction de la surface spécifique. Nous verrons au chapitre suivant que ce paramètre joue un rôle important dans la dégradation thermique.

2.2.3.2 Discussion

Les évolutions très différentes des propriétés microstructurales peuvent s'expliquer par les propriétés physiques des fondants, et en particulier leurs points de fusion qui sont très différents, comme le montre le Tableau 3-1 :

	NH ₄ F	MgF ₂	LiF
Temp. fusion (°C)	100 (décomposition)	1263	845
Temp. ébullition (°C)		2260	1676

Tableau 2-1 : Températures de fusion et d'ébullition des fondants sous pression atmosphérique.

Le fluorure de lithium, qui fond en dessous de 900°C et possède un bon caractère mouillant avec le BAMEu [4] recristallise très bien le matériau comme le montrent les images MEB.

L'action de MgF₂ sur les propriétés microstructurales n'est pas aussi prononcée et ce malgré une température de fusion proche de 1200°C et également un bon caractère mouillant [4]. La phase spinelle MgAl₂O₄ formée pendant la synthèse en est la cause car elle consomme le fondant durant le travail de recristallisation, l'empêchant alors d'agir sur les grains de BAMEu efficacement. Nous aboutissons ainsi à des grains mal cristallisés et inhomogènes. Cette phase secondaire aurait également pu agir comme un fondant mais sa température de fusion est supérieure à 2000°C, soit bien au-delà de la température de synthèse du luminophore.

NH₄F se décompose à partir de 100°C en ammoniac et acide fluorhydrique. Le pouvoir complexant de F⁻ et le fait que HF soit suffisamment fort pour attaquer la matrice provoquent la fluoration superficielle du BAMEu. S'ensuit alors vraisemblablement la formation de AlF₃ en faible quantité, qui peut faire office de fondant grâce à sa température de fusion de 1290°C, proche de la température de synthèse [13][14]. Ce composé fluoré n'a pas été identifié, mais compte tenu de la quantité d'aluminium constituant la matrice, le fluor réagira majoritairement avec cet élément. Cette formation expliquerait les évolutions morphologiques et de taille malgré la décomposition de NH₄F qui survient à une température relativement basse par rapport à la synthèse.

Remarquons également que les images MEB montrent une ressemblance morphologique entre les échantillons synthétisés avec MgF₂ et NH₄F. Dans ces deux cas, l'inhomogénéité des grains est due à la disparition du fondant pendant son travail de recristallisation.

D'après les images MEB et les mesures de surface spécifique, nous pouvons assigner à l'échantillon BSF la cristallinité la plus basse, et la cristallinité la plus haute à l'échantillon B2LiF. En effet, les grains de l'échantillon BSF présentent un caractère fortement polycristallin, tandis que l'ajout de LiF augmente progressivement la proportion de zones monocristallines, jusqu'à n'obtenir que des plaquettes hexagonales, bien définies, à surface lisse et homogènes en taille.

2.3 Propriétés structurales en fonction du fondant

Nous avons ensuite étudié l'impact des fondants sur les paramètres de maille et les taux d'occupation des sites d'accueil de l'euroium par analyse Rietveld (cf. ANNEXES Techniques Expérimentales).

NB : Les détails des analyses Rietveld sont présentés en annexe (positions, valeurs des barres d'erreurs) pour plus de clarté, ainsi que les diffractogrammes avec le résidu et les valeurs de R_{Bragg} associées.

2.3.1 Evolution des paramètres de maille

Chaque fondant agit différemment sur les paramètres de maille, comme le montre la figure ci-dessous qui représente leur évolution en fonction de la quantité de flux.

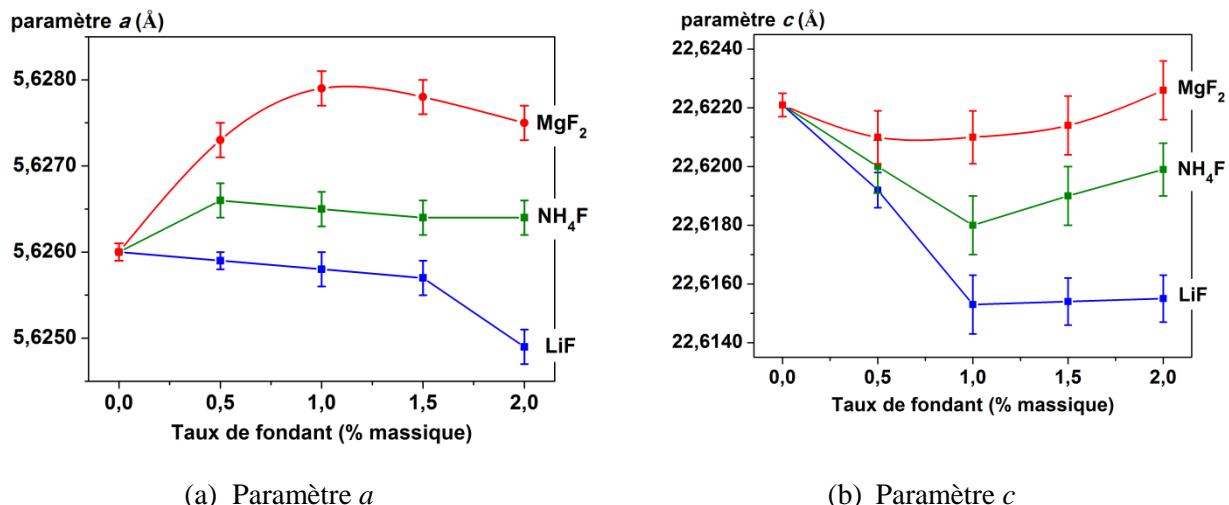


Figure 2.12 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la nature et de la quantité de fondant. Valeurs obtenues par analyse Rietveld, avec une majoration des barres d'erreur d'un facteur 10.

Avec le fluorure de lithium, les paramètres de maille diminuent de façon quasi-isotrope. En effet, lorsque l'on compare les paramètres des échantillons BSF et B2LiF, nous pouvons constater que les écarts relatifs sont de -0,02 % pour a et -0,03% pour c . Le paramètre c est très sensible aux variations au sein des interblocs, tandis que le paramètre a est corrélé aux modifications des blocs spinelles selon le plan (a,b). Zhou et al. [15] ont observé également le même phénomène et ont interprété cette évolution par le fait que Li^+ se substituerait à Ba^{2+} . Cependant, nous avons montré que le lithium était quasiment absent au sein de la matrice, et nous supposons donc qu'en l'absence d'échange cationique avec le fondant, cette contraction résulte probablement du ré-ordonnancement de la structure.

L'influence du fluorure d'ammonium est beaucoup moins notable : nous constatons une légère variation, mais elle ne dépend que faiblement de la quantité introduite. Ceci illustre le faible impact du fondant NH_4F sur les propriétés structurales du BAMEu.

L'utilisation du fluorure de magnésium, en plus de former MgAl_2O_4 comme phase secondaire, fait augmenter les paramètres de maille. Les écarts relatifs sont de +0,03% pour a et +0,002% pour c . Ceci signifie donc une variation plus importante au sein des blocs spinelles car le paramètre a est plus sensible aux changements se produisant dans ces blocs. Nous verrons lors de l'étude des taux d'occupation que cette évolution est due à une modification de composition, résultant elle-même de la formation de la phase parasite.

2.3.2 Evolution des taux d'occupation

2.3.2.1 Distribution de l'europium

La majorité de la littérature localise l'europium au sein du BAMEu par analogie avec l'emplacement des alcalins dans les alumines β et β'' [16–18]. L'occupation de ces sites, qui sont dénommés BR, mO et aBR⁴, a été étudiée par diverses méthodes spectroscopiques. Malgré le fait que les caractéristiques optiques de l'europium divalent soient bien connues, la multiplicité des sites, ainsi que leur proximité, rendent les interprétations des spectres d'émission et d'excitation très complexes. Aussi des mesures structurales par diffraction synchrotron par Lambert et al. [19] ont été effectuées sur un échantillon industriel (synthétisé à 1700°C sans fondant) afin de s'assurer de la localisation du dopant dans les sites (cf. chapitre 1 section 1.5.1).

En plus de confirmer les études spectroscopiques quant à l'attribution de sites, Lambert et al. [19] les ont complétées en établissant avec précision la nature des sites d'accueil et la position du dopant au sein des polyèdres. Ainsi, d'après leurs travaux, l'europium se situe dans trois sites qui sont nommés near-Beevers-Ross (nBR), near-mid Oxygen (nmO) et near-Oxygen 5 (nO5). Ce dernier site est nouveau et en contradiction avec la majorité de la littérature qui indique le site aBR comme troisième site d'accueil (cf. chapitre 1, section 1.5.1).

Afin de vérifier quels sites sont effectivement occupés dans les échantillons étudiés ici, nous avons effectué des analyses Rietveld sur les diffractogrammes de rayons X de BSF et B2LiF. Nous avons au préalable effectué une analyse Rietveld sur un échantillon de BAM non dopé, synthétisé par voie solide à 1500°C sous air pendant 18 heures sans fondant pour valider la méthode d'affinement qui sera reprise par la suite pour tous les échantillons Rhodia. Pour un taux d'occupation attendu du baryum en nBR de 100%, nous avons trouvé 99,0(2)%. La sensibilité de la méthode permet donc d'obtenir des taux d'occupation en europium avec une erreur estimée à moins de 1%, et ce malgré la faible quantité de dopant dans la matrice.

⁴ BR = Beevers-Ross. mO = mid-Oxygen. aBR = anti-Beevers-Ross

Nous avons donc affiné les positions atomiques et taux d'occupation des échantillons BSF et B2LiF en deux temps : en considérant tout d'abord que l'europium était situé dans les sites nBR, nmO et aBR, et dans un second temps dans le site nO5 à la place de aBR. Pour cela nous avons fixé les coordonnées du dopant au sein de ces sites. Nous avons également émis l'hypothèse que l'europium ne se situait que dans les interblocs, ce qui est vraisemblable du fait de la densité des blocs spinelles et de l'important rayon ionique du dopant par rapport à ceux du magnésium et de l'aluminium (cf. Tableau 2-2). Par ailleurs l'analyse de la densité électronique par Lambert et al. [19] n'a montré aucun résidu correspondant à l'europium dans les blocs spinelle.

	Al ³⁺ (IV)	Al ³⁺ (VI)	Mg ²⁺ (IV)	Eu ³⁺ (VI)	Eu ³⁺ (VIII)	Eu ²⁺ (VI)	Eu ²⁺ (VIII)	Ba ²⁺ (IX)
R.I (Å)	0.53	0.675	0.71	1.087	1.206	1.31	1.39	1.61

Tableau 2-2 : Rayons ioniques d'après Shannon [20] (coordinence en chiffres romains)

La quantification du nombre d'europium par maille se fait en tenant compte de la présence de deux formules de type $(\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ par maille. Ainsi nous comptons par maille 1,80 baryum (fixé) et 0,20 europium au total (valeur théorique), cette fraction d'europium étant répartie sur les sites d'accueil. Nous avons effectué cette vérification sur l'échantillon BSF et également sur B2LiF.

	nBR	nmO	aBR	nO5	Total (/0,20)
Sans fondant (1 ^{er} affinement)	0,138(2)	0,037(2)	-0,001(1)		0,174(5)
Sans fondant (2 ^{ème} affinement)	0,144(2)	0,039(2)		0,013(1)	0,196(5)
2% LiF (1 ^{er} affinement)	0,084(4)	0,083(3)	0,001(1)		0,168(7)
2% LiF (2 ^{ème} affinement)	0,085(3)	0,087(3)		0,023(2)	0,195(8)

Tableau 2-3 : Occupation des sites de possibles pour l'europium.

Lorsque la position du dopant est fixée en aBR et non en nO5, la quantité d'europium que l'on y trouve est nulle et la somme est nettement inférieure au total théorique. En revanche lorsque l'europium est fixé sur la position nO5 en substitution du pontage Al – O – Al et non en position aBR, l'occupation du site O5 apparaît significative et la totalité de l'europium est quasiment de 0,20. Ce comportement étant valable pour les deux échantillons, nous confirmons ainsi les résultats obtenus par Lambert et al. [19] : l'europium se situe bien sur les sites nBR, nmO et nO5. Notons que la distribution du dopant dans l'échantillon sans fondant (73 / 20 / 7 %) est en accord avec celle observée par diffraction synchrotron (75 / 14 / 11%) par Lambert et al. [19]. De plus, nous pouvons d'ores et déjà constater que le fondant LiF n'agit pas sur le type de site occupé par l'europium, mais plutôt sur la répartition au sein de ces sites.

2.3.2.2 Influence de LiF

Les résultats de la répartition de l'europium au sein des sites des échantillons synthétisés avec LiF sont présentés ci-dessous avec une première distribution représentant le nombre d'europium par maille, et une seconde exprimée en taux de répartition dans les sites.

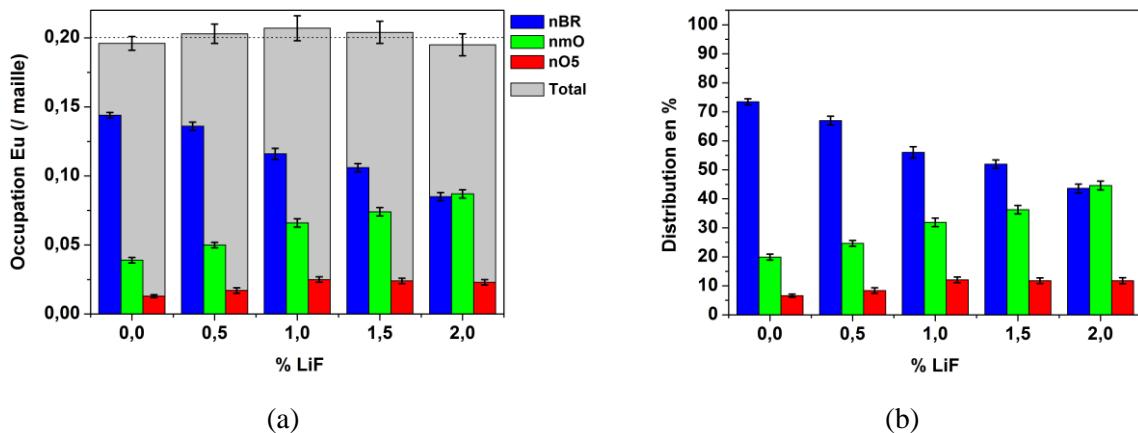


Figure 2.13 : Occupation de l'eupropium dans ses sites en fonction du taux de LiF. (a) quantité d'eupropium par maille (b) taux de distribution dans les sites.

La première constatation est une quantité totale en europium très proche de 0,20 et qui reste constante avec la quantité de LiF. L'augmentation de la quantité de fondant a un impact conséquent sur la répartition du dopant dans les sites. En effet, alors que nous nous attendions à ce que le dopant occupe majoritairement le site du baryum (nBR), il tend à le délaisser pour peupler le site nmO avec l'ajout de LiF. De plus, le site nO5 voit également sa population augmenter légèrement avec le taux de LiF. Cette variation d'occupation des sites n'avait jamais été observée auparavant.

Le bon caractère mouillant de LiF, sa température de fusion de 865°C ainsi qu'une bonne tenue à l'état liquide et une absence de réaction chimique avec le luminophore lui permettent d'agir sur les grains suffisamment longtemps pour engendrer un transfert de matière et permettre cette redistribution particulière qui laisse à penser que le nmO devient légèrement plus stable que nBR lors de la recristallisation avec LiF.

2.3.2.3 Influence de NH₄F

Les variations de répartition de l'eupropium dans les sites avec la quantité de NH₄F, également étudiées, ont donné les résultats ci-après.

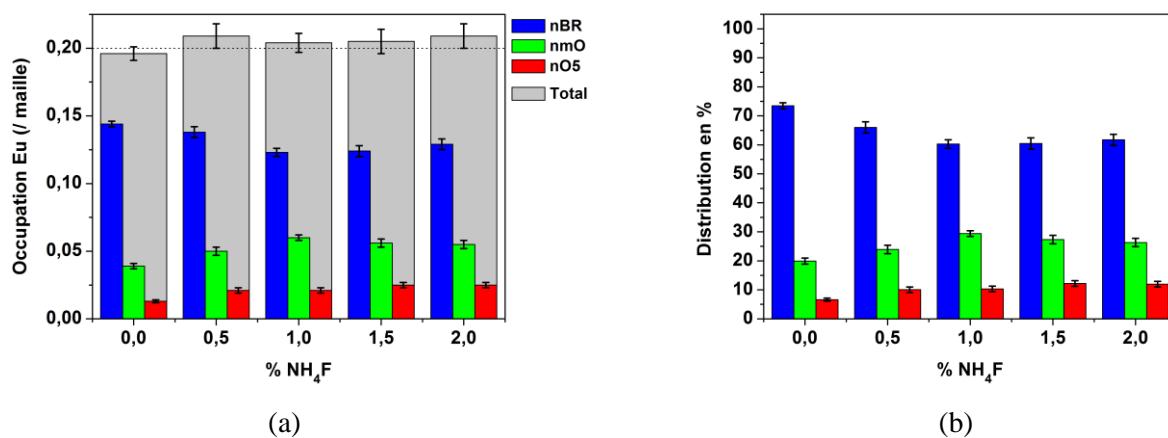


Figure 2.14 : Occupation de l'euroium dans ses sites en fonction du taux de NH_4F . (a) quantité d'euroium par maille (b) taux de distribution dans les sites.

L'ajout de NH_4F n'a pas de grandes conséquences sur la répartition du dopant. En effet, nous pouvons observer une faible redistribution du dopant par une légère diminution de l'occupation du site nBR, compensée par l'augmentation de la population des sites nmO et nO5. Notons que le nombre total d'euroium dans la maille est à peu près constant et reste également très proche de la valeur théorique. La décomposition de NH_4F à basse température et la formation d'une phase fluorée obtenue par décomposition de la matrice, probablement AlF_3 , ne provoquent qu'une recristallisation partielle des grains et ne permettent pas d'agir sur la distribution de l'euroium de façon aussi prononcée que LiF.

2.3.2.4 Influence de MgF_2

L'utilisation de ce fondant, nous l'avons vu, provoque la formation d'une phase parasite MgAl_2O_4 .

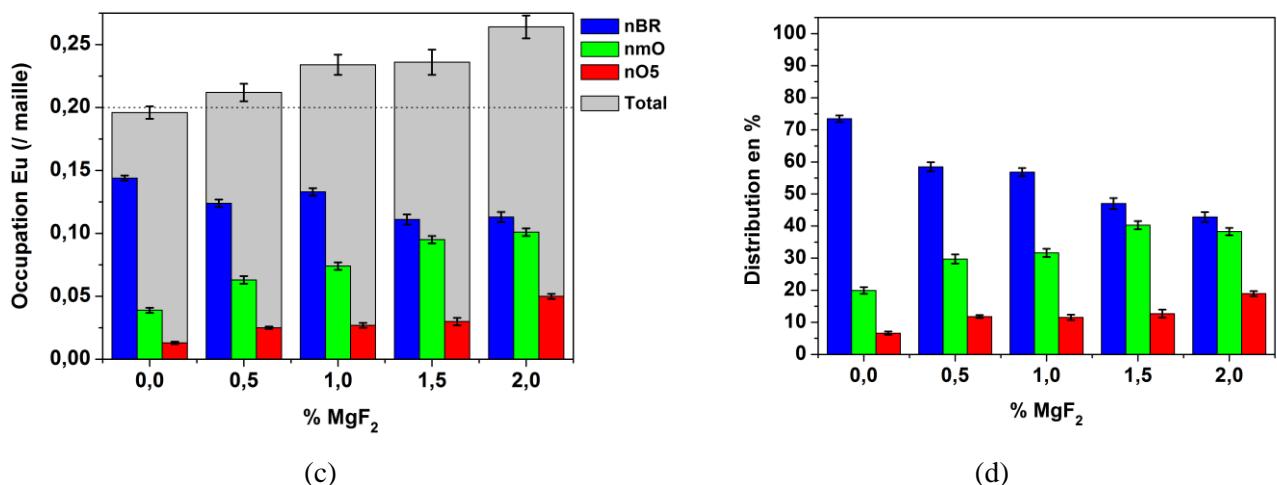


Figure 2.15 : Occupation de l'euroium dans ses sites en fonction du taux de MgF_2 . (a) quantité d'euroium par maille (b) taux de distribution dans les sites.

Lors de l'utilisation du fluorure de magnésium, la variation la plus flagrante est l'augmentation de la quantité totale deuropium par maille avec la quantité de fondant, jusqu'à dépasser la valeur théorique, ce qui semble contradictoire car cette concentration est constante dans tous les échantillons de par le procédé de synthèse utilisé. La formation de la phase secondaire, qui augmente avec la quantité de MgF_2 , tient son origine de la réaction entre la matrice et le fondant. Ce dernier dissocie partiellement la phase BAMEu pour en extraire l'aluminium et l'oxygène nécessaires pour former $MgAl_2O_4$. Il est probable que simultanément, du magnésium apporté par MgF_2 se substitue à des ions aluminium de la matrice, ce qui est possible car initialement l'aluminium et le magnésium se partagent certains tétraèdres des blocs spinelles. De par la différence de rayon ionique (0,71 Å pour Mg^{2+} et 0,53 Å pour Al^{3+} en coordinence IV), les blocs spinelles sont alors affectés, et on assiste à une expansion de la maille. Ceci explique donc le comportement des paramètres de maille, et en particulier celui du paramètre a (cf. Figure 2.12) : son augmentation puis sa stabilisation à partir de 1% de MgF_2 laissent supposer que la substitution de 2 ions Al^{3+} par 3 ions Mg^{2+} possède une limite due à la différence de charge qui nécessite la formation d'interstitiels. Cette substitution est permise par l'existence de sites inoccupés dans les blocs spinelles⁵. Le reste du magnésium en excès forme alors avec l'aluminium extrait du BAMEu la phase $MgAl_2O_4$. La phase BAMEu diminue donc en quantité avec le taux de MgF_2 introduit. Ceci nous permet d'apporter l'explication quant à l'augmentation du taux total en europium. En effet, la quantité de dopant étant constante dans une phase qui tend à diminuer, la concentration augmente donc. Cette hypothèse est confortée par le fait que leuropium ne peut s'insérer dans $MgAl_2O_4$ et qu'aucune formation de composé à leuropium autre que la phase BAMEu n'a été observée.

Notons également que la distribution du dopant suit la même tendance qu'avec LiF : les sites nmO et nO5 se peuplent de plus en plus au détriment du site nBR. Cette réorganisation, bien que semblable à celle observée avec LiF, n'est cependant pas aussi prononcée pour la raison déjà mentionnée précédemment : MgF_2 disparaît pour former une phase secondaire et ne peut donc agir suffisamment longtemps sur la répartition du dopant et la morphologie des grains.

2.4 Bilan des propriétés structurales et microstructurales

Sans fondant, le BAMEu présente des grains sphériques avec une distribution en taille non homogène et une mauvaise cristallinité. La phase est pure, et la répartition du dopant est conforme à la littérature : le site nBR est de loin le plus peuplé, s'ensuit le site nmO, et enfin le site nO5, qui n'a été répertorié que récemment par Lambert et al. [19].

⁵ Dans un spinelle direct AB_2O_4 , 1/8 des sites tétraédriques est occupé par A^{2+} et 1/2 des sites octaédriques est occupé par B^{3+}

LiF agit de façon importante sur la morphologie et la taille des grains, ainsi que sur la répartition du dopant au sein de la matrice, sans provoquer la formation de phase secondaire. Avec 2% de LiF, les grains adoptent une morphologie en plaquettes hexagonales peu épaisses (2 μm) mais larges (10 μm), avec une très bonne cristallinité, et nous pourrons noter la disparition des agrégats désordonnés. La répartition de l'euroeuropium évolue avec la quantité de fondant selon un schéma rappelant les vases communicants : le site nBR se vide pour peupler le site nmO, ce qui signifierait que ce dernier serait le plus stable dans ces conditions. LiF permet l'obtention de tels résultats du fait tout d'abord de son bon caractère mouillant vis-à-vis de la matrice, et également du fait de sa température de fusion suffisamment élevée, qui lui permet de rester en phase liquide en quantité suffisante sur une période de temps assez longue pour agir sur les grains de BAMEu. De plus, ce fondant n'engendre pas de phase secondaire.

NH_4F n'agit pas de façon aussi importante que LiF sur les paramètres microstructuraux et structuraux du BAMEu. La transformation des grains n'est pas due à NH_4F lui-même, dont la température de décomposition est trop basse, mais à une phase fluorée engendrée par interaction entre HF et la matrice. Il se pourrait que ce soit AlF_3 , compte tenu de la proportion importante d'aluminium par rapport au reste des composants du BAMEu. La volatilité de HF limite cependant les effets sur le grain. L'introduction de 2% de NH_4F permet tout de même la recristallisation de certains grains en plaquettes hexagonales, mais des agrégats sont toujours présents.

MgF_2 entraîne des effets non désirés sur la structure et la composition du matériau à cause d'une réaction chimique entre la matrice et le fondant. Sa participation à la formation de MgAl_2O_4 le fait disparaître rapidement, expliquant alors son effet limité sur la morphologie et la taille des grains. Mais son effet sur la structure se fait tout de même ressentir : tout comme avec LiF, nous observons une augmentation de population du site nmO.

MgF_2 aurait pu être un bon fondant car sa température de fusion est proche de celle de la cristallisation du BAMEu, mais son utilisation entraîne la formation d'une phase parasite due à un excès de magnésium.

Plus généralement, il semble que la recristallisation en présence d'une phase liquide, comme dans les 3 cas étudiés, provoque un déplacement du dopant entre les sites. Si ces changements peuvent être aussi importants selon le fondant utilisé et sa quantité, ceci signifie qu'il y a une proximité des énergies potentielles des sites, comme le laissait prévoir la distribution initiale. Ces fondants permettent ainsi au dopant de franchir ces barrières de potentiel. Un autre facteur, dont l'influence n'a pas été étudiée ici, est la température du recuit de synthèse susceptible de modifier également la distribution du dopant.

2.5 Propriétés optiques

2.5.1 Positionnement des niveaux d'énergie de Eu^{2+}

L'interprétation des propriétés optiques passe par l'étude des niveaux d'énergie $4f$ et $5d$. Le positionnement des niveaux $5d$ de leuropium divalent a fait l'objet de nombreux travaux. Citons en particulier ceux de Dorenbos [21–24], qui donnent la position des niveaux $4f$ et du niveau $5d$ le plus bas de leuropium dans diverses matrices, mais pour le BAMEu ne tiennent pas compte de la multiplicité et de la différence des sites. L'éclatement des niveaux $5d$ sous l'action du champ cristallin a également été étudié par divers travaux théoriques, dont ceux de Mishra et al. [18] et Onuma et al. [25]. Ces derniers reposent sur les travaux antérieurs d'Ellens et al. [16] et de Boolchand et al. [26] quant à la position des ions europium au sein de la matrice (cf. chapitre 1). Ils ont ainsi considéré trois sites lors de leurs modélisations : BR, mO et aBR. Comme nous l'avons vu, le dernier site n'est pas en accord avec nos résultats.

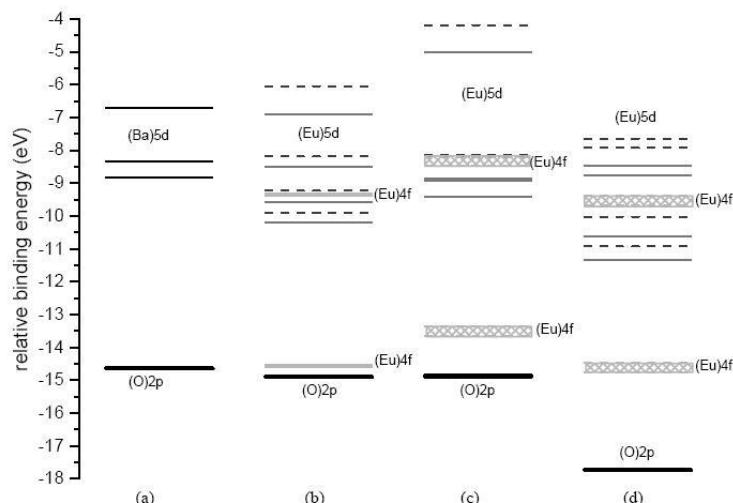


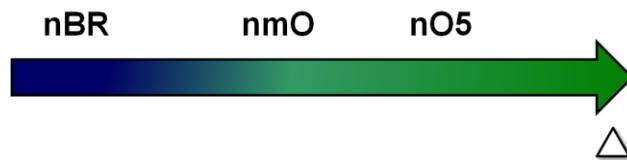
Figure 2.16 : Niveaux d'énergie établis par Mishra et al. dans les divers sites du BAMEu (a) BaO_9 (site BR) (b) EuO_9 (site BR) (c) EuO_5 (site aBR) (d) EuO_8 (site mO). Notons le niveau $4f$ (${}^7\text{F}_{3/2}$) au sein de la bande constituée des niveaux $5d$.

L'influence du champ cristallin va lever la dégénérescence des niveaux de façon plus ou moins prononcée : plus la coordinence de leuropium divalent sera faible, plus l'éclatement des niveaux $5d$ sera fort. Les distances typiques entre dopant et anions, calculées par Lambert et al. [19] et reportées ci-dessous, sont analogues à celles obtenues lors de nos travaux mais plus précises grâce à l'utilisation de la diffraction synchrotron. Elles tiennent compte de la délocalisation circulaire de l'oxygène O5 due à la non-linéarité du pontage Al – O – Al.

Europium sur site	Anion environnant	Nombre d'anions	Distance Eu-O (Å)
nBR (excentré)	O(2)	2	2,624
	O(2)	4	2,884
	O(5) excentré	2	3,29 à 3,64
	O(5) excentré	1	2,84 à 3,18
nmO (excentré)	O(2)	2	2,59
	O(4)	2	2,93
	O(2)	2	3,03
	O(5) excentré	1	2,16 à 2,56
	O(5) excentré	1	3,07 à 3,47
nO5 (hors plan)	O(2)	3	2,30
	O(2)	3	3,44

Tableau 2-4 : Distances Eu-O au sein des divers polyèdres (cf. chapitre 1) d'après Lambert et al. [19]. A comparer avec la somme des rayons ioniques $r(O^{2-}) + r(Eu^{2+})_{IX} = 2,68 \text{ \AA}$

En se basant sur ces données ainsi que sur les travaux de Mishra et al. [18], nous pouvons alors faire un classement des sites exerçant un champ cristallin du plus faible au plus fort :



Le site nO5 aura un champ cristallin plus fort que les deux autres car le dopant a tendance à se rapprocher de la face supérieure du polyèdre (perpendiculaire à c), et ce raccourcissement des distances anion-europium lève davantage la dégénérescence des niveaux.

2.5.2 Rendements de luminescence

De nombreux travaux font état des propriétés optiques de ce matériau en fonction des paramètres sur lesquels les fondants agissent, à savoir la taille et la cristallinité [9][27][6]. L'interprétation de l'amélioration ou de la détérioration de la luminescence en fonction de ces critères n'est pas évidente et ne figure presque pas dans les travaux mentionnés qui se limitent pour la plupart à une approche empirique. De plus, la sensibilité des niveaux $5d$ de l'europium divalent au champ cristallin, la multiplicité des sites à coordinences différentes et la forte contribution vibrationnelle du réseau sont autant de paramètres rendant l'établissement d'une corrélation avec les propriétés structurales plus complexe.

Le fluorure de lithium ayant donné les variations les plus significatives quant aux résultats microstructuraux et structuraux, nous nous sommes en particulier intéressés à son effet sur les propriétés optiques.

Les rendements de luminescence sont ici donnés selon la nature et la quantité de fondant utilisé (cf. Figure 2.17), mais par la suite, il ne sera plus question que de l'effet de LiF.

L'intensité de PhotoLuminescence (PL), qui correspond à l'aire intégrée du spectre d'émission, a été mesurée chez Rhodia. Le procédé de mesure permet de limiter l'erreur à 1%.

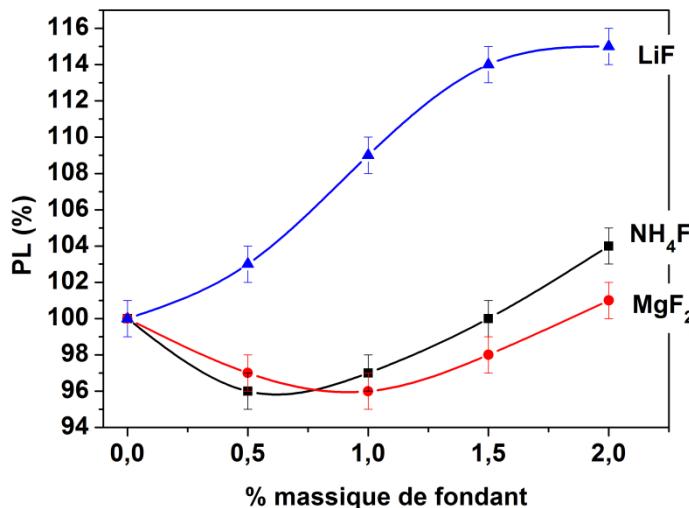


Figure 2.17 : Evolution de la PL selon la quantité de fondant introduite ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$).

Nous pouvons observer que lorsque LiF est utilisé, la PL ne cesse de s'améliorer, tandis qu'avec l'utilisation de NH₄F et MgF₂ la PL diminue pour ensuite croître à nouveau. Ceci illustre la compétition entre divers paramètres microstructuraux sur la PL. Certains, tels que la cristallinité et la morphologie anisotrope ont une contribution positive. D'autres comme la taille et la présence d'agrégats importants ont un effet négatif. Nous verrons plus en détails les effets de ces paramètres sur la PL en étudiant le cas des fondants séparément. La réponse optique du matériau dépend de la contribution simultanée de ces paramètres, et également de la répartition du dopant parmi les sites d'accueil, ce qui rend l'interprétation des propriétés optiques complexe.

Le fluorure de lithium ne produit pas de phases parasites. Parmi les trois fondants, celui-ci est le plus efficace car il ne cesse d'améliorer la PL par rapport à l'échantillon sans fondant (+15% en PL avec 2% de LiF).

Cependant il est surprenant qu'une telle différence au niveau des paramètres microstructuraux (taille et forme des grains) et structuraux (répartition du dopant) n'améliore la PL que de 15%.

La taille ainsi que la morphologie diffèrent radicalement (cf. Figure 2.9) entre les échantillons B1.5LiF et B2LiF : les plaquettes hexagonales doublent d'épaisseur, sont plus larges, la surface est plus lisse, et

il y a moins de disparité entre les grains. Pourtant la PL est constante entre ces deux échantillons (aux barres d'erreurs près). Ceci illustre à nouveau la compétition entre les paramètres microstructuraux : un meilleur rendement dû à une amélioration de la cristallinité est compensée par le grossissement des grains. Lorsque la taille croît, le risque d'avoir un volume inutile situé au cœur du grain augmente également (la zone active est estimée à 1 μm). Mais le fait de se trouver en présence de particules à morphologie fortement anisotrope est favorable dans une certaine mesure. Illustrons ce phénomène en considérant un grain sous forme d'une plaquette parallélépipédique, d'une épaisseur de 1 μm (égale à la profondeur de la zone active) et large de 10 μm , et possédant un volume V. Une sphère de même volume aurait un rayon de 2,88 μm . Alors que pour le grain parallélépipédique tout le volume est sondé par le rayonnement incident, pour le grain sphérique le volume inutile représente environ 30% de la matière mise en jeu. En revanche un accroissement de l'épaisseur de la plaquette ne deviendrait pas mélioratif pour la luminescence, à l'instar d'un grain sphérique qui grossit. Ceci explique pourquoi nous atteignons une limite en PL.

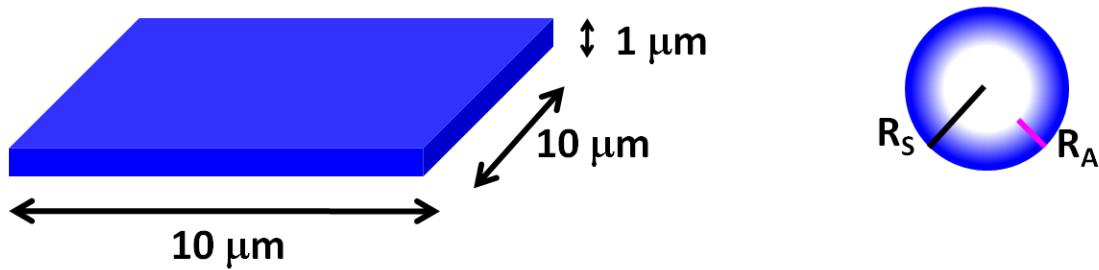


Figure 2.18 : Effet de la taille et de la forme sur la PL. Gauche : grain sous forme de plaquette sans volume inutile pour un faisceau incident vertical. Droite : grain sphérique de rayon $R_s = 2,88 \mu\text{m}$. La zone active est $R_A = 1 \mu\text{m}$.

Par cette représentation simple, nous pouvons voir que le grain en plaquette peu épaisse émet entièrement, sans volume inutile, alors que le cœur du grain sphérique (en blanc dans la Figure 2.18) n'est pas atteint par les UV. La profondeur de pénétration des UV n'est ici qu'une estimation grossière. Avec 2% de LiF les plaquettes hexagonales sont bien plus épaisses que 1 μm , par conséquent elles possèdent également un volume inutile.

Le fluorure d'ammonium ne produit pas de phase secondaire parasite non plus, et pourtant son emploi à faible taux a un effet négatif sur la PL. Avec la quantité de flux, les grains prennent la forme de plaquettes hexagonales qui grandissent, mais de nombreux agrégats subsistent et les clichés MEB (cf. Figure 2.9) montrent que la taille des grains reste tout de même très disparate. La présence d'agrégats et l'inhomogénéité contribuent de façon nocive à la PL : celle-ci décroît mais observe un regain à partir de 1% de flux, illustrant ainsi la contribution positive de la cristallinité.

Ici les paramètres structuraux (répartition du dopant, paramètres de maille) ne changent pas radicalement avec la quantité de flux, contrairement aux effets provoqués par LiF. Cependant nous observons des variations de PL de près de 10% entre la valeur minimale et maximale, et nous ne

pouvons imputer cela qu'aux changements microstructuraux, à savoir la taille et la morphologie des grains et surtout la cristallinité.

Le fluorure de magnésium a des effets similaires à ceux de NH_4F sur les paramètres microstructuraux, d'où un comportement en PL proche de celui associé à l'utilisation de NH_4F . A cela s'ajoute la présence de la phase secondaire MgAl_2O_4 , qui augmente la concentration en europium au sein de la matrice et donne ainsi lieu au phénomène d'extinction par concentration.

C'est d'ailleurs à cause de ce phénomène que le BAMEu industriel n'est dopé qu'à 10% (Ba:Eu = 9:1). Une augmentation de concentration provoque une légère baisse de luminescence par l'interaction des dopants entre eux qui se retrouvent trop proches, et peut engendrer également une variation des coordonnées chromatiques. Cette extinction par concentration a été étudiée en particulier par Stevels et al. à la fin des années 1970 dans le BAMEu [28] et d'autres matrices telles que l'aluminate de strontium [29]. Plus récemment, Kim et al. [13] l'ont également observée et montré que la concentration optimale en europium pour le BAMEu est de 11,6% mol, et également qu'à partir de ce point, de leuropium trivalent subsistait, ce qui explique la baisse de PL (nous verrons le rôle de leuropium trivalent au chapitre suivant). En nous basant sur les analyses Rietveld de B_2MgF , le total d'occupation observé de 0,264(9) par maille correspondrait à un dopage d'environ 13% en europium, donc légèrement excessif. Ainsi cette petite augmentation en concentration de leuropium par maille peut contribuer à la diminution globale de la PL, mais comme dans le cas de NH_4F , une amélioration de la cristallinité finit par l'emporter et la PL observe alors un regain. Enfin, une ressemblance au niveau des paramètres microstructuraux entre les séries B_xMgF et B_xNHF explique la similitude de comportement en PL entre ces échantillons, et souligne le caractère prédominant de la morphologie, de la taille et de la cristallinité.

2.5.3 Spectres d'émission

2.5.3.1 Coordonnées CIE et décomposition des spectres

Le calcul des coordonnées CIE est basé sur les spectres d'émission continue sous excitation à 254 nm (cf. chapitre 1). Les spectres d'émission sont ici normalisés, et ne seront traités que les échantillons synthétisés avec LiF.

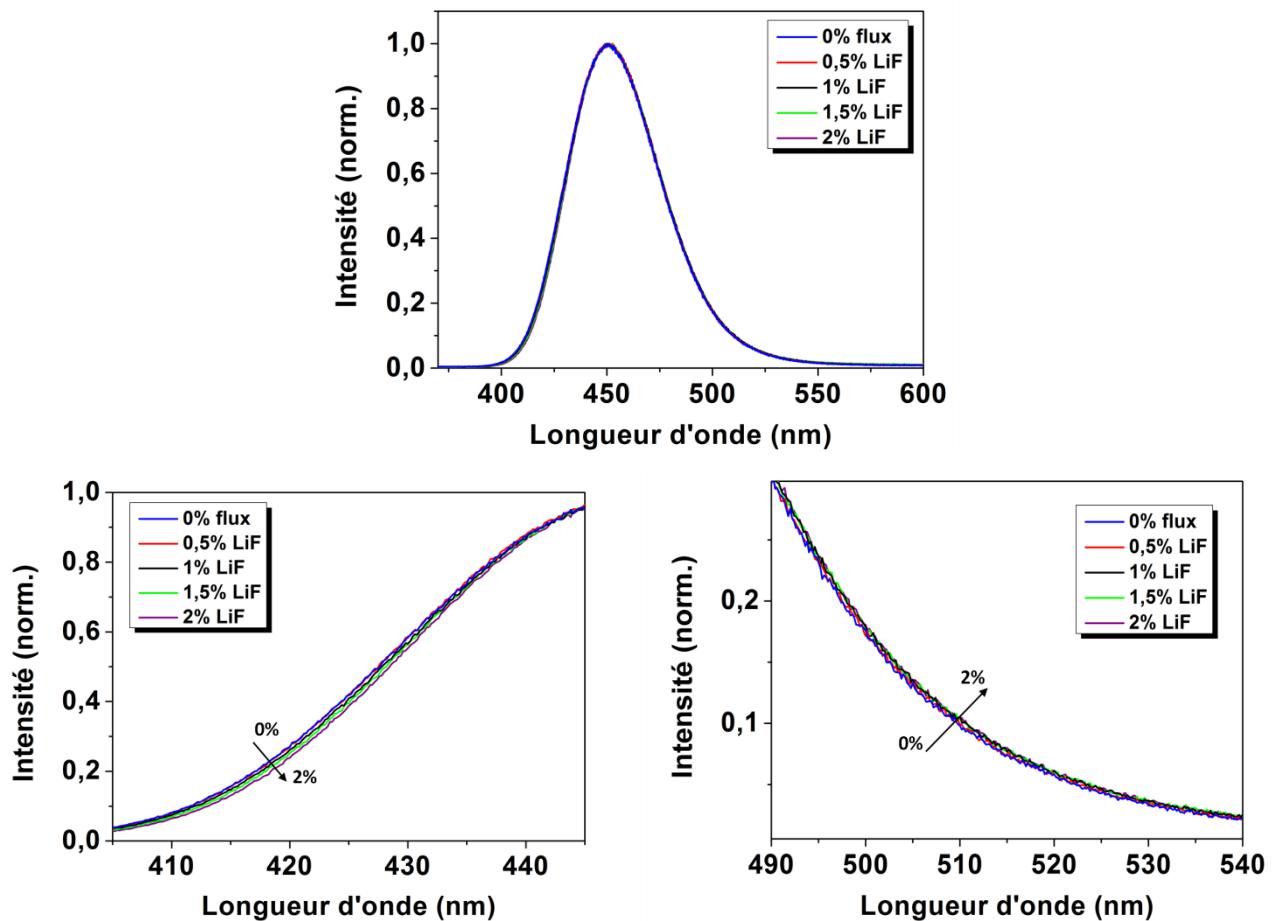


Figure 2.19 : Spectres d'émission normalisés des échantillons synthétisés avec LiF et leurs agrandissements.

Nous n'observons qu'un faible décalage entre les spectres. Le calcul des coordonnées chromatiques donne l'évolution suivante :

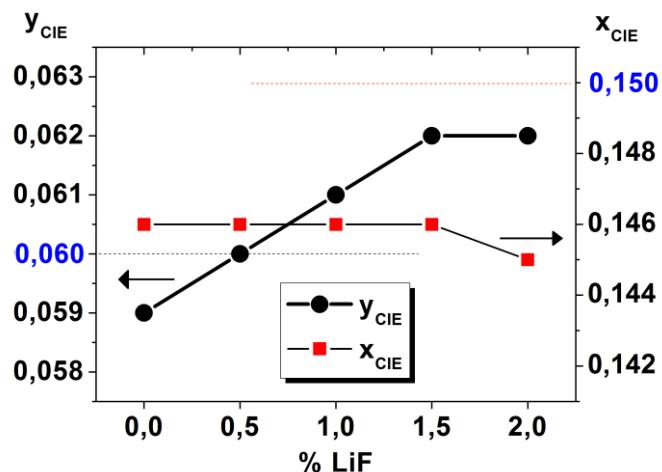


Figure 2.20 : Coordonnées chromatiques des échantillons de BAMEu synthétisés avec divers taux de LiF (les bornes supérieures délimitant la zone idéale pour un luminophore bleu sont indiquées en pointillés).

Les coordonnées montrent que l'émission évolue vers le vert, mais de façon très faible : x_{CIE} est constante, et la coordonnée y_{CIE} , quant à elle, ne présente qu'une petite variation (+0,003 entre les valeurs extrêmes), et ne dépasse que légèrement la valeur standard ($y_{CIE} < 0,060$ pour le bleu). Ce décalage est attribuable à une légère contraction du volume de la maille. Cependant, la sensibilité des niveaux 5d au champ cristallin entraîne une émission différente pour chaque site, et avec la forte variation de la distribution du dopant au sein des sites on pourrait s'attendre à une modification significative de la couleur d'émission, ce qui n'est pas le cas.

Afin d'expliquer cela, nous avons effectué une décomposition du spectre d'émission (cf. Figure 2.21). La forme du spectre d'émission se rapproche de celle d'une gaussienne et comporte deux régions : un pic principal asymétrique et une "queue" vers les grandes longueurs d'onde. Le dopant s'insère dans trois sites différents, ce qui permet de considérer que le spectre d'émission obtenu est la somme de trois gaussiennes, chacune associée à un ion europium occupant un site particulier, et donc émettant avec une longueur d'onde caractéristique du site :

$$G(x) = G_1(x) + G_2(x) + G_3(x)$$

Avec $G_i(x) = A_i \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_{0,i})^2}{2\sigma_i^2}}$

Cette approche a été adoptée par Pike et al. [17] qui trouvèrent trois positions pour les bandes sous excitation à 147 nm : 448 nm, 475 nm et 538 nm en les attribuant respectivement aux sites BR, aBR et éventuellement mO. Toujours à la même excitation, quelques années plus tard, Kim et Kang [30] obtinrent les positions à 444 nm, 463 nm, et 488 nm sans toutefois les attribuer clairement. La disparité des valeurs illustre la difficulté de la décomposition du signal.

En effet, pour un pic gaussien, il y a trois inconnues : la position, la largeur, l'amplitude. Pour trois pics et donc neuf inconnues, plusieurs résultats sont possibles numériquement. Pour la décomposition, nous laisserons varier les positions sur des plages d'énergies communes aux études effectuées auparavant par diverses équipes [17][30][31].

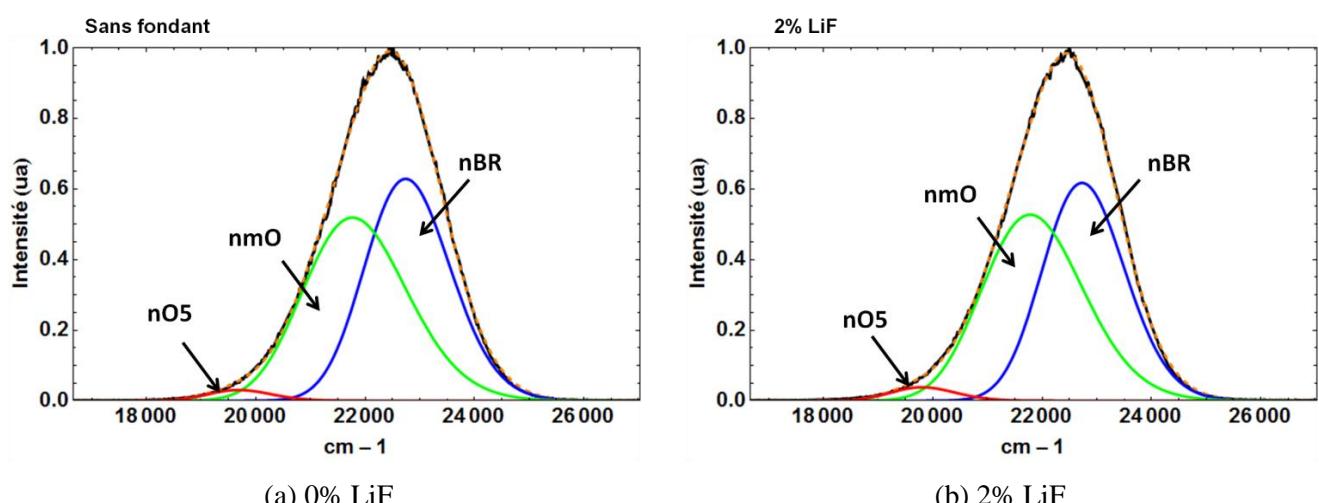


Figure 2.21 : Décomposition des spectres d'émission en fluorescence continue en trois gaussiennes. Excitation à 266 nm.

	Pic 1 (nBR)		Pic 2 (nmO)		Pic 3 (nO5)		Aire Totale
	Position	Aire	Position	Aire	Position	Aire	
0%	22728 cm ⁻¹ 440 nm	46,78	21787 cm ⁻¹ 459 nm	50,78	19686 cm ⁻¹ 508 nm	2,25	100
2%	22728 cm ⁻¹ 440 nm	45,45	21787 cm ⁻¹ 459 nm	51,64	19803 cm ⁻¹ 505 nm	2,90	100

Tableau 2-5 : Positions des maxima et aires des pics de décomposition.

Le résultat de la décomposition est sensiblement identique pour les deux spectres d'émission associés aux échantillons BSF et B2LiF, et ce malgré une distribution du dopant très différente au sein des sites d'accueil entre ces deux échantillons comme le montrent les analyses Rietveld. Nous ne pouvons ainsi relier la variation des coordonnées chromatiques aux seules variations d'occupation des sites.

Pour un même échantillon, lorsque l'on compare les aires des pics associés aux sites nBR et nmO, ceux-ci émettent de façon quasi-identique. Ceci nous suggère un mécanisme de transfert énergétique entre ces deux sites particulièrement, car en plus d'être majoritaires, ils contribuent à la forme principale du spectre d'émission. La queue du pic aux grandes longueurs d'onde est due à la faible contribution du site nO5.

La condition pour qu'un transfert d'énergie entre dopants ait lieu est une distance inférieure à environ 10 Å entre eux. Prenons l'exemple d'un BAMEu dopé à 10%. Il y aura 2 ions europium pour 10 mailles (on compte 2 ions (Ba, Eu) par maille). En considérant un ion europium au sein d'un site d'accueil quelconque, et la symétrie hexagonale du réseau, nous trouvons autour de lui (cf. Figure 2.22) :

- 6 voisins dans le plan miroir situés à une distance a , soit 5,6 Å
- 6 voisins dans le plan miroir situés à une distance $a\sqrt{3}$, soit 9,7 Å
- 6 voisins dans le plan miroir situés à une distance $2a$, soit 11,2 Å
- 2 voisins situés de part et d'autre du plan miroir à une distance $c/2$, soit 11,3 Å.

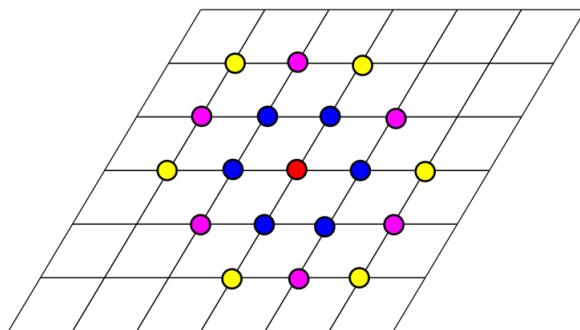


Figure 2.22 : Projection du plan (001) avec l'ion europium au centre (rouge) et autres possibilités de localisation d'un autre ion europium dans son voisinage telle que la distance entre deux sites identiques soit inférieure ou égale à $2a = 11,3 \text{ \AA}$.

Autour d'un ion europium, dans une portée de 11,3 Å, il y a donc 20 ions bivalents (Ba²⁺, Eu²⁺), soit statistiquement au moins un autre ion Eu²⁺. Le transfert énergétique entre deux centres luminescents est donc fort probable, expliquant ainsi l'allure identique des décompositions des spectres d'émission malgré une redistribution significative des ions europium avec l'ajout de LiF.

2.5.3.2 Temps de vie

Nous avons effectué des mesures de déclin de fluorescence à l'aide d'un laser pulsé YAG:Nd émettant à 266 nm. Le temps de vie de l'europium divalent, de l'ordre de la microseconde, dépend de l'environnement du dopant. Les échantillons choisis pour l'étude de ce paramètre sont BSF et B2LiF, et les paramètres de mesure sont configurés pour visualiser des temps de vie caractéristiques de notre dopant.

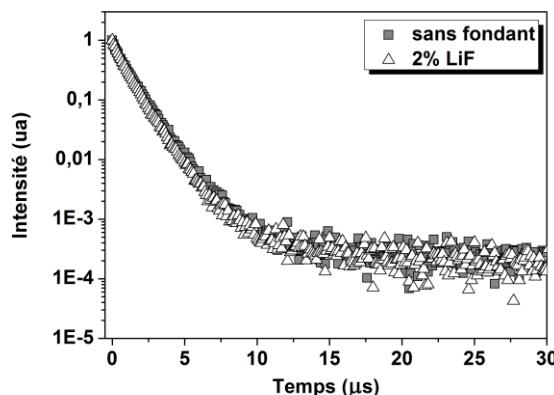


Figure 2.23 : Déclin de fluorescence des échantillons sans fondant et avec 2% de LiF (excitation = 266 nm).

Une différence légère apparaît pour l'échantillon B2LiF qui possède décroissance plus forte que celle de BSF. Afin d'obtenir les temps de vie, nous devons simuler les déclins par une fonction exponentielle de la forme $\exp(-t/\tau)$. Puisque nous sommes en présence de trois sites différents, il conviendrait donc de simuler nos courbes par une somme de trois exponentielles, comme le suggèrent

les travaux de Kim et al. [13]. Nous avons ainsi adopté une démarche similaire⁶ et obtenu les résultats présentés en Figure 2.24.

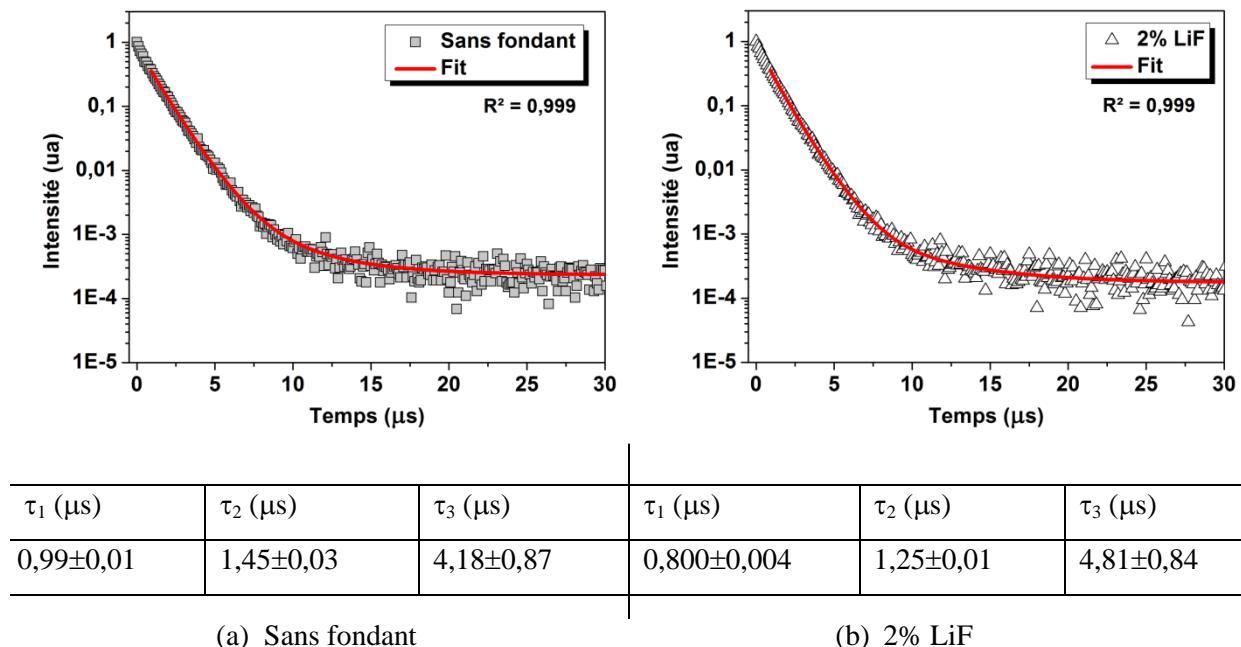


Figure 2.24 : Temps de vie pour l'échantillon (a) BSF et (b) B2LiF, obtenu avec une somme de trois exponentielles.

Que ce soit pour l'échantillon BSF ou B2LiF, le premier temps τ_1 obtenu correspond à celui répertorié par Jüstel et al. [32] dans le BAMEu et qui est de 800 ns. Les deux autres temps, τ_2 et τ_3 , de l'ordre de la microseconde, sont également caractéristiques de l'europtium divalent. Nos trois valeurs obtenues sont très proches les unes des autres, contrairement aux travaux de Kim et al. [13] qui obtiennent trois temps de vie très éloignés : 1 μ s, 18 μ s et 240 μ s. La proximité des centres luminescents et les interactions entre eux influencent les temps de vie et il est difficile de les différencier. De plus, nous ne pouvons assigner avec certitude à quel site correspond chaque temps de vie. La symétrie des sites contenant le dopant a une influence, mais nous ne pouvons raisonner sur ce critère du fait que l'europtium est délocalisé autour de sa position centrale. Notons également que les temps de vie sont similaires entre les échantillons BSF et B2LiF, traduisant la faible influence du taux d'occupation des sites.

Afin de pouvoir s'assurer du temps de vie long observé par Kim et al. [13], nous avons également effectué des acquisitions avec des paramètres ajustés pour obtenir les temps de l'ordre de la milliseconde (cf. Figure 2.25).

⁶ Nous avons également affiné les déclins avec une somme de deux exponentielles, mais il s'est avéré nécessaire d'en utiliser trois afin d'obtenir un résultat correct.

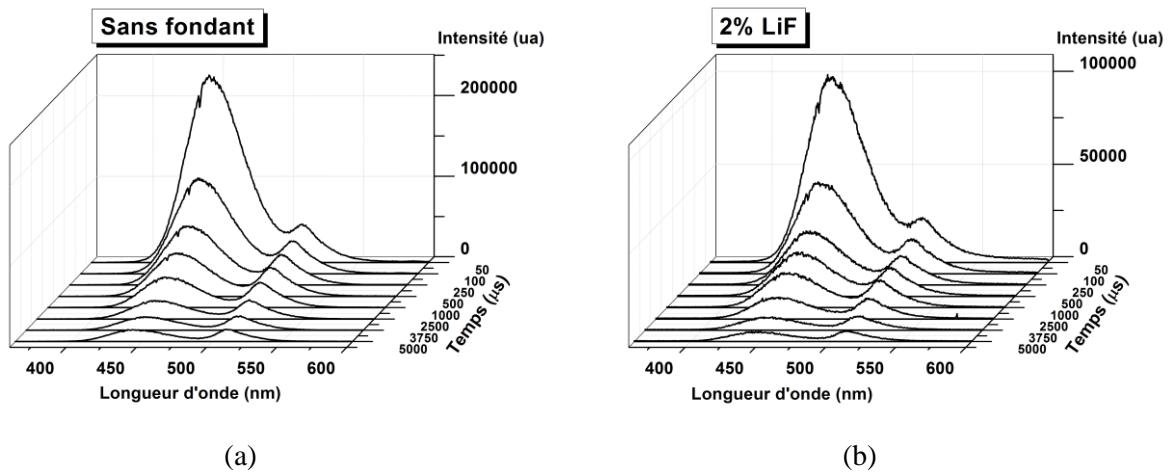


Figure 2.25 : Déclins de fluorescence pour les échantillons de (a) BAMEu sans fondant et (b) BAMEu + 2% LiF (visualisation des temps longs).

Lors de l'acquisition des temps de vie longs, nous voyons apparaître sur la Figure 2.25 un pic supplémentaire dont le maximum est situé à 515 nm.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au signal principal à 446 nm, relatif à l'europium divalent. Le temps de vie associé à ce pic s'obtient cette fois en utilisant une exponentielle étendue, de la forme $\exp(-t/\tau)^B$, car une exponentielle du type $\exp(-t/\tau)$ ne suffit pas (cf. Figure 2.26). L'utilisation d'une telle fonction a été justifiée par R. Chen [33] dans le cas d'une distribution désordonnée de centres émetteurs, voire par le caractère polycristallin de l'échantillon.

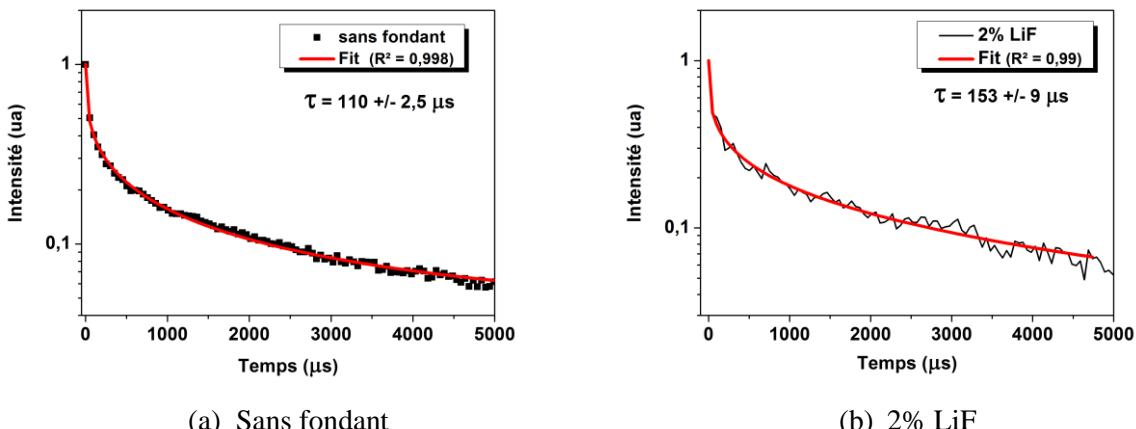


Figure 2.26 : Déclins de fluorescence de l'europium aux temps longs pour l'échantillon (a) sans fondant (b) synthétisé avec 2% LiF. (Pic à 446 nm).

Nous obtenons des temps de vie pour Eu^{2+} de l'ordre de la centaine de microseconde, et du même ordre de grandeur qu'un des temps de vie obtenus par Kim et al. [13]. Ce temps très long par rapport à la valeur caractéristique de Eu^{2+} s'apparente à de la phosphorescence mais n'influence que très peu l'émission. En effet, les déclins les plus rapides contribuent majoritairement à l'émission bleue du BAMEu (de l'ordre de 98% d'après ces mêmes auteurs).

Il ressort de cette étude que malgré une nette différence de répartition du dopant dans les sites, les temps de vie ne sont que peu affectés, aussi bien les courts que les longs.

Nous avons enfin calculé le temps de vie de l'espèce émettant à 515 nm à l'aide d'une fonction exponentielle afin de pouvoir déterminer sa nature (cf. Figure 2.27). En effet, ce signal se situe au même endroit que celui attribué au nO5 (cf. Figure 2.21), et on cherchera donc à savoir si le pic obtenu précédemment par décomposition du spectre d'émission (cf. Figure 2.21) est dû à une impureté ou est propre au dopant.

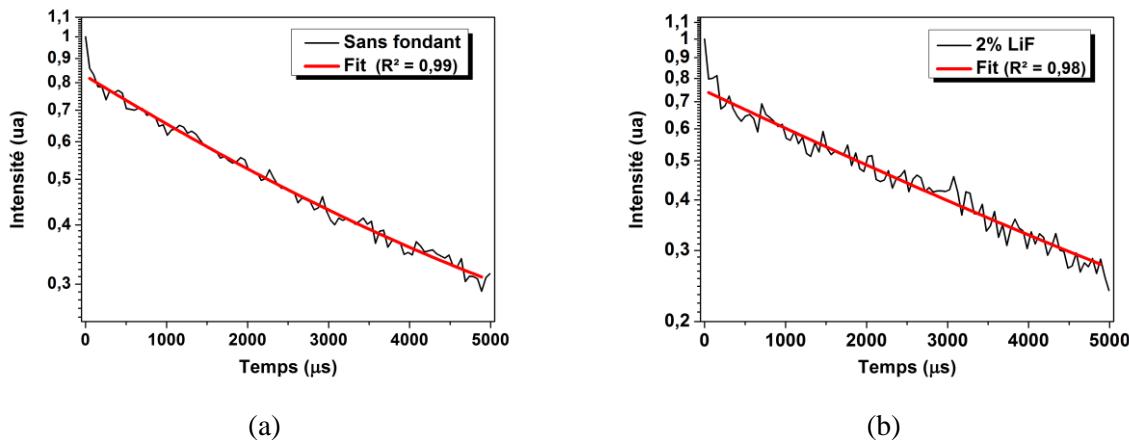


Figure 2.27 : Déclins de fluorescence du pic à 515 nm pour (a) BSF (b) B2LiF. Les temps de vie sont respectivement $3,4 \text{ ms} \pm 0,2 \text{ ms}$ et $4,2 \pm 0,6 \text{ ms}$.

Les temps de vie obtenus ($3,4 \pm 0,2 \text{ ms}$ pour BSF et $4,2 \pm 0,6 \text{ ms}$ pour B2LiF) sont caractéristiques d'une impureté de manganèse comme le montrent les travaux de Zhou et al. [34] qui mentionnent des valeurs pour Mn^{2+} de 1,5 ms à 10 ms dans le BAM codopé Mn^{2+} , Eu^{2+} pour une émission à 515 nm. Le magnésium et le manganèse étant chimiquement proches, le second se trouve toujours au moins à l'état de traces dans le premier. Par ailleurs, Eu^{2+} et Mn^{2+} sont également utilisés de pair pour doper la matrice BAM et lui conférer une émission verte⁷. Ces mêmes auteurs obtiennent en fluorescence continue une intensité d'émission de Mn^{2+} identique à celle de Eu^{2+} pour un rapport $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Eu}^{2+}]$ du même ordre de grandeur. La décomposition des spectres d'émission de nos échantillons avait donné un pic vers 515 nm d'une intensité d'environ 2% de la valeur totale (cf. Figure 2.21). Si elle provenait de Mn^{2+} , elle signifierait une concentration de l'ordre de 0,2 % par rapport au baryum, alors que le manganèse ne devrait pas être présent à plus de 10 ppm dans nos échantillons. De plus, les transitions $d - d$ de Mn^{2+} sont interdites (parité et spin), ce qui fait que sa force d'oscillateur est très faible face à celle de transitions permises comme pour l'europium divalent ($5d \rightarrow 4f$), et par conséquent son émission est invisible en fluorescence continue pour les quantités présentes. Ce qui confirme que le pic

⁷ Mn^{2+} est introduit en substitution de Mg^{2+} [36][34] et l'émission a lieu par transfert énergétique entre l'europium et le manganèse.

observé en fluorescence pulsée à 511 nm provient essentiellement du manganèse alors que celui à 515 nm observé en fluorescence continue n'est dû qu'au dopant en site nO5.

2.5.4 Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation présentés ont été enregistrés entre 225 et 400 nm, avec analyse à 450 nm, à température ambiante, sur un fluorimètre VARIAN. Dans cette gamme de longueur d'onde, le spectre présente deux bandes, l'une centrée à 250 nm, et l'autre à 325 nm, dues aux transitions directes 4f-5d de l'euroium divalent. L'utilisation d'un spectromètre VUV aurait été nécessaire pour sonder les longueurs d'onde plus courtes (inférieures à 200 nm) qui correspondent à l'absorption de la matrice, mais nous n'avons pas étudié la réponse du matériau dans cette région.

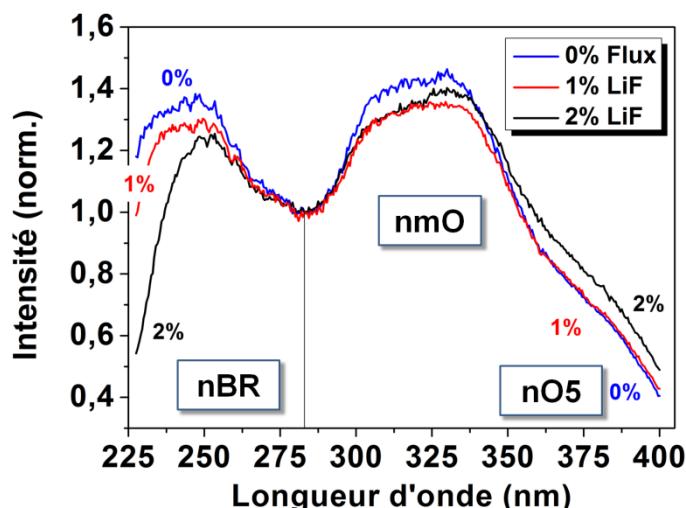
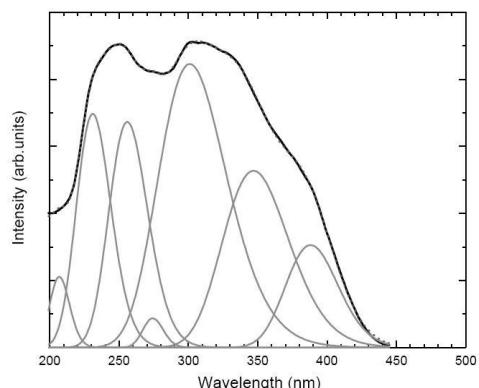


Figure 2.28 : Spectres d'excitation pour une émission centrée à 450 nm des échantillons synthétisés sans flux (bleu), avec 1% de LiF (rouge) et 2% de LiF (noir). Cf. texte pour l'attribution des sites.

Les spectres présentés ici sont normalisés, non pas par rapport au maximum, mais au point à 283 nm afin de pouvoir comparer les deux bandes de part et d'autre qui correspondent aux transitions directes de l'euroium divalent. Sous la levée de dégénérescence provoquée par le champ cristallin, les niveaux 5d se séparent en plusieurs groupes selon la symétrie du site contenant le dopant. Dans le BAMEu, l'éclatement des niveaux 5d est particulièrement complexe de par la multiplicité des sites contenant l'euroium divalent et leur forme non régulière et dissymétrique comme le montrent les travaux d'Onuma et al. [25]. Ils placent les 5 niveaux d'énergie 5d par rapport au niveau HOMO en fonction du site, mais ceux-ci sont fortement sous-estimés (ceci est peut être dû à l'utilisation de leur méthode de modélisation par DFT).

Mishra et al. [18] ont décomposé le spectre d'excitation du BAMEu en 7 sous-bandes gaussiennes en tenant compte de cet éclatement de niveaux (cf. Figure 2.29). Nous pourrons également remarquer que leur étude n'indexe pas deux pics d'intensité relativement importante (à 231 et 337 nm).



Observed excitation peaks (nm)	Calculated excitation peaks (nm)	Assignment (theory) (nm)
208	207	206 (BR), 213 (mO)
231	—	—
253	248	247 (BR)
276	269	269 (a-BR), 288 (BR)
301	304	302 (a-BR), 314 (mO)
337	—	—
387	380	380 (mO)

Assignment of individual peaks to different centers is based on the majority contribution.

Figure 2.29 : Spectre d'excitation et positions des pics extraits de Mishra et al. [18]

Nos spectres d'excitation (cf. Figure 2.28), comme ceux de Mishra et al. [18], présentent trois régions : la première définie par la bande centrée à 250 nm, la deuxième par la bande centrée à 330 nm environ, et la troisième qui se présente sous la forme d'un épaulement visible au-delà de 350 nm.

Par analogie avec les travaux de Mishra et al. [18], nous attribuons la première région du spectre d'excitation à la contribution du site nBR. Cependant leurs calculs n'ont pas été effectués pour le site nO5 mais pour le site aBR, et ils attribuent la deuxième région au site aBR, et le dernier pic, centré autour de 375 nm, en partie à l'europium situé en mO.

D'après nos résultats et en raisonnant sur les environnements, nous pouvons supposer que l'épaulement vers 375 nm correspond plutôt au site nO5. En effet, dans ce polyèdre l'europium n'est pas au centre, et se rapproche d'une des faces (001) du prisme tout en restant sur l'axe *c*. Ce rapprochement des anions augmente la force du champ cristallin ressenti et lève donc davantage la dégénérescence des niveaux, rapprochant les premiers niveaux 5d de la bande de valence. Nous en déduisons que la zone définie par la bande centrée à 330 nm correspond majoritairement au site nmO. Cette attribution est en accord avec notre classement de la force du champ cristallin selon les sites (cf. Section 2.5.1).

Les spectres présentés en Figure 2.28 sont en bon accord avec les variations des taux d'occupation du dopant dans la structure. Avec la quantité de LiF, le site nBR se dépeuple au profit des sites nmO et nO5, ce qui se traduit sur les spectres d'excitation par une décroissance de la bande associée à nBR par rapport aux autres pics et une hausse d'intensité des pics associés aux deux autres sites. La différence de répartition parmi les sites a plus d'impact sur les spectres d'excitation que sur les profils des spectres d'émission. Ceci peut s'expliquer par le transfert énergétique entre les dopants des sites nBR et nmO qui relativise fortement l'effet des populations sur les bandes d'émission, alors que celles des spectres d'excitation présentent une plus grande corrélation.

Nous avons également tracé en Figure 2.30 la différence relative entre les deux spectres d'excitation des échantillons B2LiF et BSF. Les spectres ont été remis à l'échelle par rapport à $\lambda = 254$ nm en considérant les intensités de PL mesurées à cette longueur d'onde d'excitation.

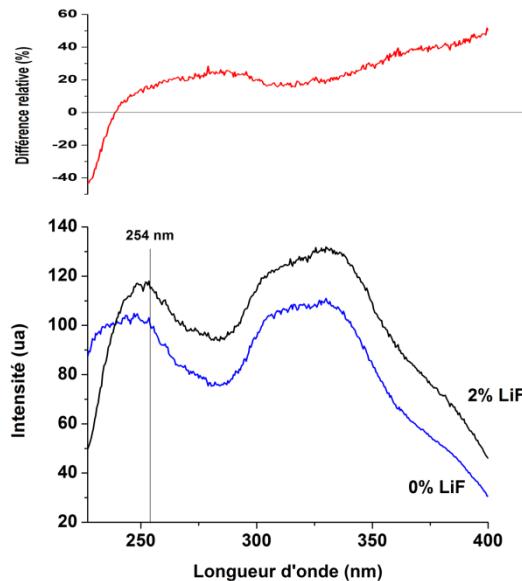


Figure 2.30 : Spectres d'excitation des échantillons BSF et B2LiF remis à l'échelle par rapport $\lambda=254$ nm en fonction des intensités de PL sous cette longueur d'onde d'excitation (bas) et différence relative entre les deux (haut)

Bien que le flux augmente globalement la PL en améliorant la cristallinité, des variations opposées sont observables aux extrémités de la bande d'excitation de Eu²⁺, attribuables à la redistribution du dopant. Ainsi, la bande à 230 nm mentionnée par Mishra et al. [18] diminue très fortement. Même si ces auteurs ne l'avait pas attribuée, nous pouvons supposer qu'elle est liée au site nBR et en subit la baisse d'occupation. Ceci affecte légèrement la zone vers 254 nm.

Ainsi pour les lampes fluorescentes, le gain de PL dû à une meilleure cristallinité et une morphologie anisotrope limitant le volume inutile est atténué par un appauvrissement du site nBR dans le cas de l'utilisation de LiF. L'effet du fondant serait même extrêmement préjudiciable si l'excitation devait avoir lieu à 230 nm. Cet enrichissement des sites nmO peut être en revanche très favorable à une application telle que les DEL à base de GaN. Ces dernières excitent les luminophores dans le proche UV [35], vers 380-400 nm. Le BAMEu est déjà utilisé dans ces dispositifs, malgré son faible rendement à 380 nm. Mais une surpopulation du site nmO montre que nous obtenons une augmentation de plus de 35% de la bande située à 380 nm avec 2% de LiF (cf. Figure 2.30).

2.6 Conclusion

L'étude de l'influence de trois fondants fluorés (MgF_2 , NH_4F et LiF) sur le BAMEu a permis de dégager les caractéristiques microstructurales qui augmentent la PL. Ainsi il est nécessaire que les échantillons présentent une bonne cristallinité, une absence d'agrégats, une homogénéité en taille, ce que l'on peut typiquement obtenir avec des grains en plaquettes hexagonales d'une épaisseur de l'ordre du micromètre. Les effets étant différents, nous avons pu ainsi déterminer les paramètres à prendre en compte lors de leur choix. Le flux doit avoir une température de fusion inférieure à la température de cristallisation du BAMEu, tenir à l'état liquide et avoir un bon caractère mouillant. Malgré un respect de ces premières contraintes, MgF_2 réagit avec le matériau pour former une phase secondaire nuisible à la luminescence. Ce type de fondant susceptible de réagir avec la matrice est donc à éviter.

Par l'étude de ces trois fondants, nous avons également pu observer leurs effets antagonistes sur le BAMEu : s'ils améliorent la cristallinité, certains peuvent engendrer des modifications structurales influençant le mécanisme d'excitation et encore jamais observées auparavant. Ainsi l'action de LiF sur la microstructure des grains augmente considérablement la PL, mais les fortes modifications des taux d'occupation des sites de l'europtium ne jouent pas en la faveur de la PL. En effet, avec 2% de LiF , la redistribution engendrée par le fondant dépeuple le site nBR au profit du site nmO , ce qui a pour conséquence de faire baisser l'intensité de la bande d'excitation associée à ce site. Bien que pour les lampes fluorescentes cette baisse ne soit pas dramatique, il est cependant dommage d'obtenir un tel résultat, car si le dopant était resté majoritairement dans le site nBR , en ajoutant l'effet positif lié à la très bonne cristallinité, l'échantillon aurait présenté une PL encore plus élevée. Toutefois, ces modifications structurales n'ont pas de conséquences visibles sur les spectres d'émission lorsque l'irradiation est à 254 nm, et ce grâce au transfert énergétique entre les deux sites majoritairement occupés qui sont nBR et nmO . Les mêmes modifications au niveau de la structure cristalline ont pu être observées avec le fondant MgF_2 , et malgré le fait que les spectres d'excitation n'aient pas été enregistrés pour les échantillons synthétisés avec ce fondant, nous pouvons supposer qu'ils adoptent un comportement similaire à ceux synthétisés avec LiF .

Nous avons ainsi pu expliquer les effets de la microstructure et de la structure cristalline du matériau sur les rendements lumineux et constaté que l'utilisation de LiF permettait d'obtenir un meilleur rendement. Cette course à l'optimisation est rendue nécessaire par la détérioration du matériau pendant le recuit de mise en forme. Le rendement initial de PL doit être le plus élevé possible et le matériau doit subir la plus faible dégradation possible lors de cette étape ultérieure. L'étude de la dégradation du rendement sous *baking* sera la thématique du chapitre suivant.

A.II ANNEXES DU CHAPITRE 2

A.II.i Indexation des échantillons

Indexation échantillon	Description
BSF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h sans fondant
B0.5LiF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 0,5% LiF massique
B1LiF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 1% LiF massique
B1.5LiF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 1,5% LiF massique
B2LiF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 2% LiF massique
B0.5NHF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 0,5% NH ₄ F massique
B1NHF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 1% NH ₄ F massique
B1.5NHF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 1,5% NH ₄ F massique
B2NHF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 2% NH ₄ F massique
B0.5MgF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 0,5% MgF ₂ massique
B1MgF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 1% MgF ₂ massique
B1.5MgF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 1,5% MgF ₂ massique
B2MgF	BAMEu synthétisé à 1500°C / Ar- H ₂ / 2h avec 2% MgF ₂ massique

A.II.ii Résultats des analyses Rietveld pour les divers fondants

Dans les tableaux qui suivent sont répertoriés les paramètres de maille d'une part, ainsi que les positions atomiques des ions europium accompagnés de leurs taux d'occupations. Ces données sont calculées sur la base d'analyses Rietveld. Puisque nous avons utilisé la méthode d'affinement par deux phases, les valeurs des paramètres de maille sont donc les moyennes des paramètres de chacune des deux phases, pondérés par la contribution de chaque phase (facteur d'échelle).

	% Flux	a (Å)	c (Å)
	0	5,6260(1)	22,6221(4)
LiF	0.5	5,6259(1)	22,6192(6)
	1	5,6258(2)	22,615(1)
	1.5	5,6257(2)	22,6154(8)
	2	5,6249(2)	22,6155(8)
NH₄F	0.5	5,6266(1)	22,6200(1)
	1	5,6265(2)	22,618(1)
	1.5	5,6264(2)	22,619(1)
	2	5,6264(2)	22,6199(9)
MgF₂	0.5	5,6273(2)	22,6210(9)
	1	5,6279(2)	22,6210(9)
	1.5	5,6278(2)	22,621(1)
	2	5,6275(2)	22,622(1)

% Flux	Eu(nBR), $(x, 2x, \frac{1}{4})$, 6h			Eu(nmO), $(x, y, \frac{1}{4})$, 12h			Eu(nO5), $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$, 4f			Total occ Eu
	x	occ	x	y	occ	z	occ			
0	0,634(3)	0,144(2)	0,273(5)	0,046(5)	0,039(2)	0,271(3)	0,013(1)	0,196(5)		
LiF	0.5	0,637(4)	0,136(3)	0,305(5)	0,069(5)	0,050(2)	0,279(2)	0,017(2)	0,203(7)	
	1	0,633(5)	0,116(4)	0,308(5)	0,077(5)	0,066(3)	0,280(2)	0,025(2)	0,207(9)	
	1.5	0,634(6)	0,106(3)	0,311(4)	0,073(4)	0,074(3)	0,281(2)	0,024(2)	0,204(8)	
	2	0,637(8)	0,085(3)	0,315(4)	0,080(4)	0,087(3)	0,285(2)	0,023(2)	0,195(8)	
NH₄F	0.5	0,626(4)	0,138(4)	0,310(6)	0,083(6)	0,050(3)	0,276(3)	0,021(2)	0,209(9)	
	1	0,624(4)	0,123(3)	0,317(5)	0,088(4)	0,060(2)	0,278(2)	0,021(2)	0,204(7)	
	1.5	0,619(4)	0,124(4)	0,329(6)	0,099(5)	0,056(3)	0,281(2)	0,025(2)	0,205(9)	
	2	0,625(4)	0,129(4)	0,323(6)	0,093(6)	0,055(3)	0,278(2)	0,025(2)	0,209(9)	
MgF₂	0.5	0,629(4)	0,124(3)	0,309(5)	0,086(5)	0,063(3)	0,279(2)	0,025(1)	0,212(7)	
	1	0,628(4)	0,133(3)	0,311(5)	0,079(4)	0,074(3)	0,282(2)	0,027(2)	0,234(8)	
	1.5	0,615(5)	0,111(4)	0,296(4)	0,092(4)	0,095(3)	0,283(2)	0,030(3)	0,236(9)	
	2	0,622(6)	0,113(4)	0,296(4)	0,082(4)	0,101(3)	0,285(2)	0,050(2)	0,264(9)	

A.II.iii Diffractogrammes et valeurs de R_{Bragg}

Nous ne présenterons pas tous les diffractogrammes relatifs à chaque échantillon. Ci-dessous le résultat d'un affinement Rietveld du diffractogramme de l'échantillon sans fondant. L'analyse a été pratiquée avec deux phases (cf. ANNEXES Techniques Expérimentales).

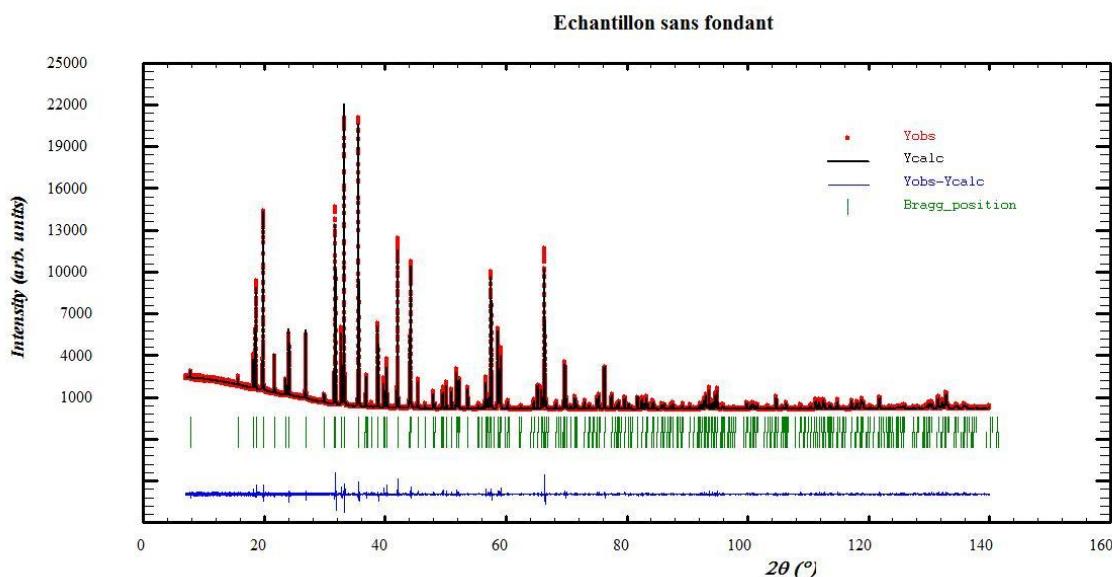


Figure 2.31 : Diffractogramme et affinement Rietveld de l'échantillon sans fondant selon la méthode "affinement bi-phased"

Valeurs de R_{Bragg}			
Taux de flux	NH_4F	MgF_2	LiF
0%	2.24	2.24	2.24
0,5%	3.11	2.95	2.83
1%	3.15	3.42	3.32
1,5%	3.30	3.33	3.35
2%	3.09	3.58	3.32

Tableau 2-6 : Valeurs de R_{Bragg} de la phase principale des différents affinements Rietveld

Bibliographie du chapitre 2

- [1] D. Chao-Yong, H. Da-Wei, Z. Wei-Dong, W. Yong-Sheng, K. Kai, and H. Xiao-Wei, "Luminescence of $\text{Ba}_{0.85}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{16.94}\text{:Eu}^{2+}_{0.09}$ with different fluxes," *Chinese Physics*, vol. 13, no. 4, pp. 473-480, 2004.
- [2] S. H. Lee, H. Y. Koo, D. S. Jung, J. H. Yi, and Y. C. Kang, "Fine-sized $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ phosphor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solution with BaF_2 flux," *Ceramics International*, vol. 35, no. 7, pp. 2651-2657, Sep. 2009.
- [3] Y.-liang Liu and C.-shan Shi, "Luminescent Centers of Eu^{2+} in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ Phosphor," *Materials Research Bulletin*, vol. 36, pp. 109 -115, 2001.
- [4] F. Duault, *Elaboration de Luminophores de morphologie contrôlée. Application au $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$* , PhD Thesis. Rhodia - Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.
- [5] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, and G. C. Farrington, " Li^+/Na^+ β -Alumina: A Combined Single-Crystal Neutron and X-ray Diffraction Study," *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 53, no. 4, pp. 631-638, Aug. 1997.
- [6] Z. Chen and Y. Yan, "Morphology control and VUV photoluminescence characteristics of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ phosphors," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 392, pp. 1-6, Apr. 2007.
- [7] N. Liao, L.-yun Shi, H. Jia, X.-jing Yu, D.-lai Jin, and L.-cheng Wang, "Study of the effect of Li^+ concentration on the photoluminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ phosphors," *Inorganic Materials*, vol. 46, no. 12, pp. 1325-1329, Nov. 2010.
- [8] Y. C. Kang, E. J. Kim, D. Y. Lee, and H. D. Park, "High brightness $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ phosphor particles with spherical shape," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 347, no. 1-2, pp. 266-270, Dec. 2002.
- [9] Z. Chen and Y. Yan, "Crystallinity and luminescent properties of citrate sol-gel derived BAM phosphor," *Materials Letters*, vol. 61, no. 18, pp. 3927-3930, Jul. 2007.
- [10] K. Kuo, S. Lee, S. Chen, B. Cheng, H. Lu, and C. Ting, "Effect of microwave irradiation on surface characteristics and luminescent properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$ blue phosphor," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 362-365, Dec. 2007.
- [11] D.-K. Kim, S.-H. Hwang, I.-G. Kim, J.-C. Park, and S.-H. Byeon, "Low-temperature synthesis of fine $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ phosphor based on the solubility isotherms," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 1414-1421, May 2005.
- [12] Z. Wu, Y. Dong, and J. Jiang, "Synthesis of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ particles with small grain size and regular morphology," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 467, no. 1-2, pp. 605-610, Jan. 2009.
- [13] K.-B. Kim, Y.-I. Kim, H.-G. Chun, T.-Y. Cho, J.-S. Jung, and J.-G. Kang, "Structural and Optical Properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ phosphor," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 5045-5052, Dec. 2002.
- [14] S. Oshio et al., "Firing Technique for Preparing a $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{: Eu}^{2+}$ Phosphor with Controlled Particle Shape and Size," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 392-399, 1999.

- [15] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, and J. Liu, "Photoluminescence properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by the flux method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, pp. 995-1001, Sep. 2011.
- [16] A. Ellens, F. Zwaschka, F. Kummer, A. Meijerink, M. Raukas, and K. Mishra, "Sm²⁺ in BAM : fluorescent probe for the number of luminescing sites of Eu²⁺ in BAM," *Journal of Luminescence*, vol. 93, pp. 147-153, 2001.
- [17] V. Pike, S. Patraw, A. L. Diaz, and B. G. DeBoer, "Defect chemistry and VUV optical properties of the $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ - $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}:\text{Eu}^{2+}$ solid solution," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 173, no. 2, pp. 359-366, Jul. 2003.
- [18] K. C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, and K. H. Johnson, "A scattered wave model of electronic structure of Eu²⁺ in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ and associated excitation processes," *Journal of Luminescence*, vol. 96, pp. 95-105, 2002.
- [19] J. Lambert, G. Wallez, M. Quarton, T. Le Mercier, and W. Van Beek, "Searching for the dopant ion in Eu²⁺-activated $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor with synchrotron diffraction," *Journal of Luminescence*, vol. 128, pp. 366-372, Mar. 2008.
- [20] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallographica*, vol. 32, p. 751, 1976.
- [21] P. Dorenbos, "Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals," *Journal of Luminescence*, vol. 108, pp. 301-305, Jun. 2004.
- [22] P. Dorenbos, "Crystal field splitting of lanthanide 4fⁿ⁻¹-5d levels in inorganic compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 341, pp. 156-159, Jul. 2002.
- [23] P. Dorenbos, "Energy of the first 4f⁷ - 4f⁶5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds," *Journal of Luminescence*, vol. 104, no. 4, pp. 239-260, Aug. 2003.
- [24] P. Dorenbos, "Energy of the Eu²⁺ 5d state relative to the conduction band in compounds," *Journal of Luminescence*, vol. 128, no. 4, pp. 578-582, Apr. 2008.
- [25] H. Onuma et al., "Large-Scale Electronic Structure Calculation on Blue Phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Using Tight-Binding Quantum Chemistry Method Implemented for Rare-Earth Elements," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 4, pp. 2534-2541, Apr. 2007.
- [26] P. Boolchand, K. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, and P. Schmidt, "Occupancy and site distribution of europium in barium magnesium aluminate by ¹⁵¹Eu Mössbauer spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 66, pp. 1-9, Oct. 2002.
- [27] L.-T. Chen, I.-L. Sun, C.-S. Hwang, and S.-J. Chang, "Luminescence properties of BAM phosphor synthesized by TEA coprecipitation method," *Journal of Luminescence*, vol. 118, no. 2, pp. 293-300, Jun. 2006.
- [28] A. L. N. Stevels and A. D. . Schrama De Paw, "Eu²⁺ Luminescence in Hexagonal Aluminates Containing Large Divalent or Trivalent Cations," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, p. 691, 1976.
- [29] A. L. . Stevels and A. D. . Schrama De Paw, "Effects of defects on the quantum efficiency of Eu²⁺ doped aluminates with the magnetoplumbite-type crystal structure," *Journal of Luminescence*, vol. 14, pp. 147-152, 1976.

- [30] Y. Kim and S. Kang, "Investigation of the degradation mechanisms in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor: on the influence of thermal process on operational durability," *Applied Physics B*, vol. 98, no. 2-3, pp. 429-434, Oct. 2010.
- [31] Z. Wang, Y. Wang, Y. Li, and B. Liu, "Enhanced photoluminescence of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ nanophosphor for PDP application," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 2, pp. 343-346, Jan. 2011.
- [32] T. Jüstel, H. Lade, W. Mayr, A. Meijerink, and D. U. Wiechert, "Thermoluminescence spectroscopy of Eu^{2+} and Mn^{2+} doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$," *Journal of Luminescence*, vol. 101, pp. 195-210, 2003.
- [33] R. Chen, "Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids," *Journal of Luminescence*, vol. 102-103, pp. 510-518, May 2003.
- [34] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, and F. Li, "Energy transfer between Eu-Mn and photoluminescence properties of $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ - $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ solid solution," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 3, p. 033106, 2010.
- [35] C. Shen, Y. Yang, S. Jin, and J. Ming, "Luminous characteristics and thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light-emitting diodes," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 4, pp. 1045-1049, Feb. 2010.
- [36] B. M. J. Smets and J. G. Verlijssdonk, "The luminescence properties of Eu^{2+} and Mn^{2+} doped barium hexaaluminates," *Material Research Bulletin*, vol. 21, pp. 1305-1310, 1986.

Chapitre 3

Dégradation de la luminescence sous *baking*

Ce chapitre a pour but de comprendre le mécanisme de dégradation thermique en couplant des études portant sur les propriétés optiques, structurales et de surface.

Sommaire

3.1	Introduction	93
3.1.1	Etudes antérieures.....	93
3.1.2	Schéma d'étude : influence du temps de <i>baking</i> et de la vitesse de refroidissement	94
3.2	Propriétés optiques en fonction des paramètres d'étude.....	95
3.2.1	Rendements de luminescence et microstructure.....	95
3.2.2	Diminution des centres émetteurs.....	98
3.2.2.1	Signal d'émission de Eu ³⁺	98
3.2.2.2	Evolution de la quantité d'Eu ²⁺ : étude RPE.....	100
3.2.3	Spectres d'excitation et d'émission	103
3.2.3.1	BAMEu sans fondant	103
3.2.3.2	BAMEu + 2% LiF.....	105
3.3	Caractérisations par DRX.....	107
3.4	Etude de la surface des grains	110
3.4.1	Etudes antérieures par mesures XPS sur BAMEu.....	110
3.4.2	Identification de la phase de surface.....	111
3.4.3	Evolution de la phase de surface	113
3.4.4	Influence de la vitesse de refroidissement	117
3.5	Impact de la microstructure sur la diffusion.....	119
3.5.1	Perte de PL en fonction de la surface spécifique	119
3.5.2	Luminescence en température	121
3.6	Mécanisme de dégradation : bilan.....	123
3.7	Conclusion et perspectives	125
A.III	Annexes du chapitre 3	127
A.III.i	Vérification de la température effective de baking	127
A.III.ii	Résonance Paramagnétique Electronique.....	128
A.III.iii	Calcul de la profondeur de pénétration en XPS	131
	Bibliographie du chapitre 3.....	133

3.1 Introduction

3.1.1 Etudes antérieures

En 1998, Oshio et al. [1] ont démontré, en étudiant un BAMEu dégradé à 1200°C sous air pendant 1 heure, que la baisse de luminescence après le *baking*¹ était due à l'oxydation de l'euroium divalent en euroium trivalent et donc à une baisse du nombre des centres émetteurs. L'euroium trivalent participerait alors à la formation d'une phase secondaire de type magnétoplombite de formulation $\text{Eu}^{\text{III}}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Si la cause de la décroissance du rendement de luminescence est désormais élucidée, il reste à connaître les voies amenant à cette oxydation.

Les diverses interprétations du mécanisme d'oxydation de l'euroium révèlent la complexité des phénomènes mis en jeu. Ainsi en 2001 Yokota et al. [2] ont mis en cause l'oxygène ambiant qui s'insérerait dans la matrice via le plan miroir tout en restant près de la surface du grain et entraînerait l'oxydation du dopant. S. Zhang et al. [3] ont corrélé la perte de luminescence à la taille du dopant, plus petit que le baryum, qui entraînerait une distorsion de la matrice et l'instabilité de l'euroium vis-à-vis de l'oxygène. En 2005, Bizarri et al. [4] ont proposé un mécanisme complet mettant en jeu plusieurs étapes : tout d'abord l'oxygène s'adsorbe en surface sur des lacunes d'oxygène, ensuite l'euroium divalent diffuse selon les plans miroirs et s'oxyde lorsqu'il est assez proche d'un oxygène adsorbé.

Une des particularités du BAMEu est sa structure similaire à celle de l'alumine- β , bien connue pour sa superconductivité cationique. A 600°C, température du *baking* industriel, les cations du plan miroir Ba^{2+} et Eu^{2+} acquièrent une certaine mobilité et peuvent diffuser au sein de la matrice [5]. La migration de cations de taille et de charge similaires dans une structure alumine- β " a été étudiée par Dunn et al. [6][7], notamment à 600°C. Dans l'alumine- β , les cations monovalents empruntent des chemins de diffusion connus qui sont constitués par les sites d'accueil (cf. Figure ci-après).

¹ *Baking* : Recuit sous air de 600°C pendant quelques minutes des luminophores lors de la fabrication des lampes (cf. chapitre 1)

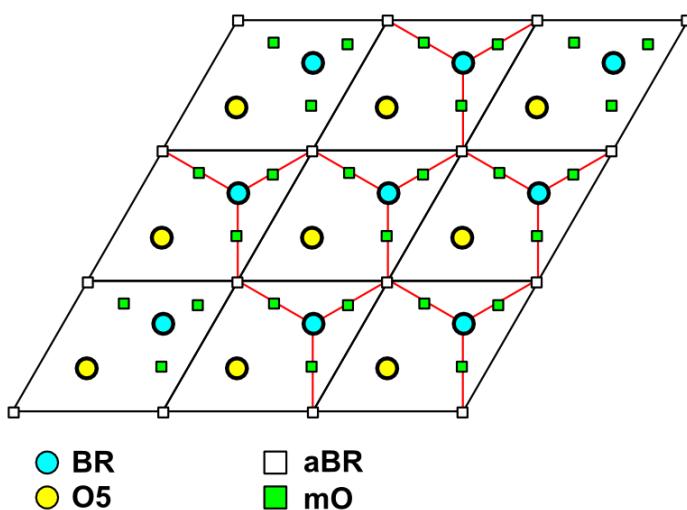


Figure 3.1 : Chemins de migration (rouge) du sodium au sein des plans miroirs dans l'alumine- β .

Bien que moins mobile de par sa taille et sa charge, leuropium occupe à peu près les mêmes sites que le sodium dans lalumine- β , en particulier les sites nBR et nmO. Nous pouvons donc supposer que le dopant suit le même trajet et nous ne pouvons ignorer cette caractéristique lors de la dégradation sous *baking*. D'ailleurs, certains travaux, comme ceux de Bizarri [8], ont pointé limportance de cette diffusion de leuropium dans la perte de luminescence lors du *baking*.

Le but de ce chapitre sera d'élucider tous les phénomènes ayant lieu pendant la dégradation thermique et de proposer des solutions afin de la limiter.

3.1.2 Schéma d'étude : influence du temps de *baking* et de la vitesse de refroidissement

Afin d'étudier la dégradation de la luminescence suite au *baking*, nous avons décidé de faire varier certains facteurs, qui sont le temps de recuit et la vitesse de refroidissement. Dans le chapitre précédent, nous avons pu constater les effets positifs de LiF sur la PL par son action sur la morphologie des grains. Aussi les échantillons sélectionnés pour étudier les mécanismes d'oxydation dus au *baking* sont ceux qui ont été synthétisés avec LiF et en particulier BSF et B2LiF².

Nous avons fait subir à ces échantillons un recuit sous air à 600°C (qui est la température du *baking* industriel [9])³ à des durées variables : 20 minutes, 40 minutes et 3 heures. Une partie des échantillons dégradés a subi un refroidissement jusqu'à température ambiante avec une vitesse de 5°C/min (dit standard ou normal par la suite), et l'autre partie un refroidissement rapide s'apparentant à une trempe, et ce afin de "figer" le système. Cette trempe a été effectuée par une sortie du four des échantillons à la fin du palier. Les programmes de dégradation sont schématisés dans la Figure 3.2.

² Cf. annexe du chapitre 2 pour lindexation des échantillons en fonction du fondant

³ Cf. annexe pour la vérification de la température effective à laquelle les matériaux sont soumis

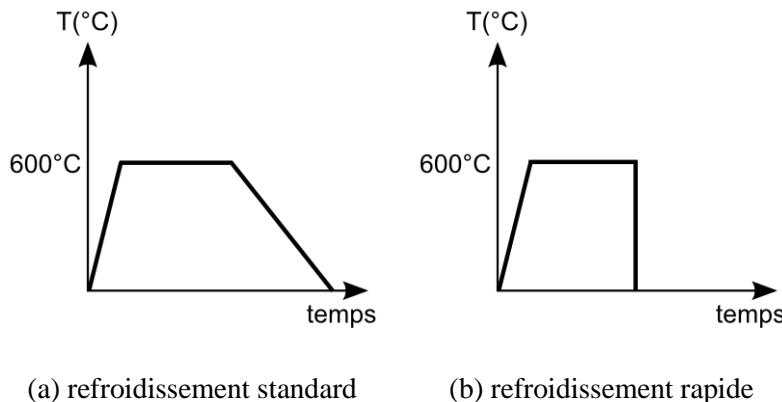


Figure 3.2 : Schéma de dégradation thermique des échantillons. (a) 600°C, refroidissement standard. (b) 600°C, refroidissement rapide.

Les études des échantillons seront regroupées par lots, qui seront distingués selon la quantité de fondant, et qui seront nommés "lot sans fondant" et "lot x% LiF". Pour plus de commodité et de clarté, nous allons utiliser les acronymes suivants en guise de suffixe dans l'indexation des échantillons : RS pour Refroidissement Standard et RR pour Refroidissement Rapide (ex : BSF(RR) pour échantillon sans fondant refroidi rapidement).

Nous allons d'abord présenter les résultats de la réponse optique des échantillons. Leur interprétation sera dévoilée au fur et à mesure de l'étude des propriétés structurales et de surface. Comme dans le chapitre précédent, l'échantillon BSF servira de référence.

3.2 Propriétés optiques en fonction des paramètres d'étude

3.2.1 Rendements de luminescence et microstructure

En Figure 3.3 figurent les spectres d'émission des lots sans fondant et des lots 1% LiF et 2% LiF.

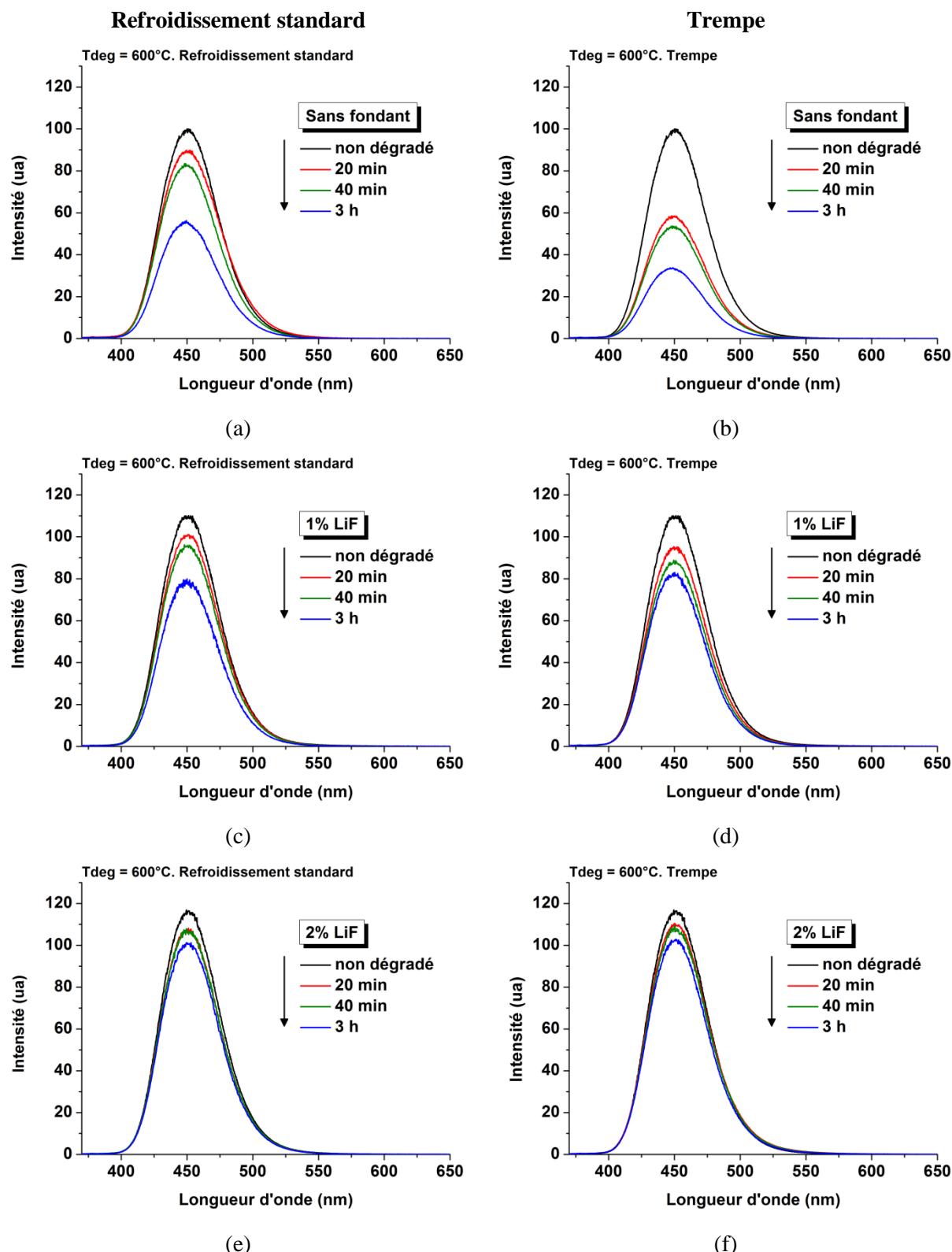


Figure 3.3 : Spectres d'émission sous 254 nm des échantillons de BAMEu sans fondant, BAMEu+1% LiF et BAMEu+2% LiF, dégradés à 600°C pendant 20 min, 40 min et 3 heures, avec un refroidissement standard (gauche) et un refroidissement rapide (droite).

Dans le lot sans fondant refroidi de façon standard (Figure 3.3(a)) nous constatons une diminution importante de l'intensité d'émission avec le temps de dégradation. Une comparaison avec la Figure

3.3(b) montre que cette baisse est encore plus accentuée lorsque la vitesse de refroidissement est élevée. Par ailleurs, si l'intensité diminue avec le temps de recuit pour tous les échantillons, et ce quelque soit la vitesse de refroidissement, cette baisse devient moindre avec l'augmentation de la quantité de LiF.

Afin de faciliter l'étude de l'impact des divers paramètres, nous avons reporté les PL des échantillons sur la Figure 3.4.

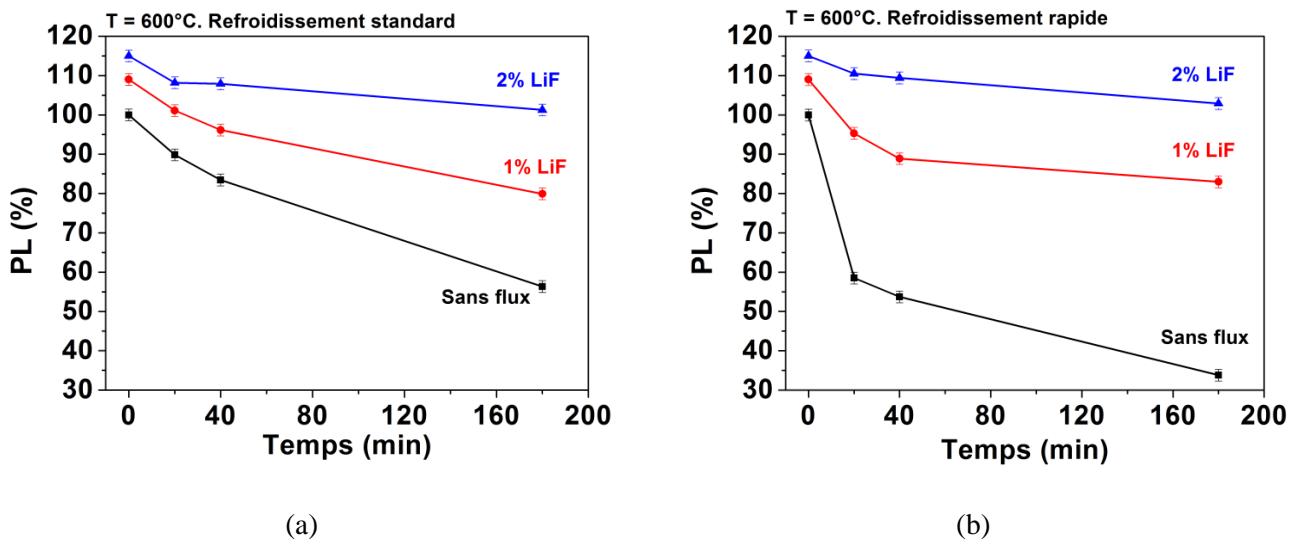


Figure 3.4 : Evolution des PL après *baking* à 600°C avec différentes durées. (a) refroidissement standard (b) refroidissement rapide.

Nous pouvons observer sur la Figure 3.4 que pour un temps de recuit donné, la PL est plus basse pour les échantillons trempés comparés à ceux refroidis normalement : après 20 minutes de palier, les PL sont de 58% pour BSF(RR) contre 90% pour BSF(RS). Cet écart entre rendements devient moins prononcé avec le temps. Ainsi après 3 heures de palier, l'échantillon BSF(RR) a une PL de 34% alors que pour BSF(RS) elle est de 56%. Cette différence remarquable en fonction des vitesses de refroidissement sera expliquée lors des études par XPS (cf. section 3.4.4).

Lorsque la quantité de LiF augmente, la PL est de moins en moins affectée par le temps de dégradation et l'effet de la vitesse de refroidissement s'estompe. En plus d'améliorer la PL initiale, l'utilisation de LiF limite donc la dégradation due au *baking*. Des travaux récents menés par Zhou et al. [10] ainsi que Wang et al. [11] ont montré que l'utilisation de flux à base de lithium, dont LiF, diminue la dégradation du rendement lors du *baking*. Cependant leur interprétation implique uniquement le rôle du lithium sur les propriétés structurales du matériau. Selon ces auteurs, la substitution du baryum par le lithium contribuerait à la contraction de la matrice hôte et limiterait ainsi la diffusion de l'ion europium lors du *baking*. Nous avons effectivement observé la contraction de la maille avec LiF, et ce malgré l'absence de lithium au sein de notre matrice (cf. chapitre 2 section 2.1.2.2). Cependant, bien que cette contraction puisse être en partie responsable de la limitation de la dégradation, les travaux de

Tanno et al. [12] sur le SAM⁴ et le BAMEu montrent qu'une diminution du paramètre c n'empêche pas que le SAMEu se dégrade plus vite que le BAMEu. Ainsi les modifications structurales engendrées par l'utilisation de LiF ne sont probablement pas la cause principale de la limitation de la dégradation. En revanche, les facteurs microstructuraux, tels que la taille des grains, leur morphologie et leur état de surface jouent sûrement un rôle plus significatif. En effet, lorsque l'on ajoute ce flux, les grains voient leur morphologie évoluer vers des plaquettes hexagonales de taille assez importante et la surface spécifique diminue fortement (cf. Figure 3.5).

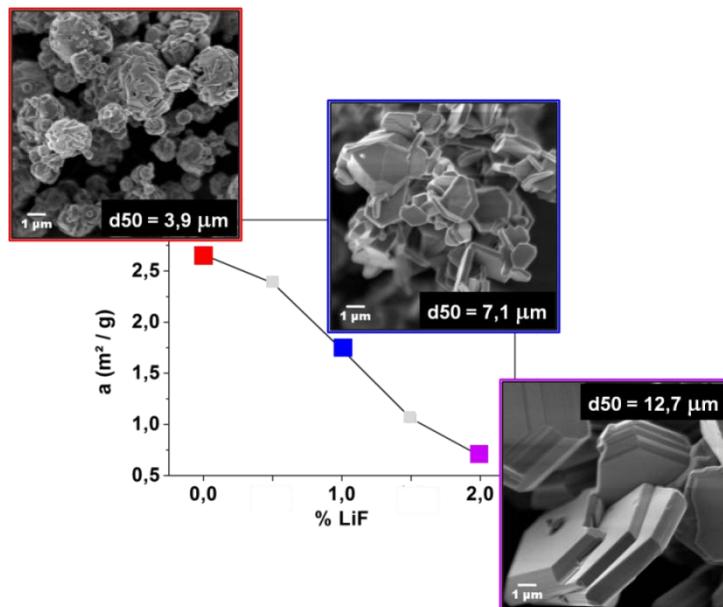


Figure 3.5 : Diamètre médian et surface spécifique des échantillons non dégradés BSF, B1LiF et B2LiF (figures se trouvant également au chapitre 2).

Il est facilement concevable que l'échantillon dont les grains possèdent la plus grande surface exposée à l'air soit le plus vulnérable au *baking*. C'est ce que nous constatons : sans fondant, le matériau possède une surface spécifique plus grande et se dégrade beaucoup plus rapidement que lorsque LiF est introduit.

3.2.2 Diminution des centres émetteurs

3.2.2.1 Signal d'émission de Eu³⁺

Lors de la dégradation, il y a oxydation de l'europium divalent en europium trivalent. Le signal d'émission de Eu³⁺ se présente sous forme de raies centrées à 611 nm. Nous pouvons donc nous

⁴ SAM = SrMgAl₁₀O₁₇:Eu. Cette structure identique en tout point au BAM, constitue une autre matrice hôte pour Eu²⁺ qui se substitue à Sr²⁺(nous appellerons cette structure SAMEu). Les rayons ioniques sont classés de cette façon : $r(\text{Sr}^{2+}) \geq r(\text{Eu}^{2+}) < r(\text{Ba}^{2+})$ [22]

attendre à une manifestation de ce signal dans les spectres d'émission des échantillons dégradés. Nous avons effectué une mesure de fluorescence sur un échantillon fortement dégradé pour cette étude. Celui-ci est sans fondant, recuit à 800°C pendant 3 jours. Sur la Figure 3.6 nous pouvons observer deux faits : le premier est un décalage du pic d'émission vers le bleu avec la dégradation, phénomène que nous aborderons plus tard. Le second, qui est le plus important ici, est que l'on n'observe pas d'émission de l'europium trivalent à 611 nm, et ce bien que la PL de l'échantillon dégradé ne soit plus que de 20%. Nous pouvons remarquer également que malgré une dégradation accentuée, la PL n'est pas nulle, et qu'il reste donc encore de l'europium divalent dans la zone optiquement active.

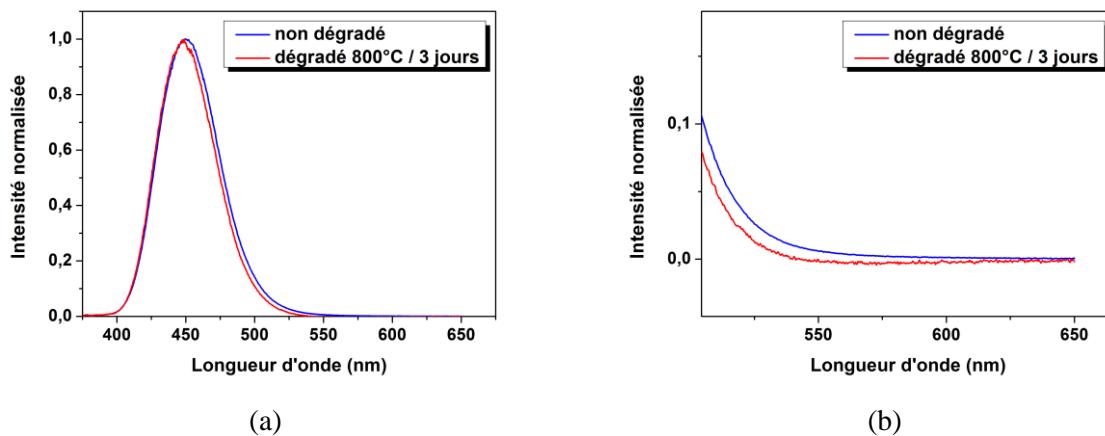


Figure 3.6 : (a) Spectres normalisés de fluorescence continue ($\lambda_{exc} = 254$ nm) d'un échantillon sans fondant non dégradé (bleu) et dégradé à 800°C / 3 jours (rouge), ainsi qu'un agrandissement de la zone d'émission de l'europium trivalent.

Le signal de Eu^{3+} est difficile à mettre en évidence. Oshio et al. [1], tout comme Kim et al. [13], l'observent pour des températures de dégradation plus élevées et éloignées des conditions industrielles, à savoir à 1200°C et 1100°C respectivement. Bizarri et al. [4] obtiennent une émission de l'europium trivalent à partir de 800°C sous une excitation continue à 305 nm. Leur longueur d'onde d'excitation est choisie afin de pouvoir exciter directement le dopant, mais même lorsque nous effectuons la mesure de l'émission sous irradiation continue à 300 nm également, nous n'observons toujours aucun signal de Eu^{3+} .

Nous savons que l'europium trivalent possède un temps de vie long, de l'ordre de la milliseconde [14], et par conséquent nous avons décidé d'effectuer des mesures de fluorescence pulsée, sous excitation à 355 nm et en privilégiant les temps longs (GW = 20 ms et GD de 10 μ s à 5 ms. cf ANNEXES Techniques Expérimentales).

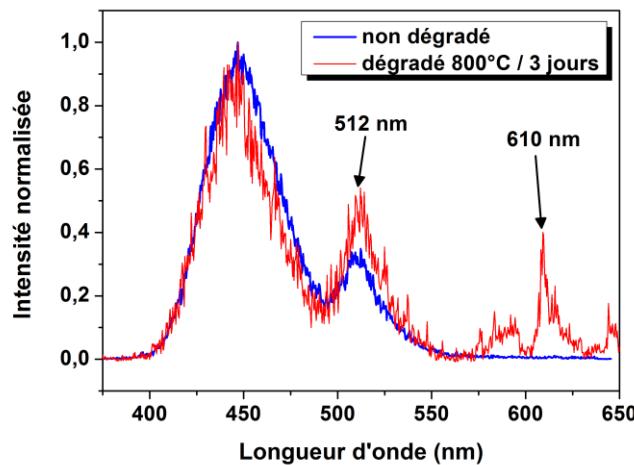


Figure 3.7 : Spectres de fluorescence pulsée de l'échantillon sans fondant non dégradé et dégradé à 800°C / 3 jours ($\lambda_{exc} = 355$ nm. GW = 20 ms et GD = 10 μ s à 5 ms).

La Figure 3.7 montre les raies caractéristiques de Eu^{3+} , qui sont les raies centrées sur 610 nm. Cette difficulté à visualiser l'europium trivalent est compréhensible du fait que sa section efficace d'absorption est nettement inférieure à celle de l'europium divalent : les temps de vie diffèrent d'un facteur 1000 (de l'ordre de la ms pour Eu^{3+}), et la force d'oscillateur de Eu^{3+} est faible comparée à celle de l'europium divalent dont les transitions $f - d$ sont autorisées.

Le signal centré à 512 nm correspond à une impureté qui est Mn^{2+} [15], comme nous l'avons vu au chapitre précédent⁵. L'émission de l'europium trivalent dans le YOXEu est due à un transfert de charge entre la matrice Y_2O_3 et le dopant sous excitation à 254 nm. Si le signal de l'europium trivalent n'est pas visible dans nos spectres d'émission en fluorescence continue, même ceux correspondant aux échantillons fortement dégradés, cela ne veut pas dire que Eu^{3+} est absent, mais que son mécanisme d'excitation n'a pas lieu dans notre système.

Afin de d'évaluer correctement la perte en europium divalent, nous avons eu recours à une technique de caractérisation non optique : la RPE.

3.2.2.2 Evolution de la quantité d' Eu^{2+} : étude RPE

En exploitant le fait que Eu^{2+} est paramagnétique (configuration fondamentale : $4f^7$), contrairement à Eu^{3+} qui ne possède pas d'électrons célibataires, nous avons utilisé la Résonance Paramagnétique Electronique (cf. annexe) pour estimer la quantité d'europium divalent au sein de chaque échantillon. Nous avons donc étudié les lots sans fondant et avec 2% de LiF dégradés à 600°C suivi d'un refroidissement standard.

⁵ Temps de vie de l'ordre de la ms et émission due au transfert énergétique de Eu^{2+} vers Mn^{2+}

Les poudres ont été introduites dans des tubes capillaires, et seule une partie du volume de poudre a été sondée. Pour des raisons de granulométrie et de distribution de l'europium différentes entre BSF et B2LiF, nous ne pourrons pas comparer les deux lots entre eux, mais uniquement les échantillons issus d'un même lot. En effet, nous ne pouvons pas faire de mesures de quantités absolues, car elles nécessitent un étalon dont la concentration en europium divalent est parfaitement connue et avec des environnements identiques pour le dopant, ce qui est difficilement réalisable compte tenu de la multiplicité des sites d'accueil et de la différence des taux d'occupation des sites au sein de notre matériau. Les spectres RPE ont été obtenus à température ambiante, et sont présentés en Figure 3.8.

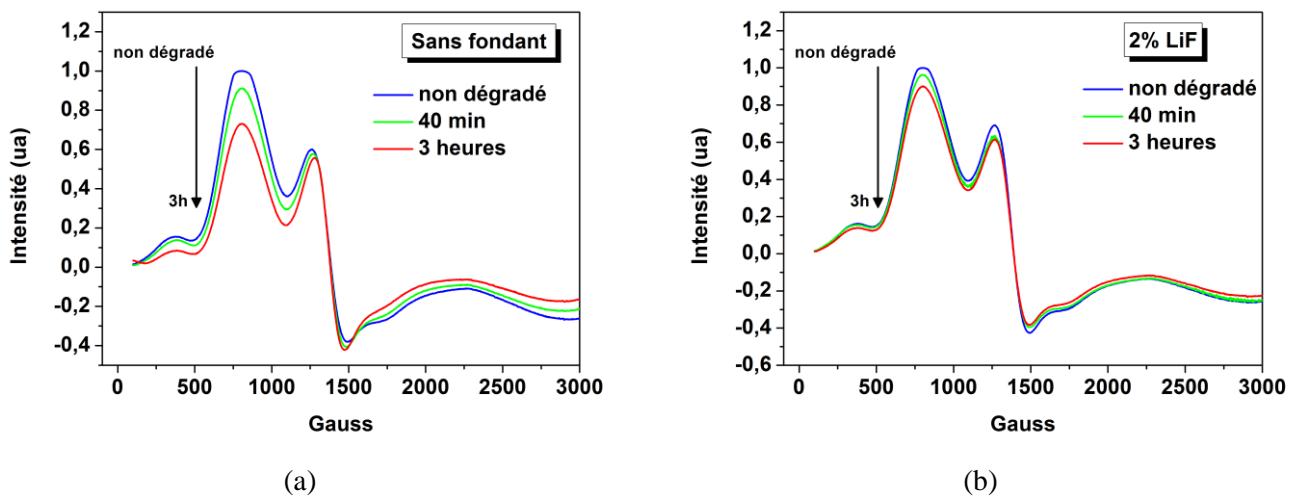


Figure 3.8 : Spectres RPE à température ambiante des échantillons (a) sans fondant et (b) avec 2% LiF non dégradé, dégradé à 600°C pendant 40 min et 3 heures.

Les spectres présentent un doublet dont les pics, centrés sur 800 et 1250 Gauss, sont attribués à l'europium divalent [13] [16]. Pour un même lot d'échantillons, nous pouvons observer une diminution de l'intensité de ces deux pics avec le temps de dégradation, signe d'une décroissance de la quantité d'europium divalent. De plus, il n'y a pas de modifications notables au niveau des positions des maxima et la forme des spectres reste également identique (pas d'élargissement ni de rétrécissement). Ceci signifie qu'avec la dégradation, *a priori* l'europium II ne migre pas vers des nouveaux sites, contrairement aux affirmations de certains auteurs [17]. Ce résultat sera d'ailleurs confirmé par DRX et analyse Rietveld.

Afin d'estimer la quantité d'europium divalent oxydé, nous ne tiendrons pas compte de l'aire⁶ mais de la variation de la hauteur du pic principal situé à 800 Gauss par rapport au zéro. La Figure 3.9 montre l'évolution des PL de chaque lot et de l'intensité du pic principal des spectres RPE en fonction du temps de dégradation. Toutes les valeurs sont normalisées par rapport à celles des échantillons non dégradés.

⁶ Le calcul d'aire est en fait une intégrale double car le spectre RPE est une dérivée de l'absorption

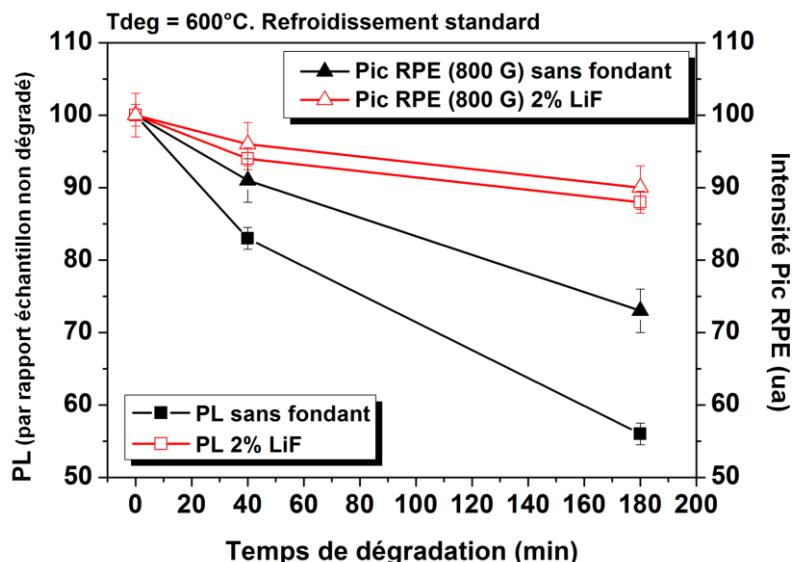


Figure 3.9 : Evolution de l'intensité du pic à 800 Gauss des spectres RPE et de la PL pour les échantillons BSF et B2LiF en fonction du temps de *baking*.

Au chapitre 2, nous avons vu que la luminescence n'était due qu'à une partie du grain du fait de l'absorption des UV lors de l'interaction avec le matériau, la zone active consiste donc surtout en la surface du grain. La spectroscopie RPE prend en compte la totalité du grain. Cette technique sonde donc davantage de centres luminescents que les UV (cf. Figure 3.10), ce qui explique que la courbe d'évolution de la PL soit toujours en-dessous de celle traduisant l'évolution de la quantité de dopant : l'appauvrissement en centres luminescents s'effectue donc principalement au sein de la zone active et surtout en surface. Par ailleurs, la décroissance analogue des PL et des pics RPE nous permet donc de corrélérer la perte en luminescence directement à la perte en centres émetteurs.

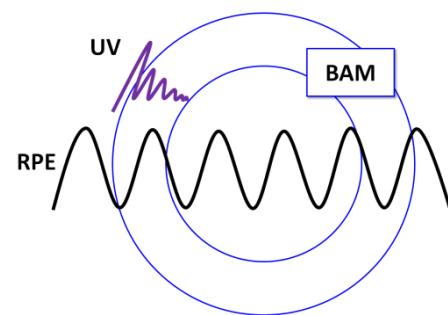


Figure 3.10 : Zones sondées par les UV et le champ appliqué en RPE.

Nous pourrons remarquer également que l'intensité du pic RPE diminue plus fortement pour le lot sans fondant en accord avec les mesures de PL. Il y a donc moins d'europium divalent oxydé dans l'échantillon synthétisé avec LiF. Cette atténuation de la dégradation résulte d'une meilleure diffusion de l'europium au sein des grains de B2LiF comme nous le verrons par la suite. Par ailleurs la similitude des courbes de B2LiF semble indiquer une répartition plus homogène du dopant dans les grains, ce que nous pourrons confirmer ultérieurement.

3.2.3 Spectres d'excitation et d'émission

3.2.3.1 BAMEu sans fondant

Les spectres d'excitation normalisés des échantillons synthétisés sans fondant et dégradés à 600°C pendant 20 minutes, 40 minutes et 3 heures, avec les différentes vitesses de refroidissement sont présentés ci-après.

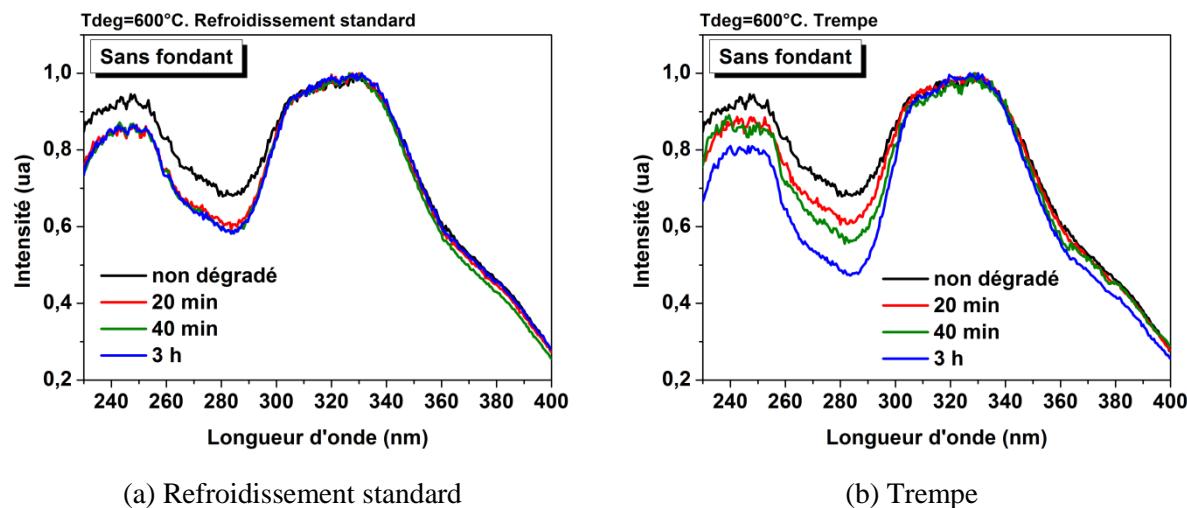


Figure 3.11 : Spectres d'excitation normalisés pour une analyse centrée à 450 nm pour les échantillons BSF (a) refroidis de façon standard et (b) trempés.

Sur la Figure 3.11, les variations avec le temps de recuit des spectres d'excitation⁷ pour les deux types de refroidissement sont assez semblables : le rapport d'intensité entre la bande à 250 nm et celle à 325 nm diminue. La trempe a simplement pour conséquence d'amplifier ce phénomène. En effet, pour un recuit suivi d'un refroidissement standard, il y a une diminution de ce rapport après 20 minutes de *baking*, puis plus aucune variation n'est observée pour des temps plus longs. En revanche, pour les échantillons ayant subi une trempe, cette baisse de rapport se poursuit avec le temps de recuit. La diminution notable de la bande associée au site nBR (250 nm) par rapport à celle du nmO (350 nm) traduit une diminution relative de sa population comme le montrera l'analyse Rietveld.

L'étude des spectres d'émission normalisés (cf. Figure 3.12) peut donner des explications complémentaires quant aux modifications structurales.

⁷ Le spectre d'excitation dans cette gamme de longueur d'onde correspond aux transitions directes de Eu²⁺. Globalement, la bande centrée à 250 nm est attribuée au site nBR et celle à 325 nm au site nmO. La troisième bande centrée vers 370 nm a été attribuée au site nO5 (cf. chapitre 2)

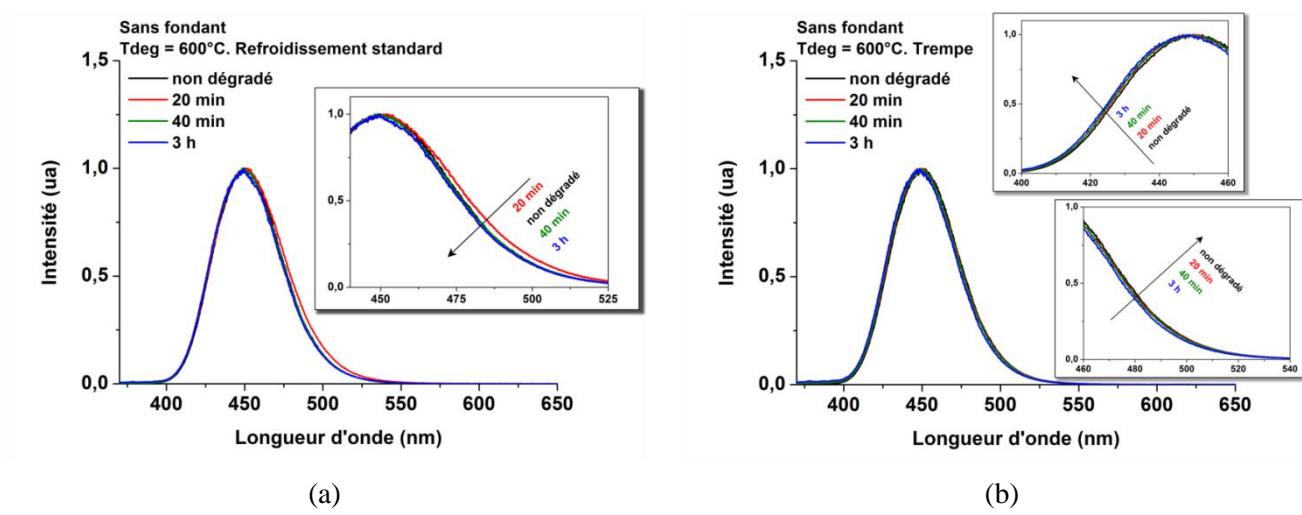


Figure 3.12 : Spectres d'émission sous excitation à 254 nm pour les échantillons BSF (a) refroidis de façon standard et (b) trempés.

Les spectres d'émission des échantillons refroidis normalement (cf. Figure 3.12(a)) présentent d'abord un élargissement de la bande après 20 minutes de recuit, et ensuite un retour à la largeur initiale accompagné d'un faible décalage du spectre vers le bleu pour des temps plus longs. Concernant les échantillons ayant subi une trempe, on observe seulement un léger décalage de l'émission. Dans les deux cas, celle-ci évolue légèrement vers le bleu.

Ce décalage vers les courtes longueurs d'onde est relié à une baisse de concentration en europium. Les travaux de Kim et al. [18] sur des échantillons non dégradés avec diverses concentrations en dopant montrent une même tendance sans toutefois donner d'explications quant à cet aspect (cf. Figure 3.13(a)). La comparaison des spectres d'émission d'un BAMEu dopé 10% industriel et d'un BAMEu dopé 20% en europium permet également de confirmer notre hypothèse (cf. Figure 3.13(b)).

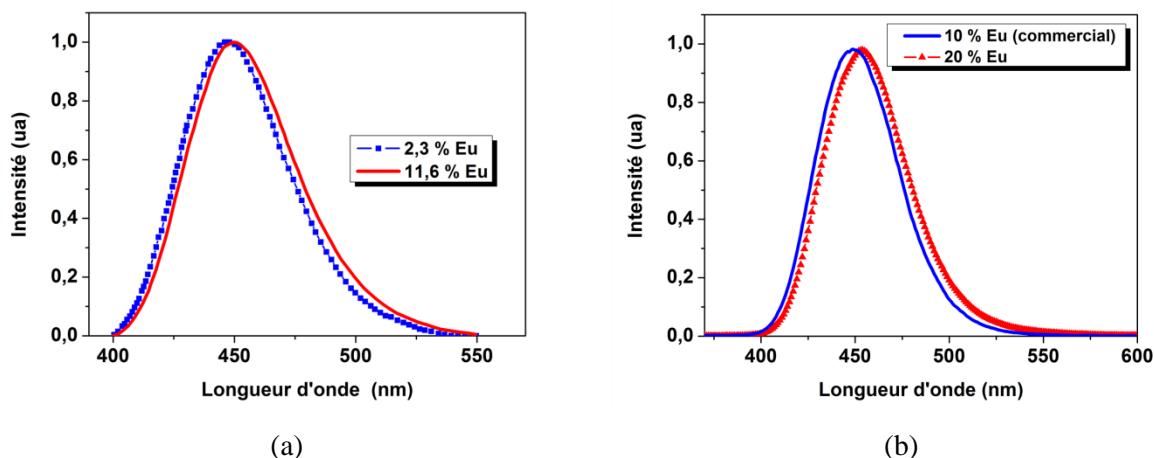


Figure 3.13 : Spectres d'émission normalisés (excitation à 254 nm) pour des concentrations diverses deuropium. (a) Spectres extraits de Kim et al. [18] grâce au logiciel PlotDigitizer (b) Spectres d'un BAMEu dopé 20% comparé à celui d'un échantillon commercial dopé 10%.

Avec l'effet du recuit, le décalage n'est pas aussi prononcé car la perte en europium est faible. En effet, nous pouvons estimer par RPE une baisse deuropium divalent de 15% pour un échantillon BSF(RS) dégradé 3 heures par rapport à l'échantillon non dégradé, ce qui ne correspond qu'à une baisse de 1,5% par rapport au baryum. Notons par ailleurs que Zhang et al. [19] observent également un décalage de l'émission vers le bleu avec la dégradation.

Toutes ces évolutions des spectres d'excitation et d'émission témoignent de variations structurales qui sont dues entre autres à la mobilité des cations. En effet, tout comme leuropium, le baryum aussi est mobile. Par conséquent ont lieu des changements d'environnement non négligeables pour les dopants et auxquels leuropium divalent est sensible. Ainsi, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, si le champ cristallin diminue, l'émission se retrouve décalée vers le violet, et dans le cas contraire l'émission est déplacée vers le rouge. Ces variations de champ cristallin dépendent fortement des rayons ioniques occupant les plans miroirs. Un exemple idéal est le SAMEu précédemment évoqué. Le baryum y étant substitué par du strontium, à taux égal de dopage, l'émission de ce matériau est à 460 nm contre 450 nm pour le BAMEu [20][12]. Un autre exemple est celui du matériau EuMgAl₁₀O₁₇, dont l'émission est à 475 nm [21]. Rappelons que les rayons ioniques sont classés de la sorte : $r_{Eu^{2+}} \cong r_{Sr^{2+}} < r_{Ba^{2+}}$ [22]. Ceci confirme donc hypothèse selon laquelle les variations des spectres d'émission sont provoquées par une perte en europium et une mobilité cationique au sein des plans miroirs, car l'augmentation du rapport $[Ba^{2+}]/[Eu^{2+}]$ dans la zone active, affaiblit le champ cristallin et déplace le point de couleur vers le bleu. En effet, puisque le rayon ionique du baryum est plus important que celui de leuropium divalent, les blocs spinelles sont alors davantage éloignés les uns des autres selon l'axe *c*.

3.2.3.2 BAMEu + 2% LiF

Nous avons mené une étude similaire avec le lot 2% LiF, et nous exposerons dans un premier temps les spectres d'excitation pour une analyse centrée à 450 nm (cf. Figure 3.14).

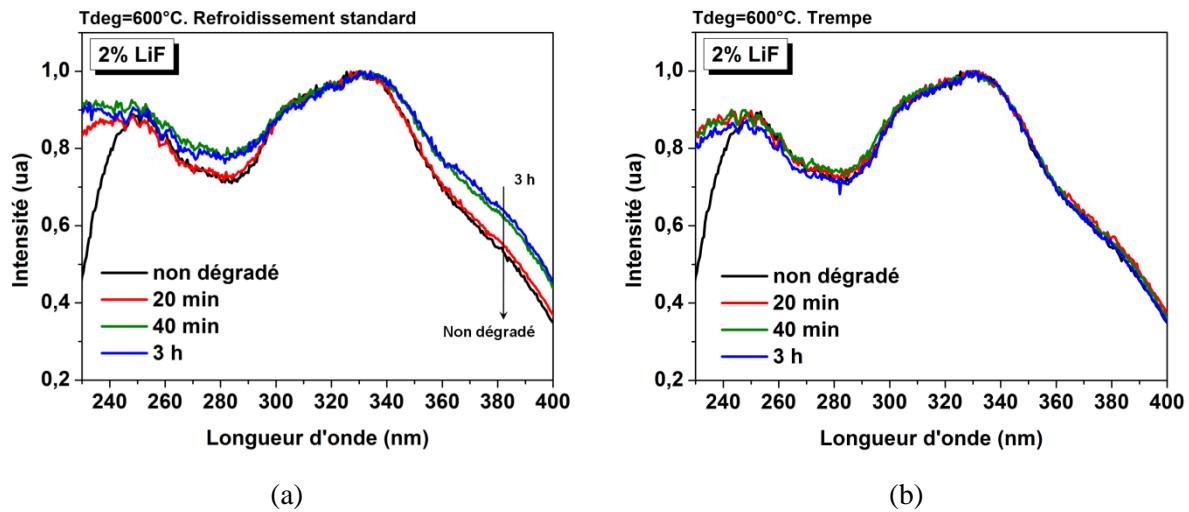


Figure 3.14 : Spectres d'excitation normalisés pour une analyse centrée à 450 nm pour les échantillons B2LiF (a) refroidis de façon standard et (b) trempés.

Précédemment, nous avons vu que le BAMEu synthétisé avec 2% de LiF était plus résistant au *baking* que les autres échantillons du fait d'un nombre réduit de centres émetteurs oxydés. Le lot B2LiF(RS) montre des évolutions différentes des trois bandes constituant le signal. La plus importante concerne la bande attribuée au site nBR, vers 250 nm. En nous référant aux travaux de Mishra et al. [23], celle-ci peut être décomposée en 2 pics : un à 231 nm et l'autre à 256 nm. Ce que nous observons est une augmentation du pic à 231 nm avec la dégradation. Nous pouvons constater sur la Figure 3.14(b) que pour les échantillons trempés, les spectres d'excitation ne présentent que des variations uniformes en fonction du temps de dégradation, excepté pour la bande à 250 nm qui observe le même comportement que précédemment. Nous allons à présent analyser les spectres d'émission de ces échantillons.

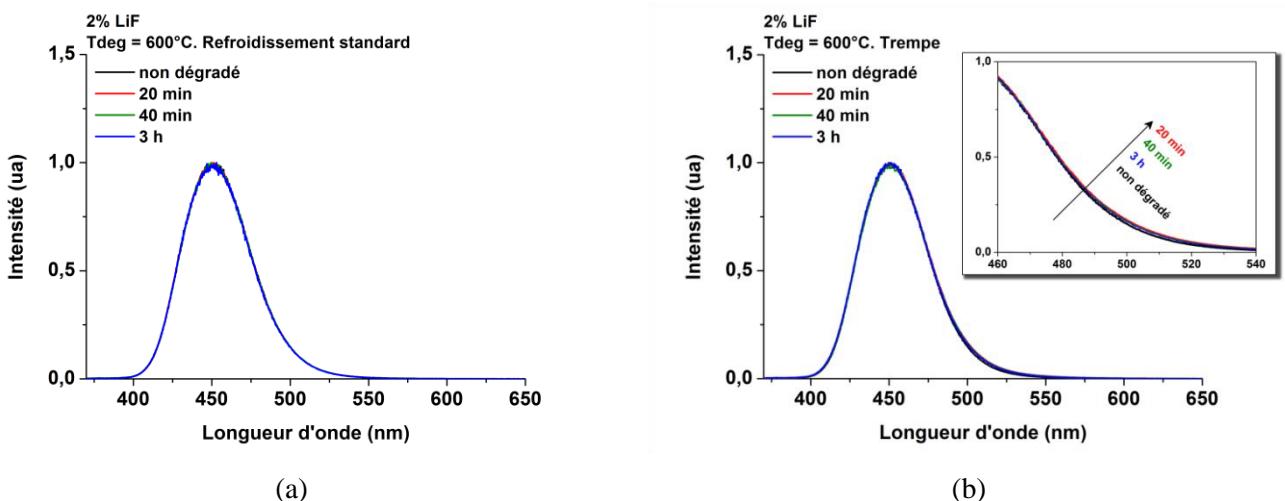


Figure 3.15 : Spectres d'émission (excitation à 254 nm) des échantillons B2LiF (a) refroidis de façon standard et (b) trempés.

La comparaison des spectres d'émission en Figure 3.15(a) montre dans un premier temps que pour un refroidissement standard, la légère oxydation d' Eu^{2+} n'a pas d'impact sur leur forme. Pour les échantillons trempés (Figure 3.15(b)), il y a une petite modification : le pied de la bande d'émission vers les grandes longueurs d'onde s'élargit très faiblement. Ainsi, quelle que soit la vitesse de refroidissement, le profil des spectres ne change pas (ou très peu) avec le temps de dégradation, contrairement aux spectres d'émission des lots sans fondant (cf. Figure 3.12). Les faibles variations de profil sont synonymes de faibles variations structurales, à mettre en corrélation avec une moindre oxydation des centres émetteurs comparé au lot sans fondant.

Nous devons donc nous intéresser aux variations structurales du matériau lorsqu'il est soumis au *baking*. Pour cela nous avons dans un premier temps effectué une caractérisation en volume par DRX. Les plus grandes variations de luminescence devant correspondre à des modifications structurales suffisamment importantes pour être visibles en DRX, nous nous sommes donc tournés exclusivement vers le lot sans fondant.

A retenir :

- *L'abaissement de la surface spécifique limite l'oxydation.*
- *Grâce à LiF, le nombre de centres émetteurs oxydés est limité.*
- *L'émission de Eu^{3+} ne participe pas à la modification des profils des spectres d'émission des échantillons dégradés.*
- *Un changement de la couleur d'émission traduit des variations structurales, en l'occurrence, la disparition de Eu^{2+} décale l'émission vers le violet.*

3.3 Caractérisations par DRX

Bien que les profils des spectres d'émission des échantillons du lot sans fondant dégradés traduisent des modifications structurales, celles-ci sont insuffisantes pour être visibles en DRX. En effet, les analyses Rietveld des diffractogrammes de ces échantillons ne montrent pas de variations significatives. Afin de les amplifier, nous avons donc porté un échantillon à 600°C pendant 3 jours puis refroidi rapidement, et effectué une analyse Rietveld sur le diffractogramme obtenu :

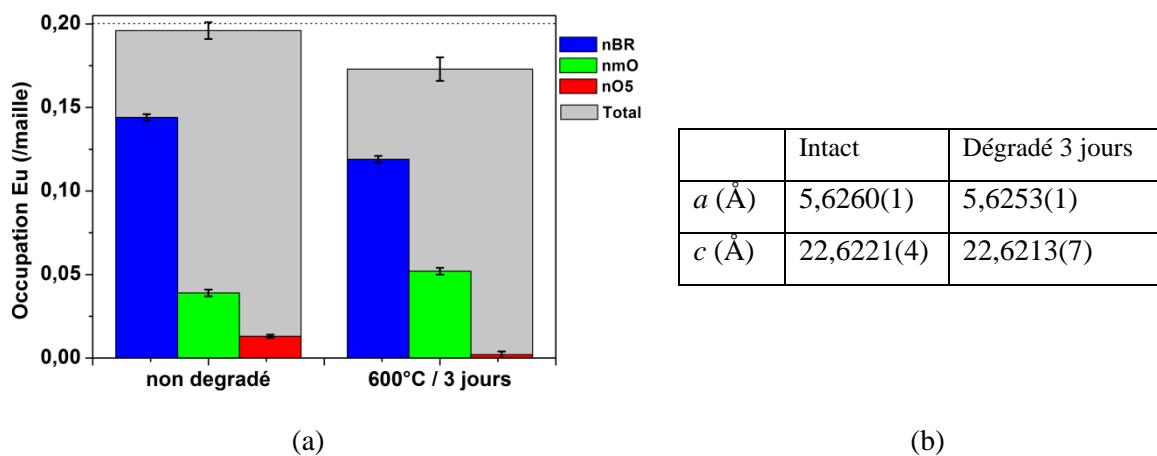


Figure 3.16 : (a) Occupation de l'europium après 3 jours de dégradation à 600°C (refroidissement rapide) de l'échantillon sans fondant (b) Paramètres de maille.

Nous pouvons constater que si les paramètres de maille ne varient que de façon peu significative avec la dégradation (-0,003% pour le paramètre c et -0,012% pour le paramètre a), ce n'est pas le cas de la répartition des ions europium qui a évolué de façon notable. En effet, nous pouvons observer qu'après le *baking*, le matériau accuse une diminution de la quantité totale en europium, et également une baisse de la population du site nBR au profit du site nmO.

Notons que les études de Tanno et al. [12] associent la dégradation à une occupation plus élevée du site mO sur la base d'études de spectroscopies optiques. D'autres travaux montrent également que lorsque l'alumine β'' est dopée à l'europium trivalent, celui-ci occupe préférentiellement le site mO plutôt que le site BR [24][25]. Notre matériau ayant une structure analogue, nous pouvons alors supposer que lors de la dégradation, les ions europium oxydés proches de la surface peuvent se concentrer dans ces sites. La DRX ne permet pas de faire la distinction entre europium trivalent et divalent, aussi nous ne pouvons savoir quel est le degré d'oxydation de l'europium dans chacun des sites, et nous ne pouvons affirmer quelle quantité d' Eu^{3+} les sites contiennent. Cependant nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle l'europium localisé en nBR migre pour rejoindre un site nmO et diffuser au travers du grain selon des chemins définis par ces derniers. Il est très difficile de fournir une preuve matérielle de cette hypothèse compte tenu de la proximité des sites. De plus, une trempe ne pourra pas bloquer les ions Eu^{2+} sur les sites nmO préférentiellement étant donné que les distances de diffusion entre ces sites et les nBR sont très courtes. Notre hypothèse est basée sur le fait que lorsque la population des sites nBR est particulièrement élevée car ils contiennent à la fois le baryum et une grande partie de l'europium. Les sites nmO, en revanche, sont plus disponibles car beaucoup moins occupés et plus nombreux, et peuvent ainsi constituer les chemins de diffusion pour l'europium. Le baryum est également enclin à la diffusion, et nous pensons que ce cation emprunte des chemins définis uniquement par les sites nBR.

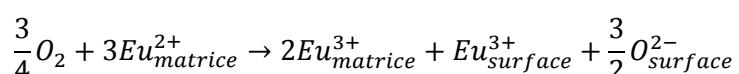
La somme des populations en europium présente une diminution notable avec la dégradation, ce qui pose le problème de la conservation de la matière. La localisation de l'europium manquant n'est pas

évidente. Aussi nous avons vérifié également si l'europium pouvait se situer sur un quatrième site. Pour cela nous l'avons introduit dans un nouvel affinement Rietveld⁸ à la place de la position nO5 et nous avons fixé sa position.

	nBR	nmO	nO5	aBR	Total
Non dégradé	0,144(2)	0,039(2)	0,013(1)	x	0,196(5)
Dégradé 600°C / 3 jours	0,119(2)	0,052(2)	0,002(2)	x	0,173(5)
	0,117(2)	0,052(2)	x	-0,003(1)	0,166(5)

Tableau 3-1 : Taux d'occupation des sites nBR, nmO, nO5 et aBR suivant différents affinements Rietveld.

L'absence d'ions europium sur la position aBR est confirmée par une occupation nulle. Nous pouvons donc avoir la certitude de la baisse de quantité d'europium au sein de la matrice après 72 heures de palier à 600°C. Afin de l'expliquer, nous pouvons supposer que l'europium diffuse en surface du matériau, interagit avec l'oxygène pour former une phase non cristallisée ou en trop petite quantité pour être détectable aux rayons X, expliquant par là sa disparition de la matrice. Nous pouvons d'ailleurs supposer que les blocs spinelles sont très peu affectés par un recuit à 600°C, température très inférieure à celle de la synthèse (1500°C). L'apparition d'une différence significative au niveau du total en europium seulement lorsque la dégradation est de très longue durée montre que la phase superficielle est très minoritaire. De plus, comme mentionné à plusieurs reprises, il n'est pas exclu de trouver de l'europium trivalent dans la matrice elle-même et en particulier juste sous la surface. Cette hypothèse est conforme au maintien de l'équilibre local des charges. L'oxydation de l'europium situé près de la surface peut donc s'écrire de la façon suivante :



La DRX sonde en volume et de ce fait nous n'observons qu'un effet moyen sur tout le grain. Mais vu que les variations trouvent leur origine dans les phénomènes ayant lieu à la surface, il est nécessaire de mettre en œuvre des caractérisations pouvant sonder spécifiquement la surface, ce qui permettra d'expliquer plus précisément les évolutions de rendement de luminescence et les profils des spectres. Aussi l'XPS est une technique mieux adaptée pour sonder la matière à cette échelle et comprendre les réactions mises en jeu lors du *baking*.

⁸ Les coordonnées de ce site sont (0,0,1/4)

A retenir :

- Pendant le recuit, l'europium migre hors du site nBr vers le site nmO .
- Les chemins de diffusion sont définis par les sites nmO .
- Pendant le *baking*, l'europium n'adopte pas de nouveaux sites (aBr par exemple).
- L'europium proche de la surface et localisé en site nmO peut s'oxyder.
- L'europium diffuse vers la surface pour s'oxyder et une partie des ions Eu^{3+} forme une phase secondaire minoritaire.

3.4 Etude de la surface des grains

Les mesures XPS présentées dans ce chapitre ont toutes été effectuées à l'ICMPE (Thiais) par Pierre Dubot, en collaboration avec Léo Mazerolles sur le lot sans fondant, choisi pour sa plus grande sensibilité à l'oxydation. Ces mesures nous permettront d'interpréter plus précisément les phénomènes ayant lieu lors du recuit et expliquer ainsi les évolutions des profils des spectres.

3.4.1 Etudes antérieures par mesures XPS sur BAMEu

L'XPS est une technique idéale pour étudier la surface des matériaux, d'une part de par sa profondeur de sonde, qui est d'environ 20 nm dans notre cas (cf. annexe A.III.iii), et d'autre part de par la possibilité de discerner les états de valence des éléments, ce qui nous permettra de distinguer l'europium divalent du trivalent.

Lors du *baking*, nous avons supposé que l'europium diffusait vers la surface et réagissait avec l'oxygène pour former une phase secondaire, dont la composition est pour l'instant inconnue. L'XPS peut nous permettre de l'identifier, et pour cela nous allons nous baser sur les variations des énergies de liaison de l'europium en fonction du temps de dégradation et en nous référant à la littérature qui répertorie ces valeurs au sein de diverses matrices [26][27].

Composé	BE (eV) Eu3d5/2
Eu_2O_3	1133.7
$Eu_2(CO_3)_3$	1135.3
$Eu(NO_3)_3$	1136.4

Tableau 3-2 : Energies de liaison de l'europium au sein de diverses matrices, d'après Mercier et al. [27].

Outre ces études, il existe également des travaux sur l'europium divalent au sein de diverses matrices. Ainsi, Im et al. [16] ont effectué des mesures XPS sur des échantillons de BAMEu dégradés à 500°C et 600°C pendant 1 heure.

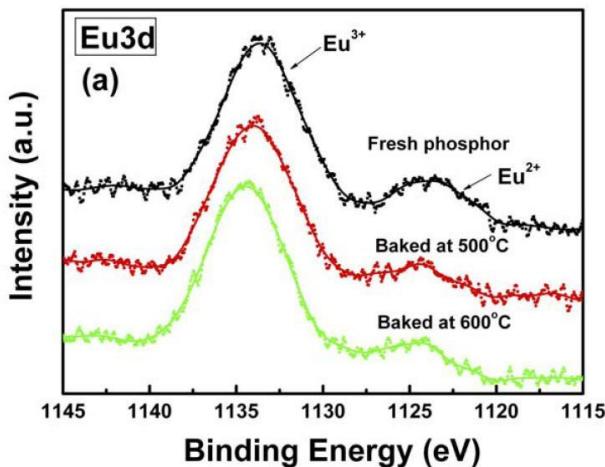


Figure 3.17 : Energies de liaison des niveaux 3d5/2 de l'europtium du BAMEu, d'après Im et al. [16].

La Figure 3.17 montre que le pic associé à l'europtium trivalent se déplace fortement vers des énergies de liaison plus hautes lorsque la température de *baking* augmente, et que le pic de l'europtium divalent diminue en intensité. Nous pourrons également noter que même l'échantillon non dégradé présente un fort signal de l'europtium trivalent, mais ceci n'indique en rien que cet échantillon de départ est déjà dégradé en profondeur. En effet, puisque l'XPS ne sonde que les premières couches atomiques du matériau, la moindre impureté en surface aura un signal important. Aussi une faible quantité d'europtium trivalent résultant d'une oxydation superficielle (phénomène envisageable à l'ambiance) aura un signal de forte intensité. Nous observerons un signal identique dans nos échantillons (cf. Figure 3.19).

3.4.2 Identification de la phase de surface

Les spectres XPS ont été réalisés à l'aide d'une source de Mg sur les échantillons BSF brut et dégradé à 600°C avec un refroidissement standard. La figure ci-dessous représente le spectre global de BSF.

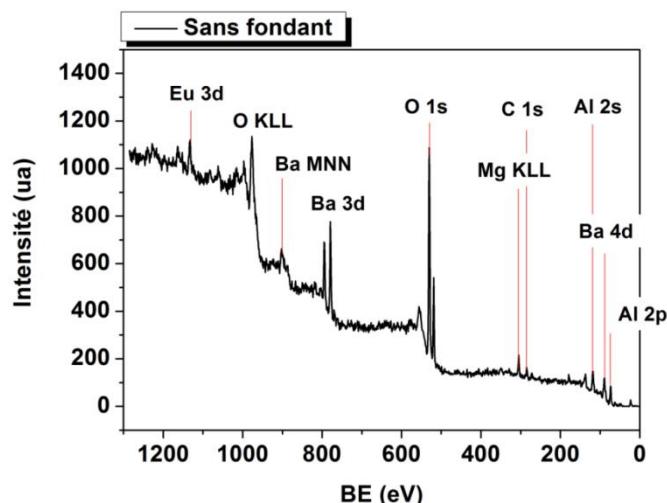


Figure 3.18 : Spectre XPS global de l'échantillon BAMEu sans fondant, non dégradé.

Elément	Energie de liaison (Binding Energy) en eV	Composé
Ba 3d5/2	779.7	BaCO ₃ [28]
Ba 4d5/2	92	BaCO ₃ [29]
Ba 4d3/2	94.7	BaCO ₃ [29]
O 1s	529.9	[30]
Mg 1s	1303.8	MgAl ₂ O ₄ [28]
Mg 2p3/2	50.2	MgAl ₂ O ₄ [28]
Mg 2s	87.9	MgO [31]
Al 2s	119.31	α -Al ₂ O ₃ [32]
Al 2p	73.4	α - Al ₂ O ₃ [32]

Tableau 3-3 : Energies de liaison des éléments constituant la matrice (issues de la base de données <http://www.lasurface.com>).

Le Tableau 3-3 qui présente les énergies de liaison des éléments constituant la matrice BAMEu dans divers environnements proches de ceux de notre matériau, nous a permis d'indexer les pics. Nous avons ensuite focalisé notre étude sur certaines zones du spectre, à commencer par celle du signal de l'europium dans les échantillons intact et dégradés (cf. Figure 3.19).

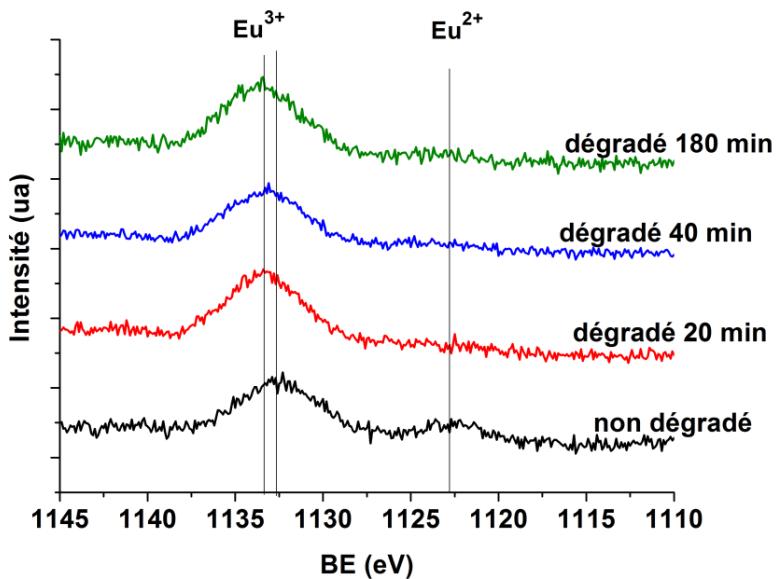


Figure 3.19 : Agrandissement de la zone relative à Eu3d des spectres XPS des échantillons BSF et BSF dégradé 20 minutes refroidi normalement.

Tout comme pour Im et al. [16], la présence du pic associé à Eu³⁺ sur l'échantillon non dégradé démontre l'extrême sensibilité du dopant à l'oxydation, et ce même à température ambiante.

Durant la dégradation, le pic correspondant à Eu^{3+} se déplace vers les hautes énergies de +0,7 eV en 20 minutes, puis la valeur de cette énergie n'évolue plus avec le temps : la phase se forme donc dès les premières minutes de *baking*. Le rapprochement de la valeur donnée par la littérature pour Eu^{3+} au sein de Eu_2O_3 (1333,4 eV ici contre 1333,7 eV d'après Mercier et al. [27]) confirme qu'avec la dégradation, il se forme un oxyde de surface analogue à Eu_2O_3 . Oshio et al. [1] avaient d'ailleurs prédit la formation d'une phase alumineuse réfractaire $\text{EuMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ à 1200°C, mais les températures de *baking* en industrie sont trop basses pour permettre l'obtention d'une telle phase [33] comme on peut le voir ici. La phase de surface existe déjà très probablement avant le *baking*. La faible énergie de liaison initiale de Eu^{3+} s'explique par le caractère très minoritaire de cette phase et la présence de nombreuses liaisons pendantes Eu – O. Ainsi le recuit sous air à 600°C accentue la croissance de Eu_2O_3 .

3.4.3 Evolution de la phase de surface

La disparition du pic associé à l'europium divalent avec la dégradation suppose qu'il a été oxydé sur une profondeur d'environ 20 nm. Cette disparition n'est toutefois pas conforme aux résultats de Im et al. [16] qui observent toujours un pic résiduel dans un échantillon dégradé dans les mêmes conditions que les nôtres (600°C / 20 min).

Afin d'interpréter cette différence avec la littérature, il est nécessaire de prendre en compte la morphologie des grains. De par la structure bidimensionnelle du matériau et la diffusion de l'europium qui ne s'effectue qu'au sein du plan miroir, nous pouvons raisonnablement penser que seules les facettes latérales présentent la formation d'oxyde d'europium et que les faces (001) sont peu exposées au phénomène d'oxydation (cf. Figure 3.20).

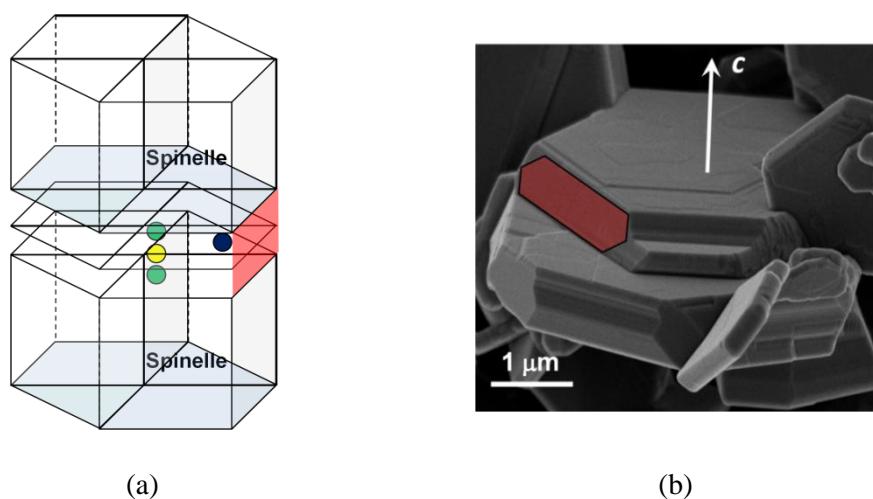


Figure 3.20 : (a) Schéma des zones les plus sensibles à l'oxydation (rouge). (b) cliché MEB d'un grain de B2LiF.

L'XPS est une technique qui sonde une surface de l'ordre de 500 μm^2 , soit plusieurs grains orientés aléatoirement. Si ceux-ci se présentaient comme sur la Figure 3.20, nous observerions pour un

échantillon dégradé un signal résiduel de Eu^{2+} provenant des ions situés en-dessous de la face (001) et n'ayant pas atteint les facettes latérales pour s'y oxyder⁹. Ainsi, le pic résiduel lié à l'europium divalent dans les travaux de Im et al. [16] est probablement dû à la morphologie de leurs grains. En effet, le fondant NH_4F qu'ils utilisent et qui a été vu au chapitre précédent, recristallise très probablement les grains bien que ces auteurs ne précisent pas leur aspect.

Nos échantillons analysés ici ont une morphologie très différente. Les grains se présentant sous forme de cristallites hexagonaux soudés les uns aux autres de façon aléatoire et formant des sphères d'environ 4 μm de diamètre (cf. image MEB ci-contre), la différenciation des facettes ne s'applique plus ici. De plus, nous pouvons supposer que la couche d'oxyde se répartit ici de façon homogène à la surface des grains de par l'orientation aléatoire et la petite taille des cristallites.

La couche de surface possède une certaine épaisseur, et afin de l'estimer correctement, nous pouvons nous fier aux signaux des éléments constituant la matrice, tel que l'aluminium. Son évolution est présentée en Figure 3.22, et nous pouvons constater que son intensité est constante. La couche d'oxyde reste donc trop peu épaisse pour masquer les éléments constituant la matrice.

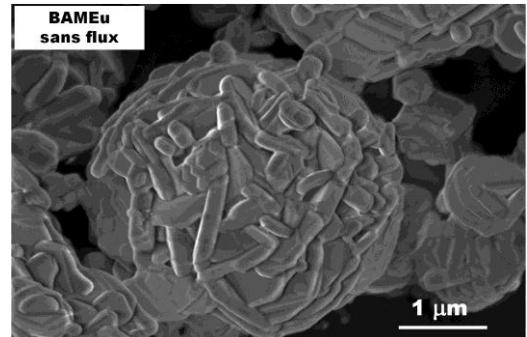


Figure 3.21 : Image MEB de BSF.

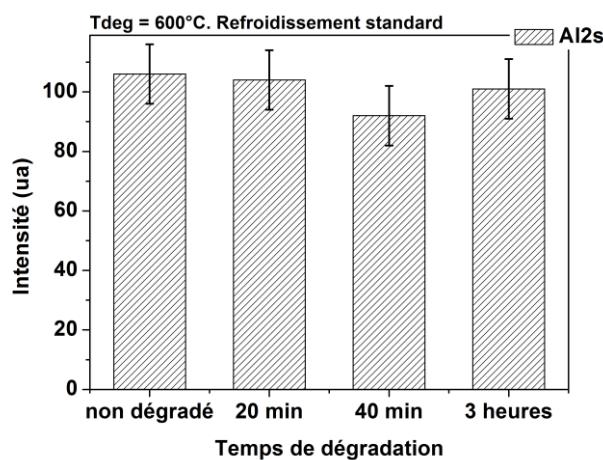


Figure 3.22 : Evolution du signal de l'aluminium en fonction du temps de dégradation (Al 2s).

L'évolution du baryum en revanche n'est pas constante. Son signal s'atténue avec le temps de dégradation (cf. Figure 3.23). Par commodité, nous étudierons le pic le plus intense situé à 779,7 eV et correspondant au niveau $\text{Ba } 3d5/2$.

⁹ Nous n'avons pas effectué de mesures XPS sur des échantillons tels que B_2LiF dans notre choix d'étude car BSF étant le plus sensible à la dégradation, les phénomènes sont donc amplifiés et mieux visibles.

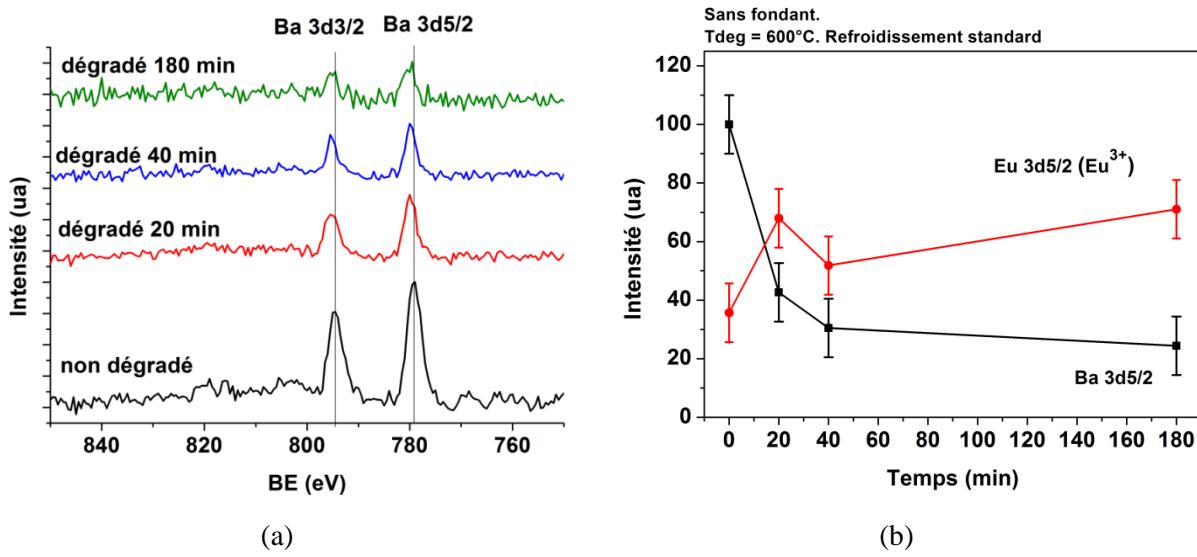


Figure 3.23 : (a) Evolution des pics du baryum avec le temps de dégradation (b) Evolution de l'aire du pic principal du baryum et de celui de l'europtium trivalent avec le temps de dégradation (Refroidissement normal).

Parallèlement à l'évolution du signal de l'europtium trivalent, nous avons interprété cette diminution de la sorte : lorsque l'europtium divalent diffuse vers la surface, il laisse des lacunes cationiques et un déficit de charges dans les couches profondes du grain, qui sont compensées par une migration des ions baryum de la surface vers l'intérieur du grain. Notons qu'afin de conserver l'équilibre local des charges, la quantité de baryum diffusant vers l'intérieur est liée à la quantité d'europtium qui migre vers la surface. Cette corrélation est illustrée par les variations opposées des quantités en Eu^{3+} et Ba^{2+} , et l'atténuation rapide de ces variations traduit la formation d'une couche superficielle protectrice qui explique le ralentissement de la dégradation. L'évolution des concentrations de ces éléments est conforme au décalage vers le bleu observé sur les spectres d'émission (cf. Figure 3.12(a)). En effet, nous avions évoqué en section 3.2.3.1 que ce déplacement était dû à une augmentation du rapport $[\text{Ba}^{2+}] / [\text{Eu}^{2+}]$ du fait d'une disparition de l'europtium divalent.

La profondeur de sonde par XPS n'étant que de 20 nm, nous ne pouvons savoir si l'europtium trivalent se trouve également plus en profondeur dans le grain. Afin d'évaluer les profils de concentration en Eu^{3+} et Eu^{2+} , nous avons pratiqué une ablation de la surface des grains à l'aide d'un bombardement ionique qui permet progresser à une vitesse de 0,1 nm / min. Le résultat sur l'échantillon non dégradé est présenté en Figure 3.24.

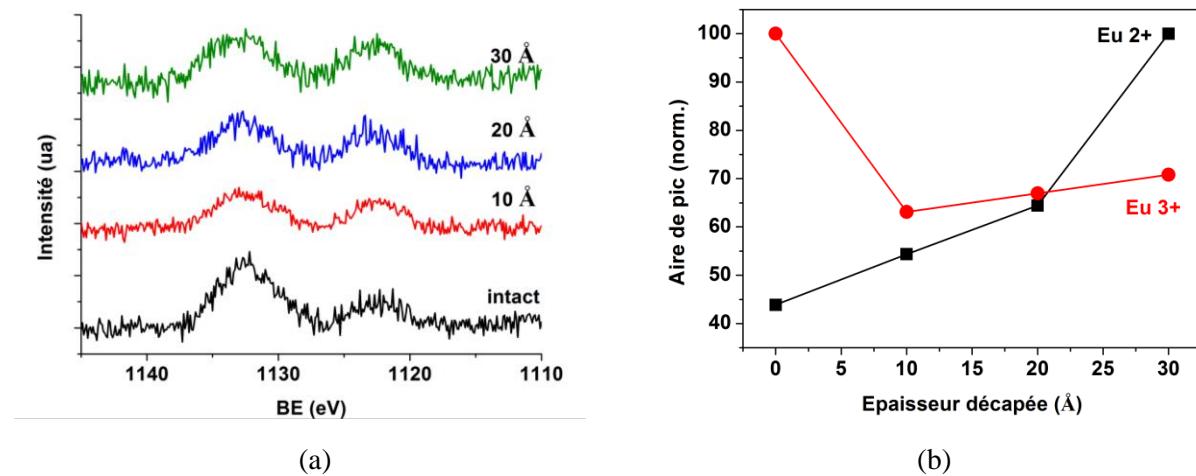


Figure 3.24 : (a) Evolution du signal de l'europtium de l'échantillon non dégradé en fonction de la profondeur de décapage. (b) Aire des pic de Eu^{2+} et Eu^{3+} .

Nous pouvons remarquer que pour l'échantillon non dégradé, le signal de Eu^{2+} augmente régulièrement jusqu'à une profondeur de 20 Å puis observe un brusque saut à 30 Å. Il est possible que ce comportement traduise l'élimination de la couche de surface initiale de Eu_2O_3 , qui mesurerait donc environ une vingtaine d'Angströms d'épaisseur. Notons que le signal de l'europtium trivalent est toujours présent même s'il diminue fortement.

Nous avons également effectué des mesures d'XPS avec ablation sur un échantillon très fortement dégradé (600°C / 72 h / refroidi normalement) afin de pouvoir observer des variations significatives du signal de l'europtium (cf. Figure 3.25).

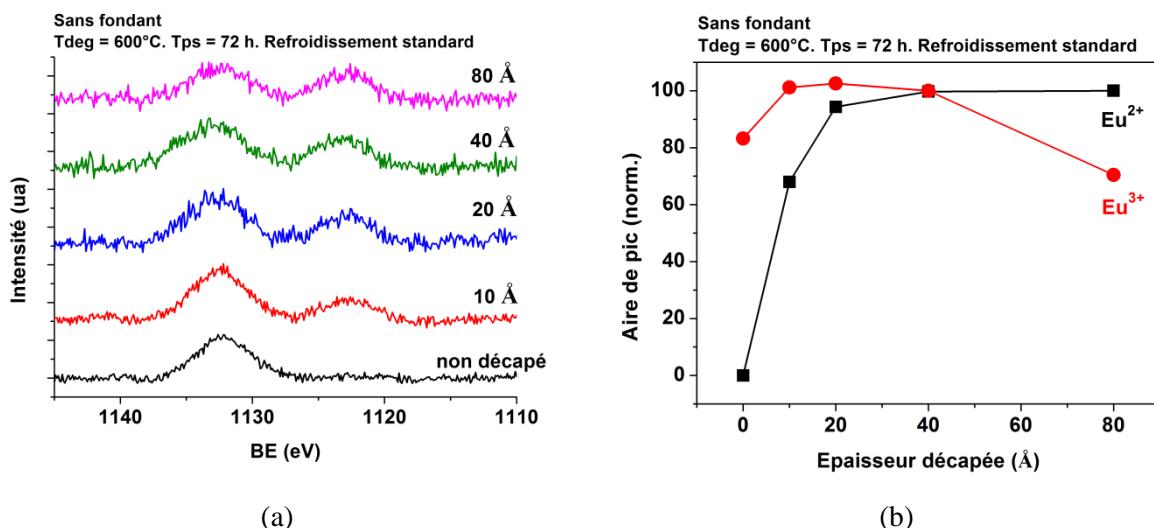


Figure 3.25 : (a) Evolution du signal de l'europtium de l'échantillon sans fondant dégradé à 600°C pendant 3 jours en fonction de l'épaisseur décapée. (b) Aire de l'europtium divalent et trivalent.

Ce que nous pouvons constater sur la Figure 3.25 est tout d'abord la réapparition du signal de l'europtium divalent après un décapage de 10 Å seulement malgré la dégradation prolongée.

L'évolution de l'aire de Eu^{2+} montre qu'à partir de 40 Å, nous avons décapé la couche superficielle qui possède donc une limite en épaisseur, et atteint le grain lui-même.

Quant à l'aire associée à Eu^{3+} , celle-ci observe une légère augmentation après un décapage de 10 Å puis diminue lentement avec l'épaisseur enlevée, contrairement au comportement de Eu^{3+} dans l'échantillon non dégradé. Mais même après un décapage de 80 Å, l'europium trivalent est toujours bel et bien présent (nous avons vu qu'il était fort probable que Eu^{3+} puisse occuper le réseau constitué par les sites nmO), traduisant un enrichissement de la zone près de la surface en Eu^{3+} .

Ainsi, si l'épaisseur de la couche superficielle Eu_2O_3 atteint une limite avec le temps de dégradation, l'oxydation de l'europium se prolonge essentiellement grâce à la diffusion des ions Eu^{3+} de la surface vers le cœur et celle en sens inverse de Eu^{2+} .

3.4.4 Influence de la vitesse de refroidissement

Afin d'interpréter la baisse drastique de la PL lors du refroidissement rapide, nous avons effectué une analyse par XPS avec ablation de la surface de l'échantillon sans fondant dégradé pendant 20 minutes puis trempé. Cependant les spectres n'ayant pas été enregistrés en haute résolution sur la zone concernée pour l'europium, nous ne pourrons pas effectuer d'analyses semi-quantitatives comme précédemment.

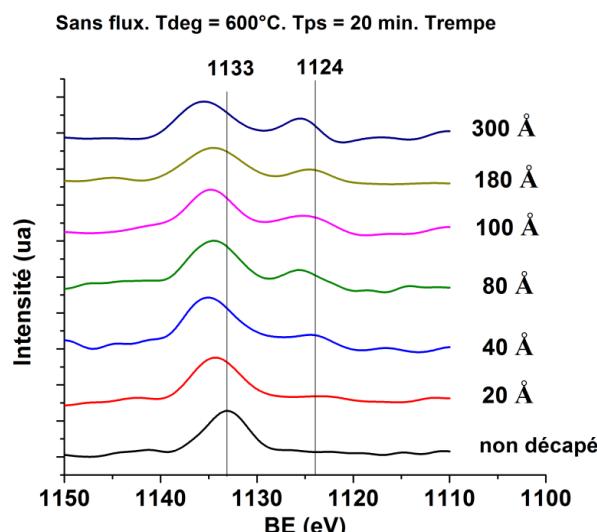


Figure 3.26 : Evolution du signal de l'europium de l'échantillon dégradé pendant 20 minutes puis trempé. Spectres lissés.

Sur la Figure 3.26 nous pouvons constater tout d'abord que le signal de l'europium divalent n'apparaît qu'à partir de 40 Å de profondeur décapée et n'augmente que très graduellement avec la profondeur d'érosion, et ensuite que le signal associé à l'europium trivalent reste bien supérieur à celui de l'europium divalent pour un décapage de 300 Å. Ceci est totalement différent du cas de l'échantillon

dégradé 3 jours et refroidi normalement (cf. Figure 3.25), où le signal de l'europium divalent réapparaît à partir de 10 Å et augmente avec l'épaisseur décapée tandis que le pic de Eu³⁺ diminue. La couche d'oxyde formée ici n'est sûrement ni aussi épaisse ni aussi étendue que dans le cas de l'échantillon dégradé 3 jours, car le temps de dégradation est beaucoup plus court, et pourtant la PL résultante dans le cas d'une trempe est très basse. Pour l'échantillon BSF(RR) dégradé pendant 20 minutes, la PL est d'environ 60% alors que lorsqu'il est refroidi normalement, elle est d'environ 90%. Ceci peut s'expliquer par le fait que sur une certaine profondeur, il y a une déplétion avérée en centres luminescents. Nous avons également étudié la variation du signal du baryum en fonction de la profondeur de décapage :

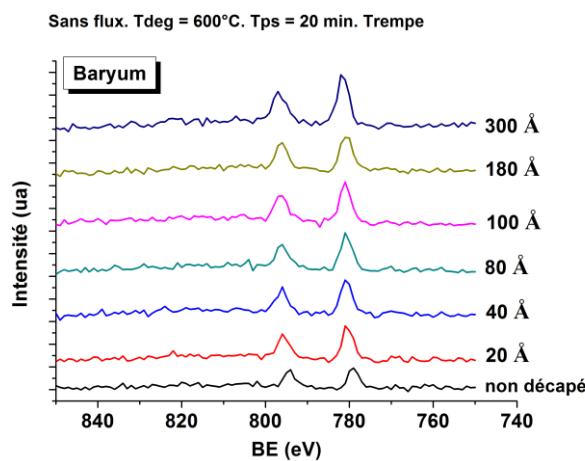


Figure 3.27 : Evolution du signal du baryum de l'échantillon dégradé pendant 20 minutes puis trempé.

Nous constatons que le signal du baryum augmente avec la profondeur de décapage et semble se stabiliser à partir d'une certaine valeur. Ceci montre que la zone sous la surface comporte également moins de baryum et confirme ce que nous avions supposé : dans les premières minutes de *baking*, il se forme une zone, juste en dessous de la surface, appauvrie à la fois en baryum et en Eu²⁺, mais enrichie en Eu³⁺.

Au vu des résultats par analyse XPS, nous avons effectué des mesures EDX¹⁰ sur des échantillons du lot 2% LiF afin de pouvoir sélectionner les faces (001) et les tranches latérales. En effet, nous supposons que la couche d'oxyde se forme principalement sur les faces latérales des plaquettes hexagonales. Contrairement à l'XPS qui sonde plusieurs grains, cette expérience permet de distinguer les faces (001) des faces latérales afin de pouvoir quantifier le rapport Eu/Ba. Cependant, la faible perte en europium divalent de cet échantillon, la difficulté à effectuer les mesures (les faces doivent être parfaitement perpendiculaires au plan du substrat) et surtout la profondeur de sonde de la technique ($1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$) ne nous ont pas permis d'observer de différences notables dans le rapport Eu/Ba entre les tranches et les faces (001).

¹⁰ Avec la collaboration de Marie-France Trichet (ICMPE)

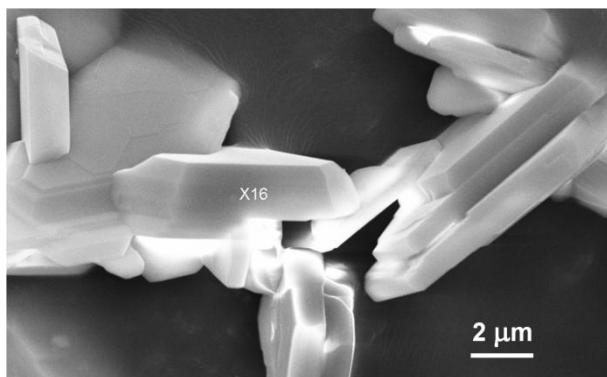


Figure 3.28 : Photo MEB d'un échantillon B2LiF et la marque de sonde (X16).

Ce manque de résultats probants par cette méthode remet pas en cause nos hypothèses et interprétations.

A retenir

- *La couche formée en surface suite à la dégradation est Eu_2O_3 . Elle possède une épaisseur de quelques dizaines d'Angströms (20 à 30 Å). Cette couche agit comme un film protecteur qui ralentit l'oxydation.*
- *Eu^{2+} diffuse vers la surface pour s'oxyder et le baryum migre en sens inverse pour compenser les lacunes. Ces variations ont un impact majeur sur la réponse optique.*
- *Eu^{2+} peut s'oxyder dans les couches superficielles. Eu^{3+} alors formé peut diffuser vers l'intérieur du grain.*
- *Pendant le recuit, il subsiste une zone sous la surface fortement dépeuplée en Eu^{2+} qui se repeuple partiellement si le refroidissement est suffisamment lent pour permettre aux dopants de rediffuser vers cette zone.*
- *La diffusion ne s'effectuant que dans les plans miroirs, il est fort probable que Eu_2O_3 ne se forme que sur les faces latérales (hors des faces (001)).*

3.5 Impact de la microstructure sur la diffusion

3.5.1 Perte de PL en fonction de la surface spécifique

Lorsque le matériau est soumis au *baking*, les ions Eu^{2+} diffusent vers la surface et s'oxydent, générant des gradients de concentration croissants de Eu^{3+} vers la surface et décroissants pour Eu^{2+} et Ba^{2+} . La trempe fige le système : la zone active est alors largement dépeuplée en centres émetteurs. Au contraire, si le refroidissement est normal, ces gradients se résorbent conformément à la première loi de Fick en homogénéisant la distribution par diffusion dans les plans de conduction, et les ions Eu^{2+} en

provenance de l'intérieur du grain ont le temps de repeupler la zone active et provoquer un regain de luminescence.

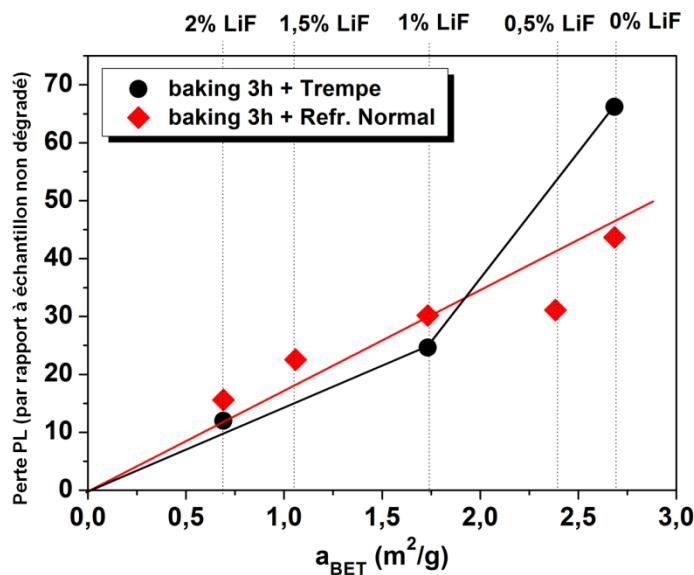


Figure 3.29 : Perte de rendement en fonction de la surface spécifique et selon la vitesse de refroidissement (temps de recuit de 3h).

Sur la Figure 3.29, nous avons représenté la perte en PL en fonction de la surface spécifique pour les échantillons recuits à 600°C pendant 3 heures. Lors d'un refroidissement normal, la perte augmente linéairement avec la surface spécifique, alors que lorsque les échantillons subissent une trempe, elle présente un surcroît pour les surfaces élevées. La tendance linéaire qui existe entre la perte de PL et la surface spécifique après un refroidissement normal confirme notre hypothèse de redistribution homogène du dopant. La Figure 3.29 montre que plus la surface spécifique diminue, plus les effets de la vitesse de refroidissement s'atténuent. Ce comportement met en valeur le rôle de la morphologie et de la texture des grains dans la dégradation, et plus précisément dans la diffusion de l'eupropium. En effet, l'échantillon B2LiF est constitué de grains s'apparentant à des monocristaux sous forme de larges plaquettes hexagonales, avec peu de joints de grains, contrairement à l'échantillon BSF dont les grains sont formés de cristallites enchevêtrés et comprenant un nombre important de joints de grains. L'eupropium diffuserait donc mieux dans B2LiF pour repeupler plus rapidement la zone active en centres luminescents, contrairement à BSF où le dopant doit faire face aux joints de grains qui limitent la diffusion du dopant du cœur vers la surface. Par ailleurs, la recristallisation permet probablement une meilleure mobilité à l'intérieur même des grains. Une étude de l'émission en fonction de la température pourra nous permettre de confirmer cette hypothèse.

3.5.2 Luminescence en température

Nous avons utilisé la cellule de mesures du LOF pour suivre la PL *in situ* (cf. ANNEXES Techniques Expérimentales) sous atmosphère ambiante entre 25°C et 350°C, soit en-dessous de la température de dégradation du matériau [8]. Le programme de chauffe appliqué est présenté dans la Figure 3.30. La température augmente jusqu'à 350°C, avec un palier d'une demi-heure tous les 50°C, redescend à l'ambiante, y reste 10 minutes, puis le cycle recommence. Au total, trois cycles ont été appliqués.

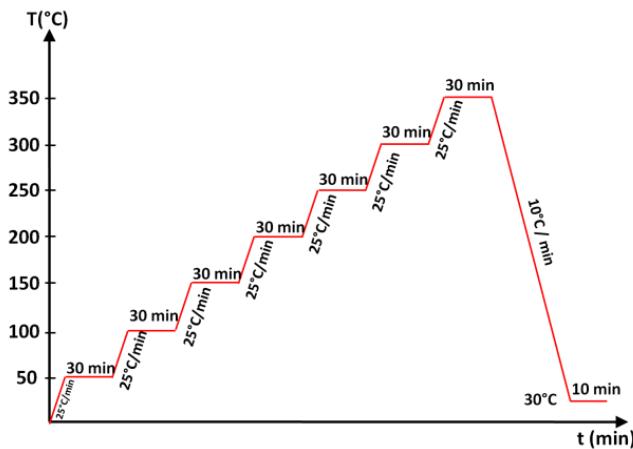


Figure 3.30 : Cycle de chauffe appliqué pour le suivi de la PL *in-situ*.

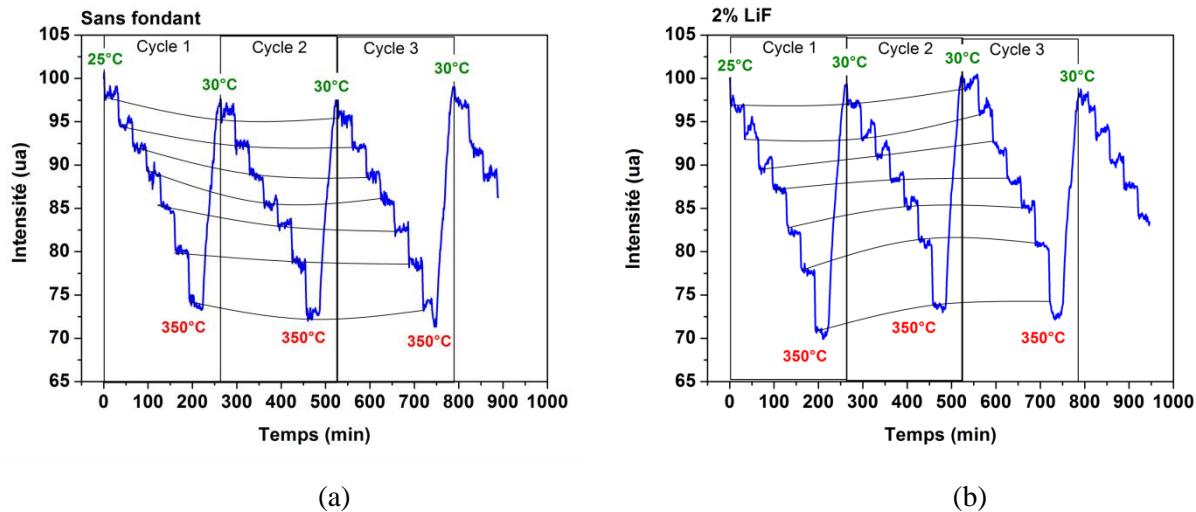


Figure 3.31 : Evolution de la PL en fonction de la température appliquée (cf. Figure 3.30) pour les échantillons (a) sans fondant et (b) avec 2% de LiF. Normalisation par rapport à la valeur de l'intensité à $T=25^\circ\text{C}$.

La réponse en PL de l'échantillon suit parfaitement le programme imposé par la cellule chauffante, chaque augmentation de la température étant accompagnée d'une baisse de la PL. Nous assistons ici au phénomène d'extinction thermique, expliqué en détails par Dorenbos [34], et qui correspond au

passage de l'électron du niveau $5d$ dans la bande de conduction. Cette extinction, caractérisée ici par les marches d'escalier, apparaît reproductible pour les deux échantillons.

En comparant les variations d'intensité de BSF et B2LiF, et en particulier lors des paliers, nous pouvons observer que leur allure diffère. Ces variations sont significatives et ne correspondent pas à des déviations de l'acquisition dans la mesure où le système est stable en température¹¹ et où nous retrouvons les mêmes caractéristiques à chaque cycle. Chaque palier s'accompagne d'un accroissement de la PL pour B2LiF tandis que pour BSF, on n'observe que des oscillations négligeables. Cette variation au sein des paliers de B2LiF n'a lieu que jusqu'à 200°C puis s'estompe à plus haute température. Les hausses de PL sont de l'ordre de 2% de la valeur initiale, et tous les paliers observent le même comportement : le regain de PL est progressif puis celle-ci chute brutalement lors d'une augmentation de la température (cf. Figure 3.32) à cause de l'extinction thermique. Ce regain est observable d'un cycle à l'autre pour B2LiF, avec une hausse progressive de la PL pour des paliers successifs à même température, alors qu'un phénomène inverse se produit avec BSF.

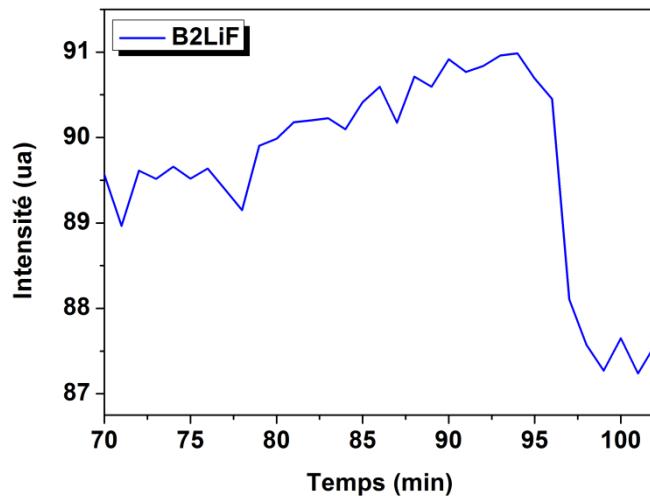


Figure 3.32 : Agrandissement d'un palier en température pour l'échantillon B2LiF (à T = 100°C).

En prenant en compte le fait que l'europium est mobile même à 100°C et que la morphologie des grains de B2LiF favorise la diffusion, le regain de PL s'explique par un enrichissement de la zone active avec le temps passé à une température T, accompagné d'une diffusion vers l'intérieur d'une partie des ions Eu³⁺ qui sont présents même à température ambiante. Au-dessus de 200°C, les paliers sont stabilisés et on peut alors supposer que l'on possède une configuration d'équilibre qui est due à deux effets contraires : l'enrichissement de la zone active en centres luminescents et une oxydation faible du dopant qui se retrouve en surface. Ce dernier phénomène n'est pas prépondérant mais suffisant pour faire baisser la PL de 1 à 2% et aplatiser les paliers. De plus, les conséquences de cette légère oxydation se retrouvent au début de chaque cycle pour les deux échantillons : lors du retour à

¹¹ Précision du contrôleur de température : ± 0,1°C

température ambiante, la PL est légèrement inférieure à la PL initiale (à $t=0$) pour BSF, B2LiF montrant une tendance inverse, car le premier est plus sensible à l'oxydation. Enfin, bien que la vitesse de refroidissement soit élevée ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ contre $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ lors des refroidissements dits standards), la réorganisation des cations a le temps de se faire dans B2LiF, et ce contrairement à BSF. Ceci s'explique par une morphologie des grains plus adaptée à la diffusion dans B2LiF. En effet, compte tenu de la structure alumine- β du BAMEu qui est un conducteur ionique bidimensionnel, le passage des joints de grains est difficile en raison de la non-coïncidence des plans de conduction.

Ainsi l'échantillon B2LiF bénéficie d'un double avantage par rapport à BSF : une surface spécifique plus faible limitant l'oxydation et une excellente mobilité des cations qui permet une régénération rapide de la zone active en luminescence.

A retenir :

- *La présence de joints de grains limite la diffusion du dopant.*
- *Une faible surface spécifique couplée à une absence de joints de grains donne un matériau plus résistant et qui se régénère plus facilement.*

3.6 Mécanisme de dégradation : bilan

Au vu des divers résultats des caractérisations de volume et surtout de surface, nous pouvons proposer un mécanisme général expliquant la baisse de luminescence par une diminution du nombre de centres luminescents dans la zone active en fonction de la vitesse de refroidissement. Les cations peuvent aussi diffuser à 300°C , voire en dessous, mais alors l'oxydation est très lente. Ainsi une trempe ne donne pas assez de temps aux cations pour repeupler la zone active en centres luminescents, tandis qu'un refroidissement normal le permet (cf. Figure 3.33).

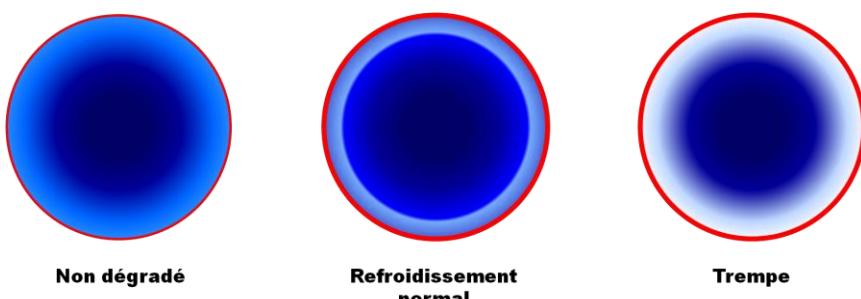


Figure 3.33 : Schématisation du gradient de concentration en europium au sein d'un grain en fonction de la vitesse de refroidissement (temps de dégradation identique). En bleu foncé : concentration élevée en centres luminescents. En bleu pâle : concentration très basse en Eu^{2+} . En rouge : couche d'oxyde Eu_2O_3 .

Cette affectation des gradients de concentration en Eu^{2+} par les vitesses de refroidissement, influencent également ceux des autres espèces mobiles, qui sont Ba^{2+} et Eu^{3+} .

Les mécanismes impliquant également les autres cations sont schématisés dans la Figure 3.34 en fonction de la vitesse de refroidissement.

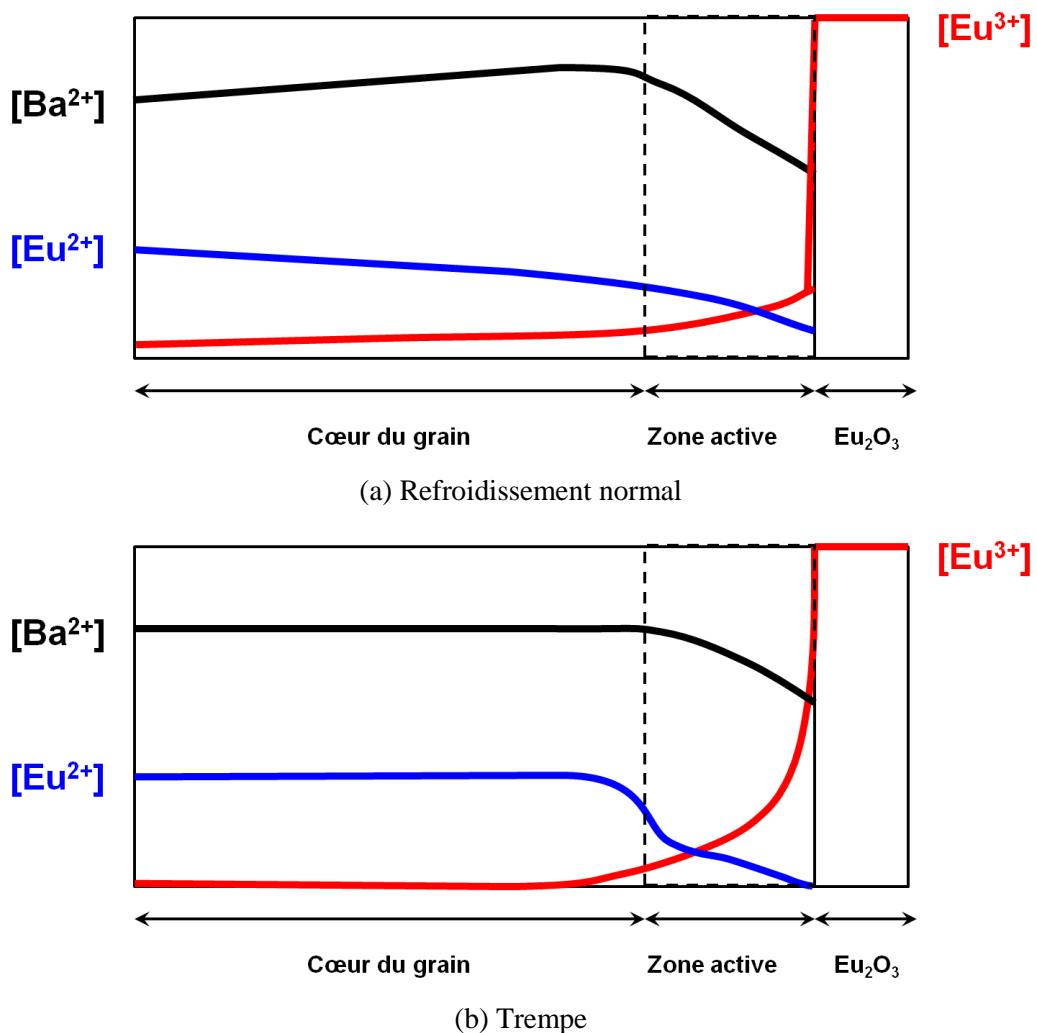


Figure 3.34 : Schématisation des gradients de concentration des espèces diffusantes au sein du BAMEu lorsqu'il est soumis au *baking* suivi (a) d'un refroidissement normal et (b) d'une trempe.

Durant le recuit, plusieurs phénomènes ont lieu simultanément. L'évènement déclencheur est la migration des ions Eu²⁺ proches de la surface vers l'extérieur du grain pour former une couche que nous avons identifiée comme étant Eu₂O₃ et qui se situe préférentiellement sur les tranches des plaquettes hexagonales, hors des faces (001) (cf. Figure 3.20). Des lacunes en Eu²⁺ se forment donc sous la surface. Pour combler ce manque, les ions Eu²⁺ en provenance du cœur du grain vont migrer en direction de ces lacunes. Mais l'oxydation est plus rapide que le repeuplement limité par la cinétique de diffusion, et le temps que ces ions arrivent, la zone reste dépeuplée en centres luminescents.

La conservation de charge locale doit maintenant être assurée au cœur du grain, et elle se fait par une diffusion des ions Ba²⁺ qui se déplacent en sens contraire, de la surface vers l'intérieur, et contrebalancent la perte de Eu²⁺ dans le cœur. Ce flux de cations à double sens peut avoir lieu car les ions Eu²⁺ en site nBR transitent vers les sites nmO, plus nombreux et plus disponibles, qui constituent

les chemins de diffusion pour le dopant. La libération de certains sites nBR permet alors au baryum de diffuser plus facilement.

La couche d'oxyde d'europium possède une épaisseur d'environ de 20 à 30 Å et limite la détérioration du matériau au fur et à mesure de sa croissance du fait de sa structure différente de celle du BAM qui n'offre pas la possibilité à l'europium d'être aussi mobile et restreint donc sa diffusion. C'est pourquoi notre luminophore bleu ne peut être dégradé totalement et continue à émettre même après 3 jours de *baking*. D'ailleurs les études d'Oshio et al. [1]. confirment qu'avec une phase magnétoplombite, de structure similaire au BAM et formée lors d'un recuit à 1200°C, il est possible d'obtenir une PL nulle sans doute grâce à la continuité des gradients de concentration. Mais malgré la couche protectrice d' Eu_2O_3 , l'oxydation se poursuit avec le temps à l'instar d'une cinétique de corrosion, entraînant un accroissement de la concentration en ions Eu^{3+} dans la zone optiquement active. Ces ions étant également mobiles, ils peuvent aussi diffuser de la surface vers l'intérieur.

Ainsi la formation de la couche de Eu_2O_3 n'est pas la seule cause de la baisse de PL. Le rayonnement UV sonde un volume beaucoup plus important que l'épaisseur de cette couche superficielle, et malgré le fait qu'elle puisse également absorber une partie du rayonnement UV à 254 nm (soit 4,88 eV) du fait de la valeur de son gap à 4,1 eV [35], les phénomènes ayant lieu directement sous la surface sont ceux qui vont contribuer majoritairement à l'ensemble de la réponse optique du matériau.

3.7 Conclusion et perspectives

Au terme de cette étude portant sur la caractérisation du matériau à diverses échelles (volume et surface), nous avons pu comprendre les mécanismes ayant lieu au sein de la structure pendant le *baking*. Le principal moteur de l'oxydation du dopant est la capacité des cations à diffuser, et en particulier l'europium qui migre en surface pour former une couche d'oxyde d'europium III qui atténue l'oxydation. Ce phénomène de passivation n'est pas sans rappeler des mécanismes typiques de corrosion s'accompagnant de la formation d'une couche stable.

L'utilisation de LiF engendre des grains à caractères microstructuraux idéaux pour améliorer la tenue au *baking* du matériau. L'obtention d'un composé ayant ces propriétés constitue l'une de nos propositions pour réduire l'impact du recuit de mise en forme. Cette solution est la plus simple à mettre en œuvre dans l'industrie et peut être la moins onéreuse. D'autres solutions existent, comme l'enrobage de grains [9] [36] [37], mais si elles forment un bouclier face à l'oxygène, il n'en reste pas moins que la PL initiale n'est pas forcément optimisée. De plus, ces techniques peuvent avoir un coût plus important et ne sont pas forcément applicables à l'échelle industrielle.

Nous avons étudié également l'influence d'un autre paramètre sur la dégradation lumineuse : la vitesse de refroidissement après le *baking* qui permet la régénération de la PL. Dans la chaîne de fabrication de lampes fluorescentes, ce procédé se place au niveau du constructeur. Ainsi, en plus d'améliorer la cristallinité des grains, nous proposons également une solution simple qui est de refroidir plus lentement les ampoules soumises au *baking*. Ce dernier aspect n'a jamais été traité dans la littérature.

Afin d'enrayer totalement la dégradation, il faudrait arrêter la diffusion des cations. Ceci s'avère très difficile compte tenu de la structure cristalline du BAMEu et du caractère multisite de Eu^{2+} . Aussi, si aujourd'hui il nous paraît impossible de s'affranchir de l'oxydation dans les conditions actuelles de *baking*, nous proposons toutefois d'optimiser deux axes afin de limiter la détérioration de la PL : l'amélioration de la cristallinité et surtout de la morphologie tout en respectant les contraintes de taille, et une étude plus approfondie de l'influence de la vitesse de refroidissement afin de déterminer les paramètres permettant une régénération de la luminescence.

A.III ANNEXES DU CHAPITRE 3

A.III.i Vérification de la température effective de baking

Le processus de *baking* a été décrit dans le premier chapitre. L'étape de dépôt des luminophores sur la surface interne de l'ampoule se fait grâce à une phase organique, composée majoritairement de butylacétate, formant une barbotine. Afin d'éliminer cette phase, l'ampoule contenant ce mélange subit un traitement comprenant une étape de calcination à 600°C pendant une vingtaine de minutes (cf. chapitre 1). Son élimination peut entraîner une réaction exothermique s'il y a combustion et donc soumettre les matériaux à une température bien plus élevée.

Afin d'évaluer la température atteinte lors de ce recuit, nous avons procédé de façon purement expérimentale, en soumettant un fragment de tube contenant une substance à base de butylacétate à une chauffe jusqu'à 600°C sous air et en relevant la température interne du tube au fur et à mesure à l'aide d'un thermocouple.

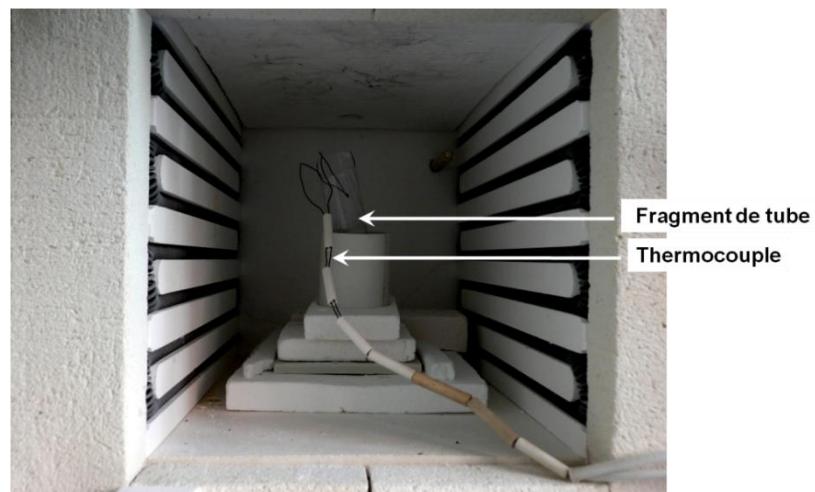


Figure 3.35 : Photo de l'expérience consistant à mesurer la température résultant de l'élimination de la phase organique lors du baking. L'intérieur du tube a été enduit de la substance et le thermocouple placé au contact. Le tube est placé verticalement afin de reproduire les conditions industrielles.

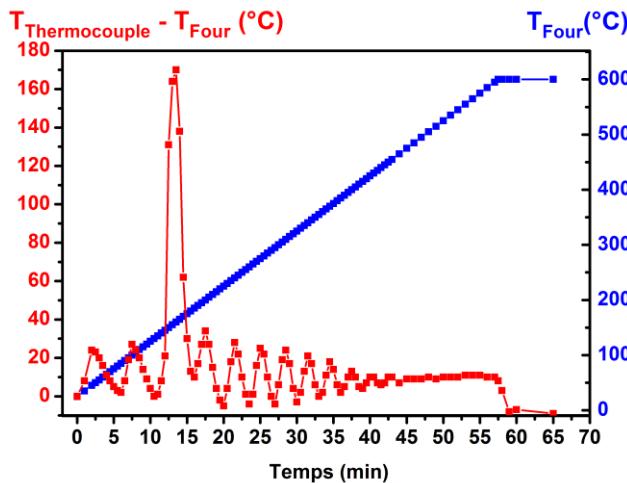


Figure 3.36 : Courbes de températures. En bleu : rampe de chauffe appliquée (5°C / min). En rouge : température mesurée au thermocouple.

Au bout d'une quinzaine de minutes, lorsque le four atteint 150°C, une réaction fortement exothermique a lieu, correspondant à la combustion de la substance à base de butylacétate. La température atteinte ne dépassant pas 400°C, elle est insuffisante pour permettre l'oxydation de l'europium divalent. Jusqu'à 600°C, plus aucune variation traduisant une réaction exothermique n'a lieu.

Ainsi les luminophores sont soumis à la température réelle affichée par régulateur du four lors du *baking*. Nous pouvons donc reproduire ses effets par simple recuit des échantillons sous air.

A.III.ii Résonance Paramagnétique Electronique

Dans le cadre de cette thèse, nous avons eu recours à la RPE uniquement pour obtenir la concentration de Eu³⁺ (Eu²⁺ n'est pas paramagnétique) au sein de certains échantillons.

Généralités

La résonance paramagnétique électronique repose sur le principe de l'effet Zeeman et consiste à appliquer un champ magnétique externe qui va induire une transition entre deux états de spin électronique dégénérés. Un électron caractérisé par un spin $S = \frac{1}{2}$ possède un moment magnétique intrinsèque :

$$\mu_e = -g_e \beta_e \vec{S} \quad (1.1)$$

g_e est appelé le facteur g de l'électron. Grandeur sans dimension, ce facteur vaut 2,0023 pour un électron isolé

$\beta_e = \frac{e}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr électronique

Lors de l'interaction avec un champ magnétique statique externe \vec{B}_0 l'hamiltonien de l'électron s'écrit :

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

H agit alors sur les fonctions $|m_s\rangle$ et lève la dégénérescence en deux états ($+1/2$ et $-1/2$) et l'énergie associée à chacun de ces états est $E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta_e B_0$.

La RPE consiste à appliquer un champ micro-onde \vec{B}_1 d'une certaine fréquence ν qui induit des transitions entre niveaux de spin. Lorsque ces transitions sont permises, donc lorsque des règles de sélection sont respectées ($\Delta m_s = \pm 1$), deux conditions supplémentaires doivent être réunies afin d'observer une transition RPE :

- \vec{B}_1 doit être perpendiculaire à \vec{B}_0
- Le champ utilisé pour induire les transitions doit vérifier la condition de résonance :

$$\Delta E = h\nu = g\beta_e B_0^{\text{resonance}}$$

En pratique, une mesure RPE en continu s'effectue à fréquence ν fixe et $B_0^{\text{resonance}}$ variable.

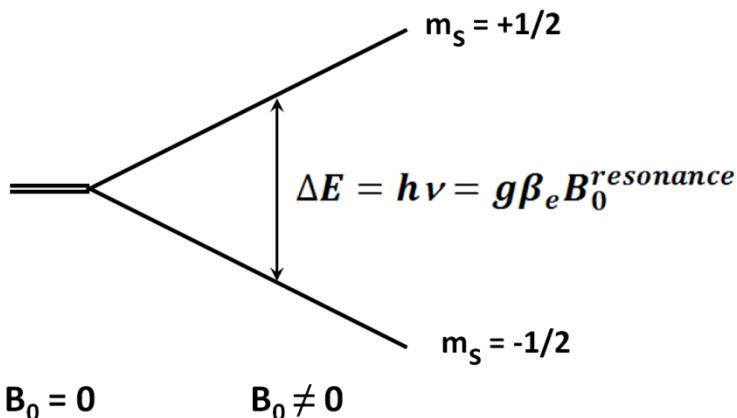


Figure 3.37 : Conditions pour observer une transition RPE.

La spectroscopie RPE permet de sonder la matière par l'interaction avec les espèces paramagnétiques. La RPE est sensible à divers couplages : spin-orbite, les effets du champ cristallin, le couplage hyperfin et les interactions entre atomes voisins. Cette technique permet donc de sonder l'environnement de l'espèce paramagnétique, obtenir sa concentration, ou encore obtenir des informations quant aux niveaux d'énergie [38].

Instrumentation

Le fait de fixer la fréquence tout en faisant varier le champ se justifie par le fait que l'interaction Zeeman est faible devant les autres, et pour un champ magnétique constant la fréquence de résonance prendrait plusieurs valeurs suivant les systèmes. Il serait donc nécessaire de faire varier la fréquence sur une plage assez grande, mais la conception de dispositifs micro-onde (cavité, guide, ...) fonctionnant sur une plage de fréquence très large est extrêmement complexe.

Un spectromètre RPE se présente comme le montre la Figure 3.38.

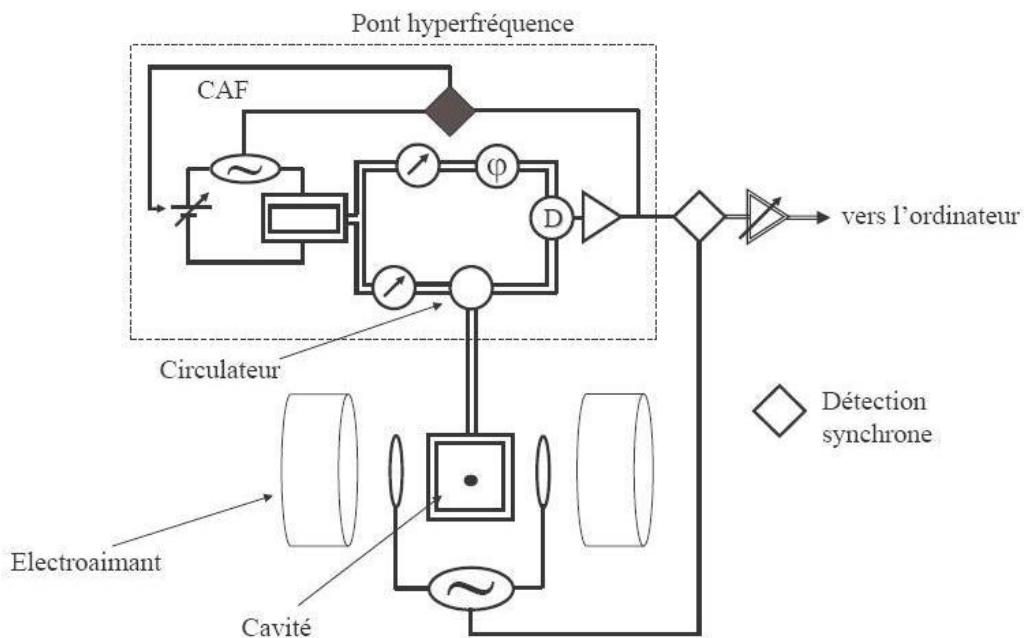


Figure 3.38 : Schéma de principe d'un spectromètre RPE. Le produit est introduit dans la cavité, qui sert à maîtriser l'interaction entre le champ électromagnétique et l'échantillon (Schéma d'après Gambarelli [39])

Nous n'avons pas exploité tout le potentiel d'investigation de la matière par la RPE, aussi nous ne donnerons pas ici les détails du fonctionnement des diverses parties, tels que le pont hyperfréquence ou les détecteurs et qui constituent des dispositifs indispensables pour assurer la stabilité de la mesure. De plus, le mode utilisé dans ces travaux est le plus simple : les mesures sont effectuées à température ambiante et en mode dit continu (il existe également la RPE pulsée, mais nous n'allons pas aborder cet aspect).

Nos échantillons se présentent sous forme de poudres et sont introduits dans un tube capillaire qui sera ensuite placé dans la cavité. Celle-ci se présente comme un dispositif capable de former et d'entretenir un système d'ondes stationnaires de par ses parois réfléchissantes et ses dimensions. A la fréquence de résonance, le dispositif va stocker l'énergie.

Le principe de fonctionnement d'une cavité est de placer l'échantillon de tel sorte qu'il soit à un nœud du champ électrique et un ventre du champ magnétique afin de ne subir que la contribution magnétique lors de l'interaction entre le champ et la matière (cf. Figure 3.39).

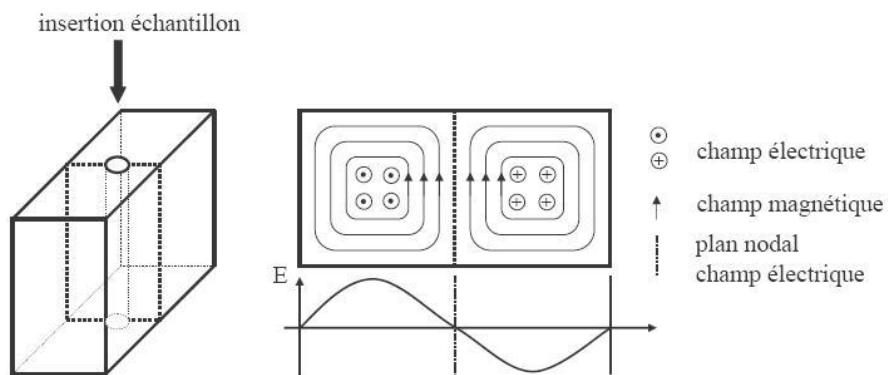


Figure 3.39 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cavité (Schéma d'après Gambarelli [39]).

Dans le cadre de nos mesures, le spectromètre RPE se présente comme tel :

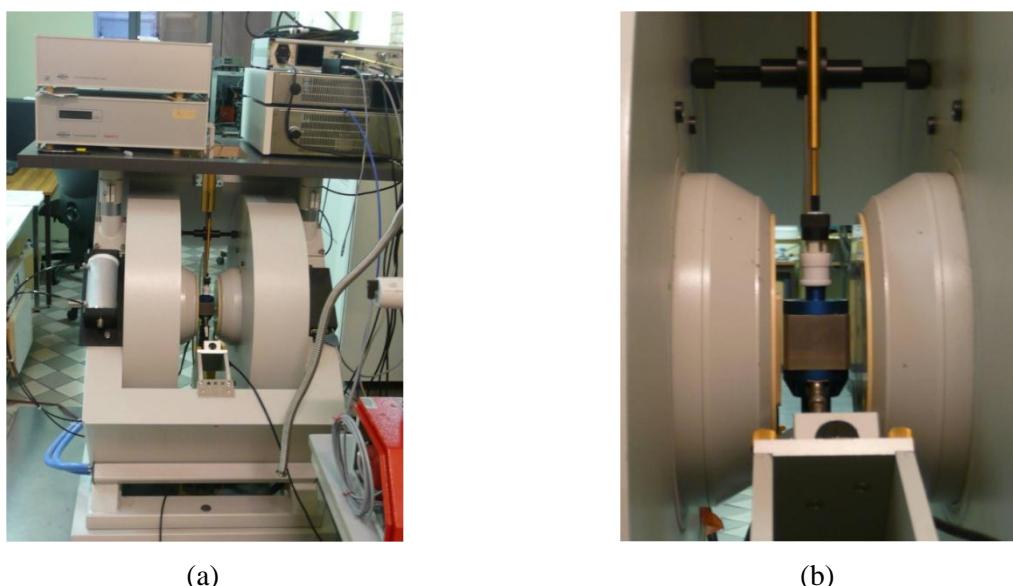
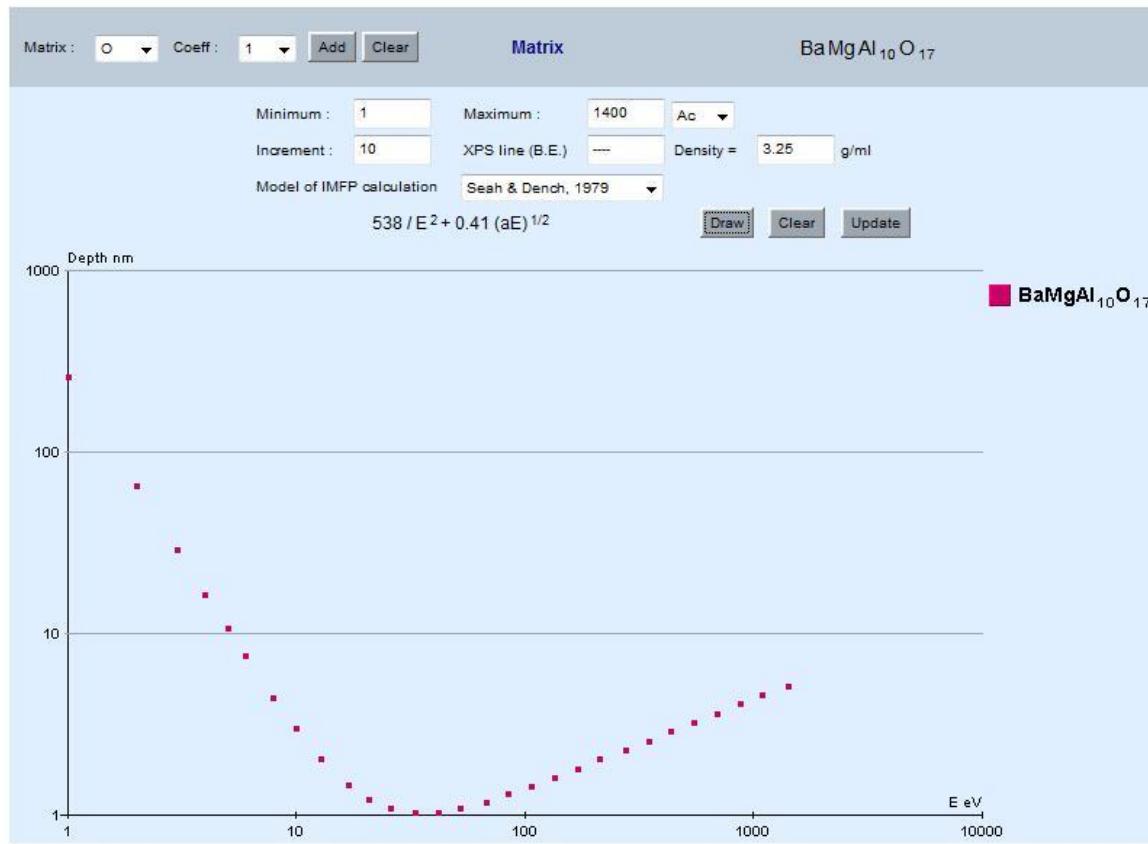


Figure 3.40 : (a) Spectromètre RPE (LCMCP) (b) cavité.

A.III.iii Calcul de la profondeur de pénétration en XPS

La source utilisée est au magnésium (Mg K α) avec une énergie à 1254 eV. 95% du signal provient d'une couche d'épaisseur égale à 3λ (λ étant le libre parcours moyen). Cette donnée peut être estimée à partir du site lasurface.com et leur application IMFP. Il en résulte une valeur de $\lambda = 5$ nm pour une source au Magnésium.



[HELP](#)

Applet writer: [G. Quintana](#)

Figure 3.41 : Courbe d'évolution de IMFP () pour le BAM. La densité de 3,25 g/cm³ est issue de Seevers et al. [7]. Courbe tracée sur le site <http://www.lasurface.com> à l'aide de l'outil "IMFP Grapher".

Nous pourrons considérer que la profondeur de pénétration est d'environ 20 nm maximum afin de tenir compte des marges d'erreur.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka, and H. Kobayashi, "Mechanism of Luminance Decrease in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor by Oxidation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 3903-3907, 1998.
- [2] K. Yokota, S.-xiu Zhang, K. Kimura, and A. Sakamoto, " Eu^{2+} - activated barium magnesium aluminate phosphor for plasma displays – Phase relation and mechanism of thermal degradation," *Journal of Luminescence*, vol. 92, pp. 223-227, 2001.
- [3] S. Zhang, T. Kono, A. Ito, T. Yasaka, and H. Uchiike, "Degradation mechanisms of the blue-emitting phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ under baking and VUV-irradiating treatments," *Journal of Luminescence*, vol. 106, pp. 39-46, Jan. 2004.
- [4] G. Bizarri and B. Moine, "On BAM:Eu²⁺ phosphor degradation mechanism: thermal treatment effects," *Journal of Luminescence*, vol. 113, pp. 199-213, Jun. 2005.
- [5] B. Dunn and G. C. Farrington, "Fast divalent ion conduction in Ba^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} in β " aluminas," *Material Research Bulletin*, vol. 15, pp. 1773-1777, 1980.
- [6] G. C. Farrington and B. Dunn, "Divalent β "-aluminas : high conductivity solid electrolytes for divalent cations," *Solid State Ionics*, vol. 7, pp. 267-281, 1982.
- [7] R. Seevers, J. DeNuzzio, G. C. Farrington, and B. Dunn, "Ion transport in Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Pb^{2+} β " aluminas," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 50, no. 2, pp. 146-152, Nov. 1983.
- [8] G. Bizarri, *Etude des mécanismes de dégradation du luminophore $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$: Influence des traitements thermiques et de l'excitation par des photons de haute énergie (Ultra Violet du Vide)*, PhD Thesis. Université Claude Bernard, Lyon, 2003.
- [9] T. Jüstel and H. Nikol, "Optimization of Luminescent Materials for Plasma Display Panels," *Advanced Materials*, vol. 12, pp. 527-530, Apr. 2000.
- [10] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, and J. Liu, "Photoluminescence properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by the flux method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, pp. 995-1001, Sep. 2011.
- [11] W. Wang, B. Liu, Y. Wang, Z. Zhang, Y. Chen, and L. Wei, "Morphology control and photoluminescence of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphors prepared by flux method," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 3580-3582, Dec. 2011.
- [12] H. Tanno, S. Zhang, T. Shinoda, and H. Kajiyama, "Characteristics of photoluminescence, thermoluminescence and thermal degradation in Eu-doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ and $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$," *Journal of Luminescence*, vol. 130, no. 1, pp. 82-86, Jan. 2010.
- [13] K.-B. Kim, K.-W. Koo, T.-Y. Cho, and H.-G. Chun, "Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ phosphors," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, no. 3, pp. 682-689, Jun. 2003.
- [14] W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook, Second edition*, CRC Press.
- .

- [15] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, and F. Li, "Energy transfer between Eu-Mn and photoluminescence properties of $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ - $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ solid solution," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 3, p. 033106, 2010.
- [16] W. Im et al., "Origin of PL intensity increase of $\text{CaMgSiO}:\text{Eu}$ phosphor after baking process for PDPs application," *Solid State Communications*, vol. 133, no. 3, pp. 197-201, Jan. 2005.
- [17] K.-S. Sohn, S. S. Kim, and H. D. Park, "Luminescence quenching in thermally-treated barium magnesium aluminate phosphor," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 10, p. 1759, 2002.
- [18] K.-B. Kim, Y.-I. Kim, H.-G. Chun, T.-Y. Cho, J.-S. Jung, and J.-G. Kang, "Structural and Optical Properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 5045-5052, Dec. 2002.
- [19] Z. Zhang, Y. Wang, X. Li, Y. Du, and W. Liu, "Photoluminescence degradation and color shift studies of annealed $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor," *Journal of Luminescence*, vol. 122-123, pp. 1003-1005, Jan. 2007.
- [20] A. L. N. Stevels and A. D. . Schrama De Paw, "Eu²⁺ Luminescence in Hexagonal Aluminates Containing Large Divalent or Trivalent Cations," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, p. 691, 1976.
- [21] A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama De Paw, "Luminescence spectra of non-stoichiometric aluminates doped with Eu²⁺ ions," *Journal of Luminescence*, vol. 14, pp. 153-157, 1976.
- [22] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallographica*, vol. 32, p. 751, 1976.
- [23] K. C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, and K. H. Johnson, "A scattered wave model of electronic structure of Eu²⁺ in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ and associated excitation processes," *Journal of Luminescence*, vol. 96, pp. 95-105, 2002.
- [24] M. Laberge, D. J. Simkin, and B. Dunn, "Evidence for energy transfer between two distinct crystallographic europium sites in Eu (III) β -alumina and between Eu (III) and Sm (III) in Co-doped β -alumina," *Chemical Physics Letters*, vol. 182, pp. 159-164, 1991.
- [25] W. Carrillo-Cabrera, J. O. Thomas, and G. C. Farrington, "The Eu³⁺ Eu²⁺ Reduction process in Eu³⁺ β '-alumina," *Solid State Ionics*, vol. 19, pp. 645-652, 1986.
- [26] W. D. Schneider, C. Laubschat, and I. Nowik, "Shake-up excitations and core-hole screening in Eu systems," *Physical Review B*, vol. 24, p. 5422, 1981.
- [27] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, and P. Toulhoat, "XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds Eu XO ," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 150, pp. 21-26, Jan. 2006.
- [28] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis*, Second Ed., vol. 1. 1993.
- [29] C. C. Hung, R. Caracciolo, and R. E. Riman, "An XPS investigation of hydrothermal and commercial Barium Titanate powders," *American Ceramics Society, Ceramic powder Science III*, pp. 17-24, 1990.
- [30] A. Atrens and S. Jin, "ESCA-Studies of the Structure and Composition of the Passive Film Formed on Stainless Steels by Various Immersion Times in 0,1M NaCl Solution," *Applied Physics A*, vol. 42, pp. 149-165, 1987.

- [31] B. F. Dzhurinski, D. Gati, N. P. Sergushin, N. I. Nefedov, and Y. V. Salyn, "Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides.," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 20, pp. 2307-2314, 1975.
- [32] A. Lippitz, E. Kemnitz, O. Bose, and W. E. S. Unger, "C1s and Au 4f7/2 referenced XPS binding energy data obtained with different aluminium oxides, hydroxides and -fluorides," *Fresenius J Anal Chem*, vol. 358, pp. 175-179.
- [33] P. Boolchand, K. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, and P. Schmidt, "Occupancy and site distribution of europium in barium magnesium aluminate by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 66, pp. 1-9, Oct. 2002.
- [34] P. Dorenbos, "Thermal quenching of Eu^{2+} 5d 4f luminescence in inorganic compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, pp. 8103-8111, Dec. 2005.
- [35] G. Concas, J. K. Dewhurst, A. Sanna, S. Sharma, and S. Massidda, "Anisotropic exchange interaction between nonmagnetic europium cations in Eu_2O_3 ," *Physical Review B*, vol. 84, no. 1, pp. 1-8, Jul. 2011.
- [36] Y. Kim and S. Kang, "Multi-functional colored coating of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ phosphors with cobalt-doped Al_2O_3 thin films," *Applied Physics A*, vol. 98, no. 1, pp. 245-248, Sep. 2010.
- [37] P. Zhu et al., "Effect of SiO_2 coating on photoluminescence and thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ under VUV and UV excitation," *Optical Materials*, vol. 30, pp. 930-934, Feb. 2008.
- [38] R. Marino, *Propriétés magnétiques et optiques des cristaux dopés terres rares pour l'information quantique*. PhD Thesis. Université Lille 1, 2011.
- [39] S. Gambarelli, "Ecole thématique RPE : principes et applications (Présentation ppt)," 2006.

Chapitre 4

Vieillissement des lampes fluorescentes

Nous traiterons ici des études réalisées pour déterminer notamment les causes du vieillissement de lampes bleues commerciales utilisant du BAMEu.

Sommaire

4.1	Fonctionnement des lampes fluorescentes	139
4.2	Travaux antérieurs	140
4.3	Accélération du vieillissement de lampes trichromatiques	141
4.4	Tube fluorescent OSRAM L18W/67 Blue	143
4.4.1	Vérification du contenu	143
4.4.2	Dégradation d'un tube OSRAM	145
4.5	Mesures XPS sur tubes OSRAM	147
4.5.1	Mode opératoire	147
4.5.2	Résultats	149
4.5.3	Influence de l'adsorption du mercure	152
4.6	Conclusion	153
A.IV	Annexes du chapitre 4	155
A.IV.I	Spectroscopie Raman (ISM Talence)	155
A.IV.II	Calcul de la taille moyenne des particules à partir de la surface spécifique	156
A.IV.III	Calcul de l'épaisseur de l'enveloppe de mercure	156
A.IV.IV	Epaisseur de mercure et baisse d'intensité	157
	Bibliographie du chapitre 4	159

4.1 Fonctionnement des lampes fluorescentes

Nous avions exposé au chapitre 1 les grandes lignes du fonctionnement d'une lampe fluorescente. Nous verrons ici plus en détail les mécanismes mis en jeu afin de saisir l'importance du plasma.

Une fois que les luminophores sont appliqués sur les parois internes de l'ampoule, celle-ci est scellée et tirée sous vide, puis l'argon et le mercure sont introduits. Celui-ci est présent en toute petite quantité : pour un tube long de 67 cm, il y en a 3 mg (données constructeur). Cependant nous ne pouvons savoir sous quelle forme il est introduit (pure ou amalgame). Un premier *run* de la lampe est effectué afin de le vaporiser et favoriser une répartition homogène.

Lors de la mise sous tension, les électrodes à chaque extrémité émettent des électrons. La différence de potentiel entre les deux et le champ créé vont leur permettre de circuler dans la lampe. Des collisions entre électrons et atomes de mercure ont alors lieu faisant passer ces derniers à un état excité et émettent dans l'UV (cf. Figure 4.1). La physique de ces collisions et des transitions impliquées a été étudiée dès 1950 par Kenty et al. [1] qui ont établi les mécanismes engendrant le rayonnement UV au sein des lampes à basse pression de mercure. Diverses études ont suivi [2–6], qui constituent les bases de l'optimisation des tubes et de la quantité de mercure introduite. Nous ne nous intéresserons pas à cet aspect.

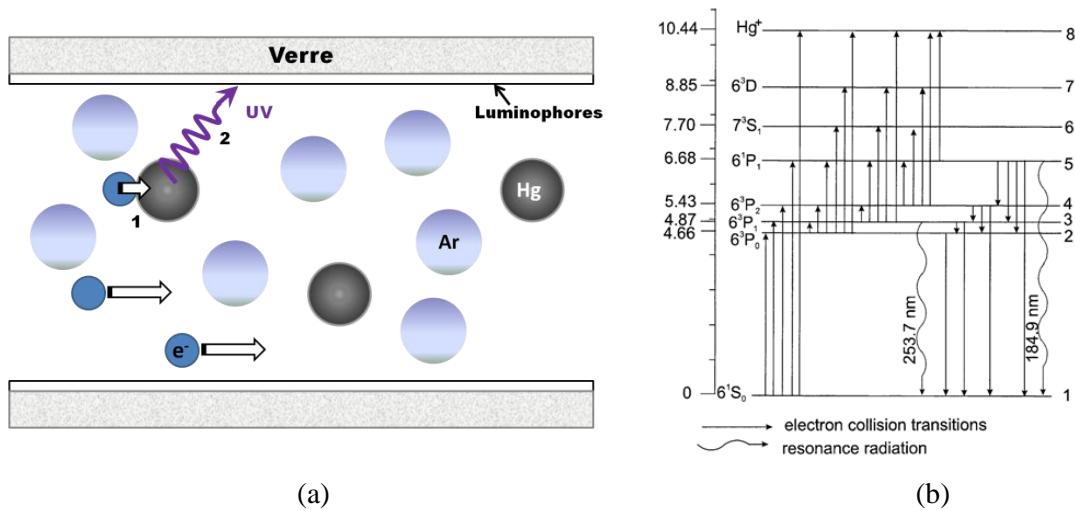


Figure 4.1 : (a) schéma de collisions entre électrons et atomes de mercure (1 – collision, 2 – émission UV) (b) Niveaux d'énergie du mercure en eV et transitions impliquées dans l'émission UV d'après Baeva et al. [5].

La tension entre les électrodes est calculée en fonction de divers paramètres (longueur du tube, diamètre) pour donner aux électrons la bonne énergie pour obtenir une émission du mercure à 254 nm. Cependant l'accélération engendre des transitions de plus en plus énergétiques lors des collisions, et c'est la raison pour laquelle une seconde transition est observée à 185 nm. Les collisions avec les

atomes d'argon ne provoquent pas leur ionisation car leur potentiel d'ionisation est plus élevé que celui du mercure (10,44 eV pour Hg contre 15,76 eV pour Ar).

Une fois que le mercure est excité et qu'il émet des UV, ceux-ci se propagent à travers l'enceinte pour exciter les luminophores. Le compromis entre coût des matières premières et performances lumineuses de la lampe dépend étroitement de l'épaisseur de la couche de luminophores. Plusieurs études font état de la propagation de la lumière au sein des lampes [7], et cet aspect a été aussi étudié par Nayely Pannier [8] durant sa thèse au laboratoire XPMC de l'Ecole Polytechnique dans le cadre du projet ANR OPTILUM. De ses travaux, il est ressorti que l'empilement optimum des luminophores est de 3 couches. Les fabricants de lampes étaient d'ailleurs leurs luminophores sur un nombre de couches proche de cette valeur.

4.2 Travaux antérieurs

Les lampes trichromatiques ont une durée de vie théorique de quelques milliers d'heures, mais avant d'être hors d'usage, elles subissent une baisse d'intensité visible par l'utilisateur.

Nous nous sommes intéressés ici à l'interaction entre le BAMEu et le plasma. Ce luminophore est également utilisé dans les écrans à plasma, où le matériau subit également un vieillissement lié à l'utilisation. Dans ces systèmes, il a été mis en évidence que les photons VUV (140 nm et 173 nm dans le cas des écrans plasma) étaient la source de la dégradation lumineuse du BAMEu, à savoir une baisse de PL et un décalage de l'émission vers les grandes longueurs d'onde. La baisse de PL est attribuée aux défauts tels que les centres colorés [9] dont l'apparition survient lorsque le matériau est soumis à une irradiation (qui peut être également une source de rayons X). Quant au décalage colorimétrique du BAMEu, il est attribué à une migration de leuropium divalent par les lacunes de la matrice [10], [11].

En 1983, Lehmann s'est intéressé à la détérioration des luminophores dans les lampes fluorescentes [12][13], et a exploré les hypothèses suivantes :

- L'adsorption du mercure en surface (sous forme d'oxyde).
- La formation des centres colorés due à l'irradiation UV. Celle-ci est d'énergie plus faible que l'irradiation rencontrée dans les écrans plasma, aussi les centres peuvent ne pas être les mêmes, malgré une émission à 185 nm qui est minoritaire.
- Un changement structural dû à un bombardement ionique provenant du plasma
- Un changement d'état de valence des centres émetteurs et/ ou activateurs dans le cas d'un codopage, en particulier à cause du rayonnement à 185 nm
- L'interaction entre le verre et les matériaux : l'ion Na^+ peut diffuser du verre vers les luminophores et jouer un rôle dans l'adsorption du mercure.
- L'impact des matériaux d'électrodes qui peuvent se décomposer sous l'effet de l'arc électrique et venir se déposer sur les matériaux, favorisant éventuellement l'adsorption du mercure.

Les hypothèses sont nombreuses, et les phénomènes mentionnés interviennent d'une manière ou d'une autre avec une certaine importance. L'étude de Lehmann repose sur le fait que la perte de luminescence provient surtout d'une détérioration de la surface du matériau due à un bombardement ionique. A la longue, la surface devient amorphe, et l'absorption des UV est moins efficace.

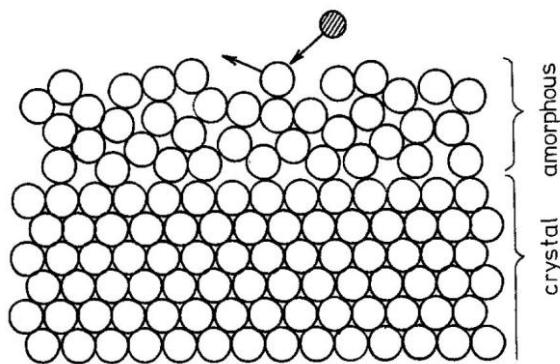


Figure 4.2 : Amorphisation de la surface du luminophore par bombardement ionique d'après Lehmann [13]

Cette hypothèse cependant n'est pas celle qui contribuerait de façon prédominante dans le cas du BAM. En effet, la matrice aluminate est extrêmement réfractaire (point de fusion supérieur à 2000°C), et peu sensible aux bombardements ioniques, qui dans les lampes fluorescentes ne doivent pas excéder la centaine d'eV. De plus, les électrons, bien qu'ils soient accélérés par la mise sous tension entre les électrodes, n'ont pas suffisamment d'énergie et sont trop légers pour détériorer la surface du matériau. Les ions mercure ne peuvent également acquérir suffisamment d'énergie pour pouvoir abîmer la surface des grains.

4.3 Accélération du vieillissement de lampes trichromatiques

Dans le cadre du projet OPTILUM, Ilham El Aboudi (post-doc, ISM Talence) a soumis une lampe trichromatique commerciale (marque OSRAM) à un vieillissement accéléré en alternant des cycles d'allumage et d'extinction. La Figure 4.3 montre le spectre Raman d'une lampe, obtenu immédiatement après la fin du programme de vieillissement.

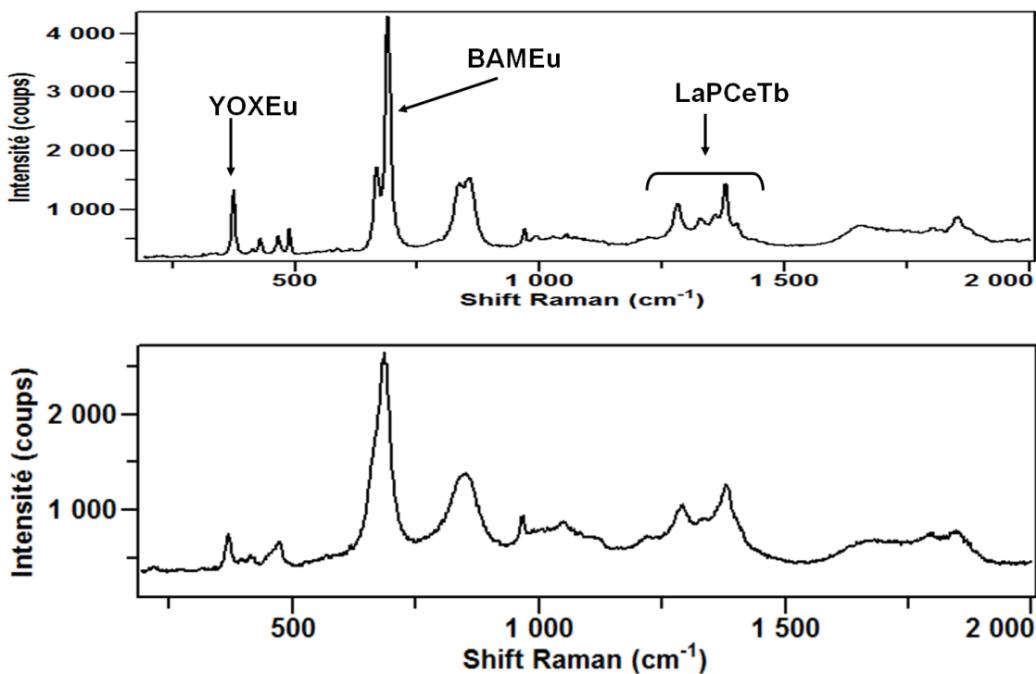


Figure 4.3 : Spectres Raman enregistrés sur une lampe trichromatique neuve (haut) et usée par plusieurs cycles (bas) au voisinage des électrodes. Résolution spectrale = 2 cm⁻¹. (Mesures effectuées par Ilham El Aboudi)

Sur les spectres présentés ci-dessus, les bandes Raman qui apparaissent ont été attribuées à chaque matériau : le YOXEu vers 375 cm⁻¹, le BAMEu vers 680 cm⁻¹ et le LaPCeTb vers 1300 cm⁻¹. Nous constatons qu'avec le vieillissement, les pics associés à chaque matériau sont moins bien définis. Ainsi le doublet caractéristique du BAMEu composé de deux raies fines ne se résume plus qu'à une seule bande large. Il en va de même pour le signal relatif au LaPCeTb constitué initialement de 3 pics fins et qui s'est transformé en un ensemble de deux pics larges.

Les matrices elles-mêmes semblent avoir été atteintes par la dégradation, et présentent une amorphisation, corroborant par là les résultats de Lehmann [13]. Cependant, les matrices utilisées ici sont beaucoup plus résistantes aux décharges plasma que les premiers luminophores, et le mécanisme de Lehmann serait donc limité ici. En revanche, l'adsorption d'atomes de mercure n'est pas à exclure. Cette interaction pourrait créer une zone de surface non cristalline et absorbante, expliquant les variations quasi-identiques en forme et en intensité des pics des 3 luminophores.

Nous avons décidé d'appliquer de notre côté une autre forme de vieillissement : nous avons laissé fonctionner pendant plusieurs mois des lampes OSRAM bleues, et puisque la surface est la zone la plus critique, nous avons effectué des mesures XPS sur les luminophores contenus dans ces lampes.

4.4 Tube fluorescent OSRAM L18W/67 Blue

4.4.1 Vérification du contenu

Un tel tube mesure 67 cm de longueur et 2,5 cm de diamètre interne et devrait contenir du BAMEu produit par Rhodia. Pour le vérifier, nous avons eu recours à l'analyse DRX sur un tube neuf. Nous avons alors comparé le diffractogramme obtenu à celui de l'échantillon sans fondant qui avait servi de référence lors des études précédentes (cf. chapitre 2 et 3).

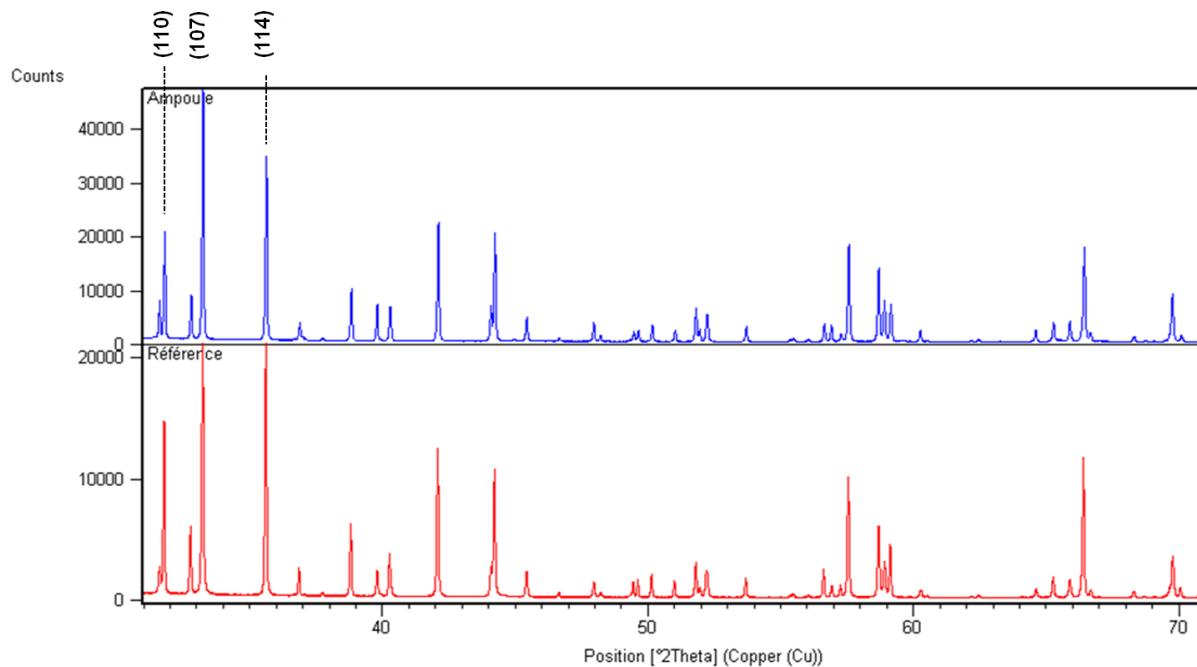


Figure 4.4 : Diffractogrammes de la poudre issue de la lampe (haut) et de la référence (bas).

Nous constatons que les pics de Bragg de la poudre issue de la lampe correspondent bien à du BAMEu, et qu'il n'y a pas de pics supplémentaires. Nous pouvons également constater un changement de rapport d'intensités entre les deux échantillons, et particulièrement au niveau des raies principales dont les indices sont respectivement (107) (à $2\theta = 33,2^\circ$) et (114) (à $2\theta = 35,7^\circ$) : pour l'échantillon sans fondant, ces deux raies sont d'égales hauteurs, alors que pour le BAM de la lampe, la raie (114) est moins intense que la raie (107). De plus, la raie (110) située à $2\theta = 31,8^\circ$, est également moins intense pour le BAM issu de la lampe. Cet effet de texture témoigne d'une croissance préférentielle des grains selon le plan (a,b), correspondant à une morphologie en plaquettes, comme le montre la photo MEB de la poudre extraite de la lampe (cf. Figure 4.5).

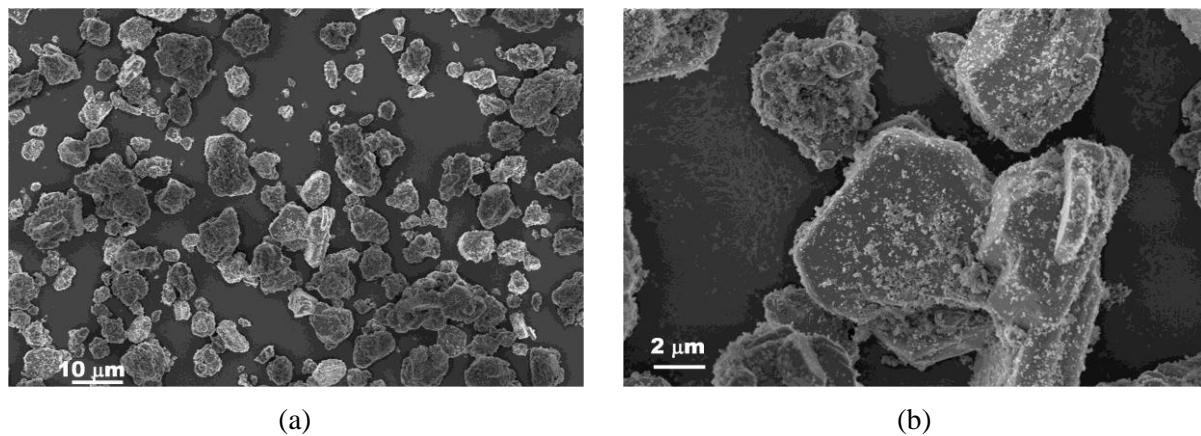


Figure 4.5 : Images MEB du BAMEu issue d'une lampe OSRAM

Les images MEB présentent des grains ayant été apparemment synthétisés avec un fondant : nous pouvons observer ici des plaquettes homogènes de dimensions assez importantes. La distribution en taille a été mesurée ici à l'aide des images MEB¹, sans tenir compte toutefois des "poussières" observables à la surface des grains. La taille moyenne des grains est d'environ 5 μm , et la majeure partie de la population se situe entre 3 et 7 μm (cf. Figure 4.6).

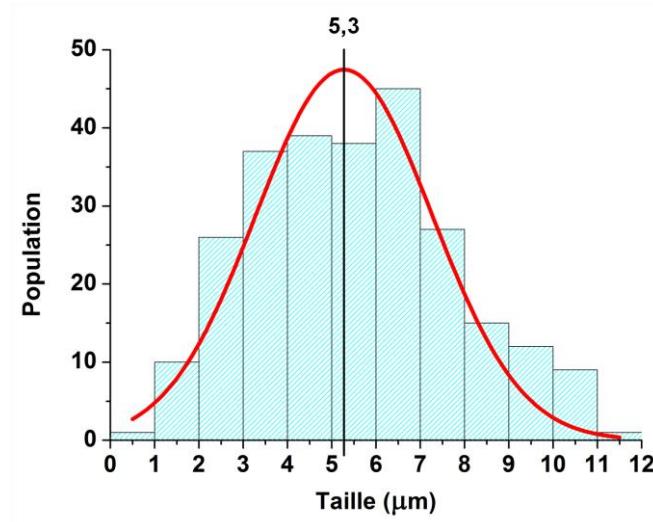


Figure 4.6 : Distribution en taille de la poudre de BAMEu extraite de la lampe OSRAM

Nous avons également effectué une mesure de surface spécifique. Celle-ci est de $5,40 \text{ m}^2/\text{g}$. En comparaison avec les échantillons de BAMEu que nous avions étudiés, cette surface est bien plus importante, ce qui signifie que les particules sont plus petites. Ce résultat démontre l'importance des poussières dans la surface totale. En effet, en considérant des particules sphériques, la taille moyenne qui résulterait de cette mesure de surface spécifique serait de l'ordre de 0,3 μm (cf. annexe). Cette fine poudre de nature inconnue tire peut-être son origine de la combustion du *slurry*, ou de résidus d'un

¹ Logiciel utilisé : Image J. Statistique sur environ 250 grains.

broyage trop fort. Si elles ne gèneront pas la PL car trop fines et suffisamment dispersées sur la surface des grains pour ne pas les enrober totalement (exceptés quelques-uns), ces fines particules peuvent cependant augmenter considérablement la surface exposée au plasma.

4.4.2 Dégradation d'un tube OSRAM

Nous avons choisi de laisser allumées en continu des lampes OSRAM. Au bout d'un an et demi de fonctionnement (soit 13 000 heures), la baisse d'intensité est nettement visible. La durée de vie donnée par le constructeur est d'environ 10 000 heures.

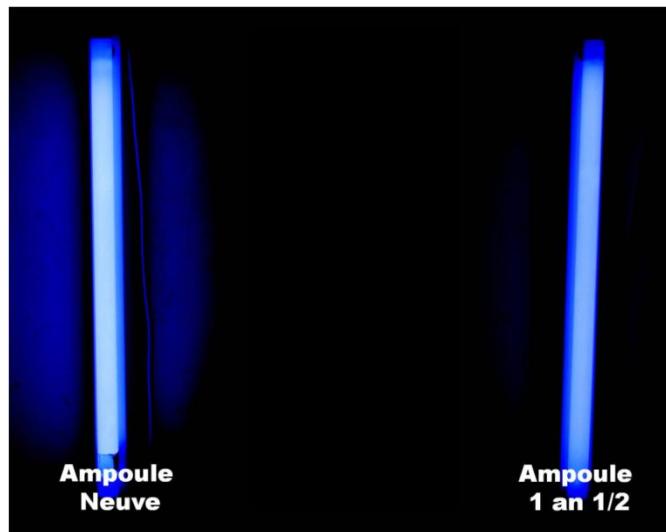


Figure 4.7 : Photographie de deux lampes OSRAM. Gauche : lampe neuve. Droite : lampe restée allumée 18 mois.

Les auréoles bleutées émanant des lampes traduisent l'intensité émise. Leur disparition après 1 an et demi de fonctionnement dénote une baisse d'intensité non négligeable. Au-delà de la perception visuelle, nous avons enregistré les spectres d'émission de ces lampes (cf. Figure 4.8).

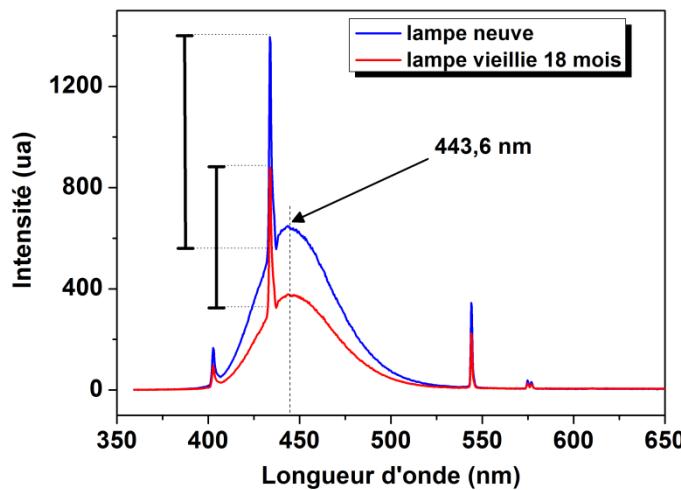


Figure 4.8 : Spectres d'émission des lampes OSRAM neuve (bleu) et vieillie 1 an 1/2 (rouge). Les hauteurs des pics principaux du mercure sont indiquées.

Les spectres d'émission sont caractéristiques du BAMEu, avec des raies fines supplémentaires qui apparaissent et qui correspondent à des transitions du mercure. Nous pouvons constater deux choses : la première est une baisse du spectre d'émission du BAMEu de la lampe usée de 40% par rapport à la neuve, tout en conservant la position du maximum identique (443,6 nm). La seconde est une diminution des pics associés au mercure de 33% environ (cf. Figure 4.9).

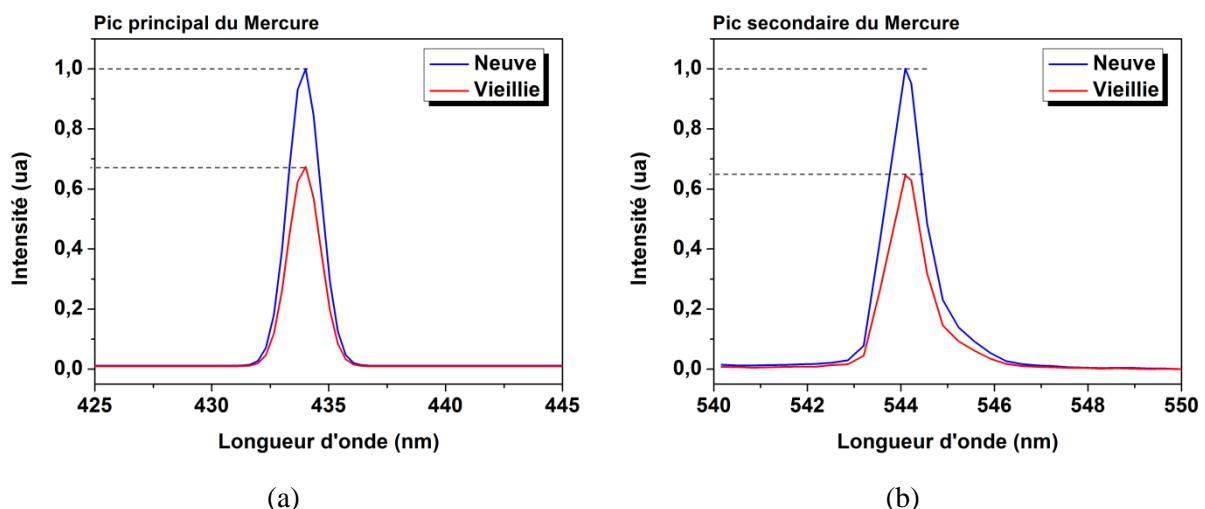


Figure 4.9 : (a) Pic principal du mercure dans les deux fragments de lampe après soustraction du signal de l'europtium (b) Pic secondaire du mercure (544 nm). La diminution est identique pour les deux pics.

En supposant que l'intensité des pics du mercure est proportionnelle à sa quantité dans le plasma, la Figure 4.9 montre que le mercure se consomme donc au fur et à mesure du temps d'utilisation. Il est possible qu'il réagisse avec le matériau par formation de liaisons avec des éléments constituant le BAMEu (comme un ion oxygène de la matrice), soit par diffusion dans les plans miroirs, ou encore en s'adsorbant à la surface des grains. Notons que la diffusion des ions mercure au sein de la matrice est

aussi physiquement possible au vu des rayons ioniques², et compte tenu qu'à 100°C la diffusion de cations peut avoir lieu au sein des plans miroirs.

La normalisation des spectres par rapport au mercure montre que l'émission de l'europium a également subi une diminution (cf. Figure 4.10), ce qui permet considérer la perte de mercure comme la cause principale du vieillissement. Néanmoins, la baisse d'émission est de 40% alors que celle du mercure n'est que de 33%, ce qui implique que d'autres phénomènes participent à la diminution de l'intensité d'émission, très probablement au niveau du luminophore lui-même.

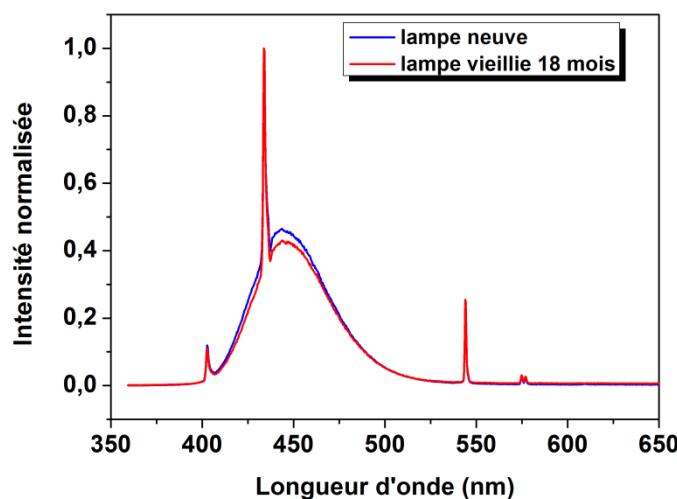


Figure 4.10 : Spectres normalisés par rapport au pic du mercure à 434 nm.

Afin d'étudier l'interaction mercure / BAM, nous avons effectué des mesures XPS sur des morceaux de lampe.

4.5 Mesures XPS sur tubes OSRAM

4.5.1 Mode opératoire

Les mesures XPS ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces de l'ENSCP Chimie ParisTech en collaboration avec Anouk Galtayries (cf. chapitre 2) sur des fragments de lampes neuve et vieillie en continu durant un an et demi. Pour cela, les lampes ont été brisées en boîte à gants sous balayage d'argon afin de les maintenir dans un environnement proche des conditions auxquelles sont soumis les luminophores, puis les fragments ont été conservés dans une enceinte hermétique et remplie d'argon. L'introduction dans le spectromètre s'est effectuée via l'anti-chambre

² $r_{Hg^{2+}} = 1,28 \text{ \AA}$ (VIII) et $r_{Hg^+} = 1,33 \text{ \AA}$ (VI)

sous argon de la boîte à gants. Les échantillons ne sont donc jamais entrés en contact avec l'air, ce qui a permis de préserver le mercure d'une éventuelle oxydation.



(a) vue de dessus (face interne)



(b) vue de profil

Figure 4.11 : Photos d'un fragment de lampe utilisé pour les mesures XPS.

Des études similaires ont été faites par Hildenbrand et al. [14] sur des films minces de CeO_2 et Al_2O_3 placés sur du verre. Le but de leur travaux était d'étudier l'interaction entre le mercure et la couche placée entre le verre de l'ampoule et les luminophores (dans notre cas, de l'alumine). La principale utilité de cette couche est de protéger la paroi contre le dépôt de mercure qui a une affinité avec les éléments constituants le verre. Leurs résultats montrent que lorsque le mercure s'adsorbe sur Al_2O_3 sous sa forme métallique, alors qu'il réduit le cérium présent dans CeO_2 .

Nous avons décidé d'étudier l'interaction luminophore / mercure sur des fragments de lampes, chose qui n'a pas été rapportée dans la littérature (cf. Figure 4.11). Les fragments ne sont pas plats et sont non conducteurs, ce qui complique la mise en œuvre ainsi que les interprétations. Nous avons ainsi répété des mesures sur divers fragments afin de nous assurer de la position et de l'intensité des pics. Mais l'avantage de cette expérience est de laisser les matériaux dans un environnement similaire à celui d'une lampe en fonctionnement, ce qui nous permettra de comprendre les phénomènes qui se déroulent en conditions d'utilisation.

Les mesures XPS ont été effectuées à l'aide d'une source au magnésium, sur une plage se situant entre 0 et 1250 eV, et en calibrant les spectres en énergie sur le signal du carbone C(1s) à 285 eV. L'indexation des énergies de liaison se fait grâce à un logiciel de traitement et à la base de données accessible sur le site internet <http://www.lasurface.com>.

4.5.2 Résultats

Le spectre XPS du fragment de lampe neuve révèle bien les éléments constitutifs de la matrice (cf. Figure 4.12). Des traces de sodium (pic Na 1s à 1074 eV, non indexé sur la figure) sont également détectées. Elles peuvent provenir du verre de l'ampoule et s'être déposées lors de l'opération de cassage de la lampe, constituer une impureté due au *slurry*, ou provenir de l'amalgame ayant servi à introduire le mercure.

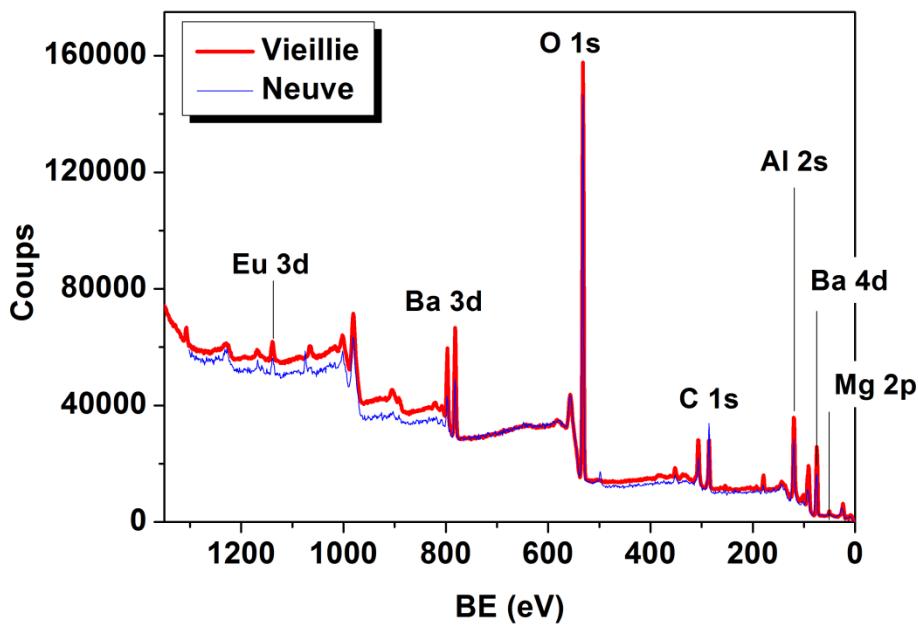


Figure 4.12 : Spectres XPS de fragments de lampes neuve et vieillie (en gras) enregistrés en basse résolution d'énergie.

Le spectre du fragment de la lampe vieillie montre peu de différences par rapport à celui du fragment de la lampe neuve.

La zone qui nous intéresse est celle comprise entre 0 et 200 eV car le pic du mercure Hg 4f se situe à cet endroit. Une acquisition à haute résolution (pas de 0,1 eV) a donc été effectuée sur cette partie (cf. Figure 4.13). L'évolution des énergies de liaison pourra alors nous renseigner d'une part sur le degré d'oxydation de l'élément, d'autre part sur son environnement, et nous pourrons déterminer s'il s'est adsorbé en surface et sous quelle forme (probablement Hg^0 dans ce cas), s'il a formé une liaison avec un oxygène du réseau (Hg^{+II}O), ou s'il est entré dans la matrice (sous forme Hg^+ ou Hg^{2+}).

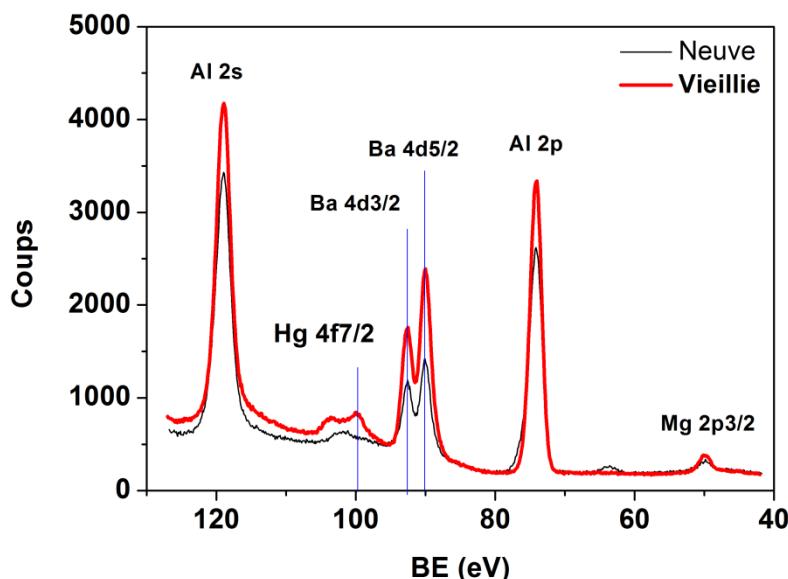


Figure 4.13 : Spectres XPS non normalisés des fragments correspondant à la lampe neuve (trait fin) et vieillie (trait gras) centrés sur la zone présentant le pic du mercure. Calibration sur la raie du carbone C(1s) à 285 eV pour les deux spectres. Acquisition haute résolution en énergie.

Dans un premier temps, les spectres de la Figure 4.13 montrent que les pics associés aux éléments constituant le BAM ne sont pas décalés entre les deux échantillons, et en particulier ceux du baryum, principal élément des plans de conduction. Nous pouvons également constater que le rapport de l'intensité des pics du baryum par rapport à ceux de l'aluminium évolue, signe d'une variation de composition de la surface : le rapport des intensités Ba / Al semble augmenter avec le vieillissement, mais compte tenu des conditions expérimentales, nous ne pouvons pas affirmer que cela correspond à un enrichissement de la surface en baryum. Ici, toute réaction impliquant un changement du degré d'oxydation du dopant est peu probable. Nous sommes en effet sous atmosphère neutre, et à une température inférieure à 100°C durant le fonctionnement. D'autre part, le mercure métallique est réducteur, donc inoffensif vis-à-vis du dopant.

En étudiant de plus près les énergies de liaison, nous pouvons voir qu'a priori les environnements restent inchangés, et on peut donc supposer que le mercure ne s'est pas introduit en grandes quantités au sein de la matrice. Cependant, vu les faibles quantités initiales, il est nécessaire d'étudier de plus près le signal associé au mercure. Pour l'instant, nous ne disposons pas de preuves formelles de la présence ou de l'absence du mercure sous forme ionisée dans la matrice.

Le pic à 101,7 eV sur le spectre XPS de l'échantillon neuf correspond au plasmon du baryum [15]. L'absence d'autres pics dans cette zone montre que le mercure n'est pas présent à la surface des grains avant le vieillissement.

Lors de l'analyse de l'échantillon vieilli, le signal du mercure apparaît sous la forme de deux raies correspondant aux niveaux 4f5/2 et 4f7/2. Afin d'obtenir des valeurs précises des positions de ces raies, nous avons décomposé ce signal en trois bandes : deux associées au mercure, et une dont la position est fixe qui correspond au signal du plasmon du baryum (cf. Figure 4.14).

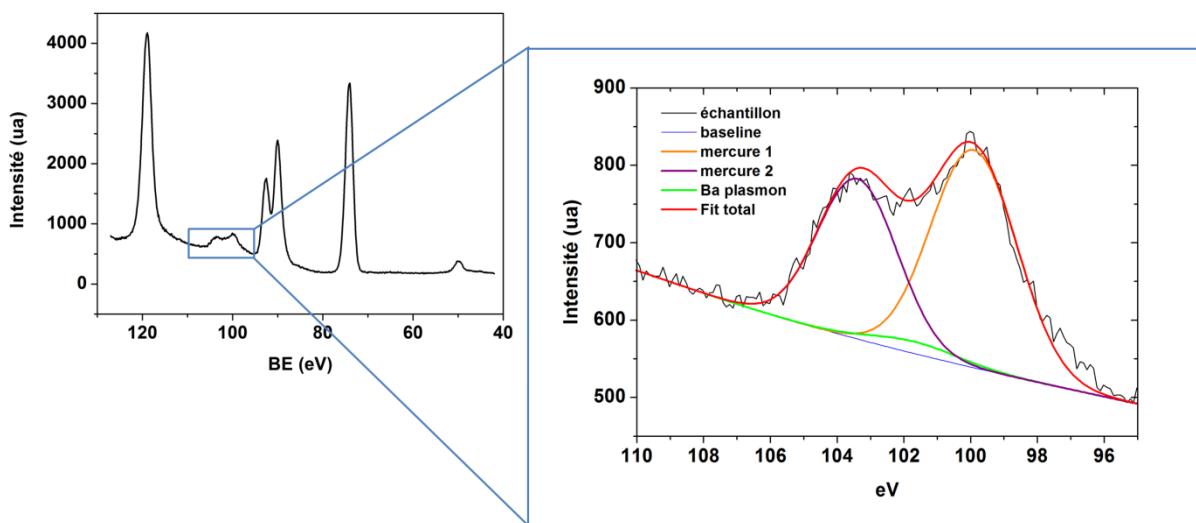


Figure 4.14 : Décomposition du pic associé au mercure dans le fragment de lampe vieillie en tenant compte du signal du plasmon du baryum.

BE (eV)	Décomposition	Littérature		
		Hg métallique	HgO [16]	HgF ₂ [17]
Hg 4f5/2	103,4	104 [18]	104,6	105,3
Hg 4f7/2	99,9	99,8 [17]	100,6	101,1

Tableau 4-1 : Valeurs des énergies de liaison (en eV) des pics du mercure (références issues de la base de données <http://www.lasurface.com>).

Le pic du plasmon du baryum qui paraissait intense dans l'échantillon neuf apparaît maintenant comme minoritaire dans cette décomposition. Le signal du mercure écrante donc le plasmon du baryum, et nous pouvons alors considérer que les positions obtenues pour les raies du mercure sont assez précises pour en déduire le degré d'oxydation. D'ailleurs, les résultats de la décomposition sont en accord avec la littérature (cf. Tableau 4-1), malgré l'écart plus important sur le niveau 4f5/2. La comparaison des positions des pics avec celles des références nous permet d'affirmer que le mercure se trouve ici sous sa forme métallique Hg⁰.

Il donc est fort probable que le mercure se lie faiblement avec les ions oxygène de surface, probablement ceux de Eu₂O₃ présent sur 2 voire 3 nanomètres d'épaisseur. Le mercure adsorbé ne peut alors plus émettre de photons UV lors de la collision avec des électrons, il est alors considéré comme perdu pour le mécanisme d'excitation.

4.5.3 Influence de l'adsorption du mercure

La principale cause de la diminution des performances lumineuses d'une lampe est donc la consommation du mercure. Nous pouvons considérer que l'intensité du signal du mercure est directement proportionnelle à sa pression partielle. Aussi une baisse de 1/3 d'intensité correspond à une consommation de 1 mg de mercure. Cependant, il semble exister un autre phénomène qui accentue légèrement la diminution de la PL du BAMEu (cf. Figure 4.10).

La possibilité de la formation d'une coquille uniforme protectrice autour des grains par cette masse de mercure a été envisagée. Cette coquille pourrait absorber une partie du rayonnement UV ou de l'émission visible du matériau. Le calcul qui permet d'obtenir un ordre de grandeur de son épaisseur en prenant en compte la surface spécifique ($5,40 \text{ m}^2/\text{g}$, cf. annexe A.IV.ii) démontre que l'épaisseur de cette couche protectrice uniforme est inférieure à l'Angström, et donc ne peut exister sous une telle forme. Il est également possible que le mercure se concentre sur une partie des grains au lieu de les enrober en totalité. La prise en compte des coefficients d'extinction (cf. annexe A.IV.iii) révèle que l'épaisseur de la couche de mercure nécessaire pour que le rayon la traversant voit son intensité diminuer de 10% est d'environ 1 nm. Cependant, la présence de quelques amas de mercure sur une fraction de grains ne peut expliquer que la diminution de l'intensité d'émission du BAMEu soit plus forte que celle du signal du mercure. En effet, la baisse de PL est due à une contribution globale de la lampe, et pour environ 1.10^9 grains dans une lampe, seul 1 mg de mercure s'adsorbe. Afin d'interpréter ce phénomène, nous ne pouvons que formuler des hypothèses compte tenu des faibles quantités mises en jeu.

La première en cause serait une différence dans la fabrication des lampes. En effet, durant cette étude nous avons supposé d'emblée que toutes les lampes étaient strictement identiques, ce qui n'est évidemment pas le cas. Ainsi la quantité de mercure à l'intérieur de la lampe est de 3 mg, mais nous ne connaissons pas la marge d'erreur et il est possible que dans certains lots une lampe puisse contenir davantage de mercure.

Nous pouvons également penser à une détérioration de la surface, comme le montrent les résultats obtenus à l'ISM (cf. Figure 4.3). En effet, le temps d'exposition est très long, et ce phénomène est donc possible.

Les études présentées dans ce chapitre ont pu nous donner une valeur relative assez précise de la quantité de mercure consommée. Cette perte est à l'origine de la détérioration des lampes durant leur fonctionnement. Cependant, les faibles quantités de mercure ne nous ont pas permis de vérifier s'il entrait dans la matrice, ce qui pourrait ouvrir de nouvelles voies d'études. Afin de pouvoir le faire, il est nécessaire d'exagérer la quantité de mercure par rapport à la masse du luminophore introduit. Pour cela, nous avons conçu une cellule permettant d'introduire les quantités voulues afin de simuler les conditions de fonctionnement d'une lampe (cf. Figure 4.15). Nous n'avons pas pu mettre en pratique cette expérience dans le cadre de cette thèse. Cette étude aura une grande portée car elle permettrait

d'observer de façon plus nette les interactions mercure/matériaux et les autres phénomènes. Ce dispositif pourra également s'étendre aux autres luminophores, et servir de cellule test pour des études de vieillissement accéléré qui complèteront celles menées à l'ISM Talence.

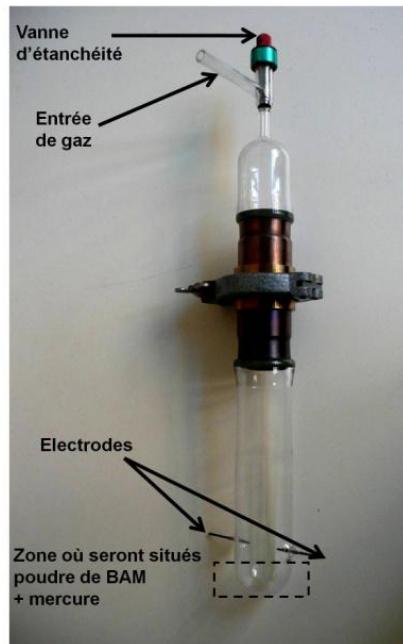


Figure 4.15 : Photographie de la cellule de vieillissement sous mercure.

4.6 Conclusion

Au cours de ces travaux, nous avons pu affirmer que la baisse de luminescence des lampes fluorescentes était due essentiellement à une consommation du mercure. Celui-ci s'adsorbe sur les grains de luminophores sous forme métallique, le rendant inefficace quant à la production de photons UV. Une étude sur des matériaux exposés à une plus grande quantité de mercure pourra apporter plus d'informations sur le vieillissement dans les lampes bleues. Nous pouvons également penser que cette perte de mercure a lieu également dans les lampes trichromatiques et qu'elle constitue la cause majoritaire de leur vieillissement. Toutefois, des études similaires doivent être menées sur les lampes trichromatiques car le degré d'oxydation du mercure déposé sur les grains pourrait ne pas être le même. Les travaux menés à l'ISM Talence et au LOF Pessac ont montré qu'en plus de la perte de mercure, une détérioration des matériaux a lieu se traduisant par une déformation du signal Raman. Il est possible que le mode de fonctionnement (continu ou discontinu) influence les résultats différemment. En usage domestique, une lampe est soumise à ces cycles d'allumage / extinction, aussi il conviendrait d'approfondir les études entamées à l'ISM et au LOF afin de les confronter à nos résultats pour avoir une meilleure compréhension de tous les phénomènes se déroulant à l'intérieur d'une lampe.

Une autre question capitale reste à résoudre : le mercure s'insère-t-il au sein de la matrice BAM ? Et si oui sous quelle forme ? Des analyses chimiques seront entreprises en ce sens.

A.IV ANNEXES DU CHAPITRE 4

A.IV.i Spectroscopie Raman (ISM Talence)

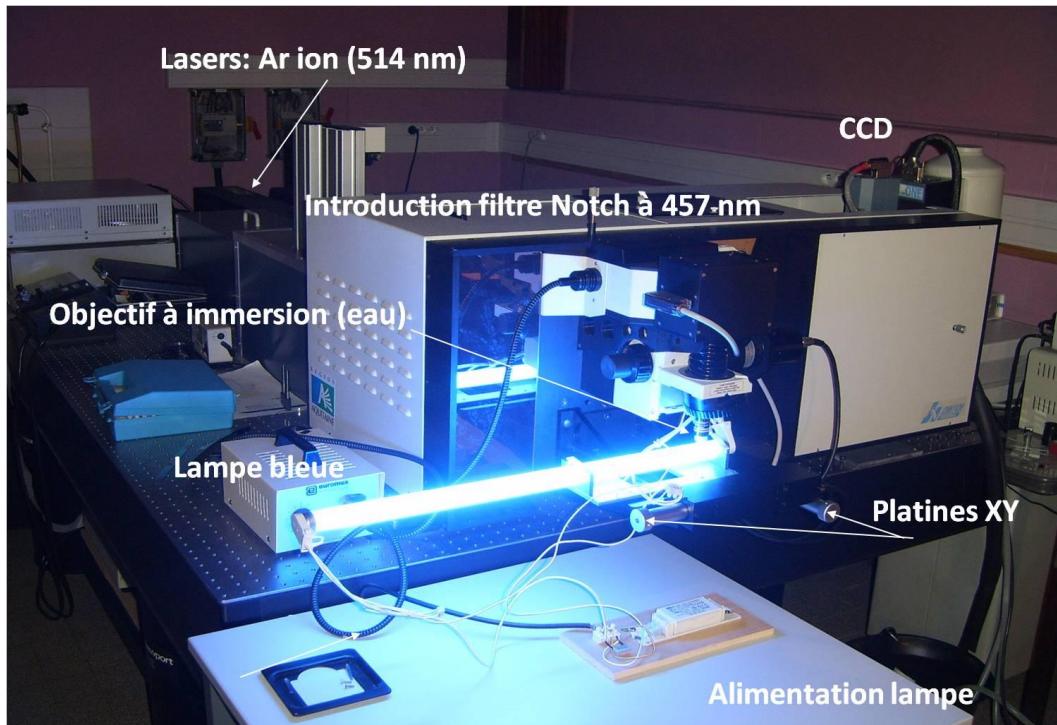


Figure 4.16 : Photo du montage de mesures Raman sur lampe.

Les mesures ont été effectuées par spectroscopie confocale à l'aide d'un objectif à immersion d'eau. Cette technique permet entre autres de mesurer l'épaisseur du dépôt, et donc de sonder en profondeur de façon précise.

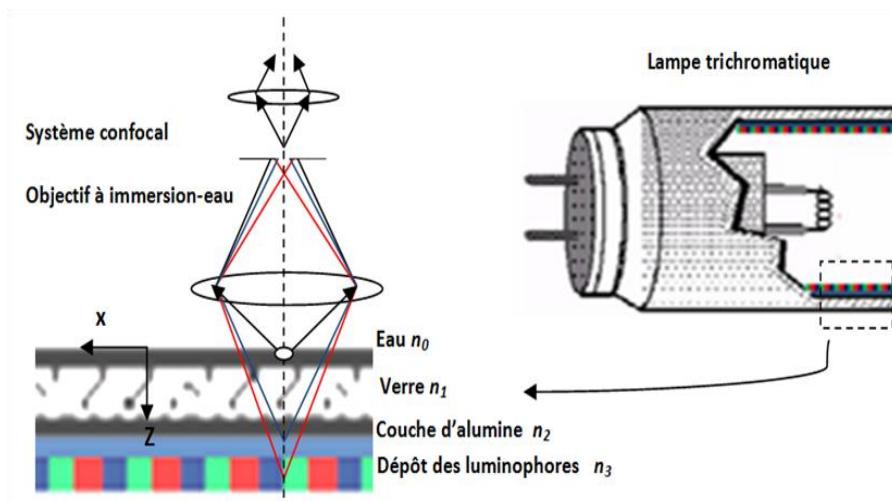


Figure 4.17 : Schéma de fonctionnement de la spectroscopie confocale avec objectif à immersion d'eau.

A.IV.ii Calcul de la taille moyenne des particules à partir de la surface spécifique

Soit a_{BET} la surface spécifique mesurée de N grains sphériques de même rayon R :

$$a_{BET} = \frac{S_{réelle}}{Masse totale}$$

Où $S_{réelle}$ est la surface réelle si l'on considère N grains :

$$S_{réelle} = N \cdot 4\pi R^2$$

Et où $Masse totale$ est la masse de N grains :

$$Masse totale = N \cdot \rho_{BAM} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$$

Avec $\rho_{BAM} = 3,24 \text{ g.cm}^{-3}$

$$\text{D'où } R = \frac{3}{a_{BET} \times \rho_{BAM}}$$

$$R = 0,34 \mu\text{m}$$

Soit une taille approximative de particules de $0,7 \mu\text{m}$

A.IV.iii Calcul de l'épaisseur de l'enveloppe de mercure

La surface spécifique est de $5,40 \text{ m}^2/\text{g}$. Soient e l'épaisseur de la coquille de mercure, V le volume de mercure et S la surface spécifique.

La masse volumique du mercure est de $13,6 \text{ g.cm}^{-3}$, et en supposant que nous avons 1 mg de mercure, nous avons donc la relation suivante selon l'épaisseur e de la couche uniforme de mercure :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{e \times S}$$

Ce qui nous amène à une épaisseur $e = 1,36 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ (soit $0,136 \text{ \AA}$) pour la consommation de 1 mg de mercure. Ce calcul d'ordre de grandeur démontre que la formation d'une coquille uniforme de mercure est impossible.

A.IV.iv Epaisseur de mercure et baisse d'intensité

Pour une couche de mercure d'épaisseur e , le coefficient d'extinction χ est défini par la relation $I = I_0 \exp(-4\pi\chi e/\lambda)$, où I_0 est l'intensité du faisceau incident, I l'intensité du faisceau après le parcours d'une distance e dans le mercure.

A quelle épaisseur de la couche de mercure correspond une perte d'intensité de 10% ?

Nous pouvons donc retrouver cette valeur théorique de la couche de mercure en considérant les deux longueurs d'onde impliquées. Les valeurs de χ sont répertoriées en fonction de la longueur d'onde λ (cf. Tableau ci-dessous), et pour une perte de 10% d'intensité, l'épaisseur de la couche de mercure devrait être de l'ordre de 1,2 nm pour une longueur d'onde à 257 nm, et de 1 nm pour une longueur d'onde à 441 nm, soit environ 100 fois l'épaisseur estimée.

λ (Å)	n	χ
2570	0,608	1,789
2750	0,619	1,875
2980	0,647	2,006
4047	0,79	3,40
4358	0,88	3,47
4413	1,011	3,424
4678	1,149	3,684
5080	1,312	3,916

Tableau 4-2 : Valeurs de n (indice de réfraction) et χ (coefficient d'extinction), d'après [19].

Bibliographie du chapitre 4

- [1] C. Kenty, "Production of 2537 Radiation and the Role of Metastable Atoms in an Argon-Mercury Discharge," *Journal of Applied Physics*, vol. 21, p. 1309, 1950.
- [2] D. J. Wren and D. W. Setser, "Quenching rate constants of metastable states of neon, argon, and krypton by mercury atoms," *Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 4, p. 2331, 1981.
- [3] K. Wani, "Ladderlike ionization of the mercury atom in Hg-Ar low-pressure discharge and its modeling," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 10, p. 4917, 1994.
- [4] A. Hartgers and J. A. M. van der Mullen, "Modelling an Ar – Hg fluorescent lamp plasma using a 3 electron-temperature," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, pp. 1907-1913, 2001.
- [5] M. Baeva and D. Reiter, "Monte Carlo Simulation of Radiation Trapping in Hg – Ar Fluorescent Discharge Lamps," *Plasma Chemistry and plasma processing*, vol. 23, no. 2, pp. 371-387, 2003.
- [6] J. W. a M. Gielen, S. D. Groot, J. V. Dijk, and J. J. a M. V. D. Mullen, "Axial mercury segregation in direct current operated low-pressure argon–mercury gas discharge: Part II. Model," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, no. 14, pp. 1925-1934, Jul. 2004.
- [7] K. Narita, A. Tomonaga, Y. Komine, and K. Urabe, "Optical properties of powder layers," in *Phosphor Handbook*, Second Edi., pp. 923-957.
- [8] N. Pannier, *Modélisation de couches de grains luminophores : évolution de la morphologie durant le recuit de synthèse et efficacité de conversion optique*, PhD Thesis. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2011.
- [9] G. Bizarri and B. Moine, "On the role of traps in the BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ fluorescence mechanisms," *Journal of Luminescence*, vol. 115, no. 1-2, pp. 53-61, Oct. 2005.
- [10] B. Howe and A. Diaz, "Characterization of host-lattice emission and energy transfer in BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺," *Journal of Luminescence*, vol. 109, no. 1, pp. 51-59, Jul. 2004.
- [11] B. Dawson, M. Ferguson, G. Marking, and A. L. Diaz, "Mechanisms of VUV Damage in BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 25, pp. 5311-5317, Dec. 2004.
- [12] W. Lehmann, F. M. Ryan, and A. S. Manocha, "The Depreciation of Na₃Ce_{0.65}Tb_{0.35}(PO₄)₂ in Low Pressure Discharge Lamps," *Journal of the Electrochemical society*, vol. 130, no. 1, pp. 171-174, 1983.
- [13] W. Lehmann, "Phosphor Deterioration in Fluorescent Lamps," *Journal of the Electrochemical society*, vol. 130, no. 2, pp. 426-431, 1983.
- [14] V. Hildenbrand, "Interactions of thin oxide films with a low-pressure mercury discharge," *Thin Solid Films*, vol. 371, no. 1-2, pp. 295-302, Aug. 2000.
- [15] J. A. T. Verhoeven and H. van Doveren, "XPS Studies on Ba, BaO and the oxidation of Ba," *Applications of Surface Sciences*, vol. 5, pp. 361-373, 1980.
- [16] P. Humbert, "An XPS and IPS Photoemission study of HgO," *Solid State Communications*, vol. 60, pp. 21-24, 1986.

- [17] “<http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.” .
- [18] “http://srdata.nist.gov/xps/elm_in_comp_res.aspx?elm1=Hg.” .
- [19] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale. Tome V*, Masson&Cie. 1962.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur le luminophore bleu BAM:Eu²⁺ et sont centrés sur l'optimisation de sa photoluminescence, sa stabilité vis-à-vis du *baking* et de l'exposition au plasma mercure. Nous avons ainsi étudié le matériau au cours de trois étapes différentes : avant et après ce recuit sous air qui détériore la luminescence, et lors de son utilisation dans les lampes.

Les fondants fluorés apparaissent comme un facteur clé dans l'amélioration des propriétés optiques du matériau grâce à leur action sur la microstructure. Les trois fondants étudiés, LiF, NH₄F et MgF₂, présentent des points de fusion différents et améliorent la cristallinité à partir d'une certaine quantité qui n'est pas la même pour tous. Les interactions avec le BAMEu sont également différentes et les propriétés optiques résultantes ne sont pas identiques. Ainsi LiF est le meilleur car il réunit toutes les caractéristiques du bon fondant. En plus de façonner des grains sous forme de larges plaquettes hexagonales lisses, il leur confère des domaines monocrystallins importants et très peu de joints de grains. Nous avons montré que cette morphologie, très anisotrope, est favorable à une amélioration du rendement lumineux car il y a minimisation du volume inutile. L'influence des fondants s'étend jusqu'à la structure du matériau, et en particulier sur la distribution du dopant au sein de ses sites d'accueil. L'utilisation de LiF redistribue de façon spectaculaire leuropium, et avec la quantité introduite, le site nBR se dépeuple au profit du site nmO. Cette redistribution n'a pas un impact aussi conséquent sur le rendement de luminescence. En effet, les coordonnées chromatiques sont peu affectées, les profils des spectres d'émission sont quasiment identiques, et seuls les spectres d'excitation des niveaux directs du dopant présentent des variations qui suivent les évolutions structurales. Nous avons ainsi montré que cette redistribution du dopant n'affectait que très peu le rendement de luminescence sous une irradiation à 254 nm, mais qu'en revanche elle pouvait être favorable à des applications autres que les lampes fluorescentes, comme les DEL blanches à base de GaN. Le BAMEu est déjà utilisé dans ces systèmes où il subit une irradiation dans le proche UV, vers 380-400 nm, mais présente à ces longueurs d'onde des performances assez faibles. Aussi nous pouvons penser qu'un enrichissement du site nmO, qui augmente l'intensité du spectre d'excitation dans la région proche UV, peut être intéressant pour ces dispositifs.

La problématique principale du BAMEu est l'oxydation de l'europium divalent lors du *baking*, et les lampes fluorescentes souffrent énormément de cet inconvénient. Si la microstructure gouverne le rendement de luminescence sous excitation à 254 nm, elle influence également la tenue du matériau au *baking*. Nous avons pu mettre en évidence le moteur principal du processus d'oxydation qui est la diffusion des cations au sein du plan de conduction de la structure. Afin de détailler le processus de dégradation, nous avons fait appel à diverses techniques de caractérisation en plus des mesures optiques. Ainsi l'europium diffuse vers la surface du grain pour s'oxyder et former sur les tranches des plaquettes hexagonales une phase secondaire qui est Eu_2O_3 . Cette phase, minoritaire (épaisse de 2 ou 3 nm), est différente de la phase BAM et agit comme une couche protectrice au fur et à mesure de sa formation. La diffusion cationique dépend de la microstructure. En effet, l'obtention de grains dotés de larges domaines monocristallins favorise la mobilité des cations, comme c'est le cas avec l'échantillon B2LiF, et ce contrairement aux grains présentant un nombre important de joints de grains (l'échantillon BSF par exemple). Si l'échantillon B2LiF s'avère être le plus résistant au *baking*, c'est d'abord parce qu'il possède une surface spécifique très inférieure à celle de BSF, ce qui limite donc l'interaction dopant / oxygène. De plus, les ions europium en provenance du cœur du grain peuvent repeupler rapidement la zone active en centres émetteurs, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon BSF. Afin de stopper l'oxydation du dopant, il conviendrait donc de s'affranchir de la diffusion des cations, mais cette mobilité fait partie des propriétés intrinsèques de la matrice alumine- β . Bien qu'actuellement ce phénomène d'oxydation nous semble difficile à éviter sans appliquer de contraintes au matériau de départ (comme un enrobage par exemple), nous avons en revanche étudié un autre facteur qui nous permet de proposer une solution simple et sûrement applicable à l'échelle industrielle pour limiter la dégradation au maximum. Elle consiste à diminuer la vitesse de refroidissement après le *baking*, ce qui donne le temps à l'europium divalent de diffuser vers la surface pour repeupler la zone active qui a perdu des centres luminescents, et permettre un regain en PL. Combiné à une morphologie et une taille adaptées, il serait alors possible d'obtenir après le *baking* un luminophore ayant subi très peu de dégâts. C'est pourquoi les études doivent poursuivre dans une direction : optimiser les rampes de refroidissement après le *baking* sur des échantillons présentant des caractères microstructuraux répondant à certains critères.

Après avoir déterminé le mécanisme de dégradation due au *baking*, nous nous sommes intéressés à l'application qui nous concerne : les lampes fluorescentes. Nous avons pu constater que la perte du mercure était la cause principale de cette détérioration à l'usure. Celui-ci s'adsorbe sur les grains de BAMEu et ne produit plus de photons UV, diminuant alors les performances de la lampe. Si la réaction avec d'autres luminophores n'a pas été étudiée dans cette thèse, nous pouvons néanmoins supposer que le mercure se comporte de façon similaire avec les autres matrices. Le mercure est actuellement l'élément le plus efficace pour produire des UV, mais est aussi un dangereux polluant. Les fabricants, soumis à de nouvelles réglementations afin de protéger l'environnement, doivent

désormais diminuer les doses de mercure dans les ampoules. Ainsi si nous voulons que les lampes fluorescentes puissent mieux éclairer qu'aujourd'hui et durer aussi longtemps, leur optimisation reposera principalement sur la recherche de matériaux possédant un excellent rendement qui ne rencontrent pas de problèmes durant la fabrication.

Au cours de cette thèse nous avons ainsi pu étudier le luminophore bleu à toutes les échelles, du volume à la surface, et à diverses étapes de sa vie. Cette étude, originellement destinée à comprendre les mécanismes de dégradation, a permis en plus d'apporter des interprétations précises quant à l'influence des paramètres structuraux et microstructuraux sur la luminescence. L'étude complémentaire sur l'interaction matériau/mercure a non seulement démontré la faisabilité de certaines mesures, mais ouvre également la voie à des études similaires sur d'autres systèmes.

ANNEXES

Techniques expérimentales

Nous présentons ici les principales techniques employées durant cette thèse : DRX, Spectroscopie optique et XPS.

Sommaire

Diffraction des rayons X et analyse Rietveld	167
Bases de l'affinement Rietveld	167
Facteurs influençant la position des pics	168
Les facteurs influençant les intensités	168
Les facteurs influençant les formes des pics	168
Mise en pratique	169
Spectroscopie optique	172
Fluorescence pulsée	172
Fluorescence continue	173
Mesure à température ambiante	173
Mesure à haute température	174
Spectroscopie de surface : XPS	176
Généralités	176
Instrumentation	178
Bibliographie des ANNEXES Techniques Expérimentales	180

Diffraction des rayons X et analyse Rietveld

Bases de l'affinement Rietveld

La diffraction des rayons X sur un composé cristallin repose sur la loi de Bragg qui permet de corréler la distance interréticulaire avec l'angle de diffraction. Les photons X, de quelques dizaines de keV, permettent un sondage du cœur du matériau.

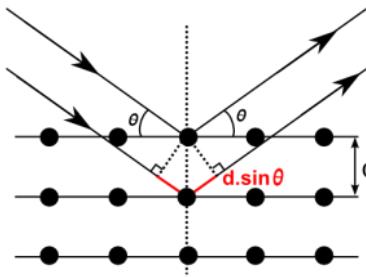


Figure ANNEXES.1 : Représentation schématique de la loi de Bragg $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$.

Afin d'interpréter les diffractogrammes obtenus, la méthode d'analyse Rietveld a été utilisée. Méthode de modélisation conçue par le Dr. Hugo M. Rietveld en 1969, elle est largement employée de nos jours. Elle consiste à produire un diffractogramme théorique en se basant sur le groupe d'espace et des conditions d'extinction engendrées. Ce diffractogramme est ensuite ajusté au diffractogramme expérimental en jouant sur divers paramètres influençant les intensités, les positions, et les formes des pics, et qui peuvent être d'origine aussi bien structurale qu'instrumentale. La méthode considère le diffractogramme dans son ensemble et non pic par pic. Pour cela le programme utilisé, FullProf ici en l'occurrence, minimise la quantité suivante par itérations en utilisant la méthode des moindres carrés (M est le résidu) :

$$M = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (1.1)$$

$$\text{Où } y_i^{calc} = y_i^{bck} + \sum_{n=1}^N \sum_k S_n \cdot J_{n,k} \cdot Lp_{n,k} \cdot O_{n,k} \cdot A \cdot F(hkl)_{n,k}^2 \cdot \Xi_{i,n,k} \quad (1.2)$$

w_i Facteur correspondant au taux de comptage

y_i^{obs} Intensité observée au point i

y_i^{calc} Intensité calculée au point i

y_i^{bck} Intensité du fond au point i

S_n Facteur d'échelle pour la phase n

$J_{n,k}$ Facteur de multiplicité pour la $k^{ième}$ réflexion

$Lp_{n,k}$	Facteur de Lorentz-polarisation
$O_{n,k}$	Facteur correctif correspondant à l'orientation préférentielle
A	Facteur correctif à l'absorption
$F(hkl)_{n,k}$	Norme du facteur de structure
$\Xi_{i,n,k}$	Fonction décrivant le profil des pics

Facteurs influençant la position des pics

Les paramètres expérimentaux qui influencent la position des raies sont la longueur d'irradiation et le décalage vertical de l'échantillon. En se basant sur la loi de Bragg, à distance interréticulaire constante, la longueur d'onde joue donc sur le déplacement angulaire. Concernant le décalage vertical de l'échantillon, celui-ci est inévitable malgré toutes les précautions prises, mais il est pris en compte lors de l'affinement. Un déplacement vertical engendre un déplacement angulaire, donc des positions de raies.

La contribution de l'échantillon à la position des raies se situe au niveau des fautes d'empilement (surtout dans les cristaux) et de diverses contraintes anisotropes.

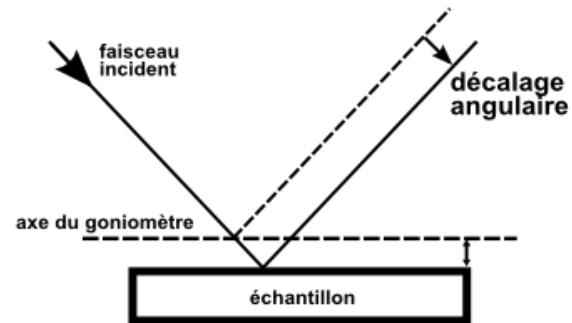


Figure ANNEXE.2 : Décalage vertical de l'échantillon dans le diffractomètre.

Les facteurs influençant les intensités

L'orientation préférentielle a une conséquence sur l'intensité des pics. Lors de la préparation d'un échantillon d'un composé en poudre possédant une forte orientation préférentielle, les grains auront tendance à se positionner selon une certaine direction. Les raies associées à cette direction auront alors une intensité de plusieurs ordres de grandeurs supérieure aux autres pics.

La statistique de grains joue également. Pour un volume fixe, plus les grains sont gros, moins de cristallites contribuent à l'intensité qui est alors plus faible.

Les facteurs influençant les formes des pics

Le profil des raies (forme et largeur) est influencé par un ensemble de paramètres liés à l'instrument et à l'état microstructural de l'échantillon, le tout dépendant de l'angle de diffraction.

Ce profil est représenté par le polynôme de Cagliotti :

$$H^2 = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta \quad (1.1)$$

Les valeurs des coefficients traduisent la résolution du diffractomètre.

La divergence verticale des faisceaux par rapport au plan de diffraction (plan contenant le faisceau incident et le faisceau diffracté) déforme les pics, en particulier aux bas angles. Lorsque θ augmente, cet effet s'atténue mais redevient important au-delà de 120° . La déformation est alors dans l'autre sens. L'échantillon contribue lui aussi à la déformation des raies. Le premier paramètre est la taille des grains. Pour des particules de l'ordre du nanomètre les raies sont larges. Pour des grains atteignant quelques dizaines de micromètres les raies sont moins larges. Plus on se rapproche du monocristal, et plus les pics se rapprochent de pics de Dirac. Les microdéformation cristallines engendrent des contraintes qui influencent la largeur des raies (fautes d'empilement, défauts plans). Les défauts plans élargissent seulement certaines raies, celles dans la direction normale à ces défauts. Ces raies dépendent de la symétrie cristalline des cristaux. Les fautes d'empilement peuvent également modifier la position des raies.

La forme des raies est modélisée par une fonction pseudo-Voigt, qui est une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne et gaussienne possédant toutes deux la même largeur à mi-hauteur (FWHM) :

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \text{ avec } \eta \text{ facteur de mélange} \quad (1.1)$$

Références : [1]/[2]

Mise en pratique

Le diffractomètre utilisé est un "Panalytical XPERT", monté en configuration Bragg-Brentano $0-2\theta$, avec une source au cuivre, et équipé d'un monochromateur avant afin de ne sélectionner que la longueur d'onde $K\alpha 1$ (1,5406 Å). Nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales du BAMEu, en particulier aux taux d'occupation de leuropium au sein de la matrice, et la DRX constitue la technique d'investigation qui a été la plus utilisée. Le dopant est présent en faible quantité : il n'est introduit qu'à 10% par rapport au baryum, élément très minoritaire par rapport à l'aluminium dans la matrice. Afin d'avoir un maximum de résolution, nous nous sommes placés dans cette configuration. Notons l'absence de monochromateur arrière, qui aurait pu filtrer la raie $K\beta$ et nous permettre de nous affranchir ainsi de la fluorescence provoquée par notre échantillon. La fluorescence a pour conséquence de décaler le fond continu de tout le diffractogramme sans en modifier la forme, sans rajouter de bruit de fond et sans agir sur la résolution des raies, et donc ne va pas gêner le traitement de nos données. Les barres d'erreurs auraient pu être plus petites avec un monochromateur arrière en plus, mais comme nous le verrons par la suite, les variations structurales sont suffisamment grandes et les barres d'erreurs suffisamment petites pour pouvoir affirmer les tendances observées.

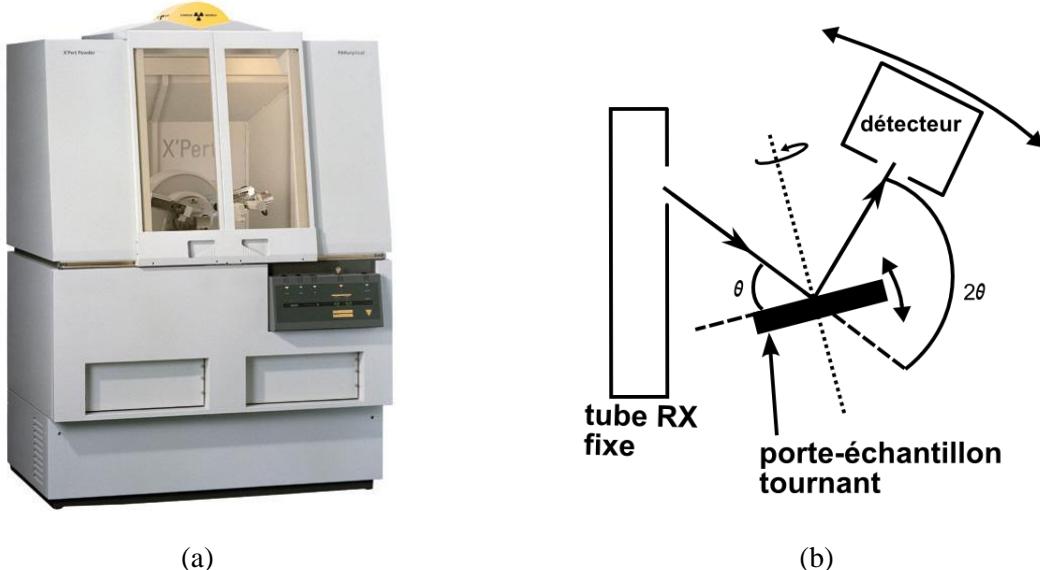


Figure ANNEXES.3 : (a) Diffractomètre XPERT Panalytical (b) configuration Bragg-Brentano.

Le programme d'acquisition est identique pour tous les échantillons d'un même matériau, et dure une nuit afin d'obtenir un diffractogramme avec un rapport signal/bruit excellent et permettre ainsi aux plus petits pics d'apparaître.

L'analyse Rietveld en mode structural permet d'obtenir diverses informations telles que les paramètres de maille, les positions atomiques et les taux d'occupation, qui sont les trois paramètres principaux auxquels nous nous intéressons afin de caractériser les matériaux.

Après avoir vérifié l'absence de phase(s) secondaire(s), l'analyse n'est pas conduite de façon classique. En effet, pour un affinement structural classique les barres d'erreurs restent trop importantes malgré un R_{Bragg} correct pour un diffractomètre de laboratoire.

Ceci est dû la plupart du temps à la difficulté de modéliser la forme des pics qui sont asymétriques. Nous avons donc introduit artificiellement une seconde phase, minoritaire. Cette méthode revient à considérer chaque raie du diffractogramme comme étant le résultat de la contribution de deux raies, chacune associée à une phase. Les deux phases possèdent le même groupe d'espace et les positions et taux d'occupation atomiques identiques. Seuls les paramètres de maille sont différents. Les paramètres de profil sont identiques, du fait de la faible contribution de la seconde phase. Si cette méthode n'améliore que sensiblement le R_{Bragg} , en revanche les barres d'erreurs sur les positions diminuent, et le taux d'occupation total en europium se rapproche de la valeur que l'on devrait obtenir, eu égard aux conditions expérimentales de synthèse (dopage précis à 10% et identique pour chaque échantillon). Ceci est important dans la mesure où nous effectuons des analyses basées sur la quantité d'europium. Dans ce modèle, le calcul des paramètres de maille s'effectue par une moyenne pondérée par la contribution de chaque phase.

Nous avons ainsi adopté cette méthode comme analyse de routine sur les échantillons de BAMEu.

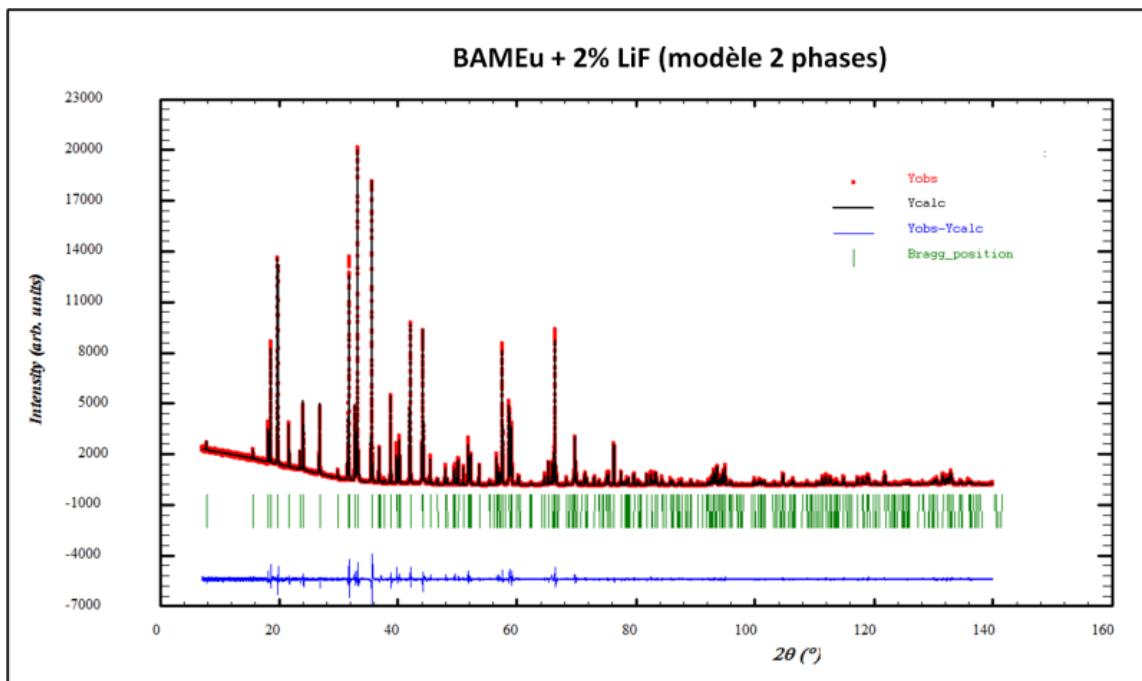
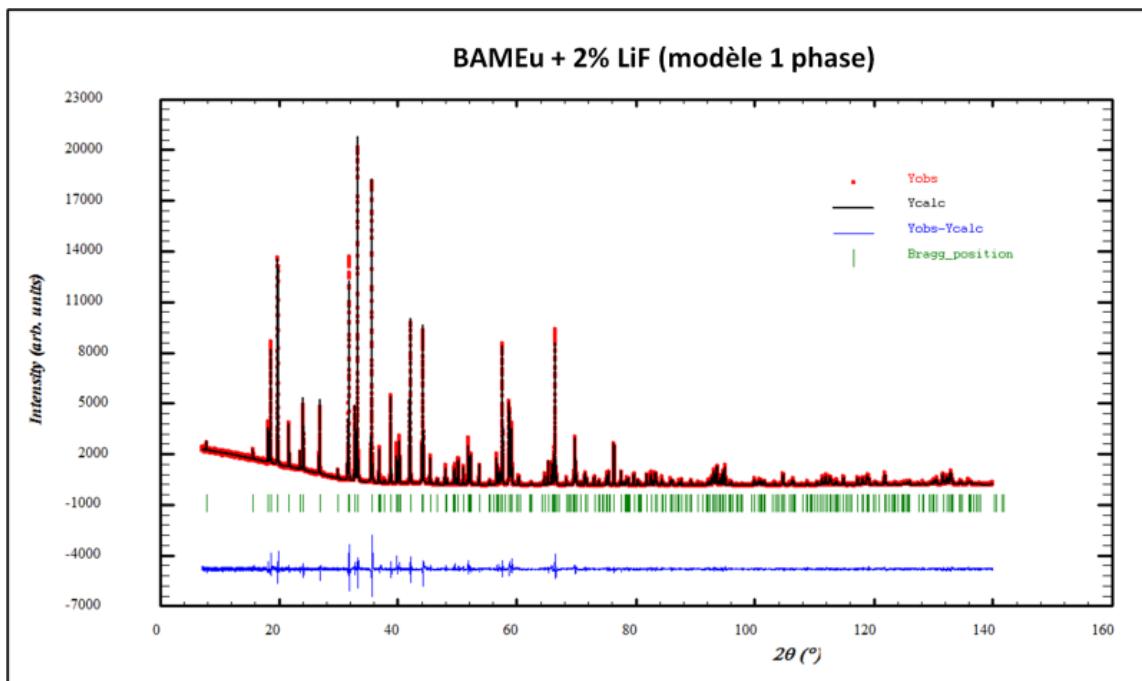


Figure ANNEXES.4 : Diffractogrammes après analyse Rietveld à l'aide du logiciel Full Prof. Les diffractogrammes expérimental (rouge) et calculé (noir) sont superposés. Le résidu (bleu) donne une idée de la qualité de l'affinement. Les positions de Bragg sont pointées en vert. L'analyse à 1 phase (haut) possède une valeur de $R_{\text{Bragg}} = 4$ et l'analyse à 2 phases (bas) donne des valeurs de R_{Bragg} de 3,09 pour la phase principale.

Spectroscopie optique

Les mesures optiques ont été effectuées sur plusieurs appareils :

- Un montage composé d'un laser pulsé YAG:Nd, d'une caméra CCD (LCMCP)
- Un fluorimètre Jobin-Yvon (Rhodia Aubervilliers)
- Un fluorimètre VARIAN (LCMCP)
- Un montage Laser + cellule chauffante pour des mesures en température (LOF Pessac)

Fluorescence pulsée

La fluorescence pulsée a été utilisée afin de mesurer le déclin de luminescence au sein des matériaux grâce à un laser YAG:Nd se présentant ainsi :

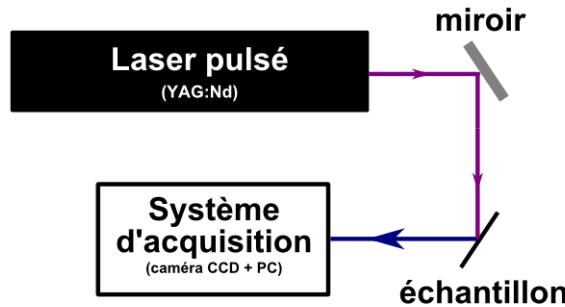


Figure ANNEXES.5 : Schéma du montage pour les mesures de déclin de luminescence. La longueur d'onde d'excitation peut être réglée pour 266 nm ou 350 nm. La fréquence du laser est de 10 Hz avec une largeur d'impulsion de 6 nm.

Le principe de la fluorescence pulsée est d'exciter le système pendant un certain temps, puis à la fin de ce temps de mesurer l'émission du système. Les paramètres importants sont : Gate Width (GW), Gate Delay (GD), Increment Delay (IncDelay). Ce dernier est le pas de mesure et est fonction du nombre de spectres.

L'impulsion laser permet le passage du système étudié à l'état excité. La mesure commence après un temps GD pendant un temps GW (temps d'intégration). Après cet intervalle, le détecteur ne mesure plus jusqu'à la prochaine impulsion. Après la seconde impulsion le détecteur détecte alors après un temps GD+IncDelay le signal pendant le temps GW, puis ne mesure plus rien jusqu'à l'impulsion suivante. Après cette troisième impulsion le détecteur fera la mesure après un temps GD+2*IncDelay pendant GW, et ainsi de suite. Le paramètre GW est fixé à la valeur de IncDelay, valeur calculée par le logiciel en fonction du nombre de spectres et du nombre d'accumulations.

Le principe est schématisé ci-après. Cette façon d'exciter le matériau engendre une courbe de déclin de fluorescence à l'allure exponentielle.

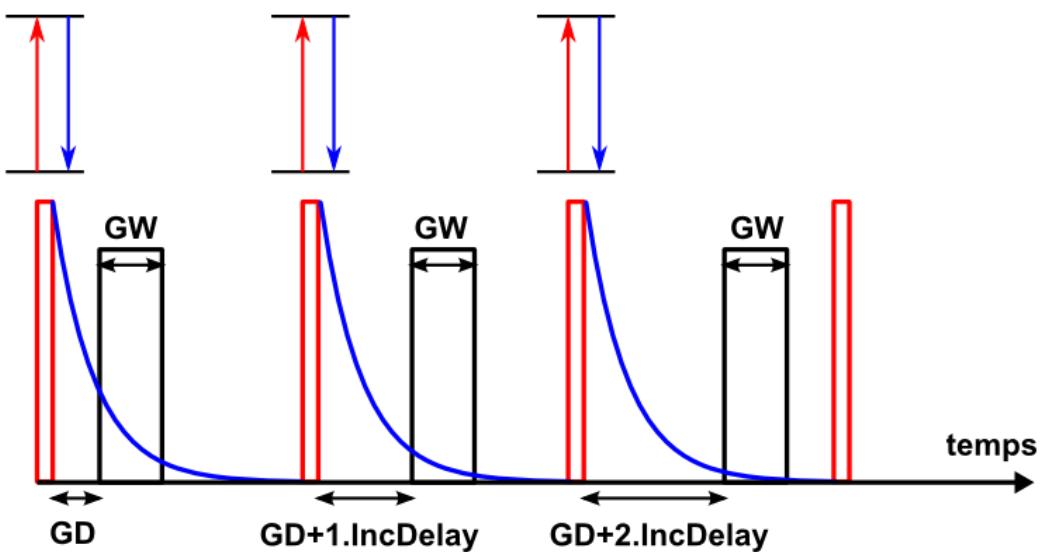


Figure ANNEXES.6 : Représentation schématique du principe de la mesure du temps de vie en utilisant la fluorescence pulsée. Dans ce schéma l'impulsion est en rouge, et l'émission en bleu.

Dans un matériau codopé avec deux espèces possédant des temps de vie totalement différents, il est possible de mesurer les temps de vie indépendamment en modifiant les paramètres d'acquisition, et en particulier le paramètre GW.

Ainsi par exemple dans le BAMEu dégradé que nous pouvons considérer comme étant codopé Eu^{2+} / Eu^{3+} , un choix judicieux des paramètres permettra de séparer l'émission de l'europium divalent de l'europium trivalent. En effet, l'europium divalent possède un temps de vie de l'ordre de la mircoseconde tandis que l'europium trivalent a un temps de vie avoisinant quelques millisecondes (cf. chapitre 3).

Fluorescence continue

Mesure à température ambiante

Le fluorimètre utilisé chez Rhodia, de marque Jobin-Yvon, permet d'obtenir des spectres d'émission et d'excitation avec une résolution en longueur d'onde de 0,2 nm. Les poudres sont tassées dans des supports calibrés qui sont insérés à plat, ce qui permet de les placer toujours au même endroit. Leur préparation et le mode de mesures permettent d'avoir une marge d'erreur sur la mesure de 1%. De plus, les mesures sont reproductibles. C'est pourquoi les acquisitions des spectres d'émission ont toutes été effectuées sur cet appareil.

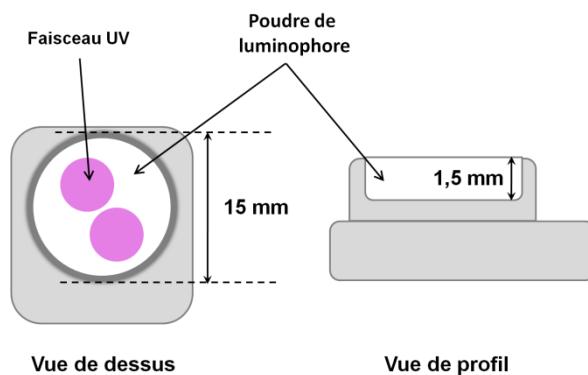


Figure ANNEXES.7 : Schéma du support utilisé chez Rhodia pour les mesures de fluorescence. Sur un échantillon, le faisceau UV balaye à deux endroits différents de la plaquette. Le rendement est alors la moyenne des deux mesures.

Le fluorimètre VARIAN au LCMCP n'offre pas cette possibilité et les mesures destinées à comparer les échantillons entre eux ne peuvent être fiables car la marge d'erreur est environ de 10%. Aussi les mesures effectuées au LCMCP se limitent aux spectres d'excitation car ils doivent être normalisés afin d'être comparables.

Mesure à haute température

Il a été possible de mesurer la luminescence des échantillons de BAMEu à chaud au LOF Rhodia (Pessac) avec la collaboration de Bertrand Pavageau. Des mesures de luminescence en température montante ont pu être réalisées grâce à une cellule dédiée. Celle-ci permet de suivre l'évolution de la photoluminescence en fonction d'un programme de chauffe. L'échantillon est introduit dans une chambre étanche permettant également d'avoir un vide primaire. La source excitatrice est un laser de 266 nm qui irradie l'échantillon au travers d'un hublot en saphir. Le détecteur, placé à une petite distance du hublot, possède une inclinaison qui peut être modulable.

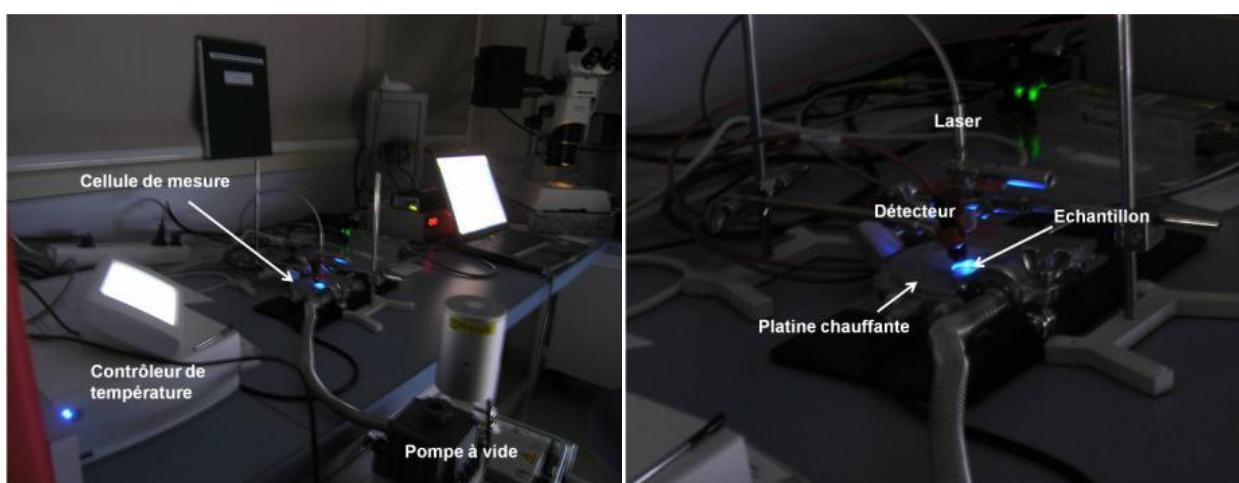


Figure ANNEXES.8 : Cellule de mesure en température chauffante (LOF Rhodia, Pessac).

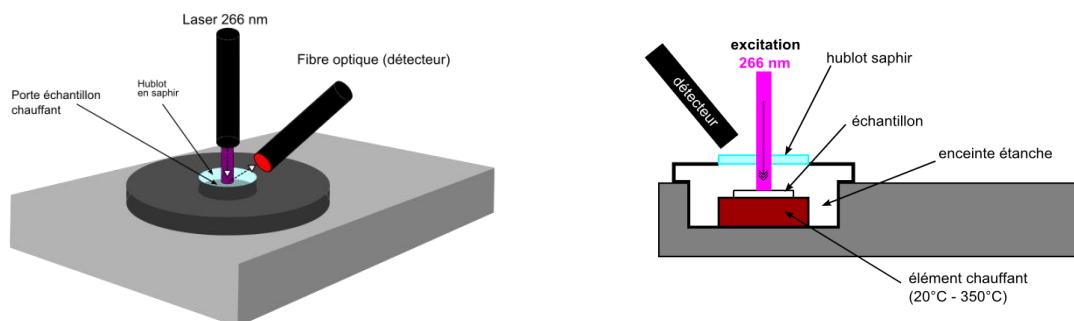


Figure ANNEXES.9 : Schématisation du fonctionnement de la cellule au LOF.

L'acquisition s'effectue de façon périodique, à pas de temps réglable, et non en fonction de la température de la cellule. Connaissant alors le programme de chauffe et le pas de temps, nous pouvons retrouver la température au temps t .

Spectroscopie de surface : XPS

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X repose sur l'effet photoélectrique, et a été développée dans les années 1960 par Kai Manne Börje Siegbahn, qui obtint le prix Nobel de physique en 1981.

Technique d'analyse chimique des surfaces, elle permet de sonder le matériau sur une épaisseur de peau d'environ 20 nm, et peut donner des informations sur la composition de l'échantillon analysé en identifiant les éléments présents ainsi que les degrés d'oxydation.

Deux laboratoires ont contribué aux mesures XPS :

- L'ICMPE à Thiais dans le cadre de l'ANR OptiLum, en collaboration avec Léo Mazerolles et Pierre Dubot, sur les échantillons de BAMEu afin de suivre la dégradation thermique
- Le LPCS (ENSCP), en collaboration avec Anouk Galatayries, sur des fragments d'ampoule afin d'étudier les conséquences d'une utilisation intensive sur le BAMEu. Cette étude peut s'étendre aux autres luminophores.

Généralités

Un échantillon est soumis à un flux monochromatique de photons X (source au magnésium ou aluminium), qui entrent en collision avec les électrons de cœur des éléments situés en surface, sur une profondeur de 1 μm . L'interaction avec un électron de cœur va éjecter celui-ci hors de l'édifice atomique avec une certaine énergie cinétique E_c mesurable, sous réserve que son énergie de liaison $E_{liaison}$ soit inférieure à l'énergie incidente $h\nu$. Au sein de l'atome l'électron de cœur possède une énergie de liaison caractéristique de l'élément chimique, aussi l'obtention de cette grandeur permet d'effectuer des analyses élémentaires et identifier les éléments sondés.

$$E_{liaison} = h\nu - E_c - \phi$$

$h\nu$ L'énergie du photon incident

ϕ Travail de sortie, relié à la fonction instrumentale obtenue par calibration

$E_{liaison}$ L'énergie de liaison de l'électron

E_c Energie cinétique de l'électron éjecté

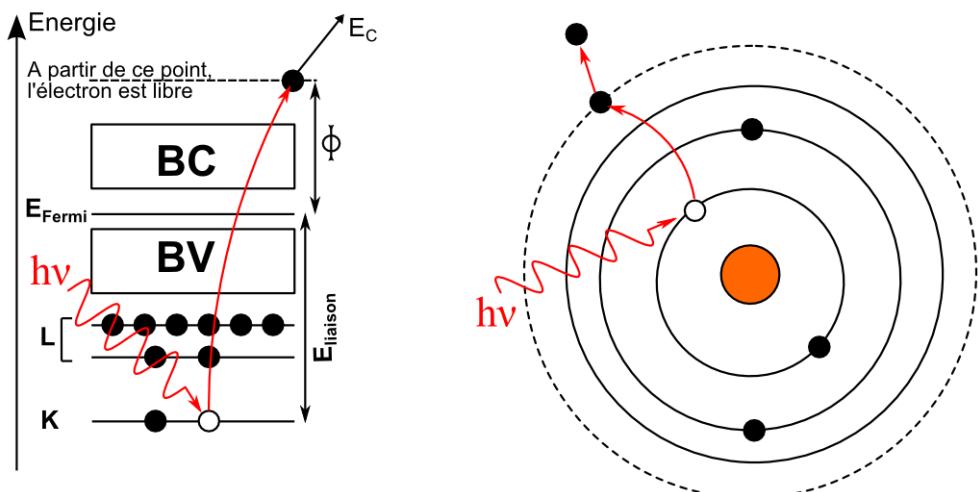


Figure ANNEXES.10 : Illustration de l'effet photoélectrique.

Les électrons de cœur sont sensibles à l'environnement. Leur énergie de liaison varie et cette variation est dénommée "déplacement chimique".

Siegbahn proposa un modèle simple afin d'expliquer ce déplacement. Considérons un atome A entouré d'atomes B, d'électronégativité différentes, et en interaction mutuelle. De ce fait les électrons de valence sont mis en jeu, et l'énergie de liaison d'un électron de cœur k est par conséquent modifié d'une quantité représentative de l'interaction moyenne entre lui et les électrons de valence, C_k . De plus les atomes B induisent également un potentiel qu'il faut prendre en compte. L'énergie de liaison finale d'un électron de cœur d'un atome A sera donc sa valeur pour l'atome libre à laquelle on ajoute la valeur $\Delta E_{liaison}$. La modification de l'énergie de liaison s'écrit donc :

$$\Delta E_{liaison} = C_k \cdot q_A + \sum_B \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Ce déplacement chimique donne alors accès à la nature des liaisons chimiques et aux degrés d'oxydation de l'élément sondé.

Le principe de l'XPS réside donc dans la détection du photoélectron émis lors de l'irradiation et de la mesure de son énergie cinétique. Cependant, l'émission d'un électron Auger existe en plus et est également à prendre en compte. L'énergie cinétique de l'électron Auger n'étant pas dépendant de l'énergie d'irradiation incidente, il suffit donc d'irradier l'échantillon avec deux longueurs d'onde différentes afin de repérer les pics associés à l'émission d'un électron Auger pour pouvoir en tenir compte.

Une analyse semi-quantitative est également possible, du fait que l'intensité est proportionnelle à la concentration atomique sondée d'un élément. Un rapport avec une référence parfaitement connue est alors effectué.

Instrumentation

Les spectromètres utilisés sont différents, mais reposent sur le même principe qui est schématisé ci-après.

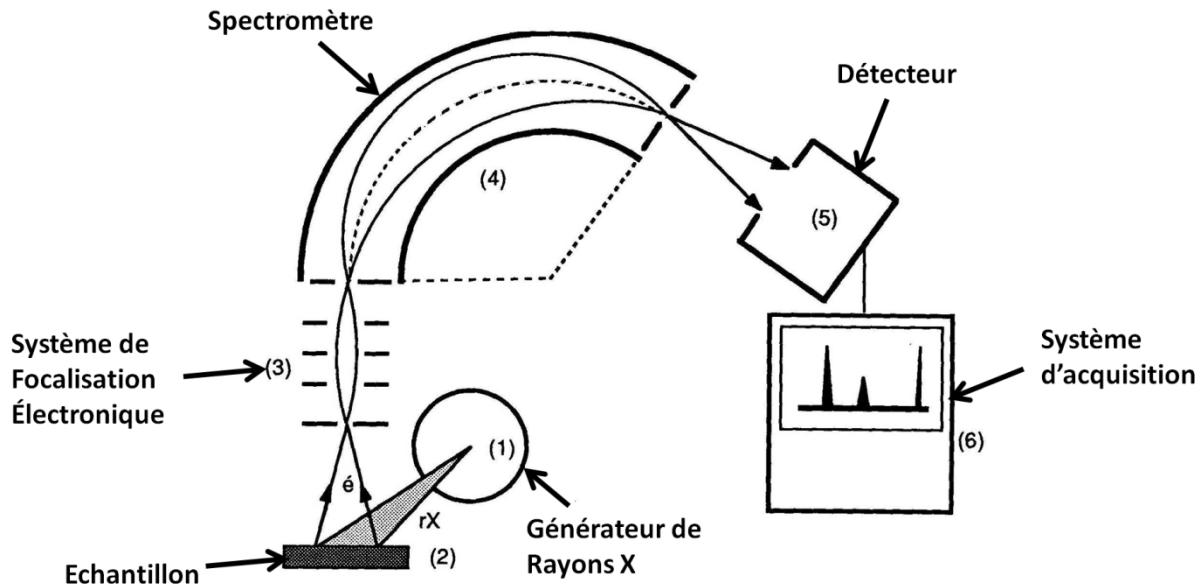


Figure ANNEXES.11 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre XPS [3].

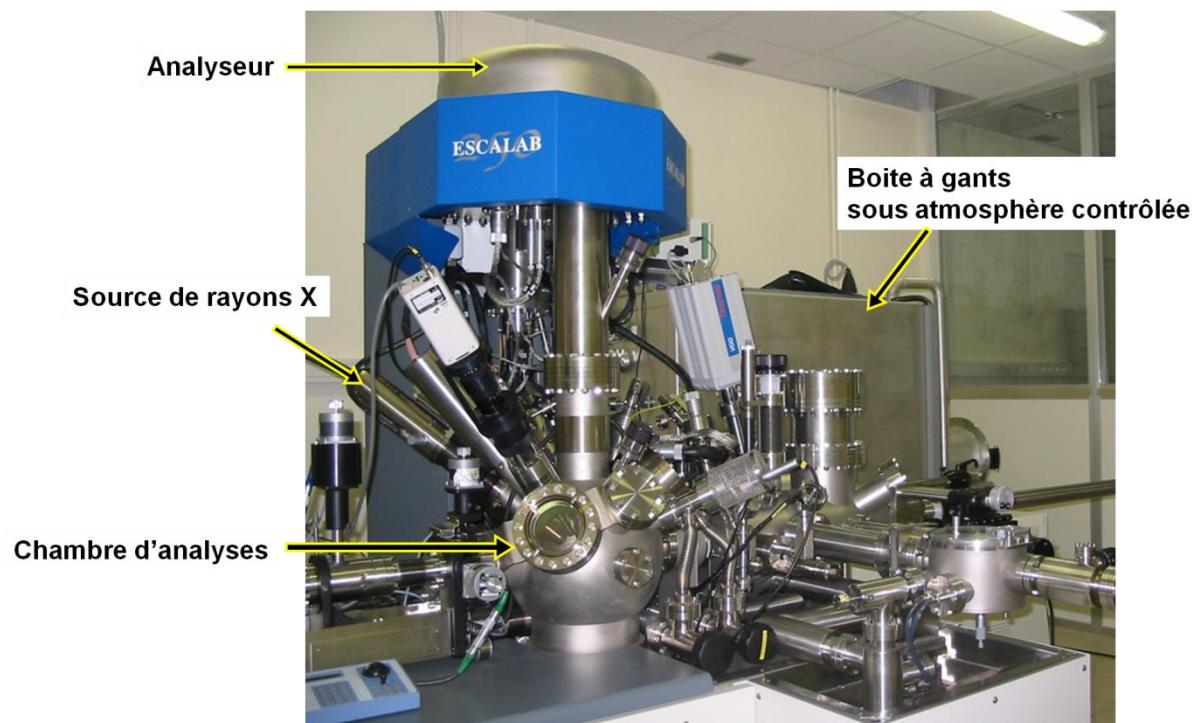


Figure ANNEXES.12 : Spectromètre XPS (LPCS). Modèle ESCALAB 250 Thermo Electron Corporation.

Bibliographie des ANNEXES Techniques Expérimentales

- [1] R. A. Young, *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.
- [2] R. Guinebretière, *Diffractiion des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure*. Hermes Sicence Publications, 2006.
- [3] “http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/alltec.php?id_ast=120.” .

Résumé

Dans le cadre de l'optimisation des luminophores destinés aux lampes fluorescentes, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au luminophore bleu $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$. Les travaux présentés dans ce mémoire débutent par l'étude de l'influence de quelques fondants sur la microstructure et le rendement de luminescence. Nous avons également étudié l'impact de ces fondants sur les propriétés cristallographiques du matériau et les conséquences sur les propriétés optiques.

Dans un deuxième temps nous sommes intéressés à un problème qui subsiste depuis plusieurs années : la perte de luminescence lors de la fabrication des lampes due à l'oxydation du dopant lors du *baking* (recuit sous air à haute température). Si la cause de cette dégradation est connue, les mécanismes ne le sont toujours pas précisément. Afin de proposer une solution industrielle fiable et applicable, nous devons d'abord comprendre les phénomènes. En combinant diverses techniques d'analyses nous avons eu une nouvelle approche pour expliquer le mécanisme de dégradation, ce qui nous a permis de compléter les études déjà existantes. Au terme de ces travaux, nous avons également proposé une solution que nous pensons directement applicable en industrie mais qu'il reste à optimiser.

Enfin, nous avons choisi de rester sur le même matériau pour étudier le vieillissement de tubes fluorescents bleus. Nos résultats montrent que la perte de mercure est la cause principale de la baisse de performances des lampes, et notre étude peut donc s'étendre à d'autres luminophores et aux lampes trichromatiques.
