



HAL
open science

Luminescence de l'euporium divalent dans les sulfures de magnésium ou d'éléments alcalino-terreux (sulfures MS, thioaluminates et thiosilicates)

Kim-Thoa Le Thi

► To cite this version:

Kim-Thoa Le Thi. Luminescence de l'euporium divalent dans les sulfures de magnésium ou d'éléments alcalino-terreux (sulfures MS, thioaluminates et thiosilicates). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1989. Français. NNT : 1989BOR10558 . tel-00168927

HAL Id: tel-00168927

<https://theses.hal.science/tel-00168927>

Submitted on 30 Aug 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

LE THI Kim-Thoa

Ingénieur E.H.I.C.S.

**LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES SULFURES DE
MAGNÉSIUM OU D'ÉLÉMENTS ALCALINO-TERREUX (SULFURES MS,
THIOALUMINATES ET THIOSILICATES).**

Soutenue le 20 juillet 1989, devant la Commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
J. CLAVERIE	} <i>Examineurs.</i>
J.C. DUBOIS	
J. ETOURNEAU	
C. FOUASSIER	
A. GARCIA	
M. MAURIN	

A la mémoire de mon père,

A ma mère,

A mes frères et soeurs,

A Eric,

Témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université de BORDEAUX I.

Que Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER veuille bien trouver ici, l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir transmis sa passion pour la chimie du solide; il me fait aujourd'hui l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour avoir participé à mon Jury de thèse.

Toute ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent à Monsieur C. FOUASSIER, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a initié aux travaux de recherche avec beaucoup de compétence et de gentillesse; ses qualités humaines et ses conseils judicieux ont été pour moi, tout au long de ce travail, une aide précieuse.

Monsieur M. MAURIN, Professeur à l'Université de Montpellier a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Monsieur J.C. DUBOIS, Chef du Département Céramiques pour Electronique au Laboratoire Central de Recherche de THOMSON-CSF, a accepté de participer à mon Jury. Par son intermédiaire, je remercie vivement la Société THOMSON-CSF pour sa contribution au financement de cette thèse.

Monsieur J. CLAVERIE, Professeur à l'Université de Bordeaux I, a bien voulu juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma vive gratitude.

Monsieur A. GARCIA, Chargé de Recherche au CNRS, m'a initiée aux techniques de mesure optique et m'a aidée à la mise en oeuvre des programmes informatiques avec beaucoup de gentillesse, de présence et d'efficacité. Qu'il me soit permis de lui adresser mes remerciements pour son aide fructueuse.

Ce travail a été effectué en collaboration avec la Société THOMSON-CSF. J'ai vivement apprécié l'aide des ingénieurs et techniciens, en particulier, Mademoiselle A. MORELL, Madame M. PHAM THI et Monsieur M. GRACIET lors de mon stage au Laboratoire Central de Recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs F. GUILLEN et J.M. TALLON pour leur précieuse aide technique.

Mes remerciements vont également aux chercheurs et techniciens du Laboratoire pour leur aide amicale et efficace plus particulièrement Messieurs J.P. CAZORLA, P. DUBERGE, P. DURAND, P. GRAVEREAU, M. LAHAYE, A. LARROCHE, L. RABARDEL, L. TRUT et J. VILLOT.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur R. LE MENN pour l'aide qu'il m'a apportée au Centre de Microscopie Electronique.

Ma gratitude va tout droit à tous les enseignants et chercheurs que j'ai rencontrés durant la préparation de mon doctorat pour leurs conseils judicieux et leur gentillesse.

Pour leur sympathie et leur esprit d'entraide, je remercie tous les étudiants du Laboratoire.

Je tiens à exprimer ma sincère amitié à Mesdemoiselles S. BRETHERS et C. MERIGOU, à Madame LEDUC à Messieurs K. AMINE et S.H. CHANG pour la confection de ce mémoire.

Je tiens à remercier Madame LAFITTE-BARROU et Mademoiselle HEMERY pour la mise en oeuvre de cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

Les progrès dans le domaine des luminophores ont permis une amélioration régulière de la luminosité des écrans de télévision. Un fort accroissement du rendement lumineux a résulté notamment, il y a quelques années, de l'introduction pour le rouge de composés dopés à l'euprimum trivalent (successivement YVO_4 , Y_2O_3 puis Y_2O_2S). Les matériaux actuellement utilisés pour l'obtention du bleu et du vert sont respectivement les sulfures $ZnS:Ag,Cl$ et $Zn_{1-x}Cd_xS:Cu,Al$ ($x \approx 0,3$).

Les luminophores pour écrans de télévision doivent présenter notamment les caractéristiques suivantes :

- une intensité d'émission élevée. On caractérise les matériaux cathodoluminescents par leur rendement énergétique $\eta_{\text{én}}$, rapport de l'énergie du flux de photons émis à l'énergie du flux d'électrons incidents. Celui des sulfures de zinc-cadmium peut atteindre des valeurs proches de 20% (1); celui de l'oxysulfure $Y_2O_2S:Eu$ est voisin de 7%.

- un équivalent lumineux important. Pour une application en visualisation, le rendement doit être corrigé pour tenir compte de la sensibilité de l'oeil (Fig.1). Nous avons réalisé un programme permettant de déduire l'équivalent lumineux en lumens (ϵ_1) du nombre de watts émis pour une distribution donnée. On en déduit le rendement lumineux :

$\eta = \eta_{\text{én}} \times \epsilon_1$. Ainsi malgré un rendement énergétique plus faible, les luminophores à l'euprimum trivalent ont supplanté le sulfure de zinc-cadmium (caractérisé par une émission sous forme d'une bande ayant son maximum vers 650 nm), la plus grande partie de l'émission de Eu^{3+} étant concentrée sous forme de raies entre 610 et 620 nm, domaine du rouge où l'oeil présente la plus grande sensibilité (2).

- une bonne résistance au bombardement électronique pour éviter un vieillissement précoce.

- une granulométrie dans les normes de la sédimentation usuelle des écrans : distribution homogène des tailles

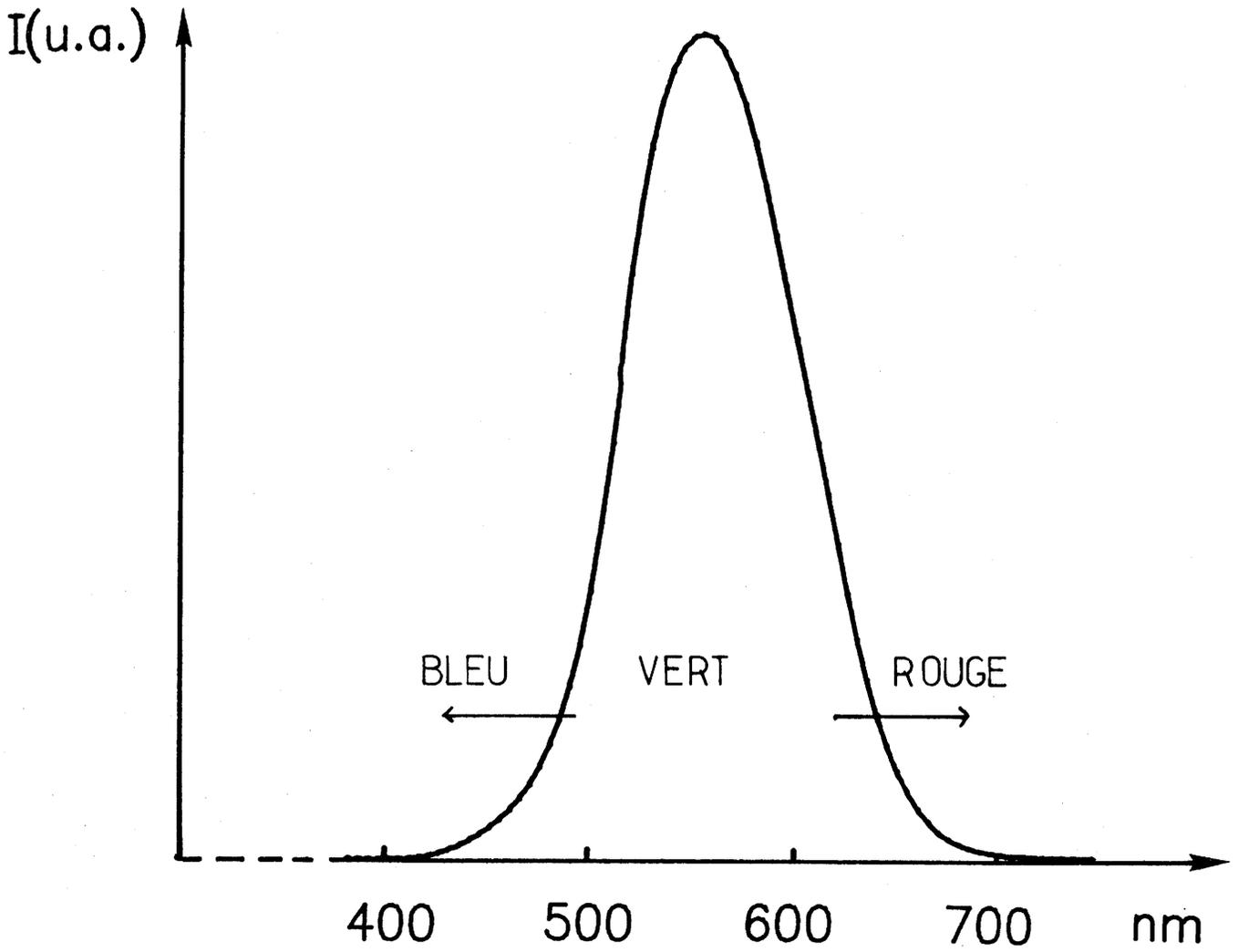


Fig.1 - Courbe de sensibilité de l'oeil $\bar{Y}(\lambda)$, suivant la convention de la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.)

des grains entre 5 et 10 μm .

- un coût de revient modéré.

Le faisceau d'électrons perd son énergie dans les grains de luminophore par deux processus (3) :

- création de paires électron-trou dont l'énergie de recombinaison peut être cédée aux ions luminescents.
- production de phonons.

Le nombre de paires électron-trou créées augmente lorsque la largeur de la bande interdite diminue. Il faut cependant que cette dernière soit suffisamment large pour que le niveau de l'état excité des ions luminescents se situe au-dessous de la bande de conduction.

Les pertes non radiatives sont par ailleurs d'autant plus faibles que l'énergie des phonons produits est plus basse.

Ce sont avec les sulfures de zinc-cadmium qui remplissent ces deux conditions que les meilleurs rendements de luminescence ont été obtenus (1).

Il nous a donc paru intéressant d'étudier la luminescence de l'euporium divalent dans des réseaux-hôtes soufrés présentant une bande interdite suffisamment large pour permettre une émission dans le visible.

L'émission $d \rightarrow f$ de l'euporium divalent, correspondant à des transitions permises par les règles de LAPORTE ($\Delta l = +1$), se présente sous la forme d'une bande dont la position est fortement influencée par la nature du réseau-hôte puisque les orbitales 5d sont externes. Ainsi se situe-t-elle dans le proche ultraviolet lorsque les liaisons formées avec l'euporium sont fortement ioniques (fluorures, phosphates), dans le vert, le jaune ou même le rouge lorsque leur caractère covalent est marqué (sulfures).

La première partie de notre travail est consacrée à l'étude de la luminescence de l'euporium dans les sulfures MS (M=Mg,Ca,Sr,Ba). Quelques articles ont trait à la préparation de ces matériaux. Une caractéristique particulièrement intéressante sur le plan économique est la très faible concentration en euporium (élément coûteux), nécessaire pour obtenir le maximum de fluorescence. Compte tenu de la sensibilité à l'hydrolyse de ces sulfures, leur utilisation nécessitera toutefois la mise au point de nouvelles méthodes de dépôt. Nous avons cherché à préciser les facteurs qui influencent les rendements de luminescence. Nous avons étudié le comportement thermique de l'émission, donnée essentielle pour estimer le rendement limite susceptible d'être obtenu à 300 K.

Parmi les sulfures alcalino-terreux ternaires formés avec un élément des colonnes A, seuls ceux comportant un élément des rangées supérieures du tableau périodique possèdent une bande interdite suffisamment large. Les travaux de M. MAURIN et coll. notamment avaient montré que les thiosilicates pouvaient constituer des réseaux-hôtes pour l'euporium (4). Nous avons donc effectué une étude comparative de la luminescence de cet élément dans les thioaluminates et thiosilicates.

Les systèmes MS-Al₂S₃ (M = Ca,Sr,Ba) avaient été peu explorés. La deuxième partie de notre travail décrit une étude systématique de ces systèmes. Les propriétés cristallochimiques des thiosilicates ont été complétées.

L'étude comparative de la luminescence de l'euporium dans les thioaluminates et thiosilicates constitue la troisième partie. La plupart de ces réseaux-hôtes permettent l'obtention d'une luminescence à 300 K. Le comportement

thermique, l'influence de la concentration en europium notamment ont été étudiés ; les rendements sous excitation UV ou cathodique ont été déterminés.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les produits de réaction ont été analysés par la technique de la diffraction X. Les spectres de poudres ont été réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS, utilisant la raie K_{α} du cuivre. ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

En raison de l'hygroscopicité de certains produits, la caractérisation est effectuée à l'aide d'une cellule spéciale remplie en boîte à gants.

Nous avons également eu recours soit à une chambre DEBYE-SCHERRER de 360 mm de circonférence, soit à une chambre de GUINIER-HÄGG.

Les affinements de paramètres par la méthode des moindres carrés ont été effectués à partir de diffractogrammes enregistrés à une vitesse de un demi-degré par minute et étalonnés à l'aide de silicium ou de germanium de haute pureté.

I-2- ETUDE SPECTROSCOPIQUE

I-2-1- Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption CARY 2415 (VARIAN). Les échantillons étant sous forme cristalline, on a utilisé la technique de la réflexion diffuse. Un filtre de bande passante appropriée est disposé entre le rayonnement diffusé et le détecteur afin d'éliminer l'influence de l'émission. Les spectres ont été corrigés par comparaison avec celui de la magnésie calcinée (MERCK) dont le coefficient de réflexion est connu.

Le montage optique du " Praying Mantis" (Fig.I-1) permet de recueillir uniquement les rayonnements diffus, laissant la réflexion spéculaire dévier totalement de la trajectoire menant au détecteur.

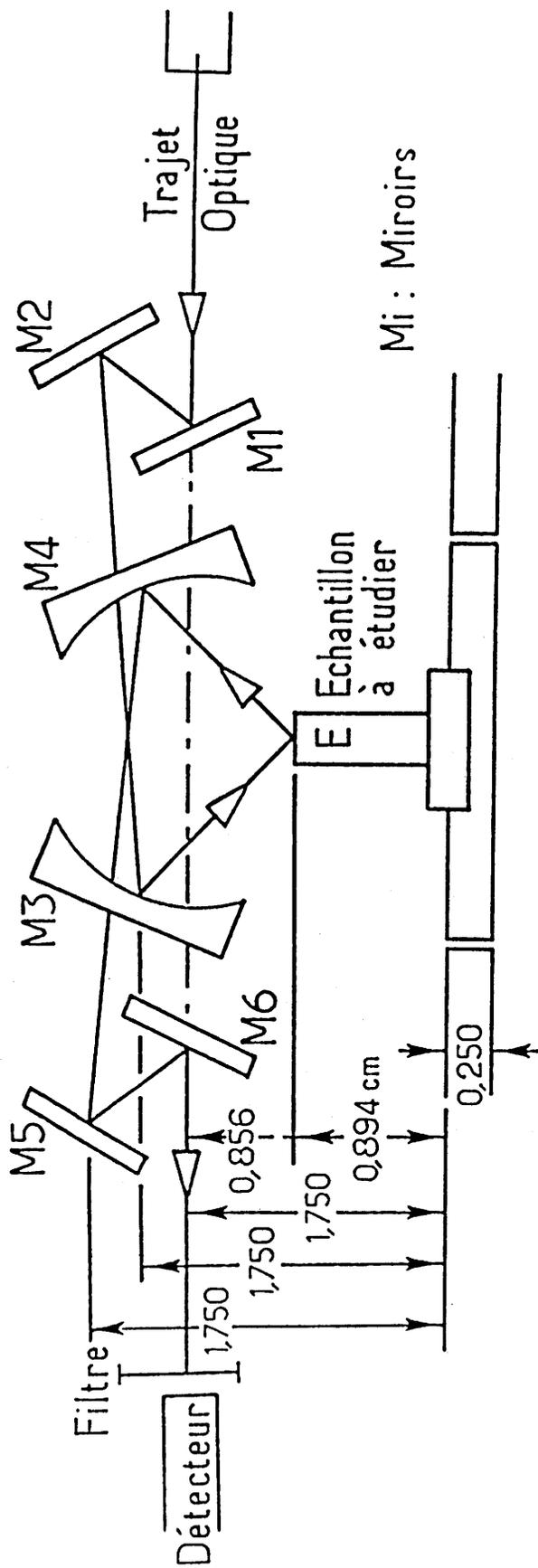


Fig. I-1- Schéma du montage optique du "Praying Mantis" du spectrophotomètre d'absorption CARY 2415 (VARIAN).

I-2-2- Spectroscopie de fluorescence

I-2-2-1- Excitation U.V.

L'étude de l'émission et de l'excitation des luminophores a été réalisée avec un spectrofluorimètre JOBIN-YVON.

La source lumineuse est une lampe à arc concentré dans une atmosphère de xénon à haute pression; sa puissance est de 150 W. Elle émet dans un domaine de longueur d'onde qui s'étend de 200 à 1000 nm. Son intensité décroît de façon notable en dessous de 400 nm. Les longueurs d'onde d'excitation sont sélectionnées à l'aide d'un monochromateur à prisme en quartz. Une fente rectiligne permet de régler la largeur.

Le monochromateur d'analyse (HRS 2) permet de disperser les radiations émises par l'échantillon. Il est équipé de deux réseaux plan comportant chacun 1220 traits par millimètre. L'un blazé à 250 nm (2M29) et l'autre à 630 nm (20M29) permettent respectivement l'analyse des domaines 180-550 nm et 400-800 nm. Le montage est de type CZERNY-TURNER; il comporte deux fentes rectilignes, réglables en largeur et en hauteur, et deux miroirs concaves de distance focale $f = 660$ mm. Le flux lumineux qui sort du monochromateur d'analyse est détecté par un photomultiplicateur HAMAMATSU de type R928 (Fig. I-2).

Ce spectrofluorimètre permet soit d'effectuer l'étude spectrale de la lumière émise par un échantillon soumis à une radiation de longueur d'onde fixe (spectre d'émission) soit de mesurer l'intensité de la lumière émise par un échantillon excité par des radiations de longueur d'onde variable (spectre d'excitation).

Les données fournies par un compteur de photons sont transmises à un ordinateur où elles sont traitées au moyen de programmes écrits par A. GARCIA. Les spectres d'émission ont été corrigés pour la variation de réponse du détecteur en

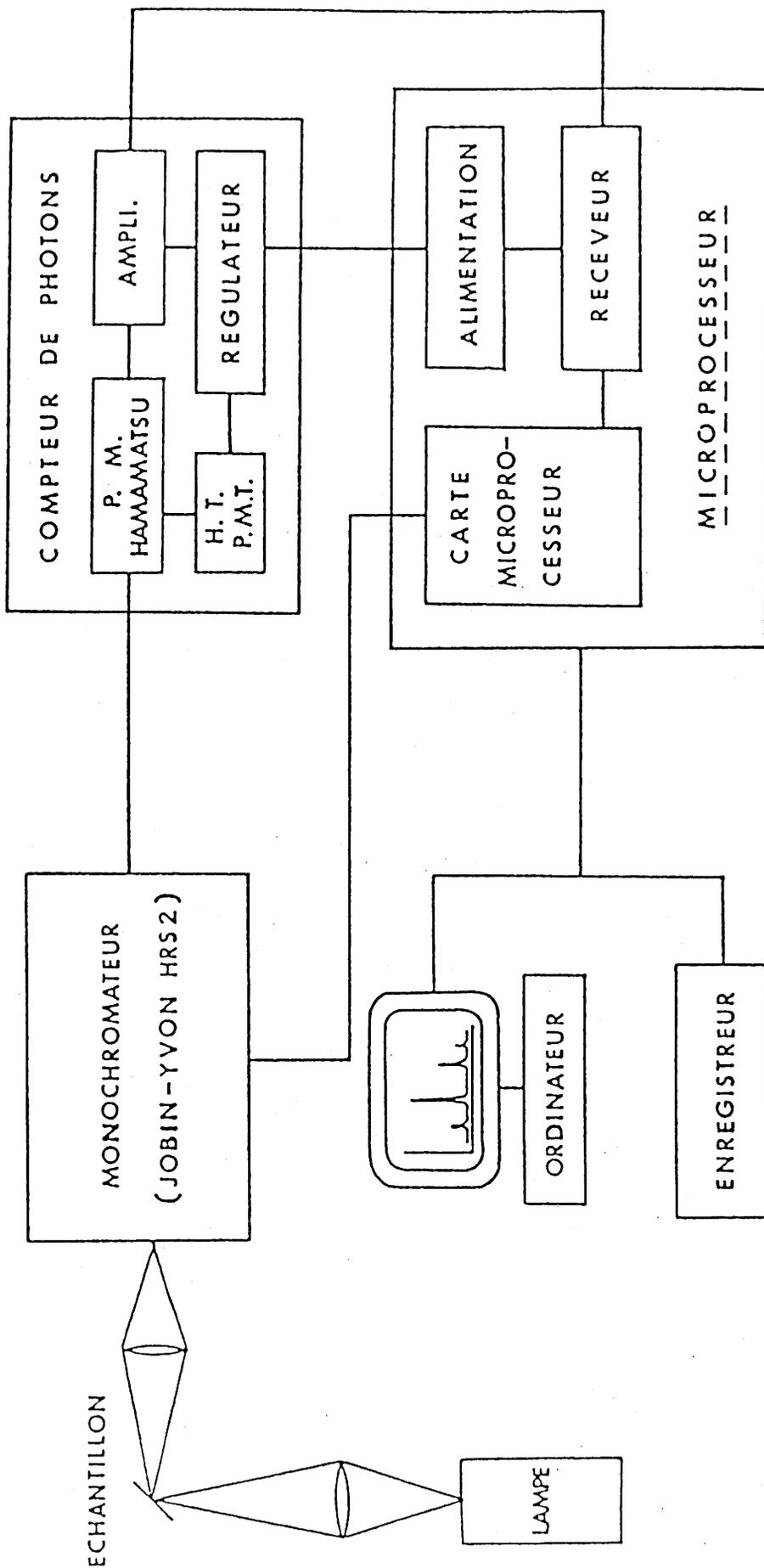


Fig.I-2 - Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la photoluminescence.

fonction de la longueur d'onde. Le salicylate de sodium et la rhodamine ont été utilisés comme références, l'un au-dessous de 340 nm et l'autre au-dessus de la même longueur d'onde pour la correction des spectres d'excitation.

I-2-2-2- Excitation électronique

Les mesures de luminance sous excitation électronique ont été effectuées à l'aide d'un tube cathodique démontable (Fig.I-3)réalisé au laboratoire avec l'aide de la société THOMSON-CSF (Division Tubes Electroniques, Saint-Egrève).

L'appareillage est principalement constitué :

- d'un canon à électrons comportant une cathode thermoémissive, une électrode portée à un potentiel négatif permettant la régulation du flux d'électrons (Wehnelt) et une électrode d'accélération,
- d'un système de déflexion assurant la cadrage et le balayage de l'écran,
- d'une bobine de focalisation.

L'ensemble est sous vide secondaire de 10^{-6} mbar.

L'écran est constitué d'un support en verre pyrex sur lequel sont déposés une couche mince conductrice d'ITO et l'échantillon à étudier. En raison de l'hygroscopicité des produits, le dépôt de la poudre tamisée a été réalisé par sédimentation dans l'alcool éthylique normapur (Prolabo), titrant moins de 0,2 % d'eau.

Un microampèremètre, placé sur le circuit haute tension, permet la mesure de la densité de courant.

Un spotmètre PHOTO-RESEARCH PR 1500 à étalonnage interne permet les mesures directes de luminance. Le rendement lumineux est déduit de la luminance par la relation :

$$R_l = \frac{L \times \pi}{10 \times U \times d}$$

R_l : rendement lumineux en lumen par Watt.

L : luminance en candelas par mètre carré.

d : densité de courant en microampères par centimètre carré.

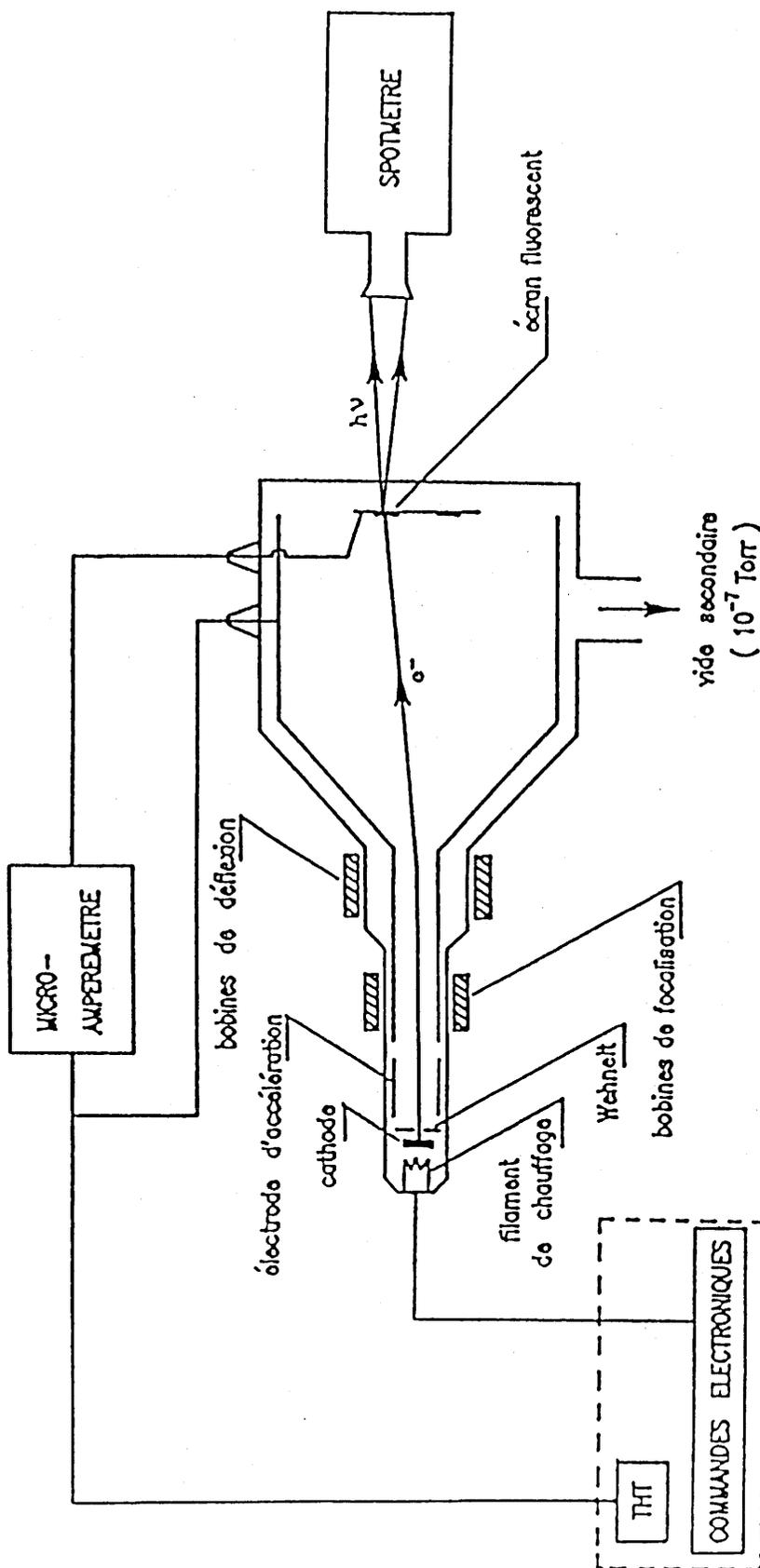


Fig.I-3 - Schéma du dispositif expérimental pour les mesures de cathodoluminescence.

U : tension d'accélération du faisceau d'électrons (THT) en kilo-volt.

Cet appareil permet également la mesure de la luminance à travers trois filtres différents : rouge, vert et bleu. On peut en déduire les coordonnées trichromatiques par la méthode normalisée dite " tristimulus ". Ces mesures sont comparées aux valeurs calculées par une méthode plus rigoureuse exposée dans le paragraphe suivant.

I-3- DETERMINATION DES COORDONNEES TRICHROMATIQUES

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a adopté trois fonctions de mélange $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$, $\bar{Z}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$ étant identique à la fonction de visibilité de l'observateur normal conventionnel. Ces trois répartitions spectrales, encore appelées "tristimulus", correspondent aux trois couleurs primaires : rouge, vert, bleu à partir desquelles on peut constituer n'importe quelle couleur. Il s'agit d'un étalonnage du spectre visible (Fig.I-4). Si on connaît la loi de variation spectrale $E_\lambda = f(\lambda)$ de l'énergie du rayonnement, ses trois composantes sont calculables par les relations suivantes :

$$X = \int E_\lambda \bar{X}_\lambda d\lambda \quad Y = \int E_\lambda \bar{Y}_\lambda d\lambda \quad Z = \int E_\lambda \bar{Z}_\lambda d\lambda$$

Ces intégrales sont calculées sur tout le spectre du visible à l'aide de programmes que nous avons rédigés. Les coordonnées trichromatiques s'en déduisent à l'aide des relations :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

On peut remarquer que l'on a $x+y+z = 1$; en conséquence une couleur peut être entièrement définie par deux de ses coordonnées uniquement. Par convention les valeurs de x et y sont adoptées. Si l'on reporte sur un repère cartésien les coordonnées x et y obtenues pour les rayonnements monochromatiques, on obtient une courbe en forme de fer à cheval (Fig.I-5). Les extrémités de la courbe sont reliées par

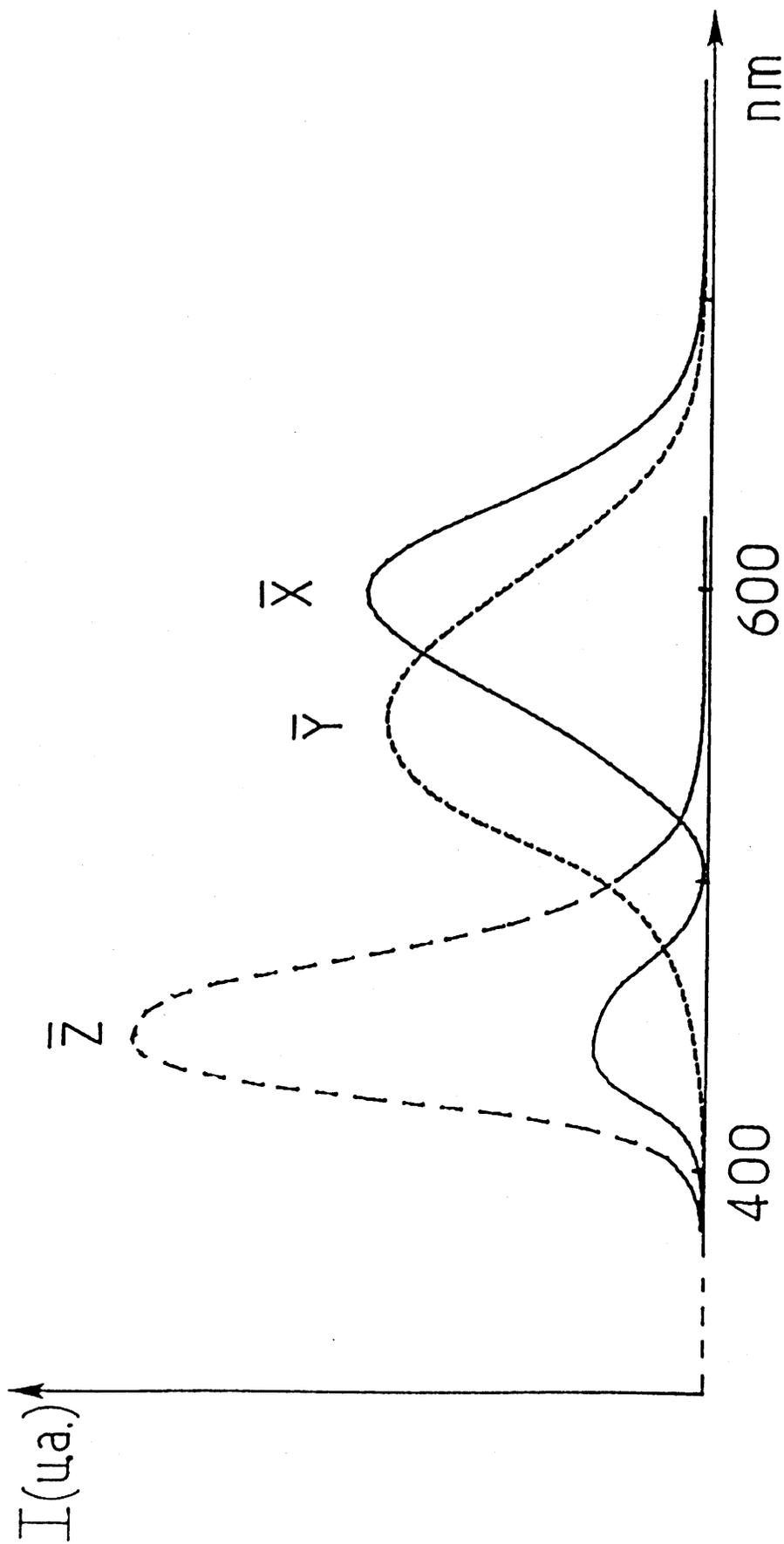


Fig. I-4- Fonctions de mélange $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$, $\bar{Z}(\lambda)$ suivant la Commission Internationale de l'Eclairage.

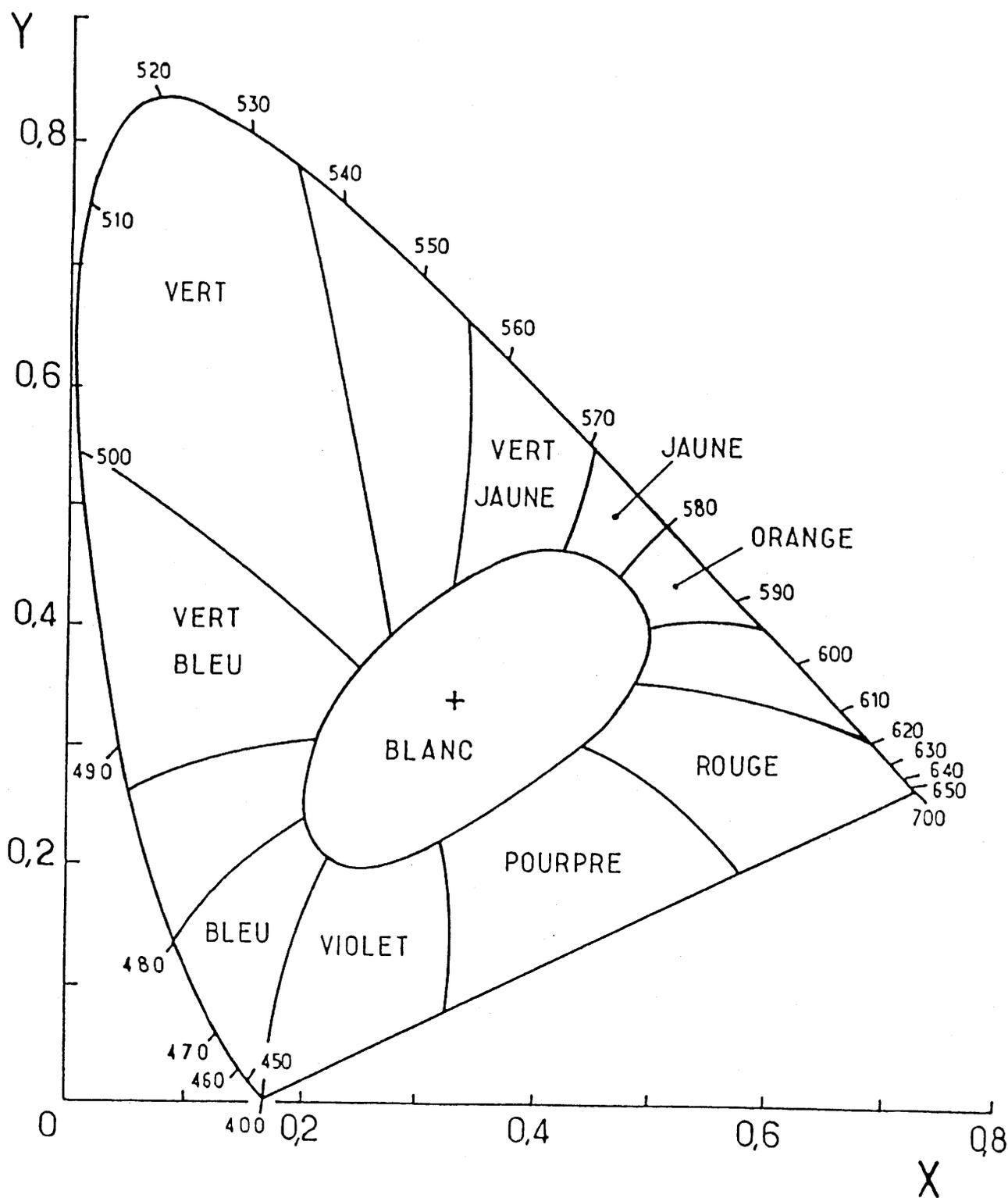


Fig.I-5- Diagramme des coordonnées trichromatiques suivant la Commission Internationale de l'Eclairage.

une droite qui représente différentes nuances correspondant à des mélanges de bleu et de rouge. Chaque nuance de couleur est représentée par un point à l'intérieur du domaine limité par cette courbe. La longueur d'onde dominante d'une couleur est donnée par l'indication portée sur la courbe externe au niveau de son intersection avec la droite définie par le point représentatif de la couleur considérée et celui définissant la lumière blanche ($x = 1/3, y = 1/3$).

I-4- CALCUL DE L'EQUIVALENT LUMINEUX

Une émission monochromatique à $\lambda = 555 \text{ nm}$ et d'énergie radiée de 1 Watt représente une énergie lumineuse de 680 lumens. Dans le cas général d'une source lumineuse de répartition spectrale $E(\lambda)$, il est aisé de calculer l'équivalent lumineux par la formule :

$$\epsilon_1 = 680 \frac{\int E(\lambda) \bar{Y}(\lambda) d\lambda}{\int E(\lambda) d\lambda}$$

en lumens par Watt radié.

Ces valeurs, caractéristiques de la couleur émise, sont déduites directement des spectres d'émission sous excitation U.V. à l'aide du programme permettant le calcul des intégrales menant aux valeurs des coordonnées trichromatiques.

C H A P I T R E I I

LES SULFURES ALCALINO-TERREUX

II-1- TRAVAUX ANTERIEURS

L'observation de la luminescence de l'euporium divalent dans les sulfures MS (M=Mg,Ca,Sr) est très ancienne (5,6,7,8). L'émission de Eu^{2+} se présente sous la forme d'une bande issue des niveaux $4f^6 5d^1$ de plus basse énergie; son maximum se situe à 590 nm pour MgS:Eu, 647 nm pour CaS:Eu et 612nm pour SrS:Eu (Fig.II-1). Les orbitales 5d se divisent en deux groupes de symétrie t_{2g} et e_g . La bande d'absorption $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ se situe dans le visible, conférant une couleur orange ou rouge aux poudres; la bande $4f \rightarrow 5d(e_g)$ coïncide sensiblement avec le début de l'absorption du réseau-hôte au-dessous de 300 nm. La figure II-2 montre à titre d'exemple le spectre de réflexion diffuse de l'euporium dans CaS.

La première étude de cathodoluminescence a été réalisée par W. LEHMANN et F.M. RYAN (9) sur CaS:Eu. Le sulfure dopé était obtenu par interaction sous courant d'argon de CaS et de EuS mélangés à un halogénure d'ammonium et à du soufre. L'intensité maximum sous excitation cathodique fut obtenue pour un taux de substitution de l'euporium au calcium de 0,05% (conformément à l'usage, nous désignerons souvent dans ce qui suit la composition $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ par CaS:Eu 100 x%). CaS:Eu fut comparé à $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, le luminophore rouge alors utilisé en télévision. Le rendement énergétique (rapport de l'énergie du flux de photons émis à l'énergie du faisceau d'électrons) dépassait celui de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ de 50%. En raison de la plus faible sensibilité de l'oeil dans le domaine de la longueur d'onde d'émission du sulfure, le rendement lumineux de ce dernier n'atteignait cependant que 65% de celui du vanadate. Ces valeurs peuvent être notablement accrues par sensibilisation de l'émission de l'euporium par le cérium.

Plus récemment K. KATO et F. OKAMOTO ont préparé CaS:Eu par conversion de l'oxyde par un flux de carbonate de sodium et de soufre (10). Les poudres ainsi obtenues sont constituées de particules cristallines de forme régulière, sans aggrégats, présentant une stabilité accrue vis-à-vis de

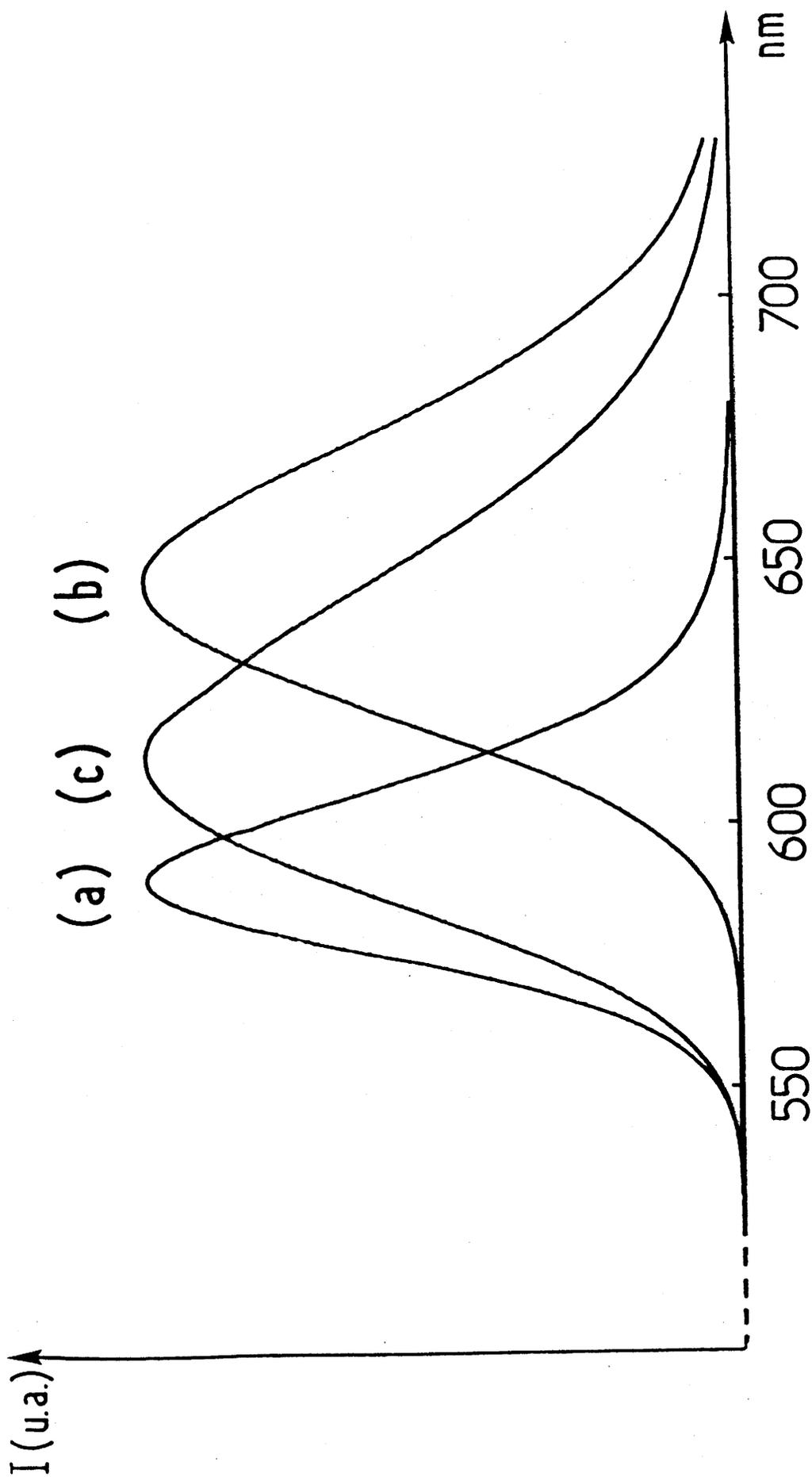


Fig.II-1- Spectres d'émission des sulfures MS:Eu 1% à 300 K :

(a) M = Mg	$(\lambda_{exc} = 470 \text{ nm})$
(b) M = Ca	$(\lambda_{exc} = 500 \text{ nm})$
(c) M = Sr	$(\lambda_{exc} = 520 \text{ nm})$

DENSITE
OPTIQUE

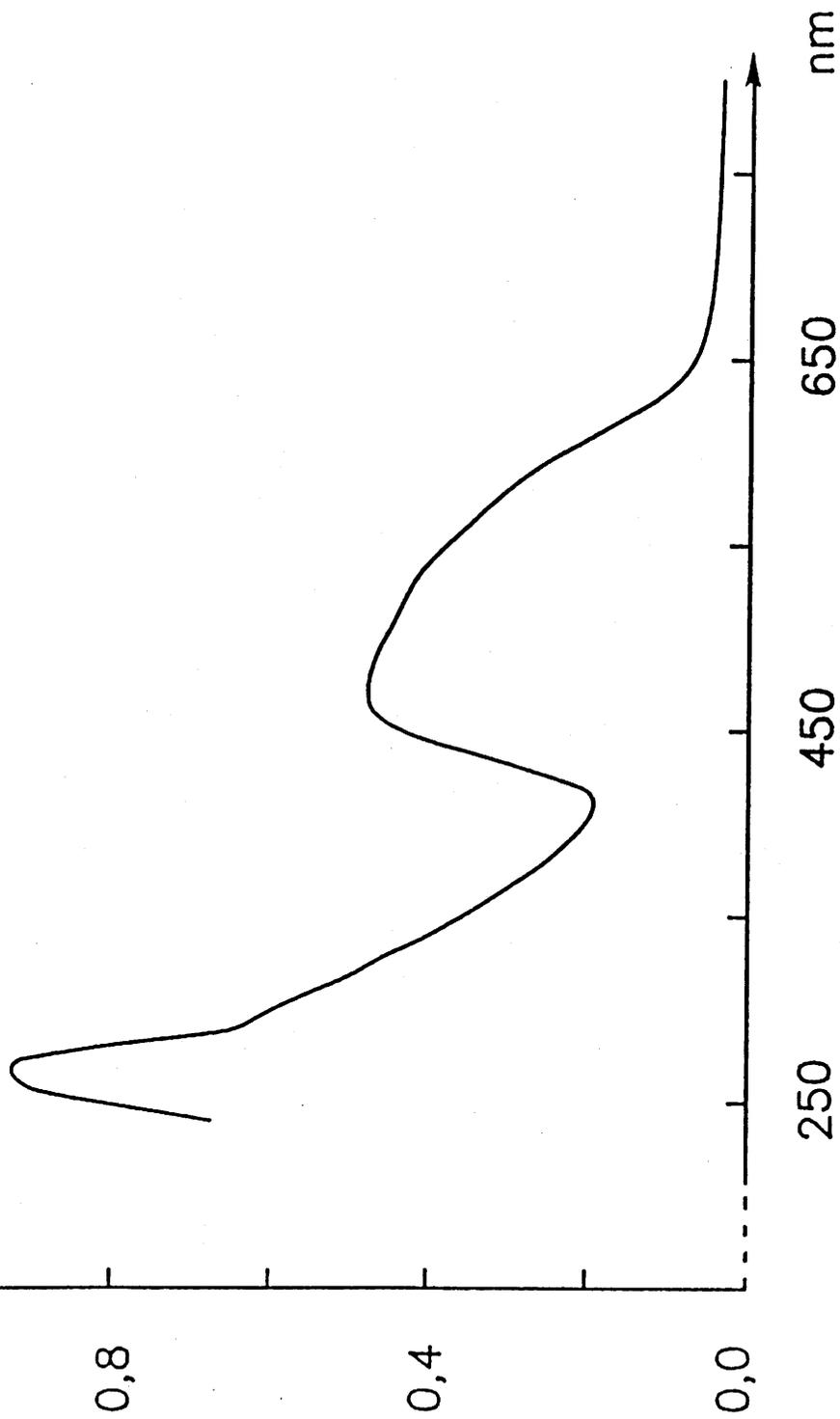


Fig.II-2- Spectre de réflexion diffuse du sulfure CaS:Eu 0,05%

l'eau. Les rendements énergétiques et lumineux ne représentent respectivement que 50 et 20 % de ceux de l'oxysulfure $Y_2O_2S:Eu$. La substitution du strontium au calcium abaisse le rendement énergétique.

H. KASANO et al. ont étudié la luminescence de Eu^{2+} dans CaS , MgS et leur solution solide (11). Les sulfures dopés étaient préparés sous un courant de H_2S contenant du PCl_3 . Le rendement énergétique obtenu pour $CaS:Eu$ atteint 75% de celui de $Y_2O_2S:Eu$; avec $MgS:Eu$ il dépasse celui de l'oxysulfure. Pour la composition $Mg_{0,9}Ca_{0,1}S:Eu$ 0,05% (avec 1‰ de baryum) qui possède des coordonnées trichromatiques voisines de $Y_2O_2S:Eu$, les auteurs annoncent un rendement supérieur de 15% à celui de ce dernier.

On constate donc que les rendements sont très influencés par le mode de préparation. Par ailleurs, des incertitudes existent sur les valeurs publiées, les rendements étant exprimés en valeur relative par rapport à des luminophores d'origine non précisée.

Nous avons donc cherché à déterminer les facteurs qui influent sur le rendement de luminescence des sulfures $MS:Eu$.

II-2- ETUDE DES FACTEURS INFLUENCANT LE RENDEMENT DE LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LES SULFURES MS (M=Ca, Sr, Ba)

II-2-1- Préparation des sulfures de départ

Les produits de départ sont constitués, soit de sulfates alcalino-terreux de CARLO-ERBA, soit de carbonates alcalino-terreux commercialisés par MERCK. Dans tous ces composés, la teneur en éléments de transition dont la présence pourrait affecter la luminescence, est inférieure à 0,002%.

L'oxyde d'europium fourni par RHÔNE-POULENC titre 99,99%.

L'hydrogène sulfuré utilisé est purifié par des solutions de CrCl_2 , NaHS et $\text{Ba}(\text{OH})_2$ qui permettent d'éliminer respectivement les traces d'oxygène, de HCl et de CO_2 ; le gaz passe ensuite sur un tamis moléculaire pour être séché avant d'être introduit dans le four. La figure II-3 représente le montage de purification du gaz H_2S , réalisé par F. GUILLEN.

Les sulfures de calcium, de strontium et de baryum sont obtenus à partir des sulfates par réduction sous courant d'hydrogène à 1000°C .

Les carbonates réagissent avec l'hydrogène sulfuré à cette même température pour donner les sulfures correspondants.

Les produits ainsi préparés ont été introduits en boîte à gants à atmosphère d'argon afin d'éviter leur altération par carbonatation ou hydrolyse.

II-2-2- Influence du mode de préparation sur l'intensité de la luminescence de l'europium dans les sulfures MS

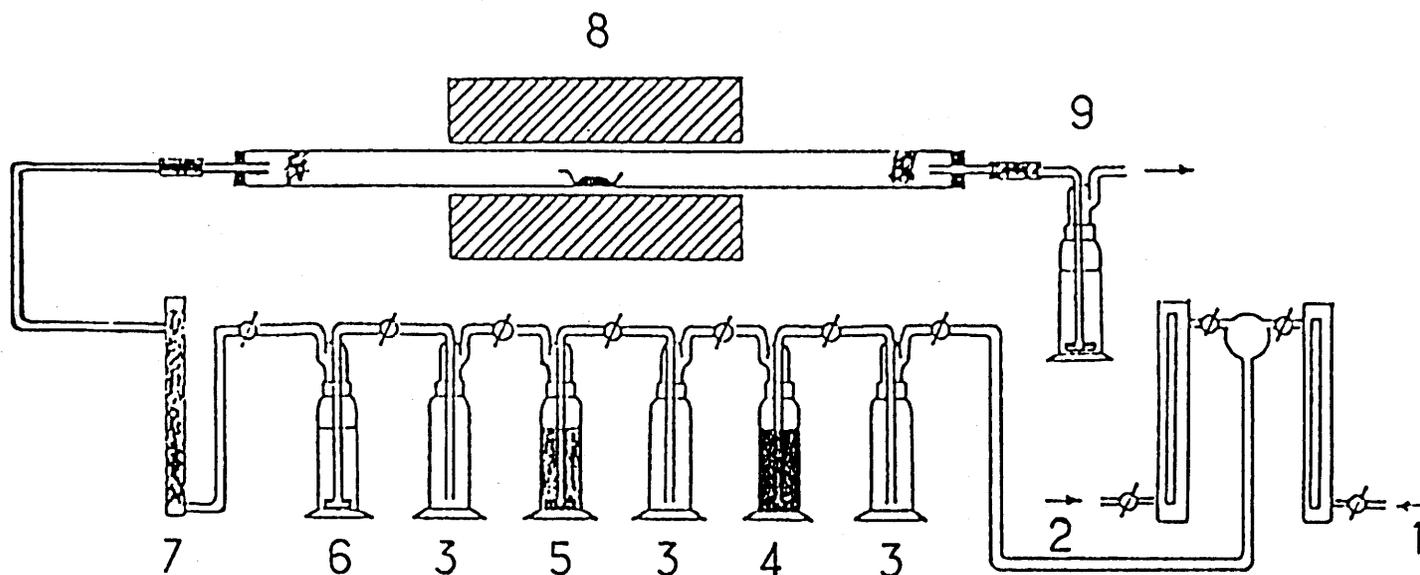
Cette étude a porté principalement sur CaS ; quelques essais préliminaires avaient confirmé que parmi les sulfures alcalino-terreux, celui-ci constituait le réseau-hôte le plus favorable pour l'obtention de rendements élevés.

De nombreuses préparations ont été nécessaires pour déterminer les conditions de synthèse les plus favorables. Pour des raisons de commodité, les premiers tests de luminescence ont donc souvent été réalisés sous excitation UV ou visible. L'étude a été conduite pour la composition $\text{CaS}:\text{Eu}$ 0,05%.

II-2-2-1- Influence de la méthode de dopage

Deux méthodes ont été utilisées :

- dopage du sulfure MS par voie sèche :



- 1) Entrée de H_2S
- 2) Entrée de Ar
- 3) Flacon de garde
- 4) Solution acide de $CrCl_2$
- 5) Solution de $NaHS$
- 6) Solution de $Ba(OH)_2$
- 7) Colonne de tamis moléculaire
- 8) Four
- 9) Solution de KOH

} purification du gaz
commercial

Fig.II-3- Schéma du montage de purification du gaz H_2S .

Comme il sera montré ultérieurement (II-2-3), l'émission de l'euporium présente dans ces sulfures une très forte autoextinction. Les taux de dopage en euporium étudiés sont donc très faibles.

Pour obtenir une bonne précision dans les pesées (les quantités préparées étant de l'ordre de quelques grammes) et une bonne répartition des ions dopants, nous avons préalablement effectué un dopage à 1% en mole, suivi d'une dilution en phase solide à la concentration en atomes d'euporium souhaitée.

Le premier dopage à 1% est réalisé en portant le mélange oxyde d'euporium, sulfure MS à 1100°C pendant 4 heures sous courant de H₂S. Un recuit dans les mêmes conditions s'est avéré nécessaire. Le mélange CaS, Ca_{0,99}Eu_{0,01}S est alors traité dans des conditions qui ont fait l'objet de l'étude décrite au paragraphe II-2-2-2.

- dilution des ions Eu²⁺ parmi les ions Ca²⁺ à partir d'une solution aqueuse :

Un sel alcalino-terreux (carbonate ou sulfate) est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique. L'euporium est introduit sous forme de chlorure en solution. Après évaporation de la solution, le sel alcalino-terreux est séché puis traité sous courant de H₂S entre 1000 et 1300°C.

Cette méthode permet une très bonne dispersion de l'euporium dans le réseau-hôte. Il en résulte une nette amélioration de la luminescence. Les rendements de photoluminescence et de cathodoluminescence sont respectivement augmentés de 30% et 100% par rapport au dopage par voie sèche.

II-2-2-2- Influence de l'atmosphère gazeuse, de la température et de la durée du traitement thermique.

On a examiné l'influence de diverses atmosphères lors du traitement final : H₂S, Ar, mélange Ar, H₂ (10%). Les

intensités de photoluminescence pour un courant de H_2S sont toujours inférieures à celles obtenues avec le mélange argon, hydrogène, ceci plus particulièrement lorsque l'échantillon est préparé par la méthode de dilution de Eu^{2+} en phase solide (tableau II-1). L'examen des spectres de réflexion diffuse montre que la bande d'absorption de l'ion Eu^{2+} située dans le visible, est nettement moins intense lorsque la préparation est effectuée sous courant d'hydrogène sulfuré (Fig.II-4). La différence d'intensité de luminescence est donc due essentiellement à une plus faible concentration en europium divalent. Malgré la teneur en europium divalent plus faible, les échantillons recuits sous atmosphère de H_2S présentent sous excitation cathodique une intensité légèrement supérieure à celle des produits retraités sous argon-hydrogène. Dans ces conditions d'excitation, les ions Eu^{3+} participent en effet certainement à la luminescence. Ils peuvent capter les électrons transférés de la bande de valence à la bande de conduction par le faisceau incident et passer au degré +2 dans l'état excité. La présence d'ions au degré +3 peut donc même avoir un effet bénéfique en favorisant le transfert à l'europium de l'énergie absorbée par le réseau.

Lorsque la préparation a comporté un traitement sous mélange Ar, H_2 , l'intensité de photoluminescence ou de cathodoluminescence ne croît que légèrement avec la température dans le domaine 1000-1300°C. Sous atmosphère de H_2S , l'augmentation avec la température est beaucoup plus forte (tableau II-2) ; à 1300°C, l'écart avec les valeurs obtenues avec le mélange Ar, H_2 est très minime.

Le gain d'absorption observé dans les spectres de réflexion diffuse (Fig.II-5) peut être dû à l'accroissement de la teneur en europium divalent, mais l'augmentation de la taille des grains avec la température contribue certainement à l'évolution observée.

En améliorant la distribution des ions Eu^{2+} dans le réseau et en augmentant la taille des grains, l'allongement de la durée du traitement thermique entraîne une amélioration

Tableau II-1- Influence de l'atmosphère gazeuse sur l'intensité relative de photoluminescence de CaS:Eu0,05% sous excitation U.V. à 274 nm pour des échantillons dopés par voie sèche ou par dilution par voie aqueuse.

	Dopage par voie sèche	Dilution par voie aqueuse
1 ^{er} traitement sous H ₂ S	35	58
Recuit sous H ₂ S	40	81
Recuit sous Ar, H ₂	70	100

Tableau II-2- Influence de la température du traitement thermique sur l'intensité relative de photoluminescence de MgS:Eu 0,05% et CaS:Eu 0,05% préparés sous atmosphère de H₂S.

Température (°C)	MgS:Eu 0,05%	CaS:Eu 0,05%
1000	-	80
1100	35	94
1200	86	100
1300	100	-

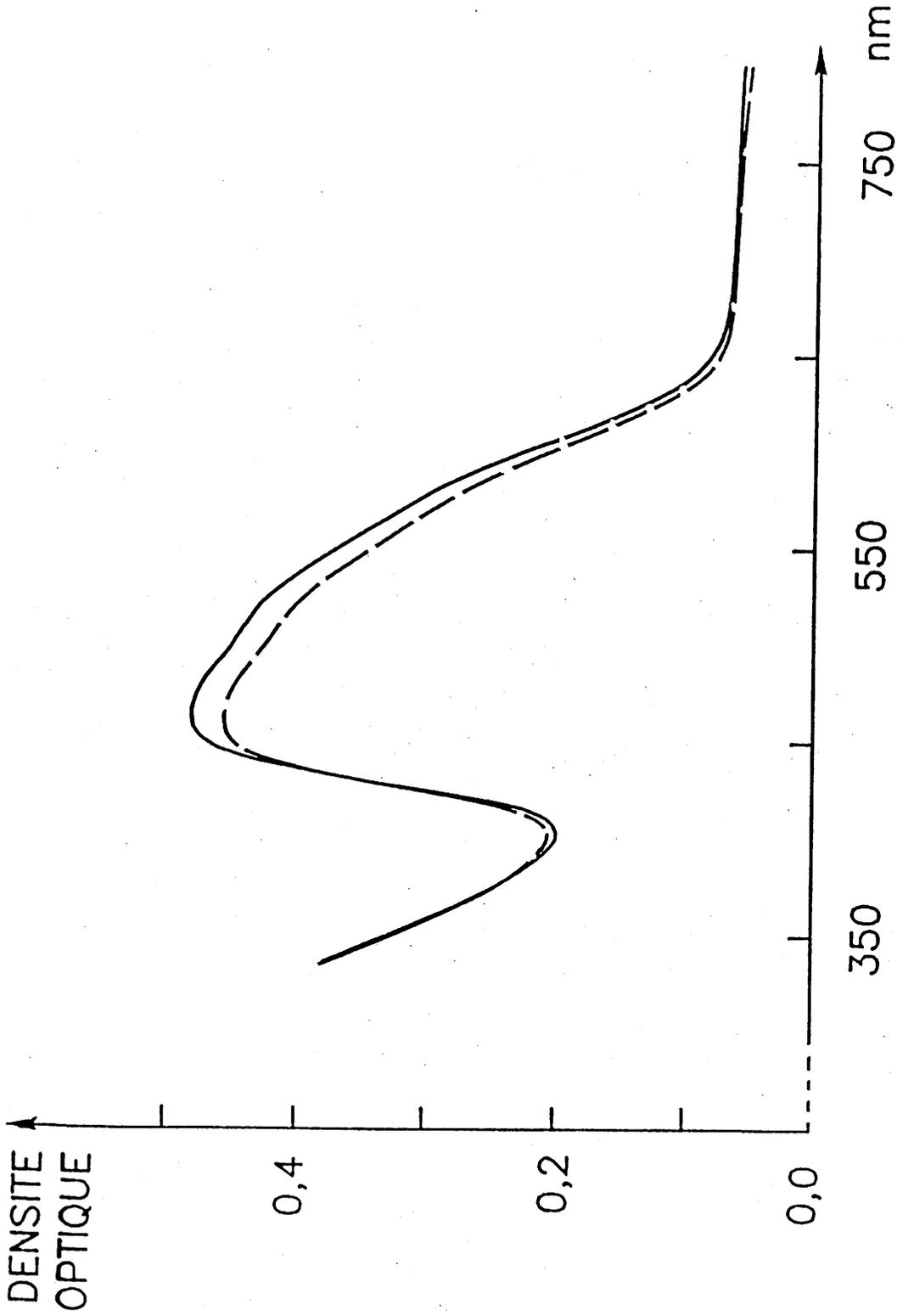


Fig. II-4- Spectres de réflexion diffuse du sulfure CaS:Eu
0,05% recuit sous courant H₂S (—) et sous-courant
Ar, H₂ (---).

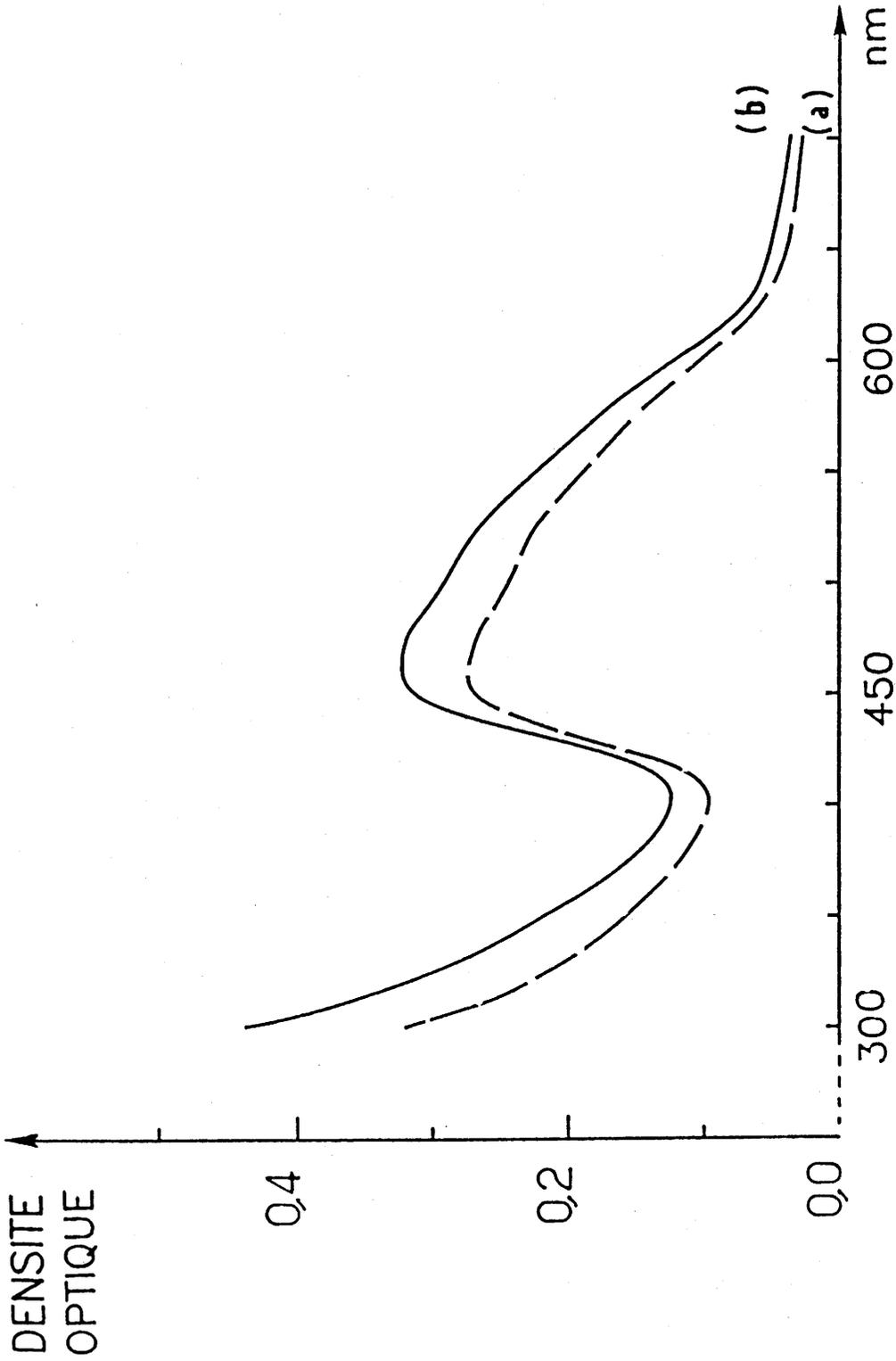


Fig.II-5- Spectres de réflexion diffuse des sulfures CaS:Eu

0,05 % traités :

(a) sous courant Ar, H₂, à 1000°C pendant 8 heures

(b) sous courant Ar, H₂, à 1100°C pendant 8 heures

notable lorsque la préparation est réalisée sous courant d'argon et d'hydrogène.

II-2-2-3- Influence de l'addition du chlorure d'ammonium sur l'intensité de luminescence de CaS:Eu

D'après W. LEHMANN et F.M. RYAN (9), le chlorure d'ammonium n'agit pas uniquement comme un flux permettant d'augmenter la taille des grains, mais participe activement au processus d'émission de CaS:Eu^{2+} . Le produit résultant d'un premier traitement thermique à 1200°C sous courant de H_2S pendant plusieurs heures n'est pratiquement pas luminescent. Un recuit en présence de chlorure d'ammonium à 1200°C pendant une heure restitue une forte intensité de luminescence.

Les échantillons que nous avons préparés à 1200°C sous H_2S , comme indiqué par W. LEHMANN et F.M. RYAN, présentent en fait, une intensité de luminescence relativement élevée. On peut donc penser que l'hydrogène sulfuré utilisé par ces auteurs possédait une teneur notable en oxygène, et que la présence de chlorure d'ammonium, comme nous l'avons constaté lors de la synthèse de MgS , favorisait la sulfuration.

Nous avons examiné si la présence de NH_4Cl avait un effet bénéfique en améliorant la distribution de l'euprium dans les échantillons préparés par dopage en phase solide. Le mélange de sulfure de calcium et de chlorure d'ammonium est placé dans un creuset couvert afin de ralentir l'évaporation de NH_4Cl . La figure II-6 montre la variation de la photoluminescence en fonction de la quantité de chlorure ajoutée pour des échantillons préparés à 1000°C sous atmosphère d'argon et d'hydrogène. L'addition de quantités inférieures à 10% en mole n'entraîne que des variations minimales. Une teneur plus élevée dans le mélange des produits de départ entraîne une chute de la luminescence : les spectres de diffraction X comporte alors les raies d'une seconde phase.

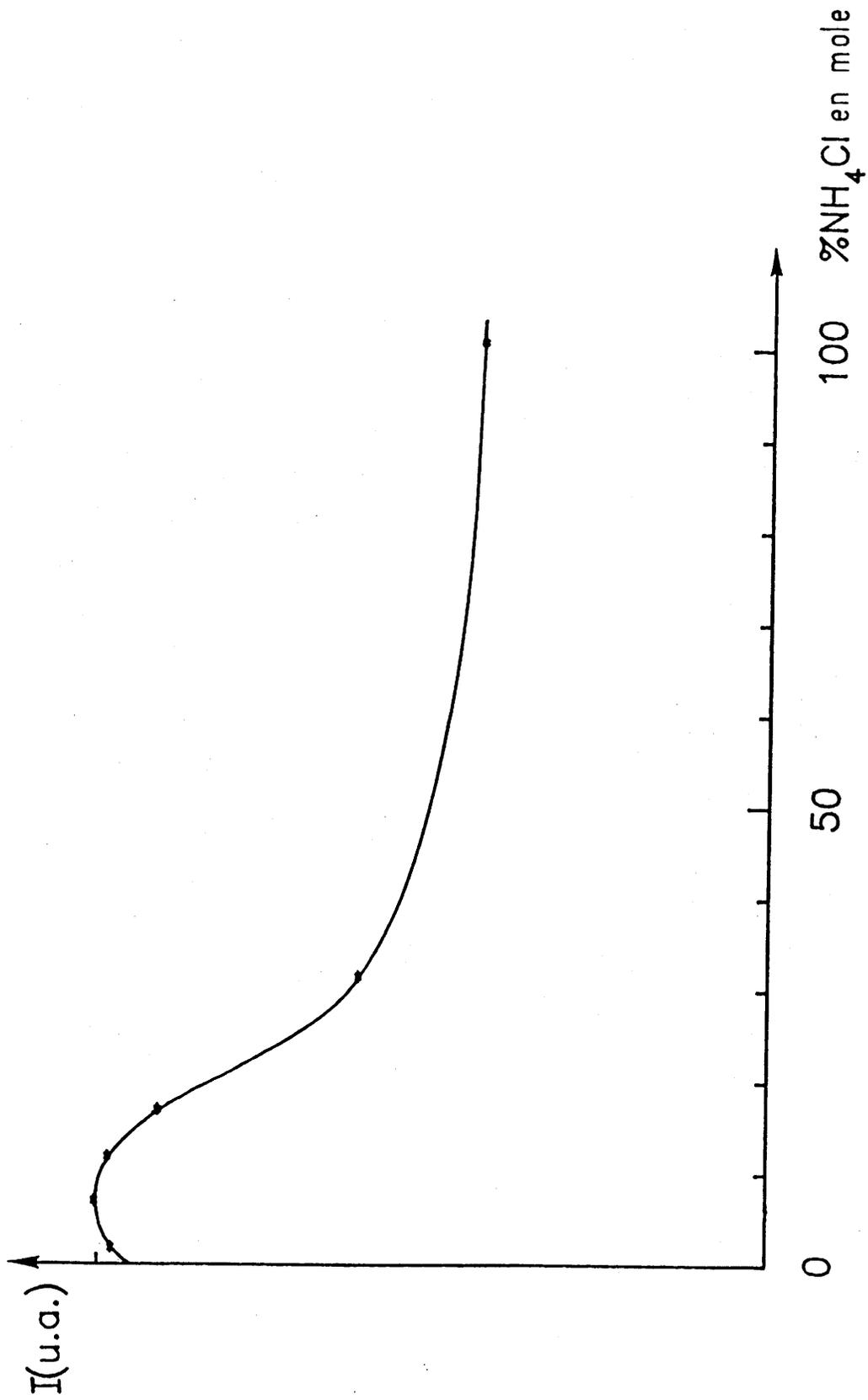


Fig. II-6- Influence du taux de chlorure d'ammonium ajouté lors de la synthèse d'échantillons de CaS: 0,05% Eu^{2+} sur l'intensité de photoluminescence ($\lambda_{\text{exc}} = 274 \text{ nm}$).

II-2-3- Influence de la concentration en ions activateurs

La figure II-7 montre la variation de l'intensité d'émission en fonction de la concentration en europium pour une excitation ultraviolette ($\lambda = 274$ nm, longueur d'onde située dans le domaine d'absorption du réseau) ou cathodique. Dans les deux cas, les meilleurs rendements ont été obtenus pour les teneurs voisines de 0,1 % en mole. L'autoextinction de l'euporium dans le sulfure CaS commence donc dès les très faibles concentrations.

L'extinction par concentration de l'euporium résulte de transferts d'énergie entre les ions Eu^{2+} jusqu'à des impuretés ou des défauts. Les interactions ayant la plus grande portée sont de nature dipolaire électrique. Leur rôle aux faibles concentrations est donc prédominant. Elles induisent une probabilité de transfert donnée par la formule (12,13) :

$$P = 3,02 \cdot 10^{12} \frac{P_a}{R^6 \tau} \int \frac{f_a(E) f_e(E)}{E^4} dE$$

R : distance entre les deux ions en Å.

P_a : force d'oscillateur de la bande d'absorption (reflète la probabilité des transitions).

τ : durée de vie de l'état excité en secondes.

E : énergie des photons en eV.

$f_a(E)$ et $f_e(E)$: distribution spectrale normalisée des bandes d'absorption et d'émission :

$$\int f_a(E) dE = \int f_e(E) dE = 1$$

On en déduit la distance critique, distance à laquelle la probabilité de transfert est égale à la probabilité radiative $1/\tau$:

$$R_C^6 = 3,02 \cdot 10^{12} P_a \int \frac{f_a(E) f_e(E)}{E^4} dE$$

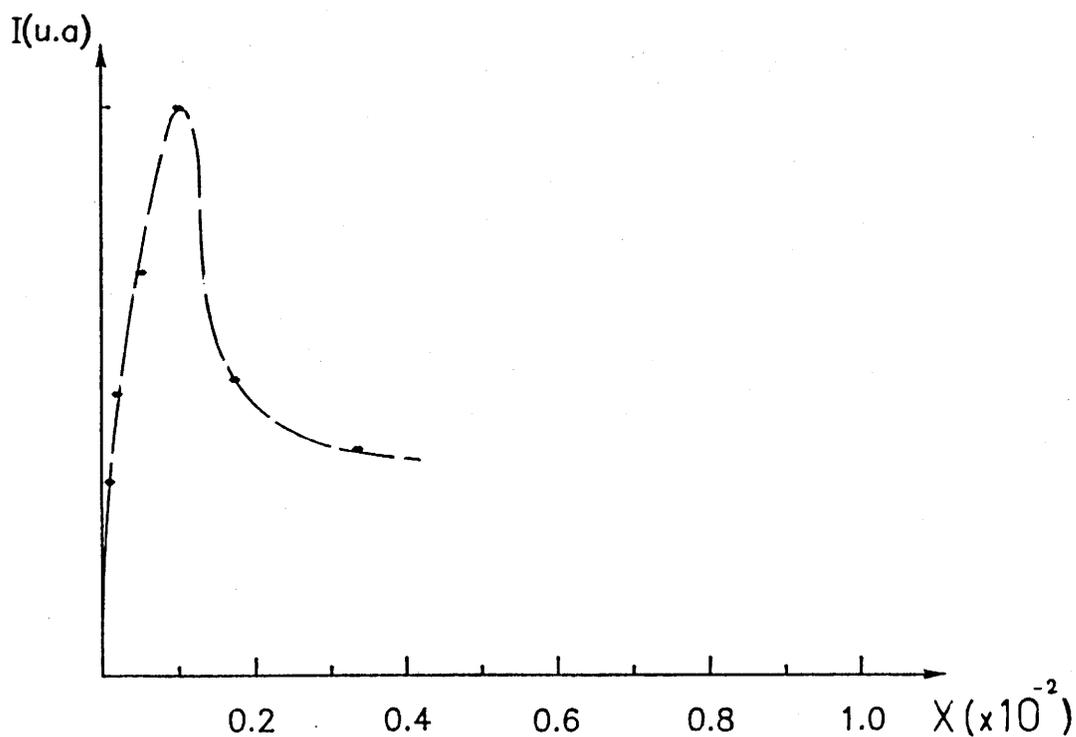
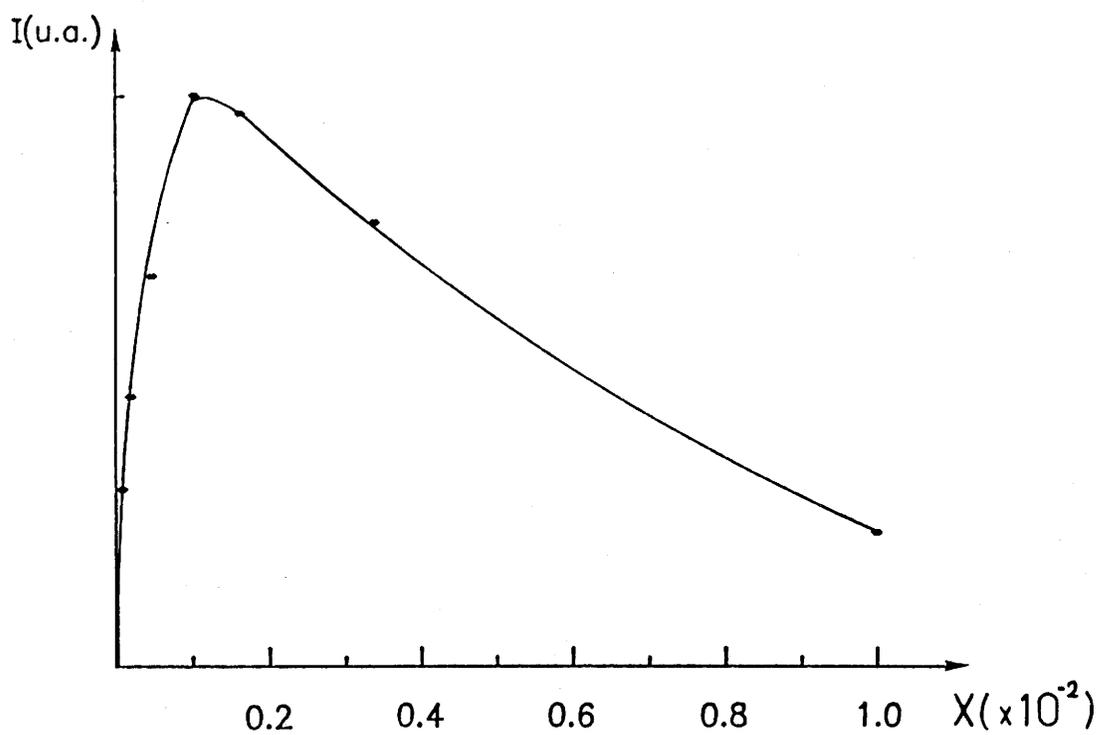


Fig.II-7- Influence de la concentration en europium sur le rendement lumineux du sulfure $Ca_{1-x}Eu_xS$ de photoluminescence (—) ($\lambda_{exc} = 274 \text{ nm}$) et de cathodoluminescence(---)(courbes normalisées).

La figure II-8 montre les spectres d'excitation et d'émission normalisés. On en déduit la valeur de l'intégrale : $1,163 \cdot 10^{-3} \text{ eV}^{-5}$.

En prenant pour P_a la valeur moyenne de la force d'oscillateur de la transition $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ de l'euporium dans les halogénures alcalins, $3,7 \cdot 10^{-2}$ (14), on obtient :
 $R_c = 22,5 \text{ \AA}$.

Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue pour des oxydes (13), le décalage de Stokes et l'énergie E étant plus faibles. Elle ne peut cependant expliquer la forte extinction observée.

La migration d'énergie ne peut en effet avoir lieu que lorsque la concentration en euporium correspond à des distances interatomiques inférieures à R_c . De la concentration x_c correspondant à la concentration optimale, on tire une valeur approchée de R_c :

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4 \pi xN} \right)^{1/3} \quad (13)$$

G. BLASSE a ainsi obtenu pour un certain nombre de réseaux des valeurs proches de celles déduites des données spectroscopiques.

La valeur de R correspondant à $x = 0,001$ s'élève à $44,5 \text{ \AA}$. Si les ions Eu^{2+} sont distribués de manière homogène dans le réseau, la distance moyenne qui les sépare est donc beaucoup trop grande pour permettre des migrations d'énergie par interaction dipôle-dipôle.

Les transitions étant permises, il existe une probabilité non négligeable de transfert radiatif résultant du recouvrement des spectres d'absorption et d'émission. Une forte réabsorption du rayonnement émis modifierait cependant la forme de la bande d'émission. On n'observe pas de déformation notable de celle-ci du côté des courtes longueurs d'onde (cf. II-4).

Une explication à la forte extinction observée peut être l'existence de domaines riches en euporium, conséquence de la différence de taille entre les ions Ca^{2+} et Eu^{2+} .

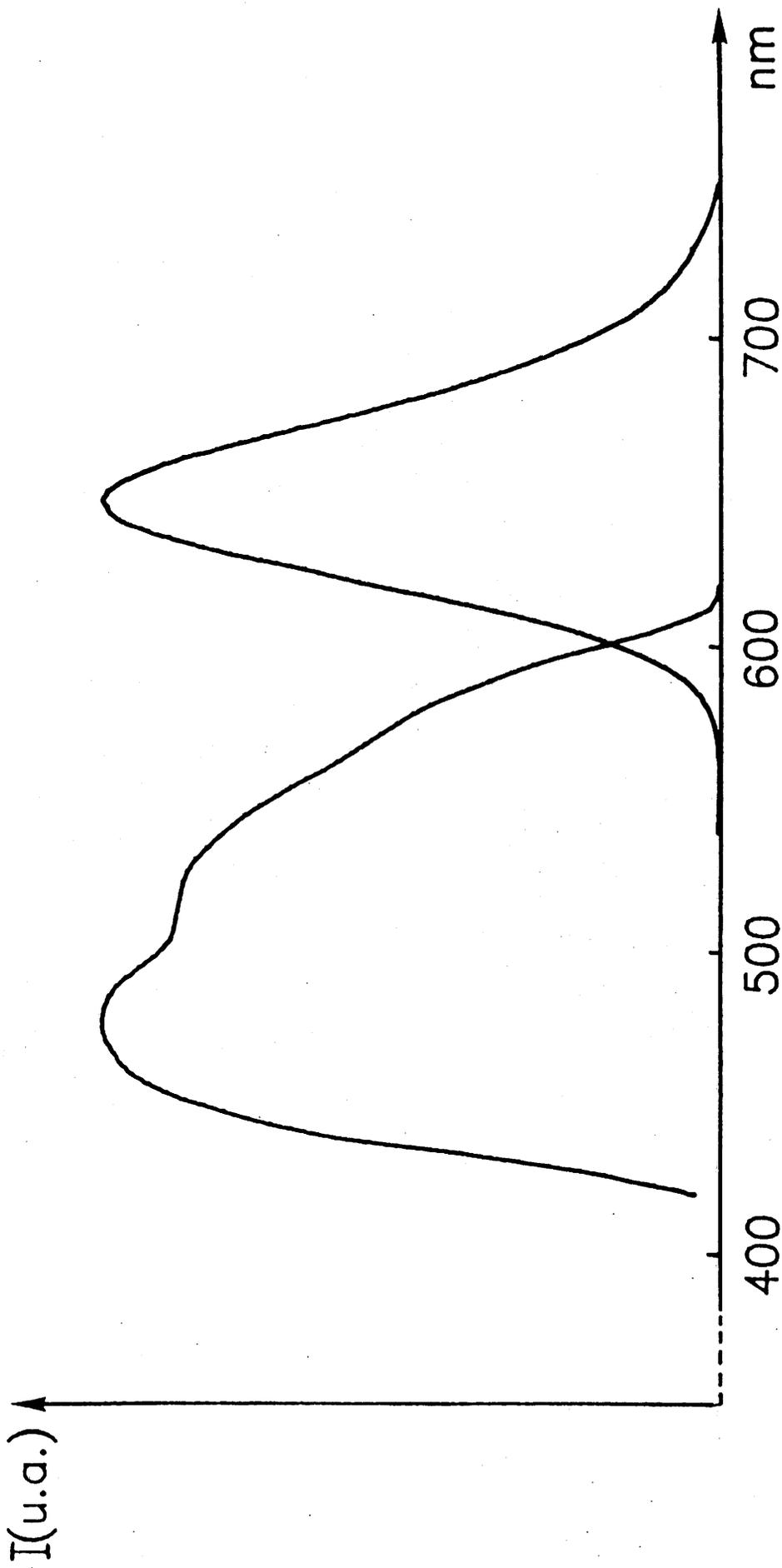


Fig. II-8- Spectres d'excitation ($\lambda_{exc} = 500$ nm) normalisés de CaS:Eu 0,05% à 300 K.
($\lambda_{fluo} = 647$ nm) et d'émission

II-3- ETUDE DES FACTEURS INFLUENCANT LE RENDEMENT DE LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LE SULFURE DE MAGNESIUM

II-3-1- Mode de préparation

Il est très difficile de préparer ce sel exempt d'impuretés. Plusieurs méthodes sont proposées pour la synthèse du sulfure de magnésium à partir des constituants (15). Cependant, la formation d'oxyde ou la présence de métal résiduel est difficilement évitable dans ces conditions.

H. KASANO, K. MEGUMI et H. YAMAMOTO ont récemment signalé l'obtention de sulfure de magnésium pur à 98% grâce à l'action du trichlorure de phosphore (11). La sulfuration se fait en trois étapes. Le produit de départ, le sulfate de magnésium, est d'abord traité sous H_2S pendant 3 à 4 heures à $1100^\circ C$; le produit obtenu subit 2 recuits à $1200^\circ C$ pendant 3 heures, du trichlorure de phosphore étant introduit pendant les 30 dernières minutes de la réaction. Les travaux de BUTJAGIN ont montré que PCl_3 est un poison violent (pour les animaux, la dose de 3mg par litre d'air est mortelle après 3 heures de séjour dans l'atmosphère infectée) (16). Aussi avons-nous renoncé à cette méthode de synthèse.

Trois méthodes différentes ont retenu notre attention :

1) utilisation d'un flux composé de soufre et de carbonate de sodium pour la conversion de l'hydroxocarbonate de magnésium $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$ sous courant de H_2S ,

2) traitement sous courant de H_2S en trois étapes en partant de l'hydroxocarbonate, commercialisé par CARLO-ERBA ou du magnésium en poudre fourni par CERAC,

3) action de H_2S sur le chlorure double d'ammonium et de magnésium. Cette méthode a été décrite par T.W. SARGE (17).

Nous avons effectué quelques essais de préparation de MgS en présence d'un flux, méthode susceptible de conduire à des cristaux plus volumineux que par les méthodes par voie sèche, caractéristique favorable à la fois pour la résistance à l'action de l'eau et pour l'obtention de rendements de cathodoluminescence élevés. La méthode conduit à un produit fondu, formé d'un mélange d'oxyde MgO, de sulfure MgS et de polysulfures alcalins. A 600°C, le mélange obtenu est coloré en rouge orangé, révélant la présence de polysulfures. Compte tenu de sa sensibilité à l'action de l'eau, la séparation de MgS des polysulfures alcalins par lavage à l'eau semble difficilement envisageable. Nous n'avons pas poursuivi plus en avant l'étude de ce procédé dans le cadre de notre thèse.

Le deuxième mode opératoire est constitué de trois traitements thermiques sous courant de H₂S, entrecoupés de broyages effectués en boîte sèche :

1ère étape : le produit de départ mélangé avec du soufre et du chlorure d'ammonium, en proportion équimolaire, est porté à 700°C pendant 4 heures.

2ème étape: le mélange d'oxyde et de sulfure de magnésium obtenu est broyé avec 50% en masse de chlorure d'ammonium, puis porté à 1200°C pendant 3 à 4 heures.

3ème étape: après un nouvel ajout de chlorure d'ammonium, 5% en masse du mélange obtenu, un traitement thermique à 1300°C, permet la conversion maximale de MgO en MgS.

Le rôle du chlorure d'ammonium est de convertir l'oxyde de magnésium en chlorure, plus facilement transformé en sulfure. Nous avons constaté qu'il faut réduire au maximum le taux d'oxyde dès la première étape. Si la proportion de MgO par rapport à MgS est trop importante, sa conversion devient très difficile. Aussi reste-t-il toujours plus de MgO avec

l'hydroxocarbonate comme produit de départ qu'avec le magnésium métallique. Le taux de MgO, estimé d'après les spectres de diffraction X, s'élève à 5% du sulfure obtenu. La reproductibilité est assurée, mais la présence de l'oxyde affecte l'intensité de la cathodoluminescence et la stabilité chimique du sulfure (11).

La troisième méthode explorée a permis d'obtenir un sulfure présentant un spectre de rayons X totalement dépourvu des raies de MgO. Le chlorure double de magnésium et d'ammonium est obtenu en dissolvant dans l'eau du chlorure de magnésium et du chlorure d'ammonium en proportion stoechiométrique. Après évaporation puis séchage à 130°C, le produit est porté 1 heure à 700°C puis à une température comprise entre 1000 et 1300°C pendant 5 heures. Le chlorure d'ammonium ne joue pas seulement le rôle de fondant, mais assure également l'apport d'ions chlorures nécessaires pour la conversion de l'oxyde ayant pu se former lors de la déshydratation.

II-3-2- Influence des conditions de préparation sur l'intensité de la luminescence de l'euporium dans le sulfure MgS.

Nous avons utilisé la dernière méthode décrite précédemment. Le dopage est réalisé en ajoutant une solution de chlorure d'euporium à celle de chlorure de magnésium. Cette méthode a conduit à des intensités de cathodoluminescence trois fois supérieures environ à celles présentées par les échantillons obtenus par interaction de EuS et MgS préparé par la deuxième méthode.

Aucune variation notable du rendement de cathodoluminescence n'a été observée lorsque la température du traitement final a été variée entre 1100 et 1300°C.

Des recuits sous courant de H_2S ou du mélange argon hydrogène n'ont pas permis d'obtenir d'amélioration.

II-3-3- Influence de la concentration en europium

Le rayon ionique de l'europium divalent ($1,17 \overset{\circ}{\text{Å}}$) étant 1,6 fois plus grand que celui de l'ion substitué Mg^{2+} ($0,72 \overset{\circ}{\text{Å}}$) (18), on s'attend à une solubilité très faible de EuS dans MgS.

Avant d'examiner l'influence de la concentration en europium sur l'intensité de la luminescence, on a donc étudié la limite de solubilité de EuS dans MgS par microsonde électronique.

La microanalyse élémentaire par microsonde électronique utilise le rayonnement X primaire excité par un faisceau incident très fin d'électrons. Sous l'effet du faisceau d'électrons, des zones luminescentes et des zones sombres peuvent être distinguées. Ainsi avons-nous la possibilité de faire des analyses locales.

La répartition de l'europium dans le sulfure de magnésium est bien illustrée par le cliché de microanalyse de la figure II-9 sur lequel les points blancs représentent les signaux correspondant à cet élément. Pour des taux de dopage égaux ou supérieurs à 1% en mole, les accumulations d'europium à certains endroits sont traduites par les grosses taches blanches qui correspondent à des zones non luminescentes. Les parties bien luminescentes présentent une bonne dispersion des atomes d'europium. Dans les zones très riches en europium, l'analyse ne révèle pas de magnésium. Le soufre y est présent; l'europium reste donc sous forme de EuS. Pour un taux de dopage de 0,5 % atome d'europium par atome de magnésium, on n'observe pas de zones d'accumulation en europium.

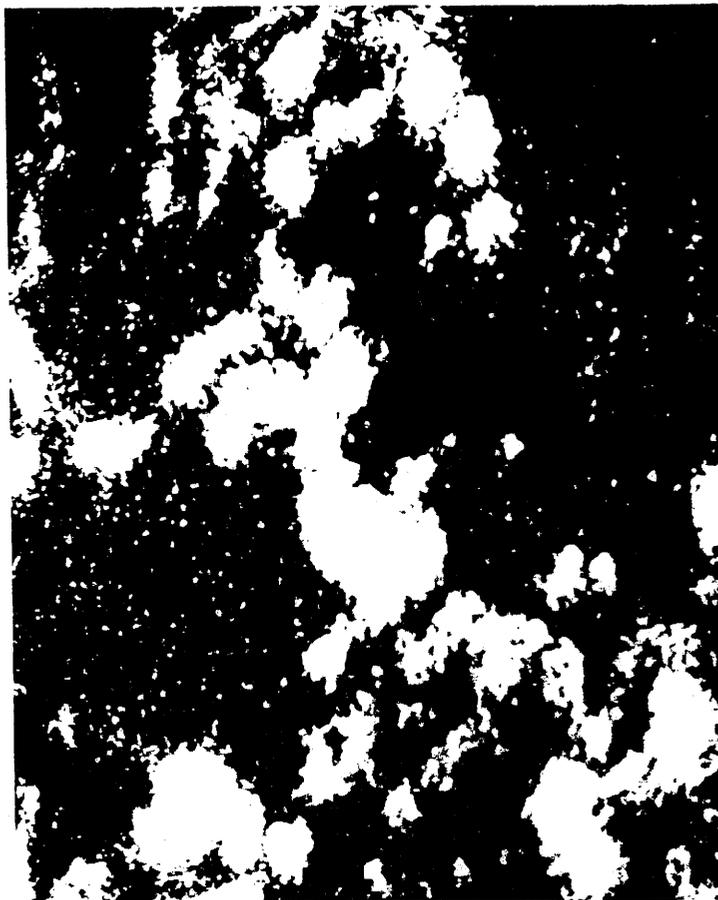


Fig.II-9 - Cliché de microanalyse de l'euporium dans le sulfure $MgS:Eu$ 1% en microsonde électronique (grandissement x 500).

La figure II-10 montre la variation des intensités de photoluminescence et de cathodoluminescence en fonction de la concentration en europium dans le sulfure MgS. Le maximum d'intensité est observé pour un taux de substitution voisin de 0,05%. Cette valeur est supérieure à celle indiquée par H. KASANO et al. (11) pour une excitation électronique : 0,01% seulement. Le décalage de Stokes est particulièrement faible, favorisant les transferts d'énergie entre ions Eu^{2+} . Comme discuté dans le cas de CaS, une aussi forte extinction peut cependant être difficilement interprétée si on suppose une distribution homogène des atomes d'europium dans le réseau. On peut donc supposer qu'il se forme des domaines riches en europium, d'étendue trop faible pour être décelés à la microsonde électronique, au sein desquels des migrations d'énergie peuvent s'établir.

II-4- EXTINCTION THERMIQUE DE L'EMISSION DES SULFURES MS:Eu **(M = Mg,Ca,Sr,Ba). DIAGRAMMES DE CONFIGURATION**

Pour les températures supérieures à 300 K, l'échantillon est disposé dans une cellule comportant une résistance chauffante. La cellule est recouverte d'une lame de verre en silice. On a pris soin de vérifier qu'aucune dégradation des échantillons ne s'était produite lors du chauffage en comparant après refroidissement l'intensité de luminescence à son niveau initial.

La figure II-11 représente la variation de l'intensité d'émission des sulfures MS:Eu 0,05 % pour une excitation dans la bande d'absorption $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ de l'ion Eu^{2+} située dans le visible.

L'intensité d'émission de CaS:Eu décroît lentement à partir de la température ambiante. La stabilité de l'émission

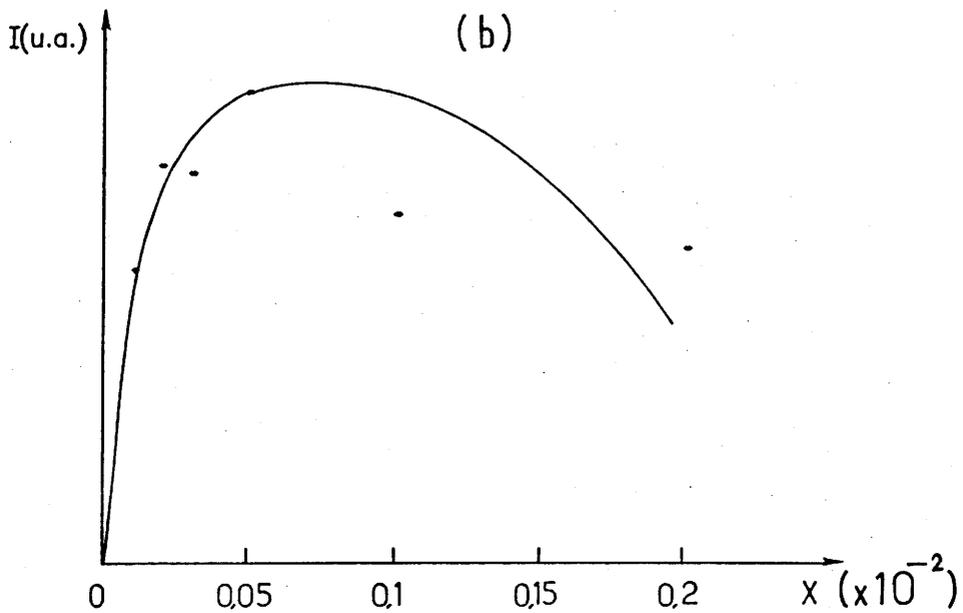
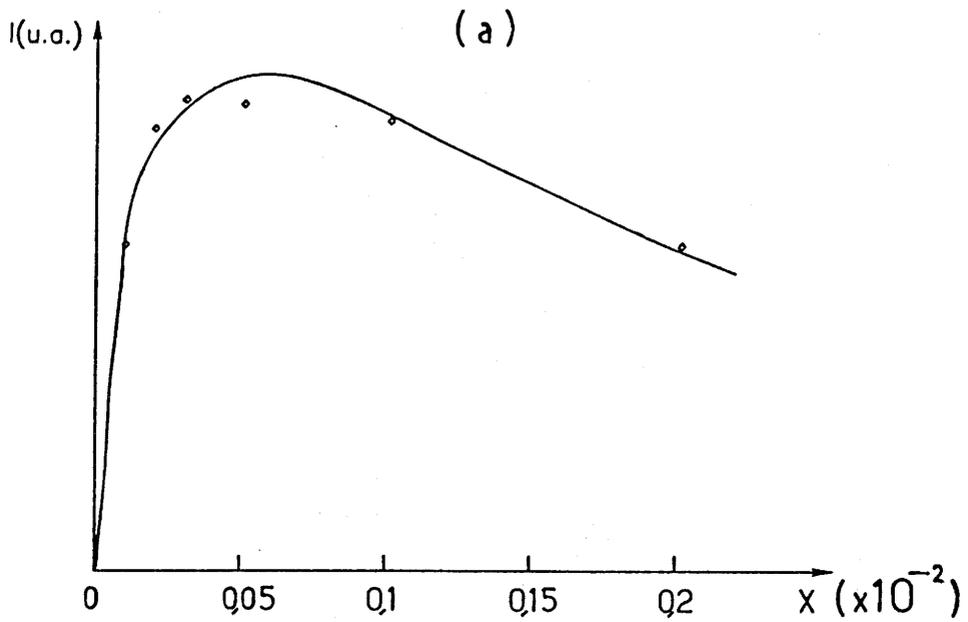


Fig.II-10- Variation des intensités de photoluminescence (a)
($\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$) et de cathodoluminescence (b) en
fonction de la concentration en europium dans
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ (courbes normalisées).

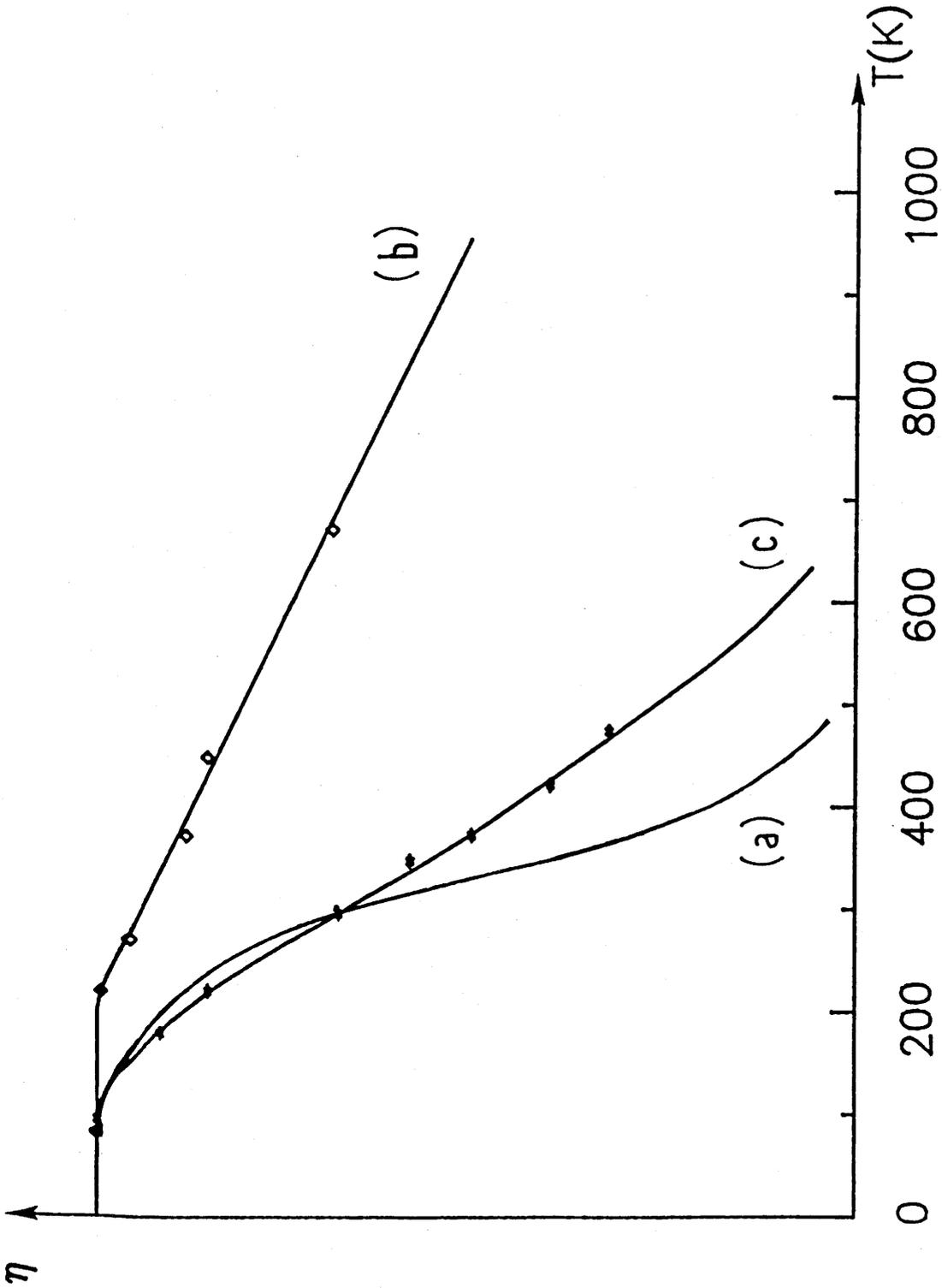


Fig. II-11- Courbes d'extinction thermique de l'émission de l'euporium dans les sulfures MS:Eu 0,05% :

- (a) M = Mg
- (b) M = Ca
- (c) M = Sr.

est remarquable puisqu'à 400°C, les deux tiers de l'intensité subsistent.

Le comportement thermique de l'émission de l'euporium dans les sulfures MgS et SrS est beaucoup moins bon. L'extinction thermique débute à plus basse température et s'effectue beaucoup plus brutalement. A 300 K, l'intensité est déjà réduite d'un tiers.

Avec BaS, même à 4 K, l'émission de Eu^{2+} n'a pu être observée.

Dans les oxydes, l'extinction de l'euporium est liée à l'accroissement de la probabilité de transitions non radiatives résultant du décalage entre les courbes de configuration relatives à l'état excité et à l'état fondamental (Fig.II-12). Ces courbes représentent la variation d'énergie potentielle en fonction de la distance cation-anion. Le passage d'un électron d'une orbitale 4f sur une orbitale 5d modifie la liaison; il en résulte une modification de la distance d'équilibre a_{uv} . Dans le modèle de Mott, la température d'extinction thermique est liée à l'écart d'énergie entre le minimum de la courbe de l'état excité et l'intersection de la parabole relative à l'état fondamental (Fig.II-13). Plus la modification est grande, plus le décalage de Stokes, écart d'énergie entre les maxima des bandes d'absorption et d'émission, est important et plus la température d'extinction thermique est basse.

La bande d'absorption $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ est considérablement élargie par l'interaction entre l'électron 5d et les six électrons 4f (19). Il n'est donc pas possible de déterminer avec précision le décalage de Stokes. La largeur de la bande d'émission est d'autant plus grande que le décalage de Stokes est grand (Fig.II-13 : les transitions issues d'un même niveau vibrationnel peuvent présenter des écarts d'énergie ΔE_b

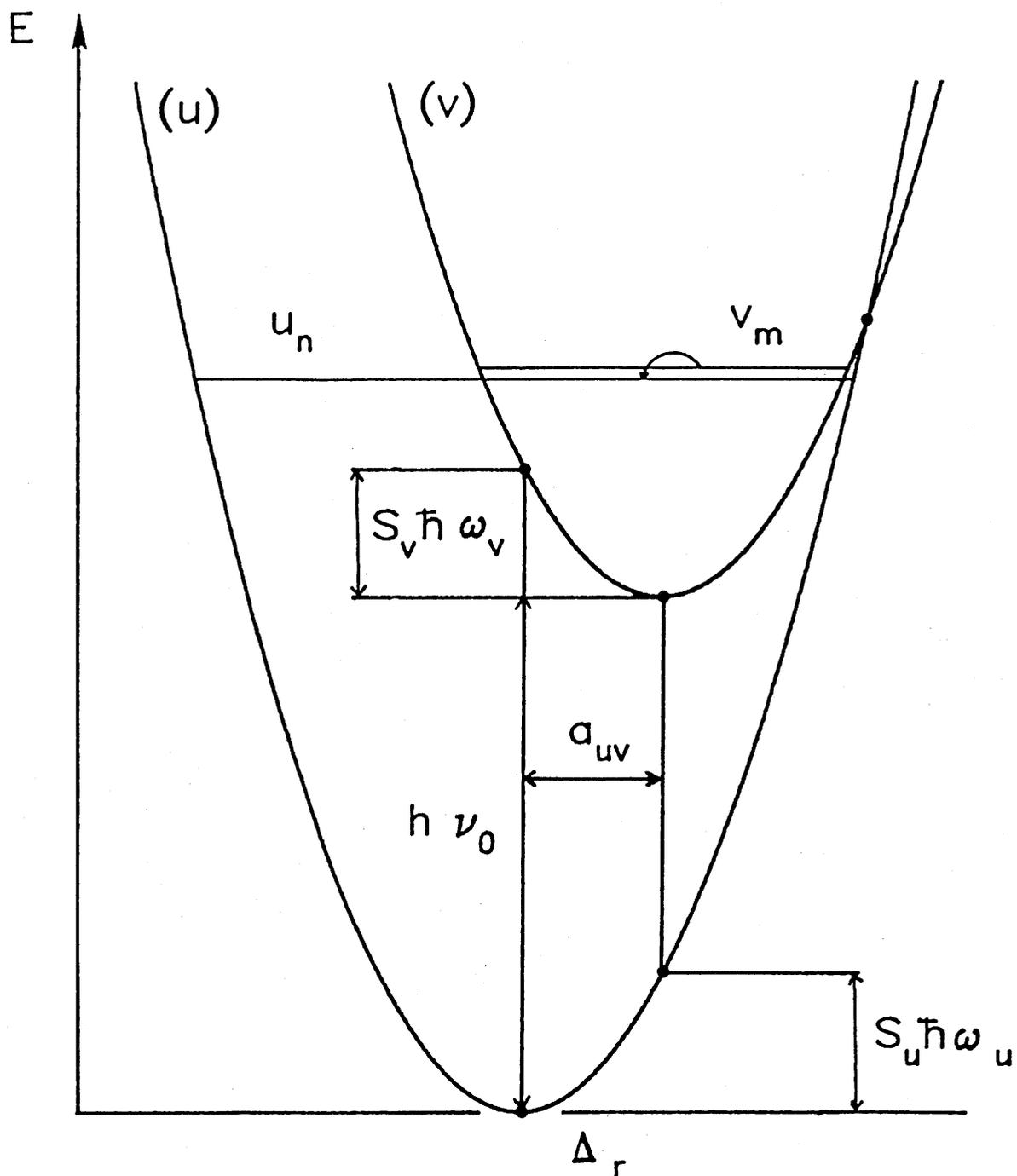


Fig.II-12- Transition non radiative entre les états v_m et u_n des paraboles v et u présentant un décalage de Franck-Condon a_{uv} et des énergies de phonons $\hbar \omega_v$ et $\hbar \omega_u$ selon le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER.

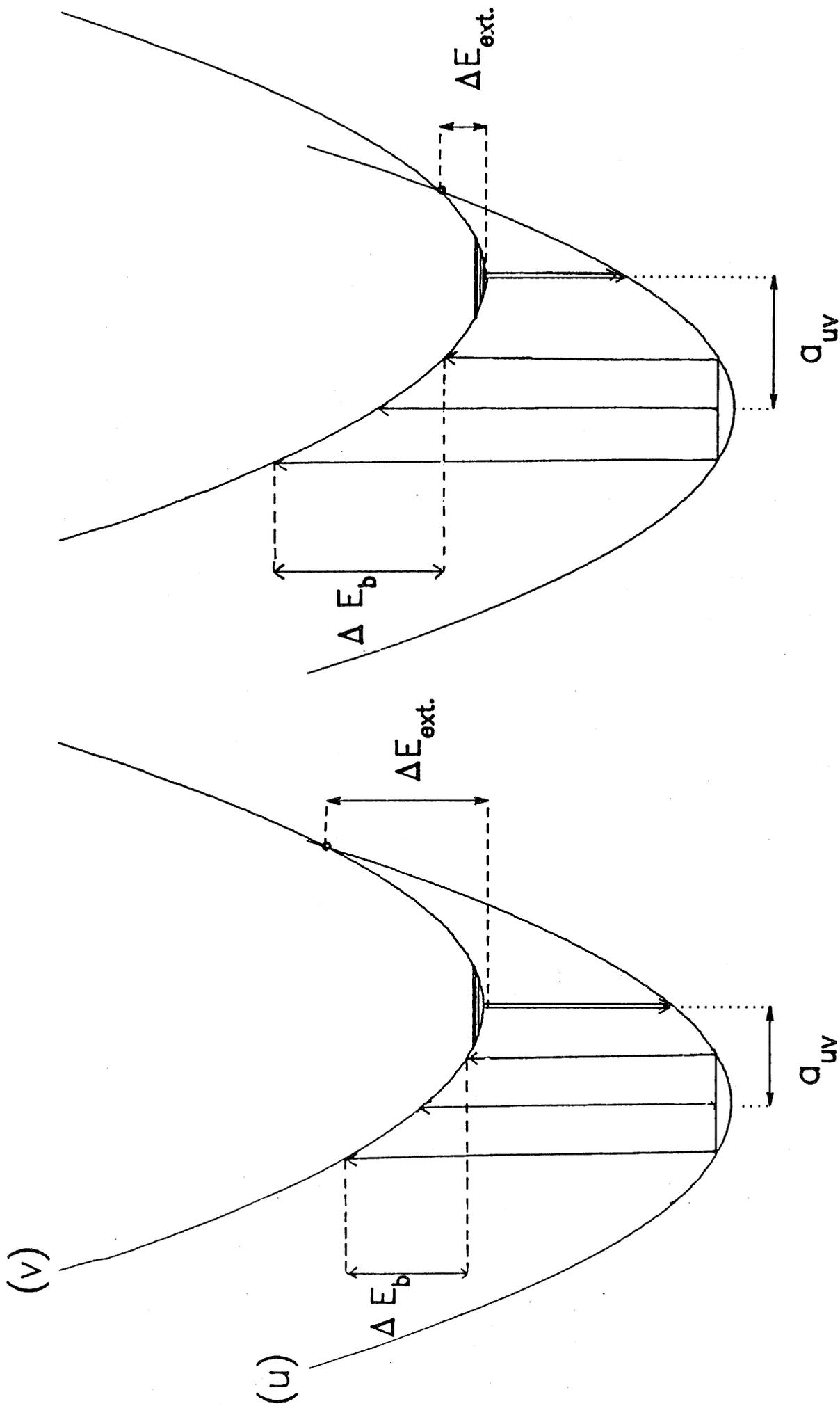


Fig.II-13- Diagrammes de configuration montrant l'influence de la variation de la distance cation-anion Δr sur l'énergie d'activation de Mott $\Delta E_{ext.}$ et l'écart d'énergie ΔE_b entre transitions issues d'un même niveau vibrationnel.

d'autant plus grands que a_{uv} est important). Le modèle des courbes de configuration prévoit donc que l'extinction devienne plus prononcée lorsque la largeur de la bande augmente. Les largeurs à mi-hauteur à 300 K dans les réseaux-hôtes étudiés ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \text{MgS} &: 1090 \text{ cm}^{-1} \\ \text{CaS} &: 1540 \text{ cm}^{-1} \\ \text{SrS} &: 1890 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

On n'observe pas la corrélation attendue puisque MgS:Eu, dont la bande d'émission est particulièrement étroite, possède une extinction beaucoup plus prononcée que CaS:Eu.

L'établissement des diagrammes de configuration a confirmé que l'extinction observée ne pouvait être liée au décalage de Stokes. Ces diagrammes ont été obtenus à partir de la forme de la bande d'émission en utilisant le modèle quantique de C.W. STRUCK et W.H. FONGER (20). La forme de la bande est l'enveloppe des transitions issues des niveaux vibrationnels de l'état excité v , peuplés suivant une loi de Boltzmann vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental u . Le probabilité de transition radiative entre les états vibrationnels v_m et u_n est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement $\langle u_n | v_m \rangle$ (facteur de Franck-Condon) et à la population du niveau m : $(1-r_v)r_v^m$ avec $r = \hbar\omega$, énergie du phonon.

L'énergie des phonons peut être tirée des spectres d'excitation et d'émission à basse température. Les figures II-14 et II-15 montrent les spectres d'émission de l'euporium dans CaS et SrS à 6 K. Celui de CaS:Eu est en bon accord avec celui publié antérieurement par Y. NAKAO (21). Les spectres comportent une série de raies du côté des grandes énergies. La raie à plus grande énergie est la raie zéro-phonon. Les raies se succèdent avec des écarts réguliers correspondant aux énergies des phonons. Les spectres mettent en évidence notamment le rôle des phonons de 270 et 167 cm^{-1} dans le cas

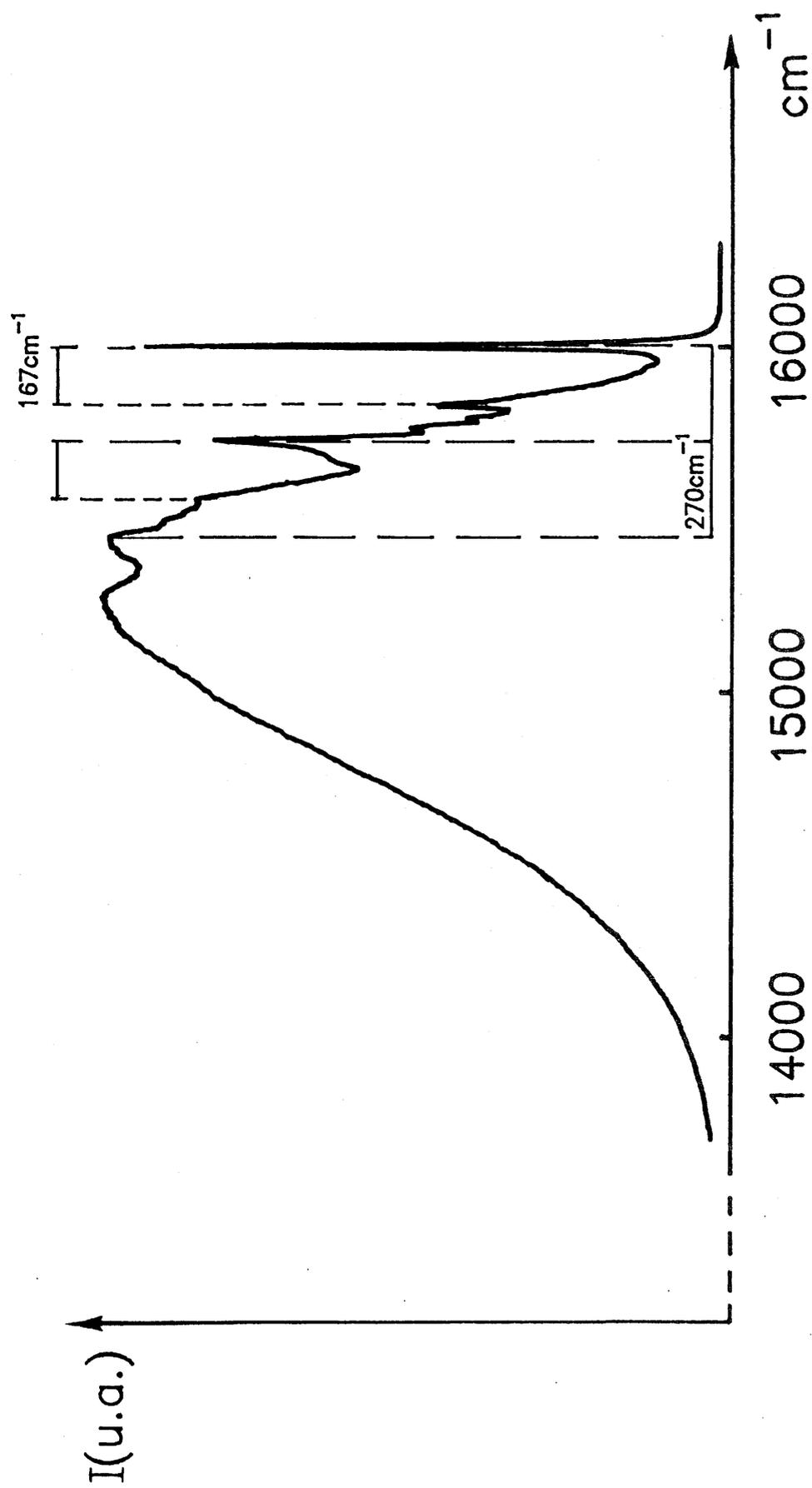


Fig.II-14- Spectre d'émission de CaS:Eu 0,05% à 6 K ($\lambda_{\text{exc}} = 510 \text{ nm}$).

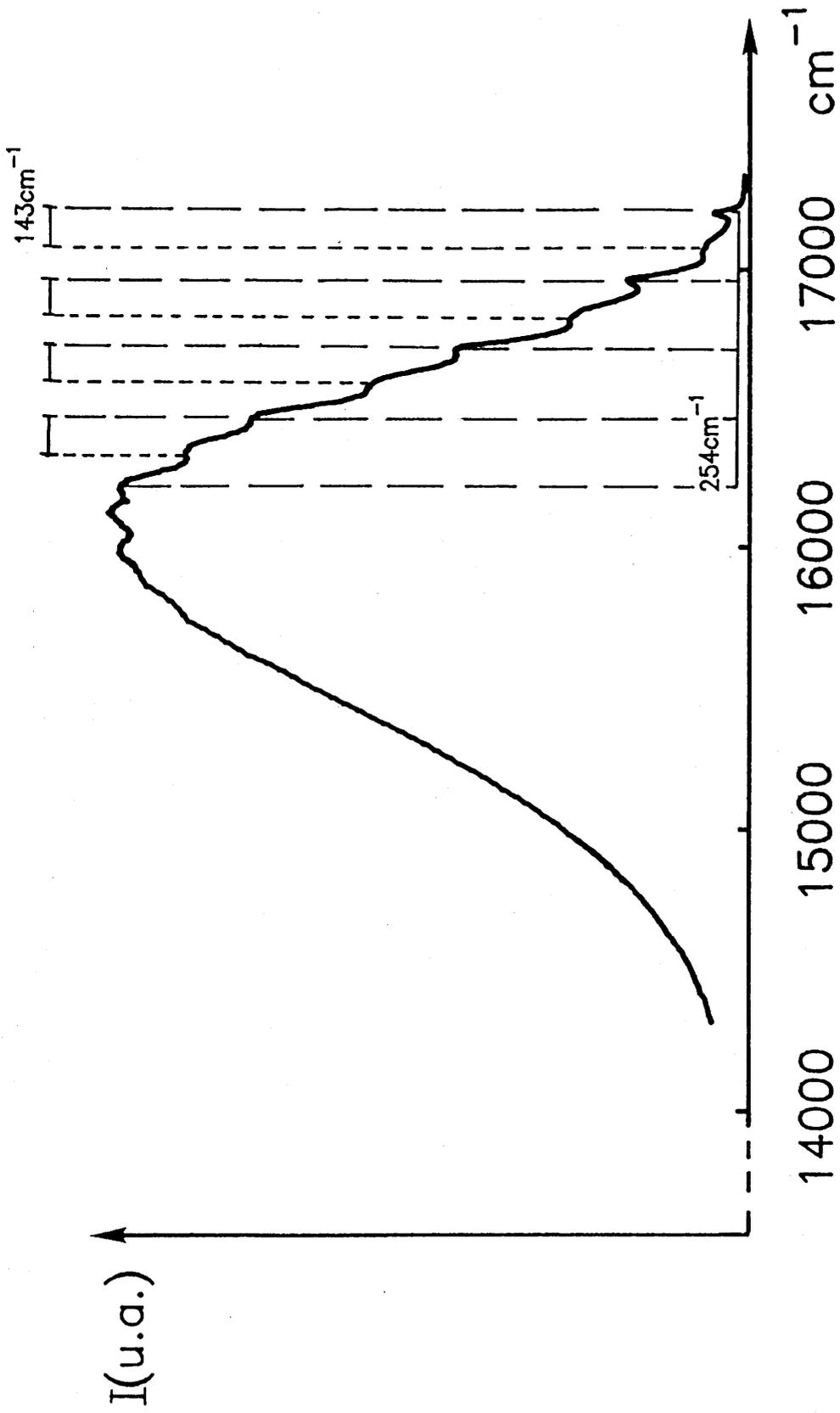


Fig. II-15- Spectre d'émission de SrS:Eu 0,05% à 6 K ($\lambda_{exc} = 510 \text{ nm}$).

de CaS, de 254 et 143 cm^{-1} dans celui de SrS. Le calcul de la forme des bandes dans le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER s'effectue en prenant une valeur moyenne de l'énergie des phonons. On obtient des énergies des phonons très voisines à partir des spectres d'excitation ou des spectres d'émission. On peut donc négliger la variation des constantes de force résultant de la modification de la liaison lors de la transition $4f \rightarrow 5d$ et attribuer aux courbes relatives à l'état fondamental et à l'état excité la même forme. Les figures II-16 et II-17 montrent l'ajustement aux spectres d'émission. Le tableau II-3 rassemble les paramètres des courbes de configuration; la signification des symboles utilisés est donnée à la figure II-12. L'écart d'énergie entre les minima des deux paraboles $h\nu_0$ est légèrement plus grand qu'à 6 K; en raison de la dilatation du réseau, l'éclatement des orbitales 5d sous l'effet du champ des ligandes diminue en effet lorsque la température augmente. La figure II-18 montre les diagrammes de configuration. On voit que même pour SrS qui présente le plus fort décalage de Stokes, l'intersection des paraboles relatives à l'état fondamental et à l'état excité se situe à une énergie très élevée. Il est donc exclu que des transitions non radiatives résultant du décalage de Stokes puissent expliquer l'extinction thermique observée à la figure II-11.

Il semble également peu probable qu'un accroissement des migrations d'énergie entre ions Eu^{2+} , conséquence de l'élargissement des bandes lorsque la température augmente, puisse être responsable de la forte extinction observée dans le cas de MgS et SrS.

Une troisième hypothèse pouvant être envisagée est un processus de photoionisation : transfert de l'électron 5d dans la bande de conduction suivi par une recombinaison non radiative. Ce processus est vraisemblablement responsable de l'absence d'émission de Eu^{2+} dans BaS.

Tableau II-3- Paramètres des courbes de configuration des sulfures MS:Eu²⁺ (M=Ca,Sr) à 300 K.

MS:Eu ²⁺	Ca	Sr
S	4	6
\bar{n}_ω	230 cm ⁻¹	225 cm ⁻¹
$h\nu_0$	16290 cm ⁻¹	17510 cm ⁻¹
a_{uv}	4	4,9

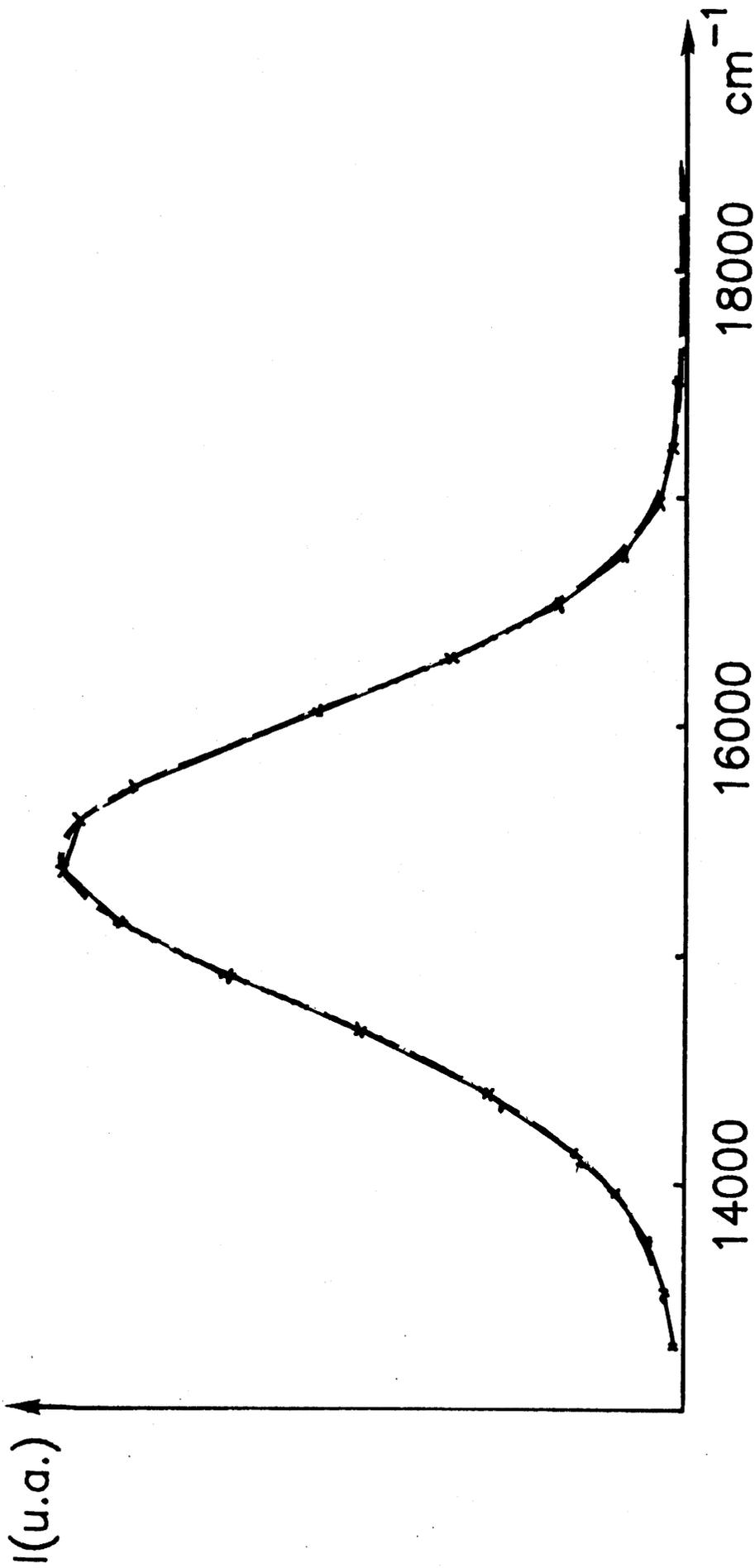


Fig.II-16- Spectre d'émission de CaS:Eu 0,05% à 300 K obtenu expérimentalement (—) ($\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER (*)

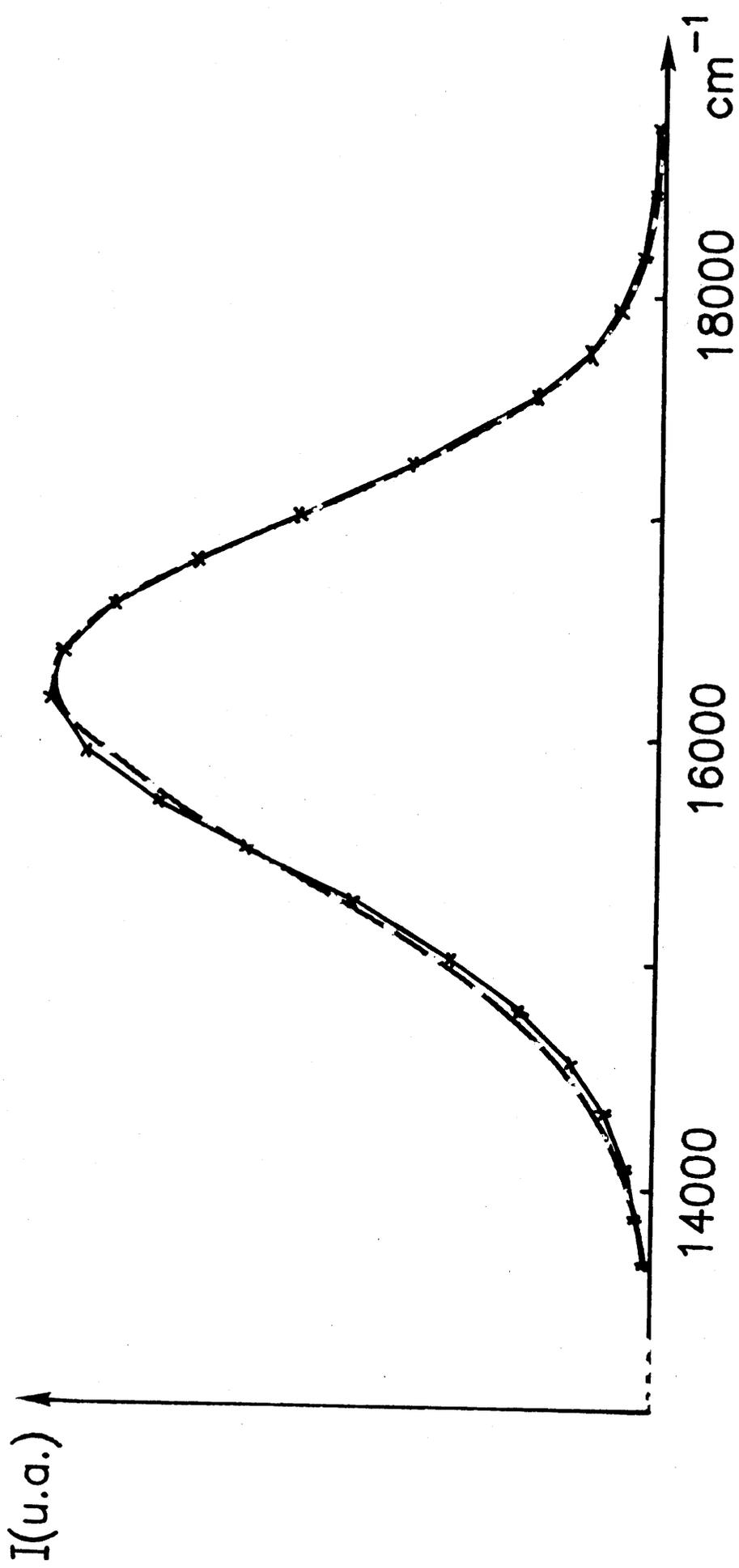


Fig.II-17- Spectre d'émission de SrS:Eu 0,05% à 300 K obtenu expérimentalement (—) ($\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W. H. FONGER (*—).

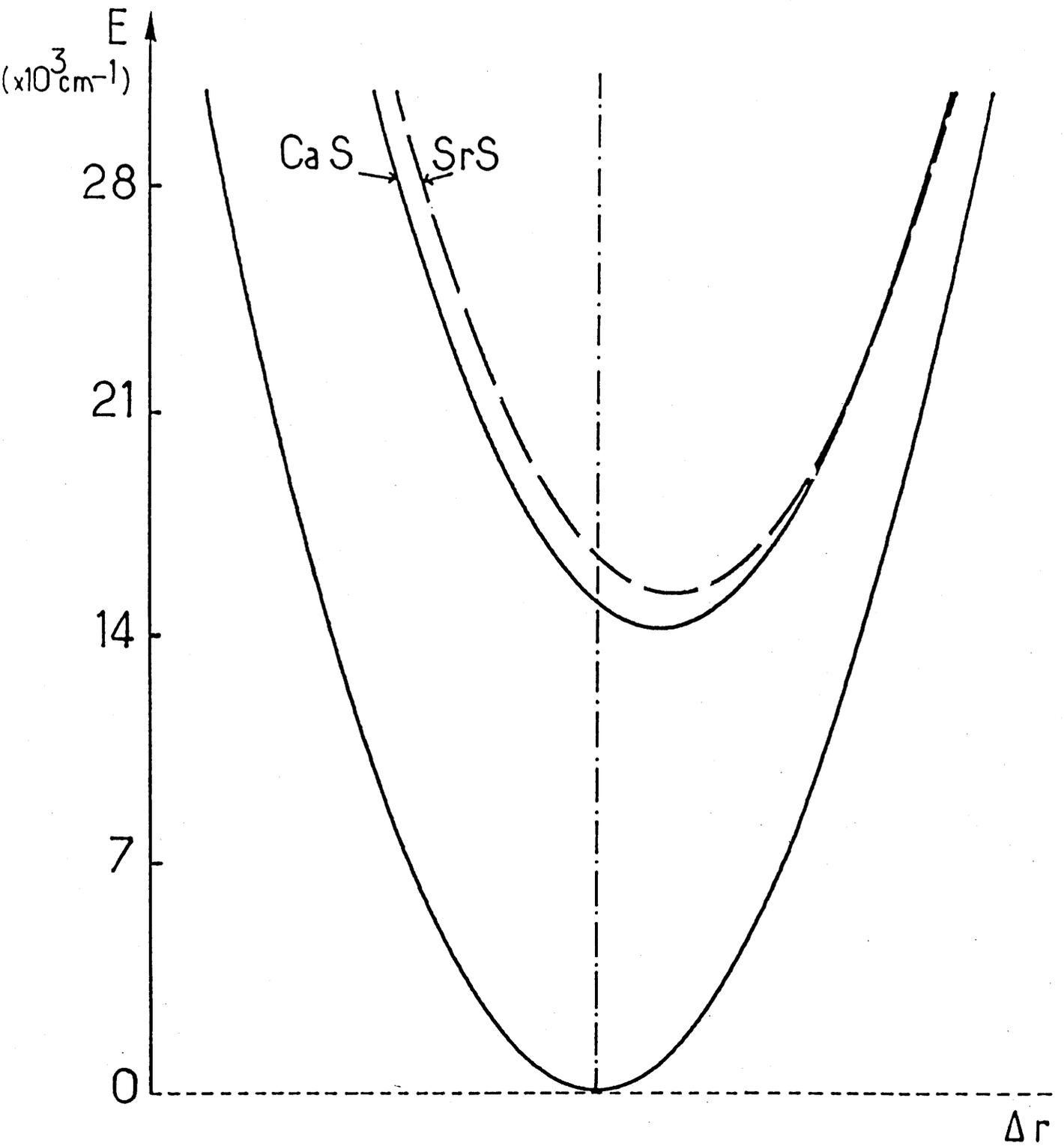


Fig.II-18- Diagrammes de configuration de l'ion Eu^{2+} dans les sulfures CaS (—) et SrS (---).

A 300 K, le sulfure de baryum dopé à l'euporium divalent n'est pas luminescent. A 6K, il présente une très large bande dont le maximum se situe à 530 nm (Fig. II-19).

Le spectre d'excitation correspondant à la longueur d'onde du maximum d'émission comporte principalement une bande s'étendant de 325 nm à 400 nm (Fig. II-20). La bande est asymétrique; la coupure nette du côté des courtes longueurs d'onde est caractéristique de l'absorption dans le réseau. Cette bande ne coïncide pas avec l'absorption de l'euporium divalent dans les spectres de réflexion diffuse. L'émission observée ne peut donc être due à cet ion mais est vraisemblablement liée à la présence de défauts.

Dans les fluorures alcalino-terreux, l'émission de l'euporium de même n'a été observée qu'avec le calcium et le strontium (22). Il a été montré récemment que dans BaF_2 , les niveaux excités de l'euporium se situent dans la bande de conduction (23). Une irradiation dans les bandes $4f \rightarrow 5d$ de cet ion entraîne donc une photoionisation : l'électron $5d$ est transféré dans la bande de conduction. On peut donc penser qu'il en est de même dans le cas de BaS .

II-5- RENDEMENTS DE LUMINESCENCE

II-5-1- Rendements de photoluminescence

Eu^{2+} peut être excité à l'aide des bandes d'absorption $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ dans le visible et $4f \rightarrow 5d(e_g)$ dans l'ultraviolet (Fig. II-21). Les rendements de photoluminescence pour les deux bandes d'excitation sont indiqués au tableau II-4. Les valeurs sont entachées d'une incertitude relativement grande, l'émission particulièrement dans le cas de CaS se situant à grande longueur d'onde dans une zone où la sensibilité du photomultiplicateur chute très rapidement,

Tableau II-4- Rendements externe, interne et réflexion des sulfures MS:Eu²⁺ 0,05% (M=Mg,Ca,Sr) comparés à un échantillon de référence Zn₂SiO₄:Mn (N.B.S. 1028).

Echantillon	λ (nm)	Rendement		Réflexion (%)		λ (nm)	Rendement		Réflexion (%)		Rendement interne (b)
		externe (a)	interne	(a)	(b)		externe(a)	(a)	(b)	interne (b)	
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	254	65	70	6							
MgS:Eu	250	21	25	14		450	35	46			65
CaS:Eu	270	16	18	14		450	38	33			55
SrS:Eu	290	15	17	11		440	41	26			55

(a) Rapport du nombre de photons émis au nombre de photons incidents.

(b) Rapport du nombre de photons émis au nombre de photons absorbés (non corrigé pour la réabsorption des photons émis).

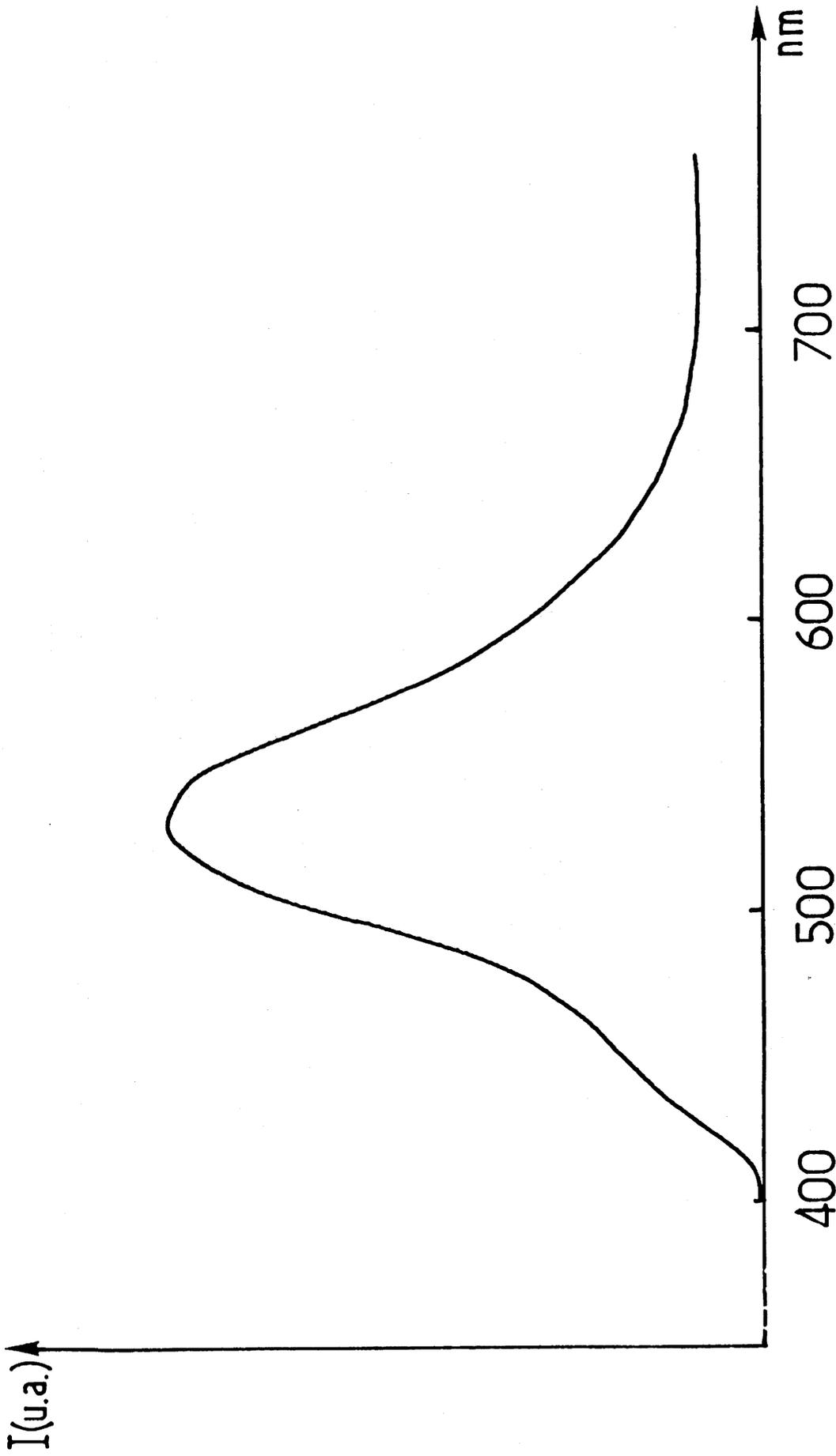


Fig. II-19- Spectre d'émission du sulfure BaS:Eu 0,05% à 6 K ($\lambda_{exc} = 335 \text{ nm}$).

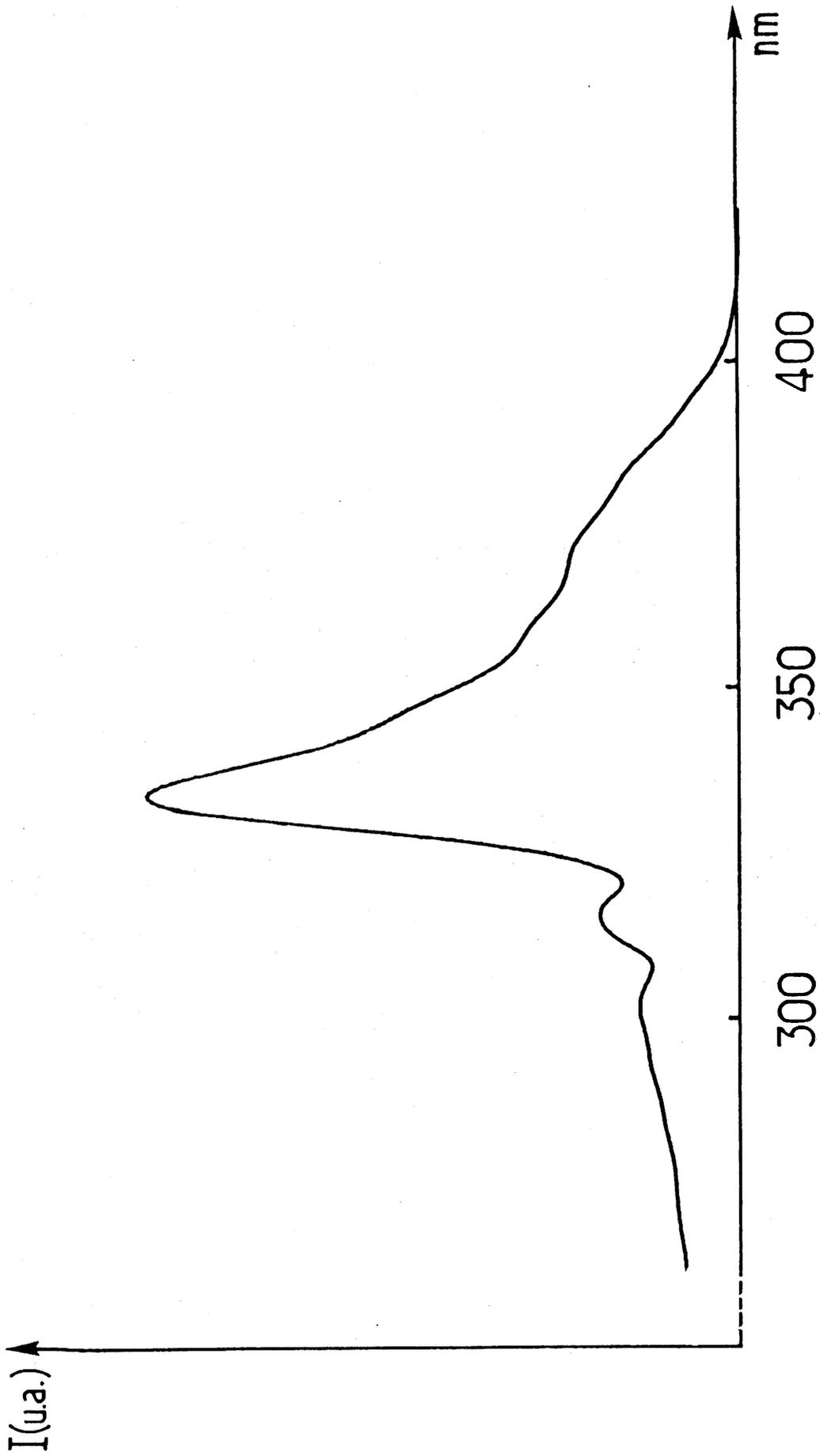


Fig. II-20- Spectre d'excitation du sulfure BaS:Eu 0,05% à 6 K ($\lambda_{\text{ém.}} = 530 \text{ nm}$).

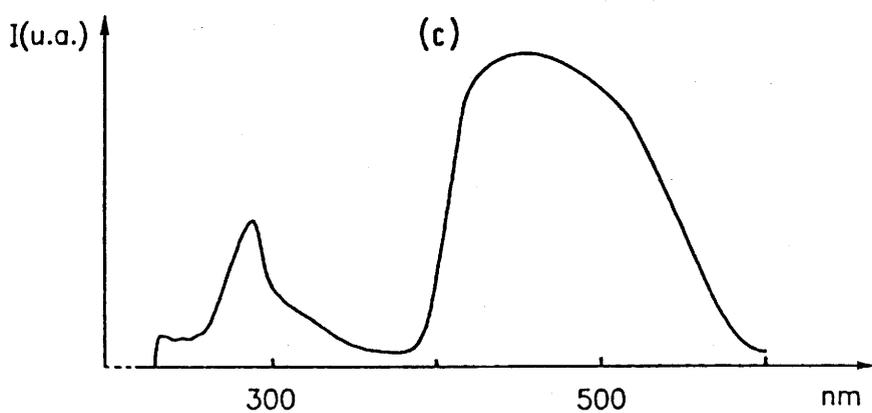
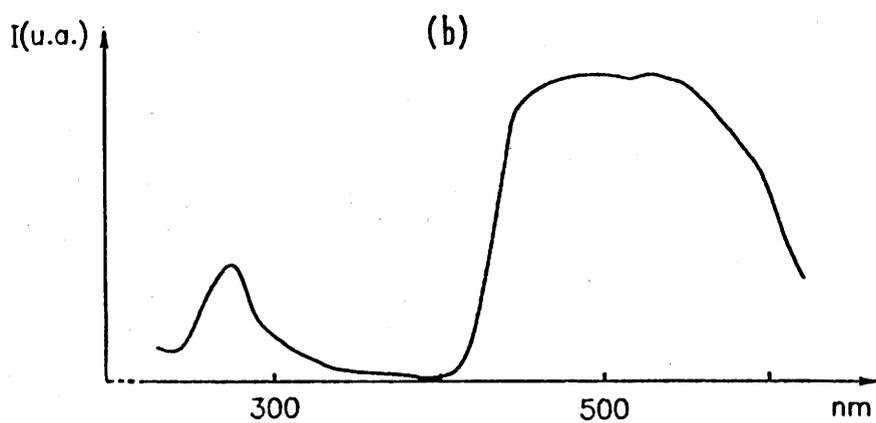
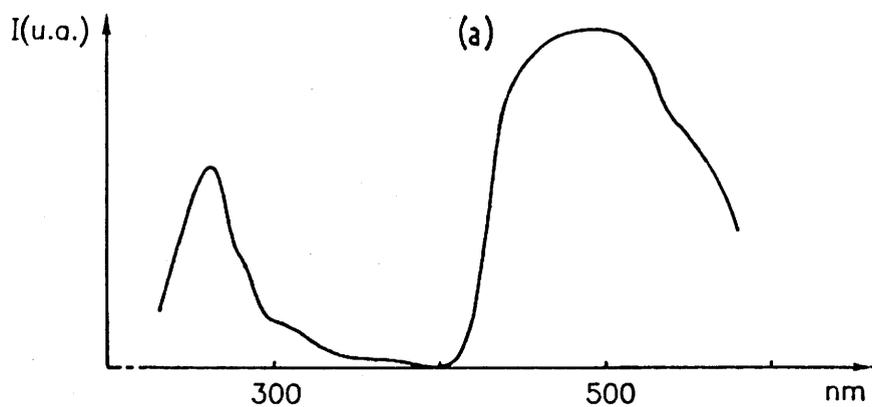


Fig.II-21- Spectres d'excitation des sulfures $MS:Eu^{2+}$ à 300 K
($\lambda_{ém}$ = longueur d'onde maximale d'émission) :
(a) M = Mg
(b) M = Ca
(c) M = Sr.

obligeant à des corrections importantes. Les rendements pour l'excitation ultraviolette sont affectés par l'absorption dans le réseau. Les rendements internes pour l'excitation dans le visible sont élevés et proches, pour MgS et SrS, des valeurs susceptibles d'être obtenues, compte tenu de l'extinction thermique.

II-5-2- Rendements de cathodoluminescence

Nous avons tout d'abord tracé les courbes d'étalonnage de la luminescence en fonction de la quantité de poudre déposée sur les écrans. Le maximum d'intensité est observé pour des charges comprises entre 2,5 et 5 mg/cm².

Le tableau II-5 donne les rendements obtenus pour des échantillons de MgS:Eu et CaS:Eu préparés dans les conditions les plus favorables (cf. II-2 et II-3). Malgré les pertes dues à l'extinction thermique, MgS:Eu permet d'obtenir des rendements énergétiques plus élevés que CaS:Eu. Ce résultat est sans doute dû à une probabilité plus élevée de capture par l'euporium des porteurs de charge créés par le faisceau incident. Les distorsions locales résultant de la différence de taille avec l'ion substitué favorisent le piégeage. Elles sont évidemment beaucoup plus fortes dans le cas de MgS.

Les caractéristiques colorimétriques ont aussi été rassemblées dans le tableau II-5. Les coordonnées trichromatiques ont été portées dans le diagramme de chromaticité à la figure II-22. On voit que les émissions de MgS:Eu et de SrS:Eu doivent être déplacées vers les grandes longueurs d'onde pour donner un rouge comparable à celui de Y₂O₂S:Eu.

Le rendement lumineux de CaS:Eu est très faible, l'émission se situant dans une zone de faible

Tableau II-5- Caractéristiques de l'émission des sulfures MS:Eu 0,05% (M=Mg,Ca) sous excitation cathodique comparés à Y_2O_3 :Eu³⁺.

Luminophore	Rendement	Equivalent	Rendement	Coordonnées trichromatiques		Longueur d'onde dominante (nm)	Indice de pureté (%)
	énergétique	lumineux	lumineux	x	y		
	à 16kV (%)	(lm/W radié)	(lm/W radié)	(lm/W radié)			
Y_2O_3 :Eu ³⁺	7,3	256	18,7	0,649	0,342	607	100
MgS:Eu ²⁺	5,0	482	24,3	0,566	0,433	588	100
CaS:Eu ²⁺	3,7	126	4,7	0,609	0,309	620	100
SrS:Eu ²⁺		316		0,619	0,380	598	100

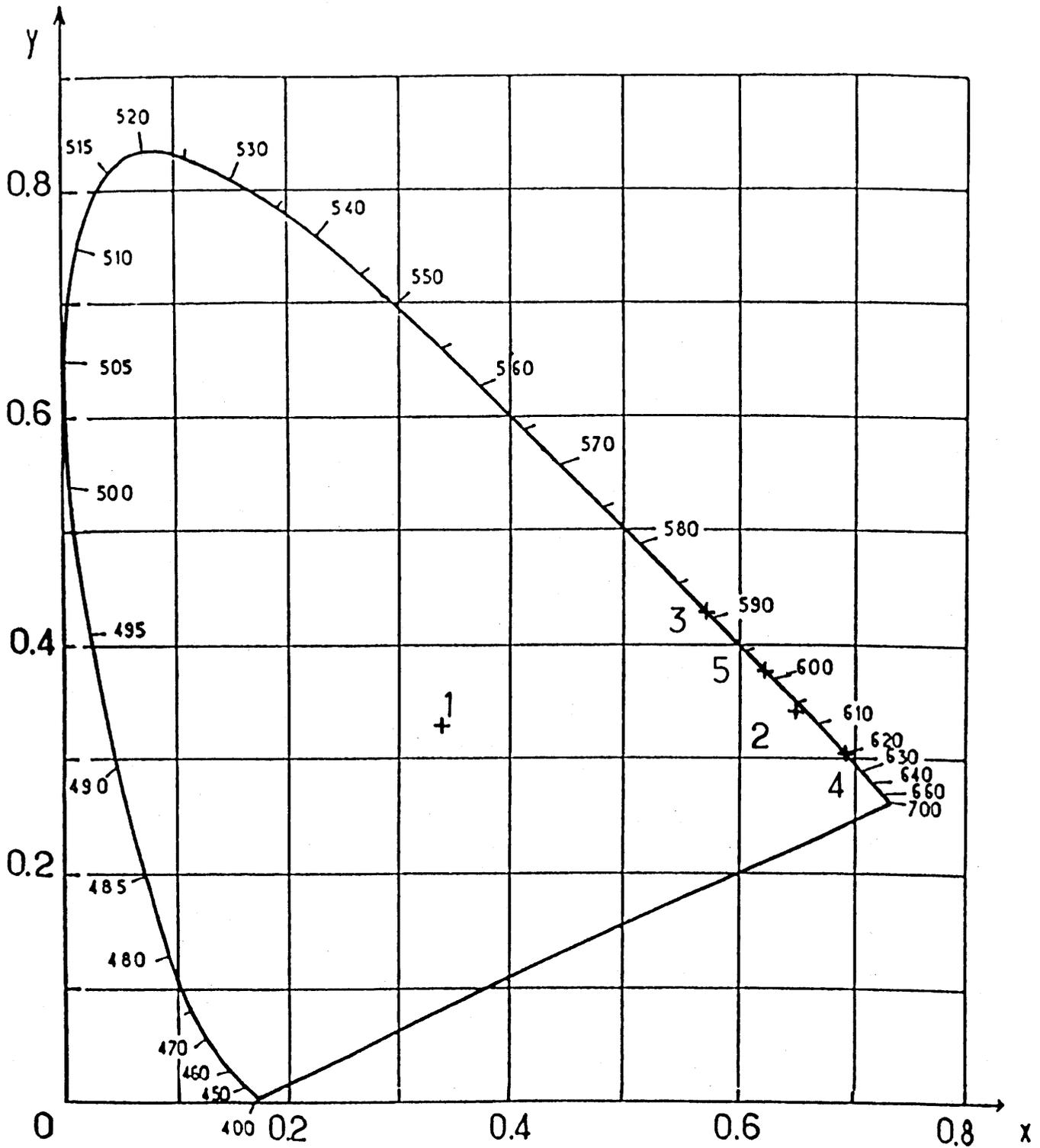


Fig.II-22- Position des sulfures MS dopés à l'euprium divalent dans le diagramme de chromaticité (C.I.E.)

1 - lumière blanche

2 - $Y_2O_2S:Eu$

3 - $MgS:Eu$

4 - $CaS:Eu$

5 - $SrS:Eu$

sensibilité de l'oeil. Celui de MgS:Eu est supérieur à celui de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$, sa longueur d'onde dominante étant plus faible (Tableau II-5).

En tenant compte notamment de la largeur de la bande interdite et de l'énergie des phonons, D.J. ROBBINS prévoit pour CaS , lorsque l'émission se situe dans le rouge, des rendements énergétiques de l'ordre de 13 à 14% (3). Les rendements obtenus avec les sulfures étudiés sont très inférieurs à ces valeurs.

La cathodoluminescence est généralement fortement influencée par la taille des grains. A la figure II-23 sont présentés des clichés de cristaux de MgS:Eu réalisés au microscope électronique à balayage pour un échantillon traité à 1300°C durant 5 heures. Les cristaux de forme cubique avec des tronçatures, ont des dimensions de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$. C'est là une valeur proche de celle souhaitée pour la réalisation des écrans. On ne peut donc envisager de gains notables de rendements lumineux par une modification de la taille des grains.

Un obstacle majeur pour l'obtention de rendements élevés réside dans la très forte extinction par concentration. Celle-ci débute probablement à une concentration trop faible pour assurer un piégeage efficace des porteurs de charge (certainement les trous) créés par le faisceau cathodique. Deux possibilités s'offrent pour améliorer le transfert de l'énergie absorbée par le réseau aux ions Eu^{2+} :

- réduction du nombre de défauts qui concurrencent l'euporium, par exemple par l'utilisation d'un flux,

- addition d'autres ions luminescents susceptibles de transmettre l'énergie qu'ils auront absorbée à l'euporium. Ainsi W. LEHMANN et F.M. RYAN ont obtenu un gain de 50% en cathodoluminescence de CaS:Eu par incorporation de cérium dans le réseau (9). Le recouvrement de l'émission de Ce^{3+} avec la bande d'absorption dans le visible de Eu^{2+} permet un transfert

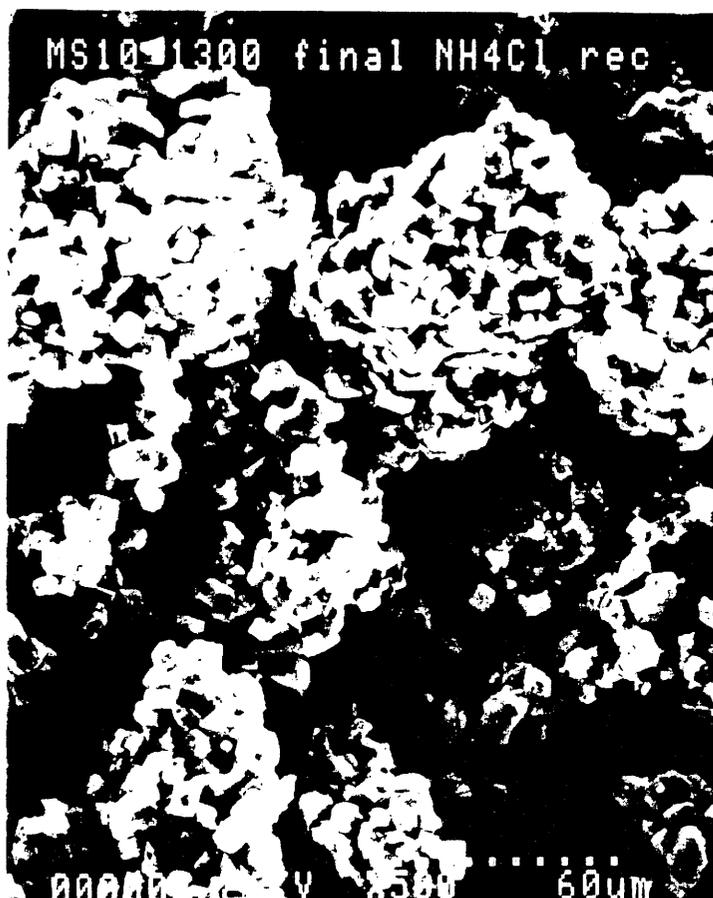


Fig.II-23- Cristaux du sulfure $MgS:Eu$ (synthèse à $1300^{\circ}C$ pendant 5 heures) analysés au microscope électronique à balayage (MEB).

d'énergie $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ total.

II-6- CONCLUSIONS

Une étude détaillée a permis de dégager l'influence des conditions de préparation sur les rendements de l'émission de Eu^{2+} dans les sulfures MgS et CaS . Elle a montré en particulier l'influence de l'atmosphère : bien que contenant moins d'euporium à l'état divalent, les échantillons préparés sous H_2S présentent des rendements de cathodoluminescence plus élevés que ceux traités sous atmosphère réductrice.

La très forte extinction par concentration ne peut être interprétée à partir du recouvrement des bandes d'absorption et d'émission de Eu^{2+} si l'on suppose une distribution statistique de cet ion dans les sites cationiques. On est donc amené à en conclure qu'elle est favorisée par l'existence de domaines plus riches en euporium.

L'émission de l'euporium dans CaS possède une excellente stabilité thermique. La chute brutale observée avec MgS et SrS au voisinage de 300 K exclut la possibilité d'utiliser ces réseaux-hôtes pour la réalisation d'écrans de tubes cathodiques. La substitution partielle du calcium au magnésium et au strontium nécessaire pour obtenir les caractéristiques colorimétriques exigées pour un luminophore rouge, peut cependant avoir un effet bénéfique sur la stabilité thermique de l'émission.

Les rendements énergétiques obtenus sont inférieurs à ceux de l'oxysulfure $Y_2O_2S:Eu$, actuellement utilisé dans les écrans de télévision. Ceci est la conséquence notamment de la forte extinction par concentration qui, en limitant les quantités d'euporium susceptibles d'être introduites dans le réseau, réduit la probabilité de transfert à cet ion de

l'énergie absorbée dans le réseau. L'addition d'ions susceptibles de retransmettre à l'euporium l'énergie absorbée, tels que les ions Ce^{3+} dans le cas de CaS, doit donc permettre une augmentation des rendements de cathodoluminescence.

C H A P I T R E I I I

**LES THIOALUMINATES ET THIOSILICATES
ALCALINO-TERREUX**

III-1- LES THIOALUMINATES ALCALINO-TERREUX

III-1-1- Travaux antérieurs

De nombreuses études ont porté sur les thiogallates alcalino-terreux. Ces composés offrent en effet un grand intérêt sur le plan de la fluorescence ; dopés par le cérium ou l'euporium, ils présentent une gamme très vaste de longueurs d'onde d'émission dans le visible (24). En raison de la linéarité de la variation d'intensité en fonction de la densité de courant, le thiogallate $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, caractérisé par une émission dans le vert, est utilisé pour la réalisation d'écrans de tubes cathodiques à projection (2).

En ce qui concerne les thioaluminates alcalino-terreux, les études restent fragmentaires. Les premiers de formule SrAl_2S_4 et BaAl_2S_4 ont été obtenus par R. EHOLIE et al. (25) et P.C. DONOHUE et J.E. HANLON (26) en 1971 et 1974 respectivement. Quelques propriétés luminescentes ont été signalées par ces derniers pour les phases dopées à l'euporium. En portant à fusion le mélange des métaux et de soufre, B. EISENMANN, W. KLEE, M. JAKOWSKI et H. SCHÄFER obtiennent en 1982, des cristaux des phases : MAl_2S_4 (M = Ca, Sr, Ba) et $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$ (27,28,29) dont ils déterminent les structures.

III-1-2- Mode de synthèse

III-1-2-1- Produits de départ

Les sulfures alcalino-terreux MS (M = Ca, Sr, Ba) sont obtenus par réduction des sulfates correspondants, comme indiqué précédemment (paragraphe II-1-1).

Le sulfure d'aluminium Al_2S_3 , pur à 99,9 %, provient de la société CERAC. Sa teneur en éléments de transition, dont la présence pourrait affecter la luminescence, est inférieure à 100 ppm.

Ces produits ont été introduits dans une boîte à gants à atmosphère d'argon afin d'éviter leur altération par carbonatation ou hydrolyse.

III-1-2-2- Préparation

L'étude des systèmes binaires $MS-Al_2S_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) a été effectuée en tube scellé de silice à partir des sulfures de départ.

Le mélange des réactifs est placé dans un creuset d'alumine afin d'éviter les réactions des sulfures avec la silice. On a pris la précaution de dégazer les produits à $150^\circ C$ sous vide, avant de sceller les tubes. Le premier traitement thermique se fait entre 900 et $1050^\circ C$, la température de fusion du sulfure d'aluminium se situant à $1100^\circ C$. Pour les phases riches en élément alcalino-terreux, un ou deux recuits à plus haute température se sont avérés nécessaires. Les durées des traitements thermiques sont comprises entre 3 et 5 heures.

En raison de l'hygroscopicité des réactifs et des produits de la réaction, toutes les manipulations (pesée, broyage et récupération des produits de synthèse) sont effectuées en boîte à gants.

III-1-3- Etude du système binaire $MS-Al_2S_3$

III-1-3-1- Système $CaS-Al_2S_3$

Les mélanges CaS/Al_2S_3 ont été préparés dans les rapports molaires $1/2$, 1 , $2/1$. L'analyse radiocristallographique montre l'existence d'un seul thioaluminate, $CaAl_2S_4$, obtenu antérieurement (27). Les spectres des compositions correspondant à un rapport molaire différent de 1 comportent les raies du sulfure de départ introduit en excès. $CaAl_2S_4$ possède la symétrie orthorhombique avec le groupe spatial $Fddd$. Les paramètres de la maille ont été donnés par

B. EISENMANN et al.(27) :

$$\begin{aligned} a &= 20,163 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ b &= 20,052 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ c &= 12,026 \pm 0,010 \text{ \AA} \end{aligned}$$

III-1-3-2- Système SrS-Al₂S₃

Pour un rapport molaire SrS/Al₂S₃ égal à 1, on obtient la phase SrAl₂S₄ antérieurement signalée, isotype de CaAl₂S₄. Le remplacement des ions calcium par des ions strontium, plus volumineux, conduit à des valeurs plus élevées des paramètres de la maille :

$$\begin{aligned} a &= 20,817 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ b &= 20,360 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ c &= 12,123 \pm 0,010 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Une deuxième phase, de formule Sr₂Al₂S₅, a été mise en évidence. Comme Sr₂Ga₂S₅, Sr₂Al₂S₅ est isotype de Pb₂Ga₂S₅ (30,31) qui cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe spatial Pbca. L'analogie des spectres de diffraction X a permis l'indexation de celui de la nouvelle phase. On en a tiré les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 12,472 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 11,975 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 11,083 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les distances réticulaires correspondant au spectre de diffraction X du thioaluminate sont données au tableau I de l'annexe A.

Nous avons exploré les parties du système riches en Al₂S₃ ou en SrS. Aucune autre phase n'a été identifiée : les spectres de diffraction X ne comportent en effet que les raies de SrAl₂S₄ et de Al₂S₃ dans le premier cas, de Sr₂Al₂S₅ et de

SrS dans le second.

III-1-3-3- Système BaS-Al₂S₃

Les sulfures doubles antérieurement signalés, BaAl₂S₄ et Ba₄Al₂S₇, avaient été obtenus à partir des métaux et du soufre (26,27). Leurs caractéristiques cristallines sont rassemblées au tableau III-1.

L'existence de thiogallates plus riches en baryum que BaGa₂S₄ nous laissait prévoir d'éventuels thioaluminates riches en baryum (32,33,34). Nous avons donc effectué une étude systématique du système BaAl₂S₄-BaS jusqu'à des températures proches de la fusion (point de fusion de BaS : 1200°C).

Entre 900 et 1000°C, domaine de température permettant la préparation des thiogallates, aucune autre phase ne se forme. Un traitement à 1100°C ne fait apparaître que quelques raies supplémentaires sur les spectres de diffraction X. Un ou deux recuits à 1150°C ou 1200°C conduisent à de nouveaux thioaluminates riches en baryum. Trois phases ont été mises en évidence. L'analyse radiocristallographique a permis de leur attribuer les formules Ba₂Al₂S₅, Ba₄Al₂S₇ et Ba₅Al₂S₈.

La très grande analogie présentée par les spectres de diffraction X avec ceux des thiogallates laissait présager une isotypie. Ils ont pu effectivement être indexés avec des paramètres proches de ceux des phases homologues et des extinctions caractéristiques des groupes d'espace de ces dernières.

Ba₂Al₂S₅ et Ba₄Al₂S₇ cristallisent dans le système monoclinique (groupes d'espace C2/c et P2₁/m respectivement); Ba₅Al₂S₈ possède une symétrie monoclinique (groupe d'espace Cmca). Les paramètres obtenus après affinement par la méthode des moindres carrés sont rassemblés au tableau III-1 avec ceux des phases homologues au gallium.

Les distances réticulaires de Ba₂Al₂S₅, Ba₄Al₂S₇ et Ba₅Al₂S₈ avec leur indexation sont données aux tableaux II, III et IV de l'annexe A respectivement.

Tableau III-1 - Caractéristiques cristallines des thioaluminates et thiogallates de baryum.

BaM_4S_7	Symétrie orthorhombique ,	groupe spatial: $Pmn2_1$
	M = Al	a = 14,814Å ^o
		b = 6,218Å ^o
		c = 5,891Å ^o
	M = Ga	a = 14,774Å ^o
		b = 6,237Å ^o
		c = 5,934Å ^o
BaM_2S_4	Symétrie cubique,	groupe spatial : Pa3
	M = Al	a = 12,610Å ^o
	M = Ga	a = 12,588Å ^o
$Ba_2M_2S_5$	Symétrie monoclinique,	groupe spatial : C2/c
	M=Al	a = 15,051Å ^o (±0,005)
		b = 14,852Å ^o (±0,005)
		c = 8,717Å ^o (±0,004)
		β = 106,42° (±0,04)
	M = Ga	a = 15,249Å ^o
		b = 14,807Å ^o
		c = 8,548Å ^o
		β = 106,02°
$Ba_4M_2S_7$	Symétrie monoclinique,	groupe spatial: $P2_1/m$
	M=Al	a = 11,782Å ^o (±0,005)
		b = 7,188Å ^o (±0,003)
		c = 8,917Å ^o (±0,004)
		β = 108,14° (±0,04)
	M = Ga	a = 11,766Å ^o
		b = 7,164Å ^o
		c = 9,028Å ^o
		β = 108,32°
$Ba_5M_2S_8$	Symétrie orthorhombique,	groupe spatial : Cmca
	M=Al	a = 22,286Å ^o (±0,007)
		b = 12,065Å ^o (±0,005)
		c = 11,863Å ^o (±0,005)
	M = Ga	a = 22,467Å ^o
		b = 12,142Å ^o
		c = 11,858Å ^o

Nous n'avons pu mettre en évidence dans le système BaS-Al₂S₃ une phase homologue de Ba₃Ga₂S₆ (35).

III-1-4- Caractéristiques structurales

Le tableau III-2 rassemble les caractéristiques structurales essentielles des thioaluminates et thiogallates alcalino-terreux. Dans toutes les phases, l'élément trivalent possède une coordinence tétraédrique. Dans Ba₅Al₂S₈, les tétraèdres AlS₄ sont isolés. Dans les autres phases riches en baryum, Ba₄Al₂S₇ et Ba₂Al₂S₅, ils forment des groupements isolés constitués respectivement de deux et de quatre tétraèdres. Dans les autres thioaluminates, ils constituent des anneaux qui s'assemblent pour former des réseaux bi- ou tridimensionnels.

Sauf dans BaAl₄S₇, les ions alcalino-terreux occupent plusieurs types de sites. La coordinence varie de 6 à 12, les valeurs les plus élevées étant observées lorsque les groupements AlS₄ forment un assemblage tridimensionnel (BaAl₄S₇ et BaAl₂S₄).

III-1-5- Propriétés des thioaluminates

III-1-5-1- Couleur

Les poudres de thioaluminates obtenues sont colorées en gris ou en jaune suivant que le composé est riche en aluminium ou en baryum. Cette coloration est vraisemblablement due à des défauts de réseau.

III-1-5-2- Granulométrie

Les thioaluminates obtenus dans nos conditions de préparation forment des agglomérats très denses. Leur taille varie de 50 à 200 µm (Fig. III-1 et III-2). La répartition granulométrique est peu homogène. En général, les grains se

Tableau III-2- Caractéristiques structurales des thioaluminates et thiogallates alcalino-terreux.

	Assemblage des groupements tétraédriques MS_4 (M = Al, Ga)	Coordinences présentées par les ions alcalino- terreux
CaM_2S_4	} feuillets bidimensionnels de tétraèdres } GaS_4 liés par des sommets ou des arêtes	8, 8, 8
SrM_2S_4		
$Sr_2M_2S_5$	feuillets bidimensionnels constitués d'anneaux de 4 tétraèdres liés par des sommets	8, 8
BaM_4S_7	réseau tridimensionnel constitué d'an- neaux de 3 ou 4 tétraèdres liés par des sommets	12
BaM_2S_4	réseau tridimensionnel constitué d'an- neaux de 3 tétraèdres liés par des sommets	6, 12
$Ba_2M_2S_5$	anneaux $M_4S_{10}^{8-}$ constitués par 4 tétra- èdres liés par des sommets	7, 7
$Ba_3M_2S_6^*$	groupements $M_2S_6^{6-}$ constitués par 2 tétraèdres liés par une arête	7, 8
$Ba_4M_2S_7$	groupements $M_2S_7^{8-}$ constitués par 2 tétraèdres liés par un sommet	7, 8, 8, 9
$Ba_5M_2S_8$	tétraèdres MS_4^{5-} isolés	8, 8, 10

* non obtenu pour M = Al

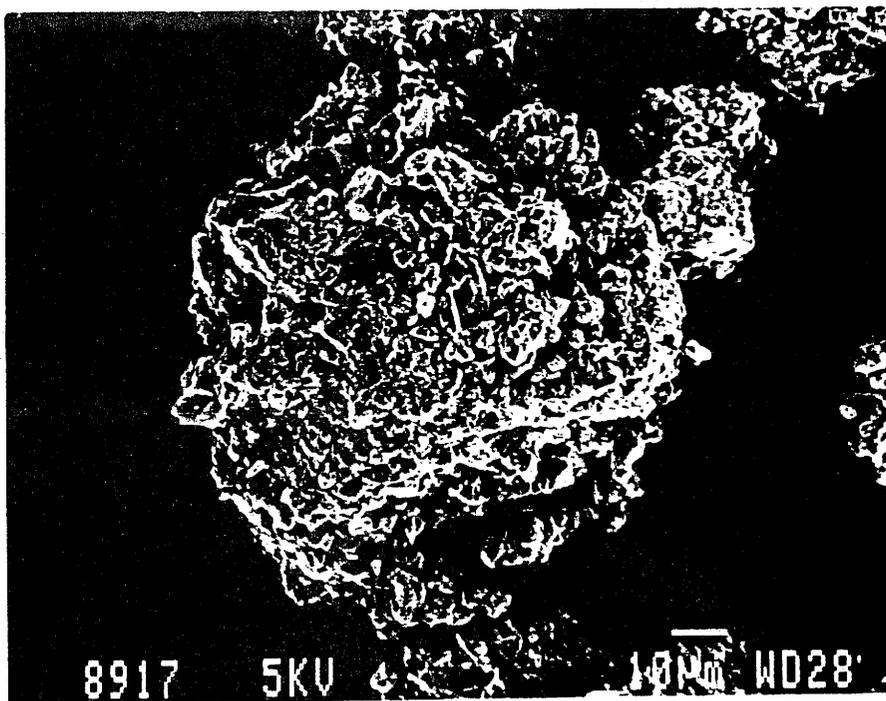
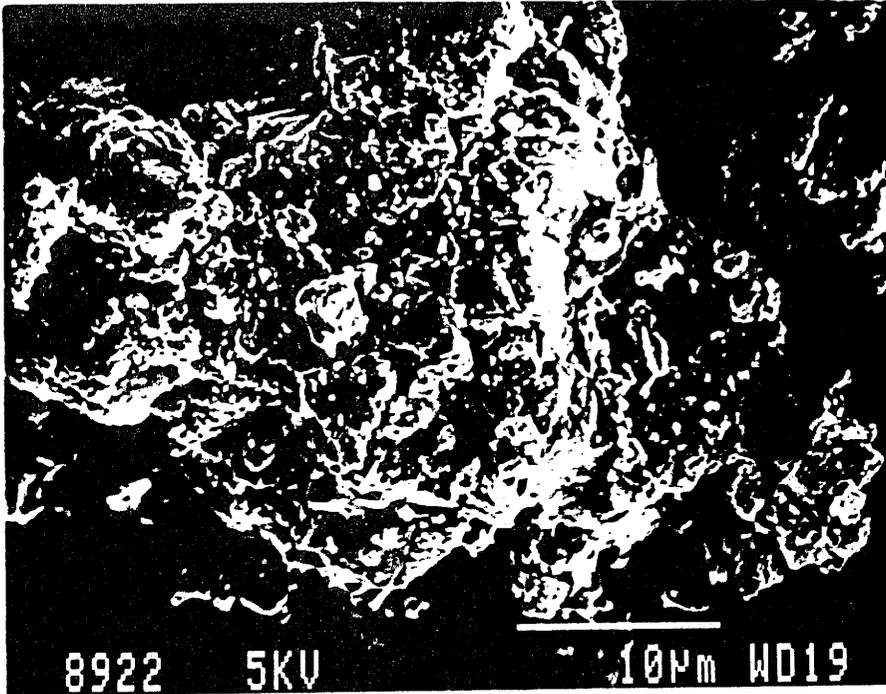


Fig.III-1- Forme et taille moyenne des thicaluminates de strontium : SrAl_2S_4 , $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ (traités à 1000°C , 6 heures) analysées au MEB.

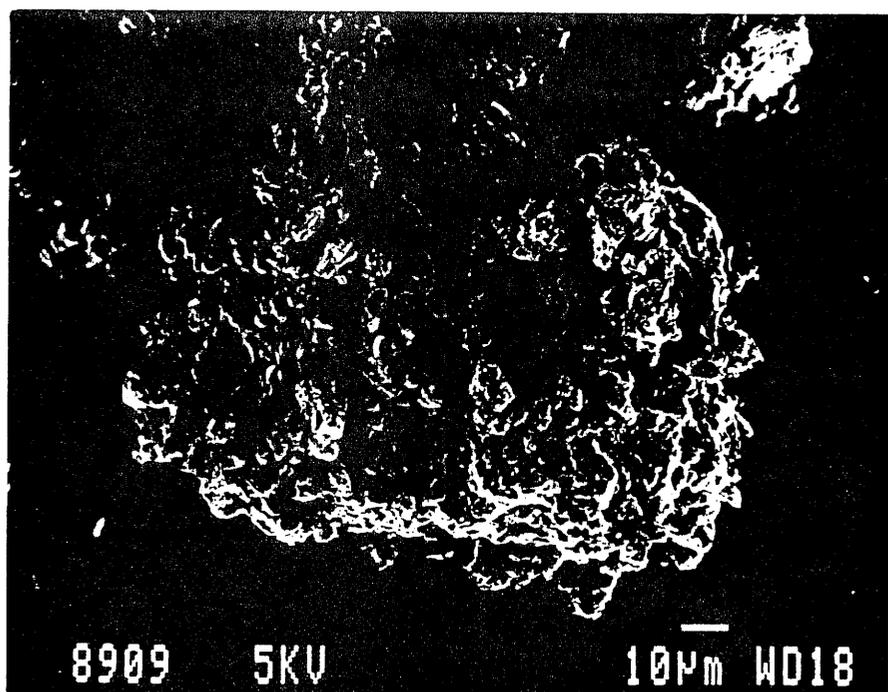
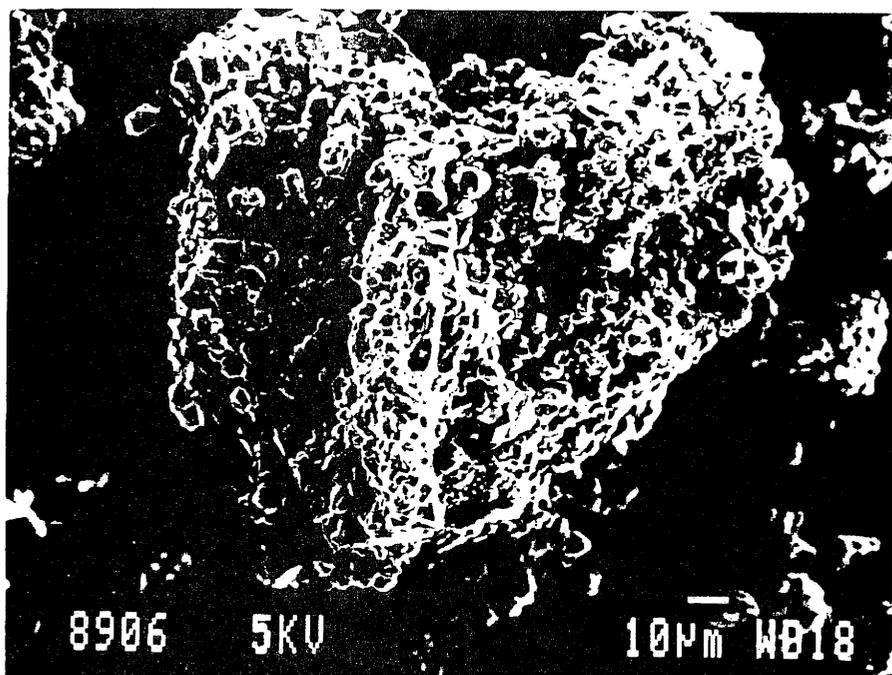


Fig.III-2- Forme et taille moyenne des thioaluminates de baryum : BaAl₄S₇, Ba₂Al₂S₅ (traités à 1100°C, 2 fois 3 heures) analysées au MEB.

développent dans les trois directions : leur forme se rapproche de celle de sphères ou de cubes tronqués. La taille des grains ne dépasse pas 5 μm , sauf quelques exceptions dont la taille avoisine 10 μm (Fig.III-3). Les surfaces des grains ne sont pas lisses, sauf pour $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$ dont les recuits à haute température ont amélioré nettement l'état des surfaces, ce qui contribue à diminuer leur stabilité chimique à l'air (la majorité des thioaluminates ont tendance à se décomposer sous l'action du gaz carbonique et de l'humidité de l'air, comme l'indique l'odeur caractéristique du sulfure d'hydrogène dégagé).

III-1-5-3- Stabilité thermique en présence d'oxygène ou d'humidité de l'air

La stabilité des thioaluminates en présence d'oxygène croît avec le caractère électropositif de l'élément alcalino-terreux. A la figure III-4, les courbes thermogravimétriques des phases BaAl_4S_7 et BaAl_2S_4 sont comparées à celle du sulfure Al_2S_3 pour une vitesse de chauffe de 150°C/heure. La faible perte de masse enregistrée jusqu'à 250°C est attribuée au départ de l'eau absorbée par les échantillons. La décomposition des thioaluminates s'effectue à partir de 400°C en donnant du sulfate de baryum. Il en résulte un léger gain de masse jusqu'à 700°C. La réaction est très lente; les spectres de diffraction X des thioaluminates calcinés à cette température montrent qu'une très faible fraction des thioaluminates seulement est décomposée. Au-dessus de cette température, la substitution du soufre par l'oxygène s'accélère, entraînant une rapide perte de masse.

A l'air la décomposition se produit plus rapidement en raison de l'action de la vapeur d'eau. Le tableau III-3 donne les températures à partir desquelles les phases dopées à l'euprasiolite commencent à perdre irréversiblement leurs propriétés de luminescence. La stabilité augmente lorsqu'on

Tableau III-3 - Températures à partir desquelles on observe une chute irréversible de l'émission radiative des thioaluminates chauffés à l'air.

Thioaluminates	Température (en °C)
CaAl_2S_4	75
SrAl_2S_4	100
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5$	> 250
BaAl_4S_7	> 300
BaAl_2S_4	300
$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$	> 250
$\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$	> 350

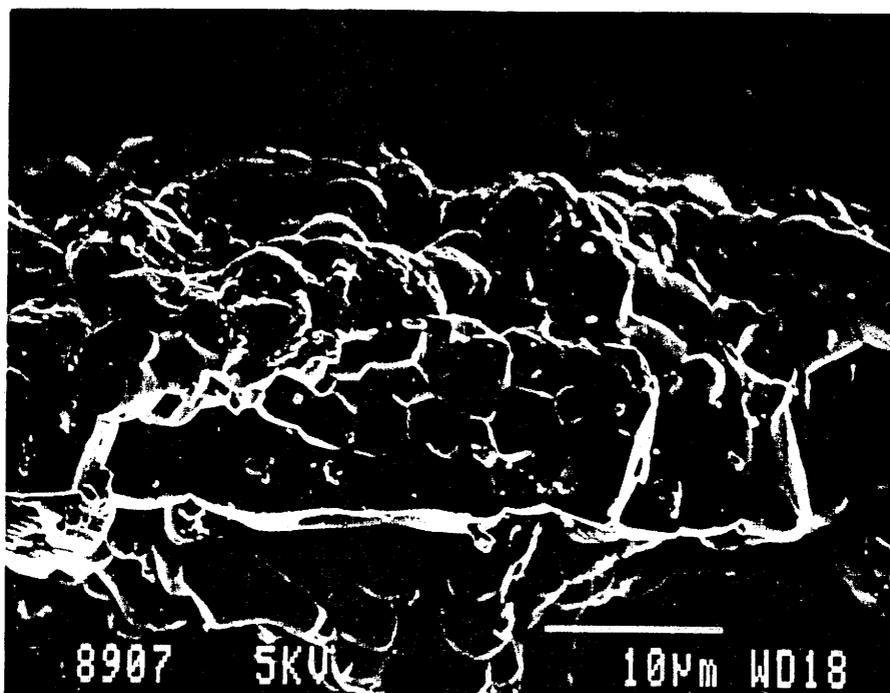


Fig.III-3- Forme et taille des grains des thioaluminates de baryum analysées au MEB.

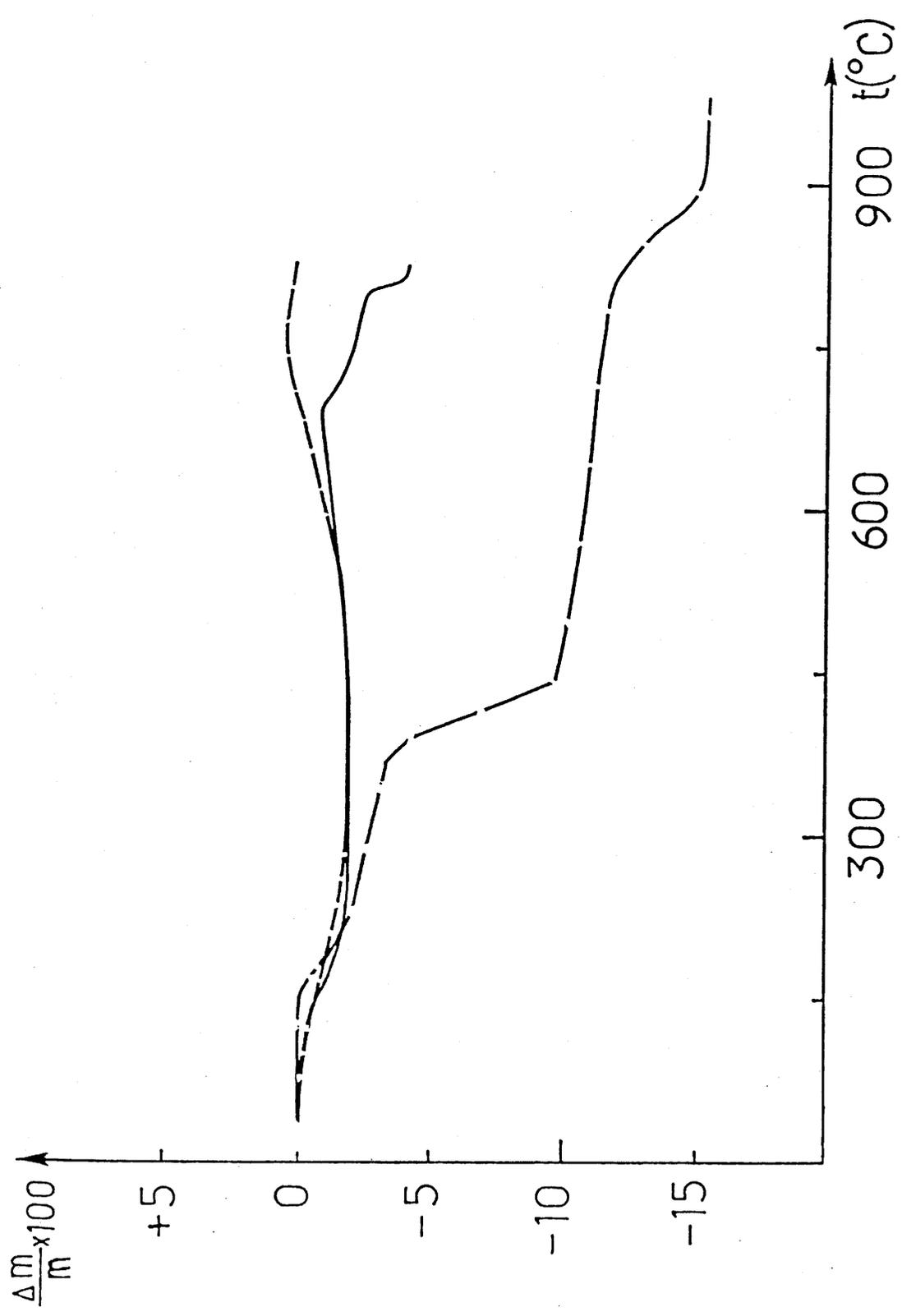


Fig.III-4- Courbes thermogravimétriques de décomposition des sulfures Al_2S_3 (—), BaAl_4S_7 (---) et BaAl_2S_4 (-.-) sous courant d'oxygène.

passer des phases au calcium à celles contenant du baryum. Pour ces dernières, aucune dégradation n'est observée jusqu'à 250°C.

III-2- LES THIOSILICATES ALCALINO-TERREUX

III-2-1- Travaux antérieurs

La majorité des études antérieures sur les systèmes MS-SiS₂ ont porté sur la préparation et la structure des thiosilicates obtenus. Les auteurs ont mentionné l'existence des phases Ba₃SiS₅ (36), M₂SiS₄ (M = Ca, Sr, Ba) (37, 38, 39) et MSi₂S₅ (M = Sr, Ba) (40).

Les données cristallographiques n'ont été publiées que pour les phases Ba₃SiS₅ et M₂SiS₄ (M = Ca, Sr, Ba).

Nous complétons ici la caractérisation des phases présentes dans les systèmes MS-SiS₂.

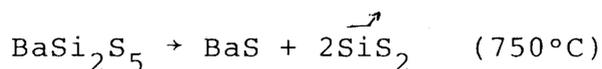
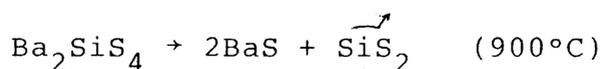
III-2-2- Mode de synthèse

Les thiosilicates sont préparés par réaction en phase solide à partir du sulfure MS (M = Ca, Sr, Ba) et du sulfure de silicium SiS₂ commercialisé par CERAC. Le traitement thermique s'effectue entre 700 et 900°C pendant 48 heures.

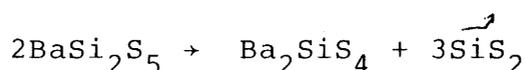
Comme précédemment, afin d'éviter toute réaction des sulfures avec les parois du tube de silice, les mélanges de départ sont placés dans un creuset d'alumine. Un dégazage préalable à 150°C sous vide est effectué avant le scellage sous vide des tubes.

S'il est possible d'obtenir des produits dont le spectre X ne comporte aucune raie étrangère, la fluorescence des composés dopés ou la microscopie électronique ont révélé parfois la présence des sulfures MS ou SiS₂ respectivement. M. MAURIN et coll. ont montré que les composés de baryum se décomposaient suivant les processus réactionnels ci-dessous

(40) :



Dans ce dernier cas, comme pour le composé correspondant du germanium (41), une étape intermédiaire peut s'intercaler au cours de la dégradation, conformément à la réaction :



Il existe donc dans le tube scellé une petite proportion de SiS_2 à l'état gazeux qui se condense lors du refroidissement.

III-2-3- Etude des systèmes binaires MS-SiS₂

Les réactions entre sulfures sont conduites dans les mêmes conditions pour différentes valeurs du rapport molaire $n = \text{MS}/\text{SiS}_2$. Nous n'avons pu isoler qu'une seule phase pour le système CaS-SiS_2 : Ca_2SiS_4 , deux pour le système SrS-SiS_2 : Sr_2SiS_4 , SrSi_2S_5 et trois pour le système BaS-SiS_2 : Ba_3SiS_5 , Ba_2SiS_4 , BaSi_2S_5 (34, 37, 38, 39, 40). Aucune phase autre que celles antérieurement signalées n'a donc été mise en évidence. Les phases Ca_2SiS_4 , Ba_2SiS_4 , de même que Ba_3SiS_5 , cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe spatial Pnma; Ca_2SiS_4 et Ba_2SiS_4 ne sont pas isotypes mais sont caractérisés respectivement par des structures de type olivine et $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$. La phase Sr_2SiS_4 possède une symétrie monoclinique; son groupe d'espace est $\text{P2}_1/\text{m}$ (40).

Aucune précision n'a été donnée pour la structure de SrSi_2S_5 et BaSi_2S_5 . La comparaison des spectres de diffraction X de ces thiosilicates avec celui du thiogermanate BaGe_2S_5 laissait présager une isotypie. Ils ont pu effectivement être indexés dans le système cubique avec le groupe d'espace Fd3 ou Fd3m par analogie avec le thiogermanate de baryum dont le paramètre de la maille est : $a = 14,899 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (4). Après

affinement on obtient pour les thiosilicates les paramètres suivants :

$$\begin{array}{ll} \text{SrSi}_2\text{S}_5 & a = 14,451 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ \text{BaSi}_2\text{S}_5 & a = 14,666 \pm 0,002 \text{ \AA} \end{array}$$

Comme prévu nous trouvons une valeur plus faible pour le silicium ($r = 0,26 \text{ \AA}$) que pour le germanium ($r = 0,40 \text{ \AA}$) (18). Les distances réticulaires correspondant aux spectres de diffraction X de SrSi_2S_5 et BaSi_2S_5 sont données dans les tableaux V et VI de l'annexe A.

III-2-4- Caractéristiques structurales

Nous avons rassemblé au tableau III-4 quelques caractéristiques structurales des thiosilicates.

Les groupements SiS_4 sont isolés dans les phases riches en ions alcalino-terreux de formule générale M_2SiS_4 ou M_3SiS_5 . Ils s'assemblent dans les phases MSi_2S_5 pour former des groupements $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ (42).

La coordinence de l'ion alcalino-terreux tend évidemment à augmenter avec sa taille. Comme dans le cas des thioaluminates, la coordinence de l'ion alcalino-terreux croît lorsque la teneur de ce dernier diminue dans le réseau; ainsi avec le strontium ou le baryum, elle passe de 8 ou 9 dans la phase la plus basique, à 12 dans les phases MSi_2S_5 .

III-2-5- Propriétés des thiosilicates

III-2-5-1- Granulométrie

Dans l'ensemble, les grains de thiosilicates forment des agglomérats dont la dimension se situe entre 50 et 100 μm ; les petits se greffent sur de plus gros (Fig.III-5 et III-6). L'aspect général est poreux, contrairement aux thioaluminates.

Dans le cas des thiosilicates de baryum, la taille des grains est de l'ordre de 5 à 10 μm . Leur forme est quasi-sphérique (Fig.III-7 et III-8). Après traitement de 48

Tableau III-4- Caractéristiques structurales des thiosilicates alcalino-terreux.

	Assemblage des tétraèdres SiS_4	Coordinnence de l'ion alcalino-terreux
Ca_2SiS_4	groupes isolés SiS_4^{4-}	6
SrSi_2S_5	groupements $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ constitués de tétraèdres SiS_4 liés aux trois autres tétraèdres par mise en commun d'un sommet.	12
Sr_2SiS_4	groupes isolés SiS_4^{4-}	8,8
BaSi_2S_5	groupes $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ comme pour SrSi_2S_5	12
Ba_2SiS_4	groupes isolés SiS_4^{4-}	9,11
Ba_3SiS_5	groupes isolés SiS_4^{4-}	8,9

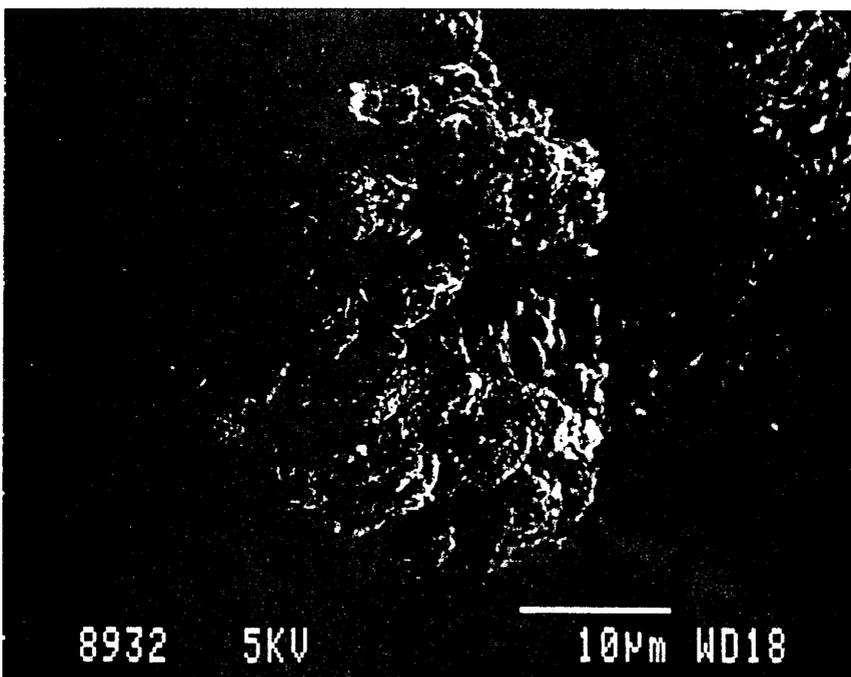
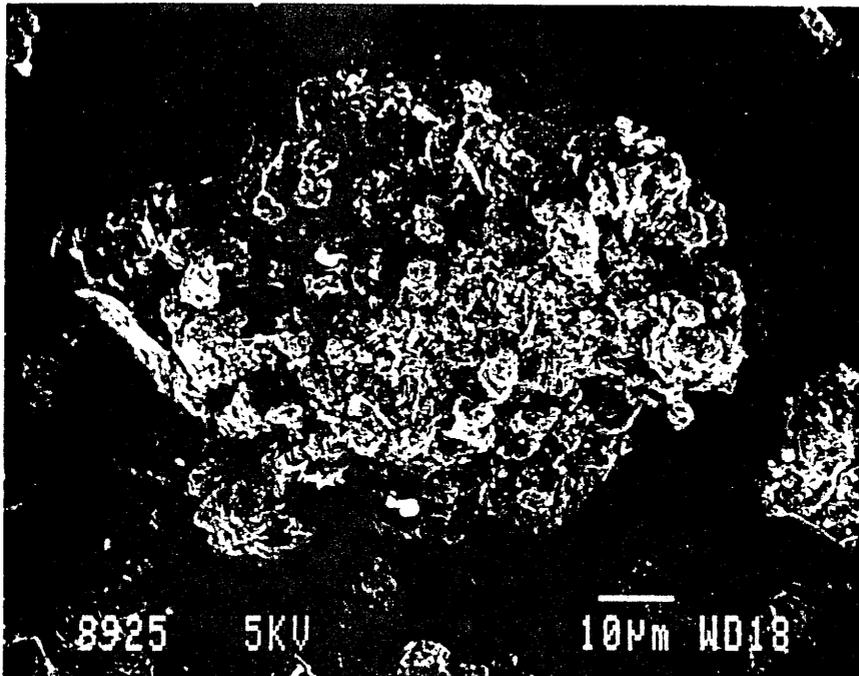


Fig.III-5- Agglomérats de thiosilicates : Ca_2SiS_4 (a) et Sr_2SiS_4 (b) (traités à 700 et 900°C respectivement pendant 48 heures) vus au MEB.

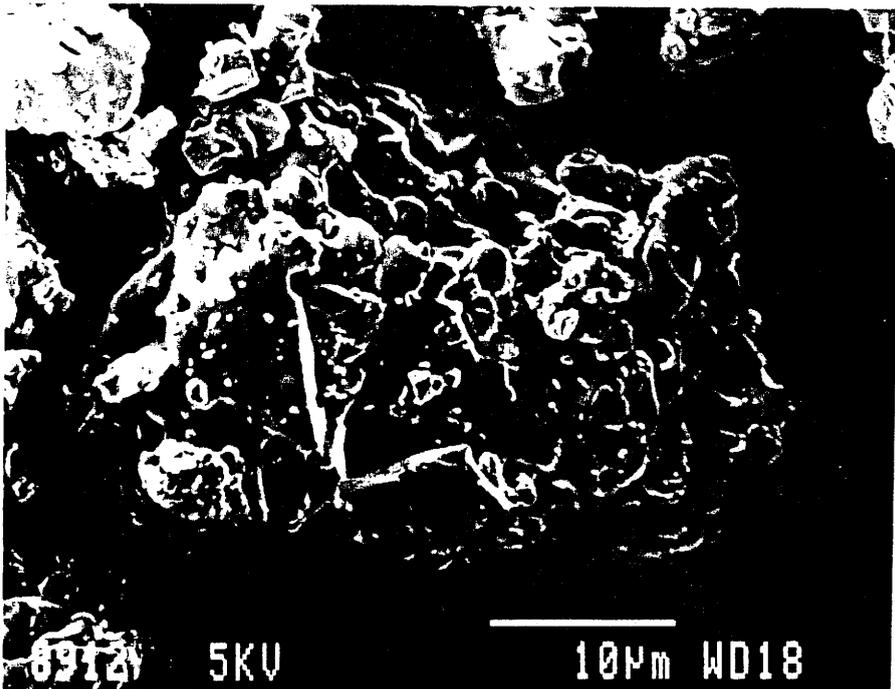
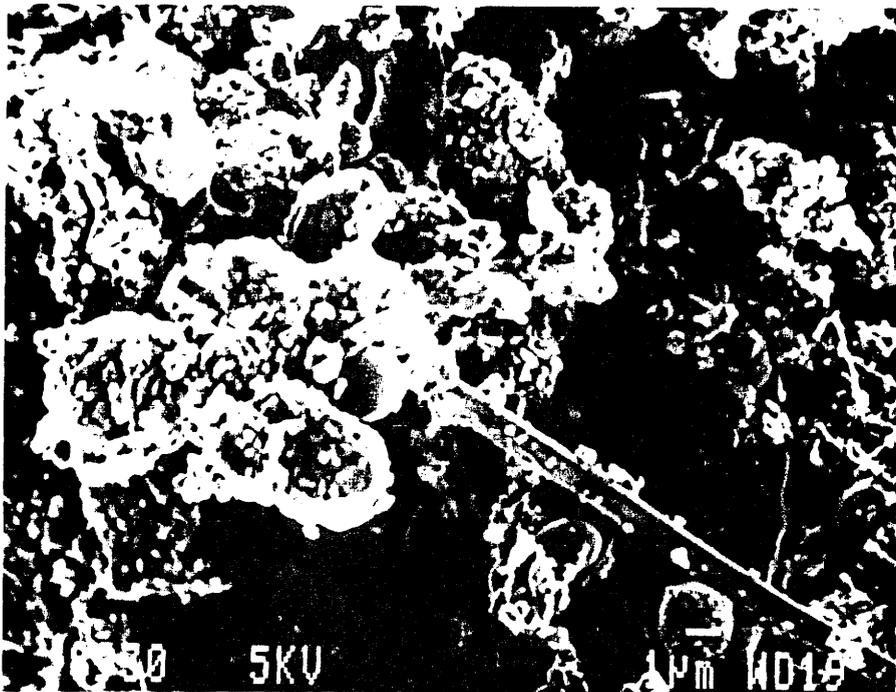
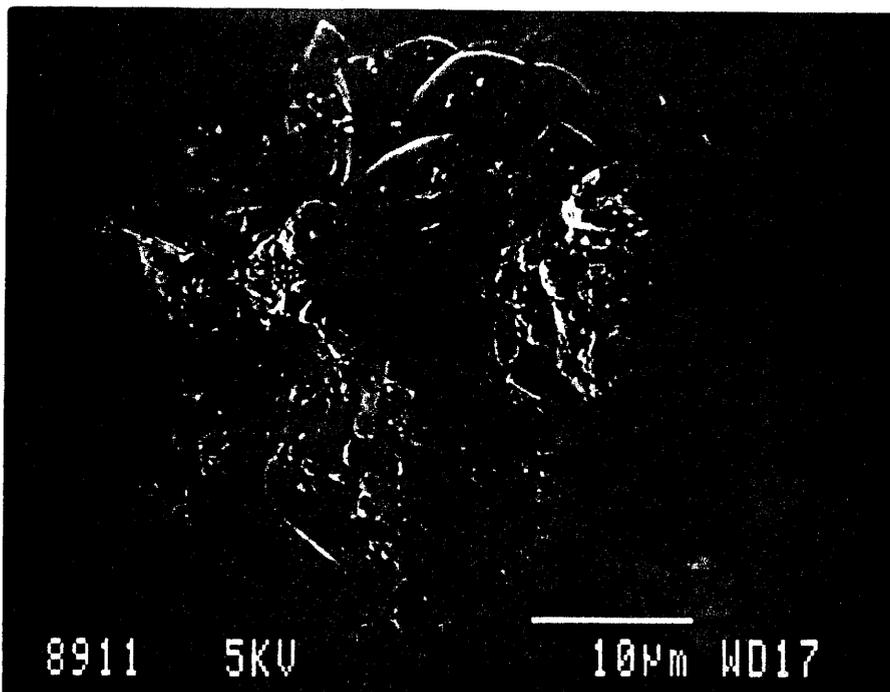


Fig.III-6- Agglomérat de thiosilicate Ba_3SiS_5 (traité à $900^{\circ}C$ pendant 48 heures) vu au MEB.

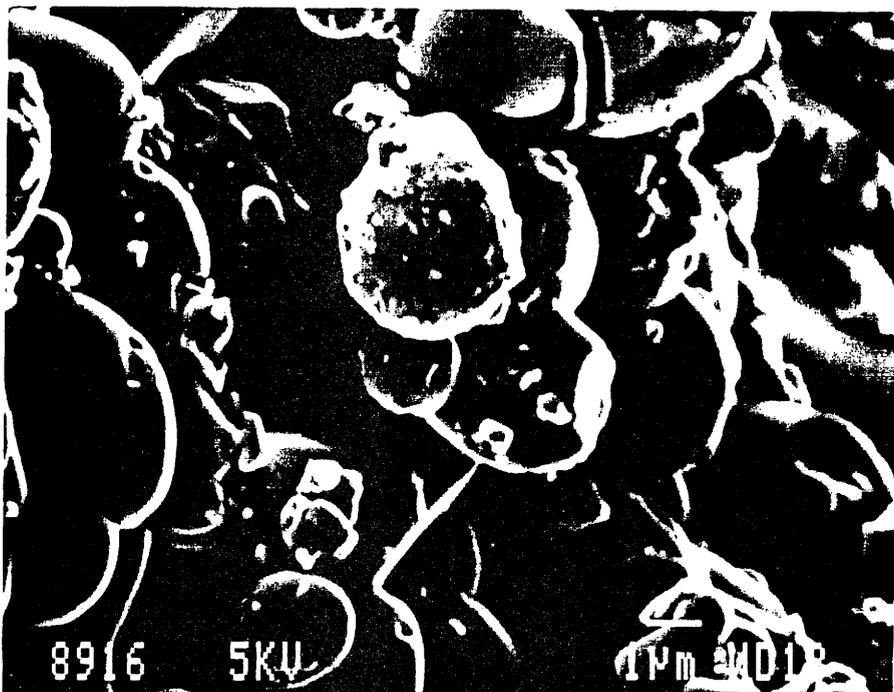


(a)

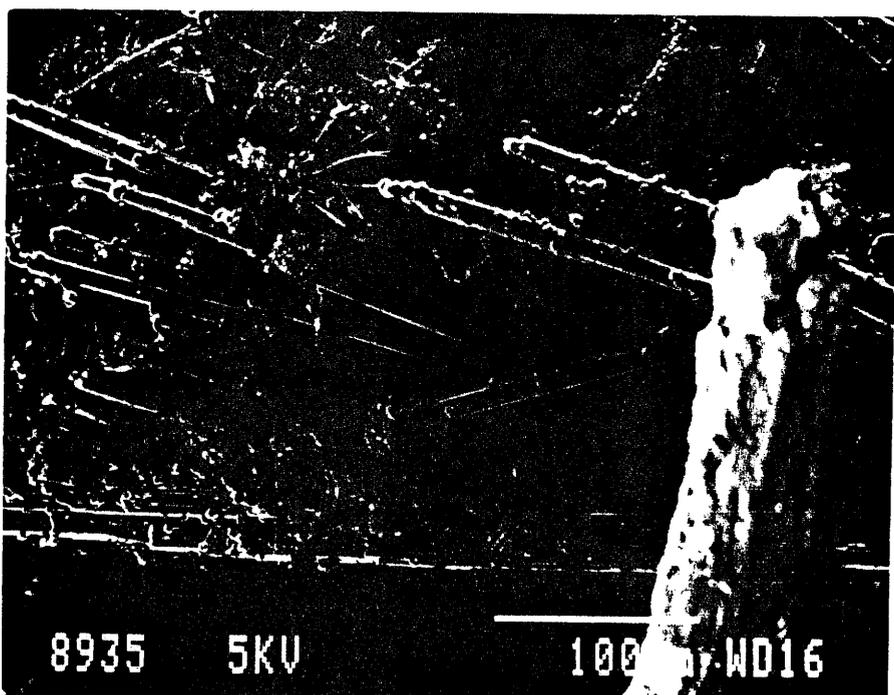


(b)

Fig.III-7- Forme et taille des grains de thiosilicates de strontium (a) et de baryum (b) analysées au MEB.



(a)



(b)

Fig.III-8- Forme et taille des grains de thiosilicate de baryum (a) et du sulfure de silicium (b) analysées au MEB.

heures à 900°C, on distingue encore des petits cristaux dont la taille moyenne est inférieure à 1 μm .

Les échantillons de thiosilicates de calcium et de strontium étudiés n'ont été préparés qu'à 700°C durant 48 heures. La taille des grains est seulement d'1 μm environ, la forme mal définie. Sur certains clichés, on peut noter des cristaux qui présentent la forme d'aiguilles, caractéristiques du sulfure de silicium (Fig.III-8). Etant donné la faible stabilité thermique de ces thiosilicates (cf. III-2-2), il s'agit certainement de cristaux provenant de la condensation de SiS_2 à l'état vapeur lors du refroidissement.

III-2-5-2- Stabilité thermique en présence d'oxygène ou d'humidité de l'air

La figure III-9 représente les courbes thermogravimétriques des sulfures Ca_2SiS_4 et Ba_2SiS_4 sous courant d'oxygène. Elles ont presque exactement la même allure. La décomposition ne s'amorce qu'à partir de 400°C ; comme mentionné par M. MAURIN et coll. dans le cas de la phase au baryum, elle conduit à la formation de sulfate alcalino-terreux (40). Il en résulte donc un gain de masse. La nature de l'élément alcalino-terreux influence donc peu dans ce cas la stabilité sous courant d'oxygène.

Le tableau III-5 donne les températures à partir desquelles les thiosilicates dopés à l'euporium commencent à perdre irréversiblement leurs propriétés de luminescence. La dégradation débute vers 200°C dans le cas des phases $\text{MSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ et à température supérieure dans celui des phases $\text{M}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$.

Tableau III-5 - Températures à partir desquelles commence une chute irréversible de la luminescence lors du chauffage des thiosilicates à l'air.

Thiosilicates	Température (en °C)
Ca_2SiS_4	> 300
Sr_2SiS_4	225
SrSi_2S_5	175
Ba_2SiS_4	> 200
BaSi_2S_5	200

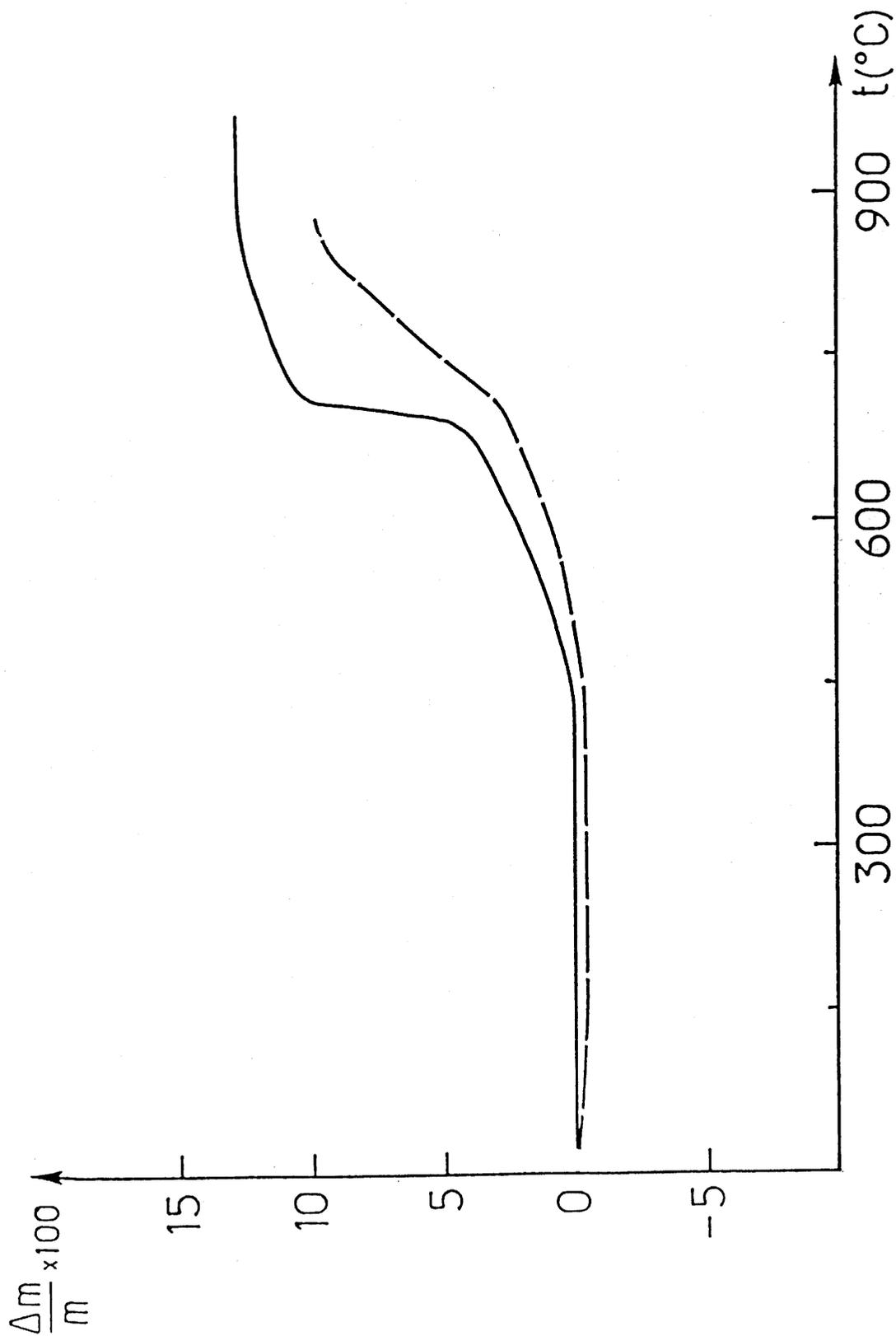


Fig. III-9- Courbes thermogravimétriques de décomposition des thiosilicates Ca_2SiS_4 (---) et Ba_2SiS_4 (—) sous courant d'oxygène.

C H A P I T R E I V

LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES
THIOALUMINATES ET THIOSILICATES ALCALINO-TERREUX

IV-1- LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LES THIOALUMINATES

IV-1-1- Photoluminescence

L'observation de la luminescence de l'europium dans les thioaluminates alcalino-terreux n'a été signalée que pour les composés MA_2S_4 ($M = Sr, Ba$) par P.C. DONOHUE et J.E. HANLON en 1974 (26).

Dopés à l'europium, tous les thioaluminates que nous avons préparés présentent à 300 K une émission dans le visible à l'exception de la phase $Ba_5Al_2S_8$, la plus riche en baryum. Comme pour la phase homologue au gallium (35), même à 80 K, aucune fluorescence n'a pu être décelée avec ce réseau-hôte. Nous avons vu précédemment qu'il en est de même avec $BaS:Eu$. Nous avons émis l'hypothèse que le niveau excité est très proche de la bande de conduction du réseau-hôte et qu'en conséquence la probabilité de transfert vers cette dernière était supérieure à la probabilité de transition radiative $d \rightarrow f$.

Dans les autres phases, l'émission de Eu^{2+} se présente sous la forme d'une bande issue des niveaux $4f^6 5d^1$ de plus basse énergie. Son maximum varie suivant la force du champ cristallin des réseaux-hôtes. La bande d'absorption $4f \rightarrow 5d$ se situe à des énergies plus importantes que dans le cas des sulfures alcalino-terreux simples. Elle se trouve dans le visible, conférant aux poudres des couleurs variant du bleu-gris au jaune. La bande interdite est suffisamment large pour permettre une excitation directe des niveaux $5d$ de l'europium divalent.

IV-1-1-1- Spectre d'excitation

Les figures IV-1 et IV-2 représentent les spectres d'excitation de l'émission de l'europium dans les thioaluminates à 300 K. Seul celui du composé $Ba_4Al_2S_7:Eu$ est

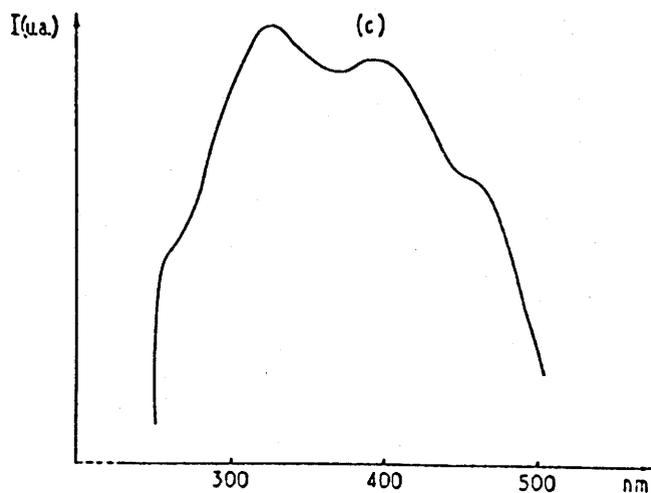
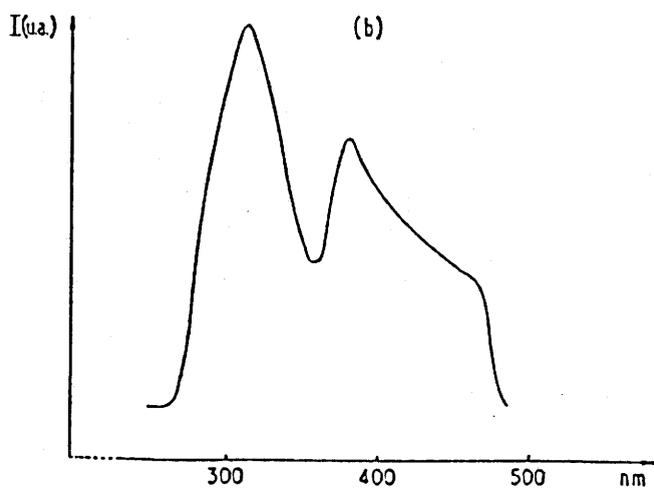
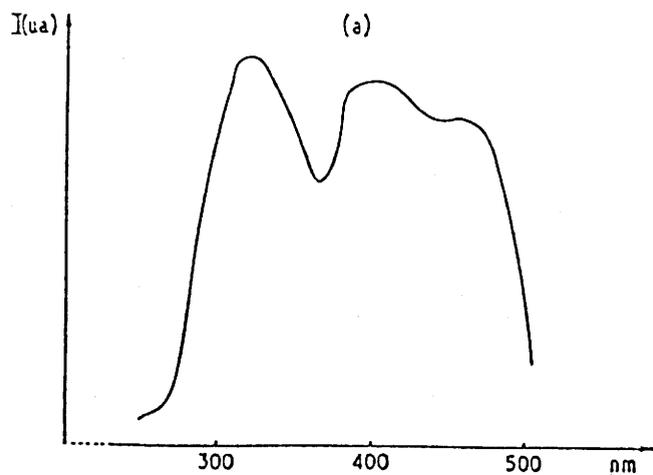


Fig.IV-1- Spectres d'excitation des thioaluminates $\text{CaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (a), $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (b) et $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (c) à 300K ($\lambda_{\text{ém.}}$ = longueur d'onde du maximum d'émission).

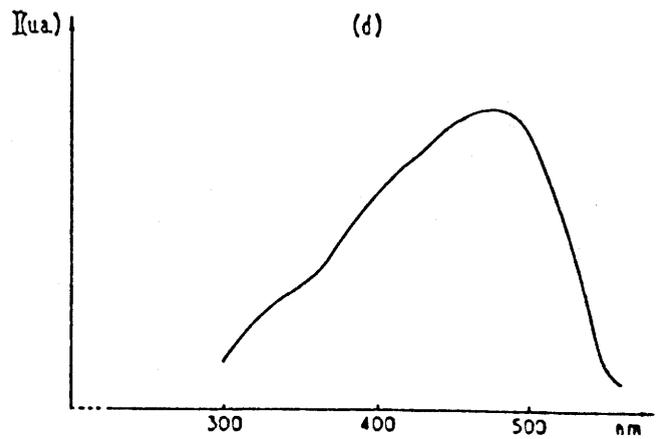
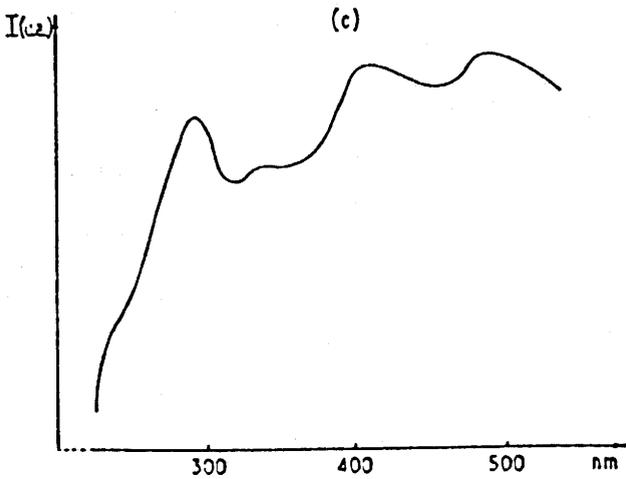
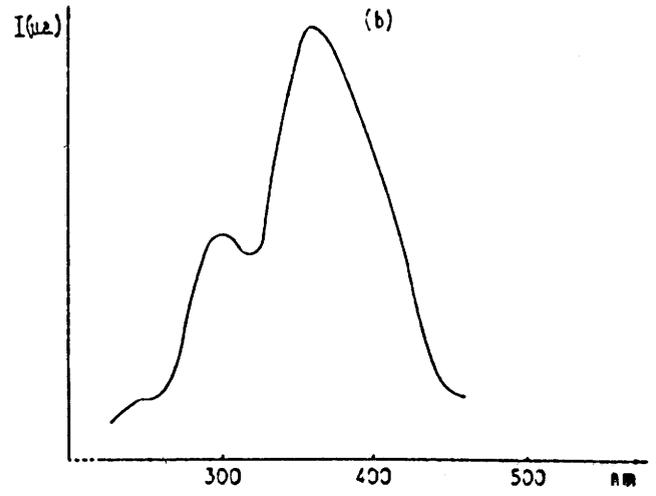
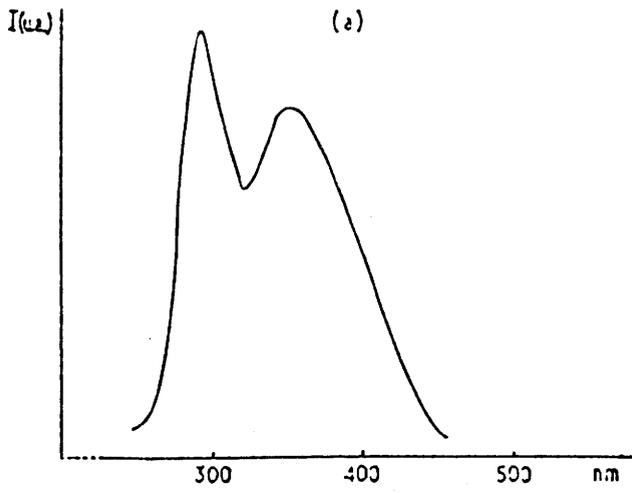


Fig.IV-2- Spectres d'excitation des thioaluminates de baryum dopés à 1% en mole d'euporium : BaAl_4S_7 (a), BaAl_2S_4 (b), $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ (c) à 300K et $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$ (d) à 80K ($\lambda_{\text{ém.}}$ = longueur d'onde du maximum d'émission).

donné à 80 K, température à laquelle nous avons pu séparer l'excitation dans les différentes phases présentes puisque nous n'avons pas pu isoler la phase $Ba_4Al_2S_7$. Les spectres des sulfures MA_2S_4 et $BaAl_4S_7$ présentent deux bandes bien séparées alors que ceux des autres composés ne comportent qu'une bande large.

La limite d'absorption des réseaux-hôtes se situe à des longueurs d'onde plus faibles. La figure IV-3 montre à titre d'exemple les spectres de réflexion diffuse du sulfure $SrAl_2S_4$ non dopé et dopé à 1 % en mole d'euporium dans les thioaluminates à 300 K. Nous distinguons les deux bandes d'absorption de l'euporium, qui permettent l'excitation de la luminescence (Fig.IV-1), bien séparées de l'absorption du réseau qui ne s'amorce qu'au-dessous de 265 nm. Pour tous les thioaluminates, l'excitation par l'intermédiaire du réseau est très peu efficace. Les limites des bandes $4f \rightarrow 5d$ vers les grandes longueurs d'onde sont données dans le tableau IV-1. La bande 5d se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque le rapport M/Al ($M = Ca, Sr, Ba$) augmente (Fig.IV-1 et IV-2), conséquence de l'accroissement du champ des ligands et de l'effet néphélauxétique au site de l'euporium divalent. La distance $M-S$ la plus courte dans les phases homologues au gallium décroît effectivement lorsque la teneur en élément alcalino-terreux augmente (Tableau IV-1). Les données structurales dont nous disposons montrent que les distances soufre-élément alcalino-terreux dans les thioaluminates diffèrent peu de celles observées dans les thiogallates.

IV-1-1-2- Spectres d'émission

Les spectres des thioaluminates dopés à l'euporium sont rassemblés aux figures IV-4, IV-5, IV-6. Quel que soit le nombre de sites dans le réseau-hôte, on n'observe qu'une seule bande d'émission. Elle correspond certainement au site provoquant le plus grand abaissement d'énergie d'un niveau 5d.

Tableau IV-1- Environnement du cation divalent et limite de la bande 4f → 5d vers les grandes longueurs d'onde (L) dans les thioaluminates et thiogallates alcalino-terreux.

Réseau-hôte	Coordinance	Distance M-S la		Distance M-S la	
		plus courte (Å)	L (nm)	plus courte (Å)	L (nm)
		(27,28,29)		(28,32,33,34)	
		X = Al		X = Ga	
CaX ₂ S ₄	8,8,8	2,98	510	2,97	
SrX ₂ S ₄	8,8,8	3,05	482	3,10	503
Sr ₂ X ₂ S ₅	8,8		525		518
BaX ₄ S ₇	12	3,37	446	3,40	397
BaX ₂ S ₄	6,12	3,16	450	3,17	450
Ba ₂ X ₂ S ₅	7,7			3,10	
Ba ₄ X ₂ S ₇	7,8,8,9		562	3,06	521

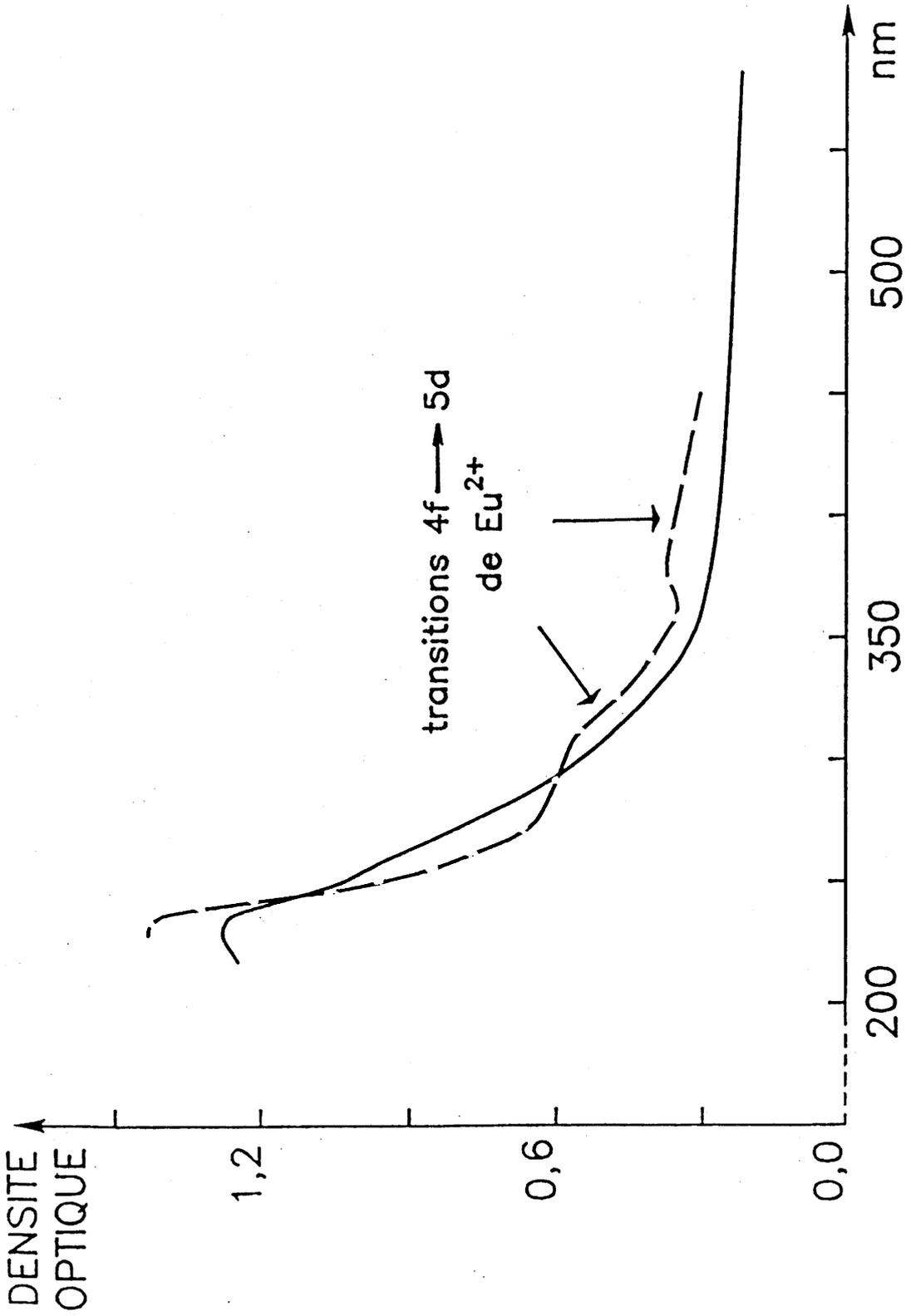


Fig.IV-3- Spectre de réflexion diffuse du thioaluminat SrAl₂S₄ non dopé (---) et dopé à 1% en mole d'euporium (—).

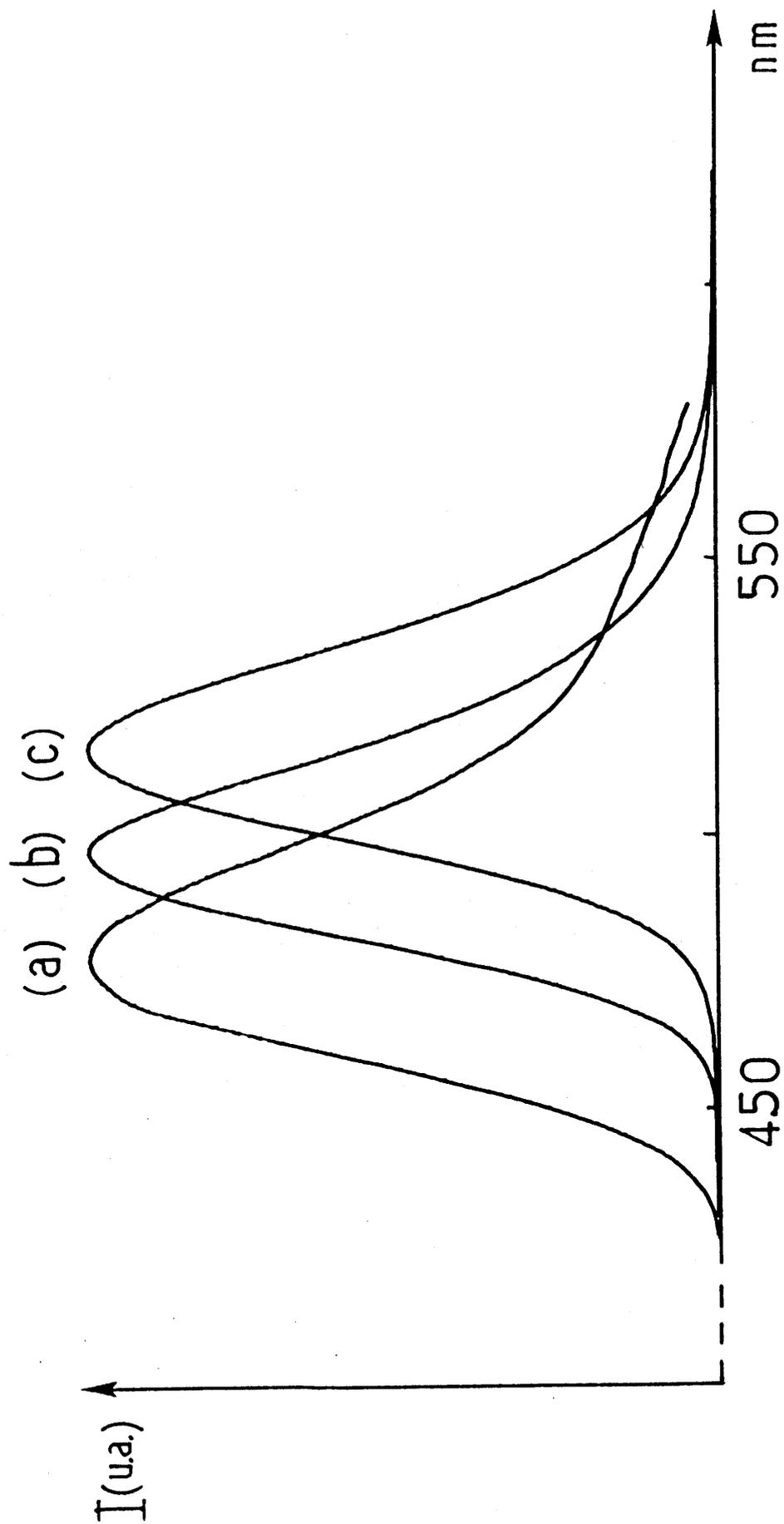


Fig. IV-4- Spectres d'émission des thioaluminates MA₁₂S₄:Eu à 300K sous excitation U.V. :

(a) M = Ba	($\lambda_{exc.}$ = 400 nm)
(b) M = Sr	($\lambda_{exc.}$ = 380 nm)
(c) M = Ca	($\lambda_{exc.}$ = 320 nm)

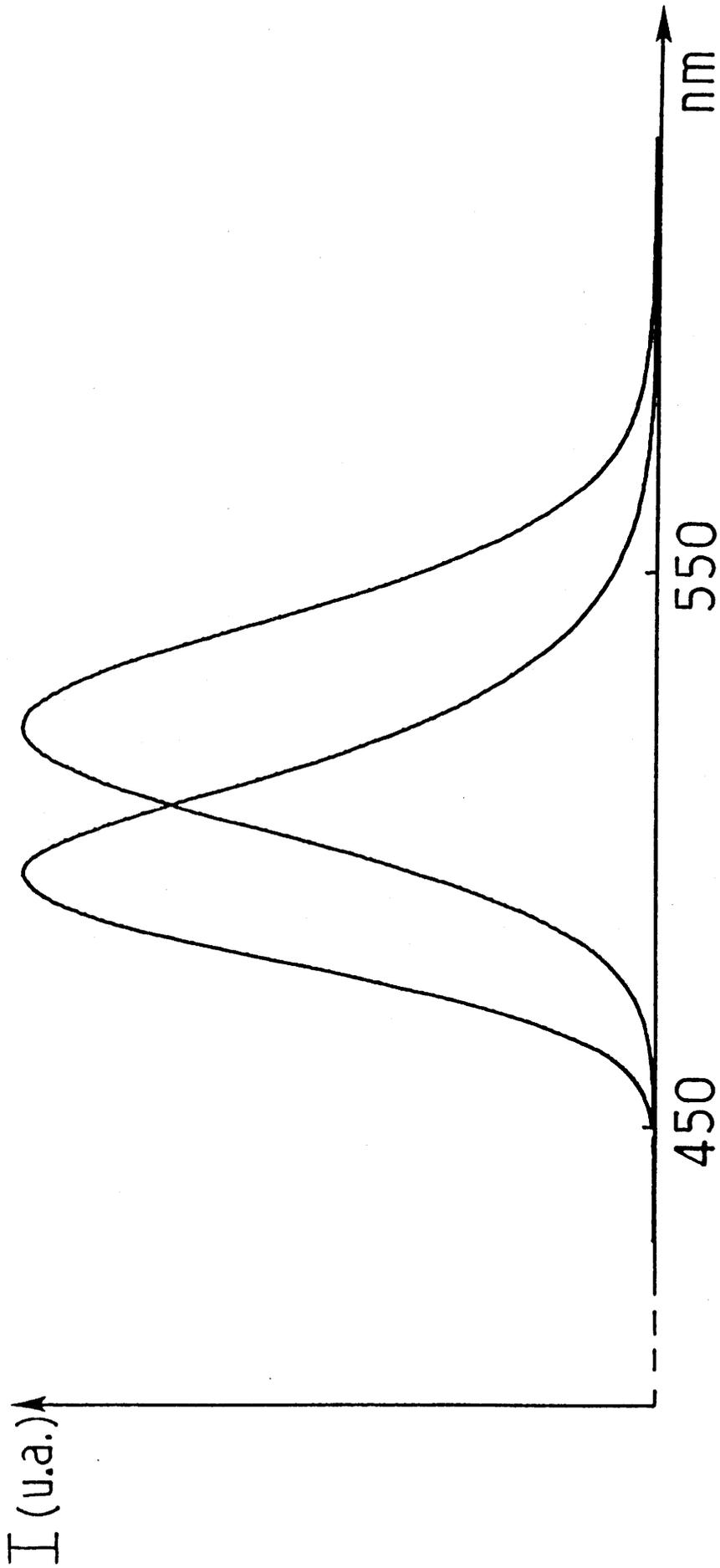


Fig. IV-5- Spectres d'émission de $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (a) et $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (b) à 300K sous excitation U.V. à $\lambda_{\text{exc.}} = 320$ et 380 nm respectivement.

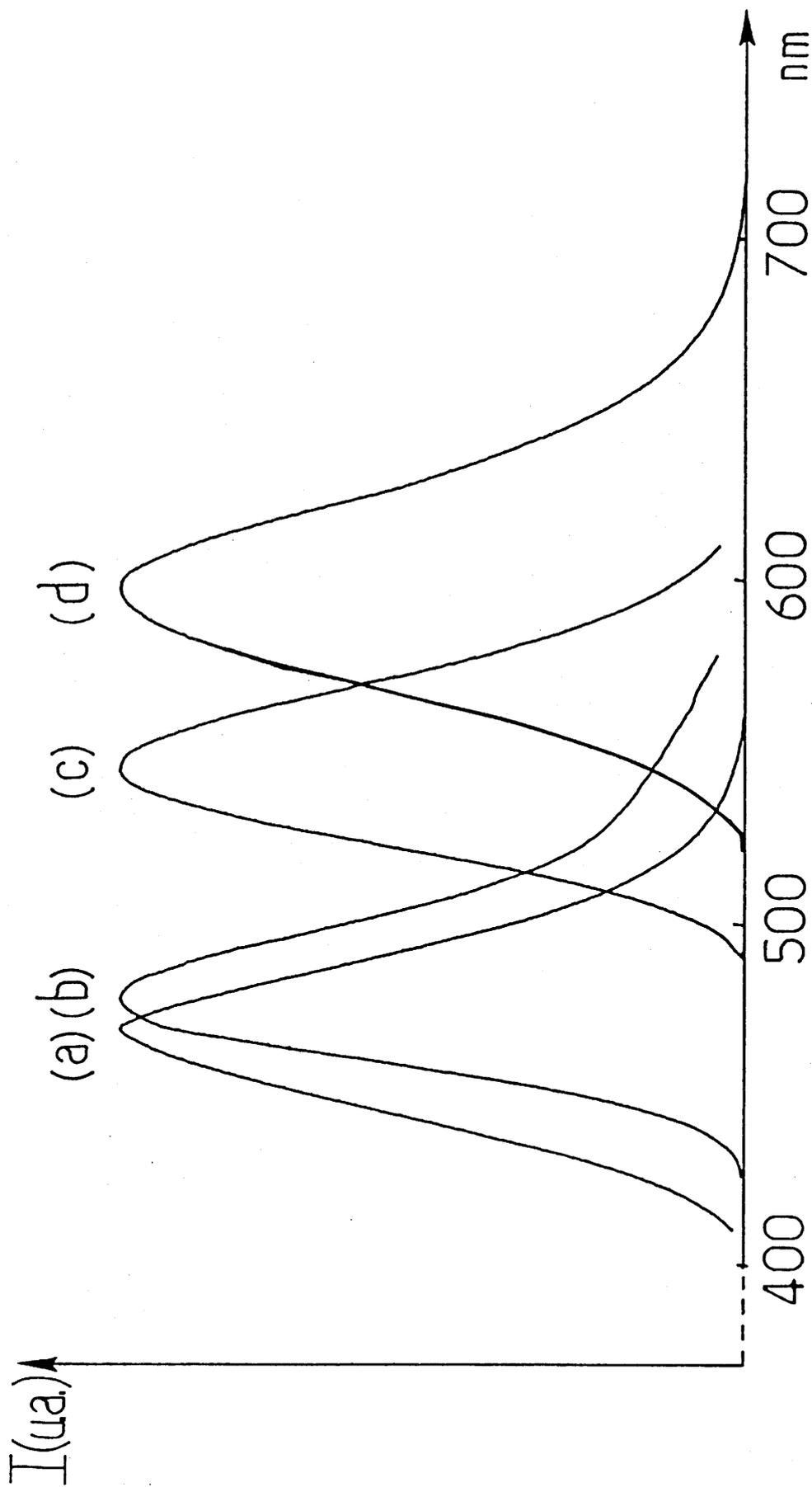


Fig.IV-6- Spectres d'émission de l'euporium dans les thioaluminates de baryum

sous excitation U.V. : (a) BaAl_4S_7 :Eu ($\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$) à 300 K
(b) BaAl_2S_4 :Eu ($\lambda_{\text{exc.}} = 400 \text{ nm}$) à 300 K
(c) $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$:Eu ($\lambda_{\text{exc.}} = 400 \text{ nm}$) à 300 K
(d) $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$:Eu ($\lambda_{\text{exc.}} = 500 \text{ nm}$) à 80 K

On peut penser en effet que l'émission des ions europium situés dans les autres sites se place à plus courte longueur d'onde et que le recouvrement avec la bande d'absorption du site émetteur provoque un transfert d'énergie. Les maxima et les largeurs de bandes à mi-hauteur sont rassemblés dans le tableau IV-2.

On peut noter les mêmes tendances que pour l'extension de la bande d'excitation dans le visible : le maximum de la bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque la taille du cation diminue (Fig.IV-4) et lorsque le rapport M/Al augmente (Fig.IV-5 et IV-6). Le décalage de Stokes ne peut pas être déterminé de manière précise, le maximum du niveau de plus basse énergie n'étant pas facilement décelable sur les spectres d'excitation, même à basse température. La comparaison des largeurs de bande donne la variation des décalages de Stokes. Les valeurs observées pour les phases au calcium et au strontium sont voisines de celles qui caractérisent CaS:Eu (1500 cm^{-1}) et SrS:Eu (1900 cm^{-1}). Bien que l'absence des phases isotopes ne permettent pas une comparaison rigoureuse, on peut noter cependant qu'en contradiction avec l'évolution présentée par les oxydes, la largeur de la bande d'émission des phases au baryum est nettement plus élevée que celle des phases au calcium ou au strontium.

IV-1-1-3- Intensités de photoluminescence

Le tableau IV-3 regroupe les rendements quantiques internes (nombre de photons émis sur nombre de photons absorbés) et externes (nombre de photons émis sur nombre de photons incidents) des thioaluminates pour un taux de dopage de 1 %. Les mesures ont été effectuées à des longueurs d'onde d'excitation dans l'ultra-violet correspondant au maximum de bandes d'absorption de l'europium. Les meilleurs rendements sont observés pour les phases $\text{MAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. La forte coloration des autres thioaluminates, due à la formation de défauts,

Tableau IV-2- Maximum et largeur à mi-hauteur des bandes d'émission des thioaluminates alcalino-terreux dopés à 1% en mole d'euporium à 300 K.

Réseau-hôte	Maximum de la bande d'émission (nm)	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
CaAl_2S_4	516	1580
SrAl_2S_4	496	1550
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5$	521	1640
BaAl_4S_7	469	2375
BaAl_2S_4	476	2100
$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$	542	1820
$\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$	595	(a)

(a) mélange de phases.

Tableau IV-3- Rendements externe, interne et réflexion des thioaluminates alcalino-terreux dopés à 1% en mole d'euporium comparés à quelques échantillons de référence.

Echantillon	Rendement externe	Réflexion (%) à λ (nm)	Rendement interne
Zn ₂ SiO ₄ :Mn(a)	64	254	69
CaWO ₄ :Pb(b)	72,2	254	76
CaAl ₂ S ₄ :Eu 1%	8,4	320	12,4
SrAl ₂ S ₄ :Eu 1%	14,2	310	20,5
Sr ₂ Al ₂ S ₅ :Eu 1%	5,5	320	6,2
BaAl ₄ S ₇ :Eu 1%	5,2	350	6,4
BaAl ₂ S ₄ :Eu 1%	49,2	340	54,1
Ba ₂ Al ₂ S ₅ :Eu 1%	0,2	340	0,2

(a) N.B.S. 1028, émission verte. $\lambda_{\text{max.}} = 528 \text{ nm}$

(b) N.B.S. 1026, émission bleue. $\lambda_{\text{max.}} = 475 \text{ nm}$.

affecte considérablement la luminescence :

- le réseau dans l'ultra-violet concurrence fortement Eu^{2+} pour l'absorption des photons incidents. Les variations de réflexion diffuse au tableau IV-3 sont dues essentiellement aux variations d'absorption dans le réseau. La figure IV-3 montre que même dans SrAl_2S_4 , l'un des réseaux-hôtes présentant le moins de défauts, l'euporium ne fournit qu'une faible contribution à l'absorption.

- la coloration dans le domaine de longueur d'onde d'émission entraîne une réabsorption des photons émis.

La figure IV-7 montre pour les réseaux-hôtes MAl_2S_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) l'influence de la concentration en europium sur le rendement lumineux des niveaux émetteurs pour une excitation dans la bande de l'euporium. L'intensité maximale est atteinte pour une concentration en europium plus élevée dans le cas de CaAl_2S_4 et SrAl_2S_4 ($x = 14 \%$ et 10%) que pour BaAl_2S_4 ($x = 2 \%$). Ces valeurs dépassent largement celles des sulfures simples, $x = 0,1 \%$ pour CaS . Le rapport entre les concentrations optimales de l'euporium dans CaAl_2S_4 et CaS exprimé par unité de volume s'élève à 42. Les largeurs de bande étant pratiquement identiques, le décalage de Stokes et par conséquent le recouvrement des bandes d'absorption et d'émission responsable des transferts d'énergie diffèrent certainement très peu. L'existence dans le réseau de CaAl_2S_4 et SrAl_2S_4 de trois sites disponibles pour l'euporium, dont les proportions sont de 50, 25 et 25 %, contribue certainement à atténuer les migrations d'énergie. Les phases homologues du gallium font partie des rares réseaux-hôtes qui permettent d'éviter dans une large mesure l'extinction par concentration du néodyme (43). La plus forte extinction observée dans le cas de BaAl_2S_4 malgré un décalage de Stokes plus élevé, confirme l'importance de la structure cristalline sur l'ampleur des migrations d'énergie.

On a porté dans le tableau IV-4 les rendements correspondant aux compositions optimales. Le thioaluminate de baryum permet d'atteindre une valeur proche de celle de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$.

Tableau IV-4- Rendements externe, interne et réflexion des thioaluminates correspondant aux compositions optimales.

Echantillon	Rendement externe	Réflexion (%) à λ (nm)	Rendement interne
CaAl ₂ S ₄ :Eu 14%	24,0	26	32,5
SrAl ₂ S ₄ :Eu 10%	35,3	12	40,1
BaAl ₂ S ₄ :Eu 2%	54,7	11	61,5

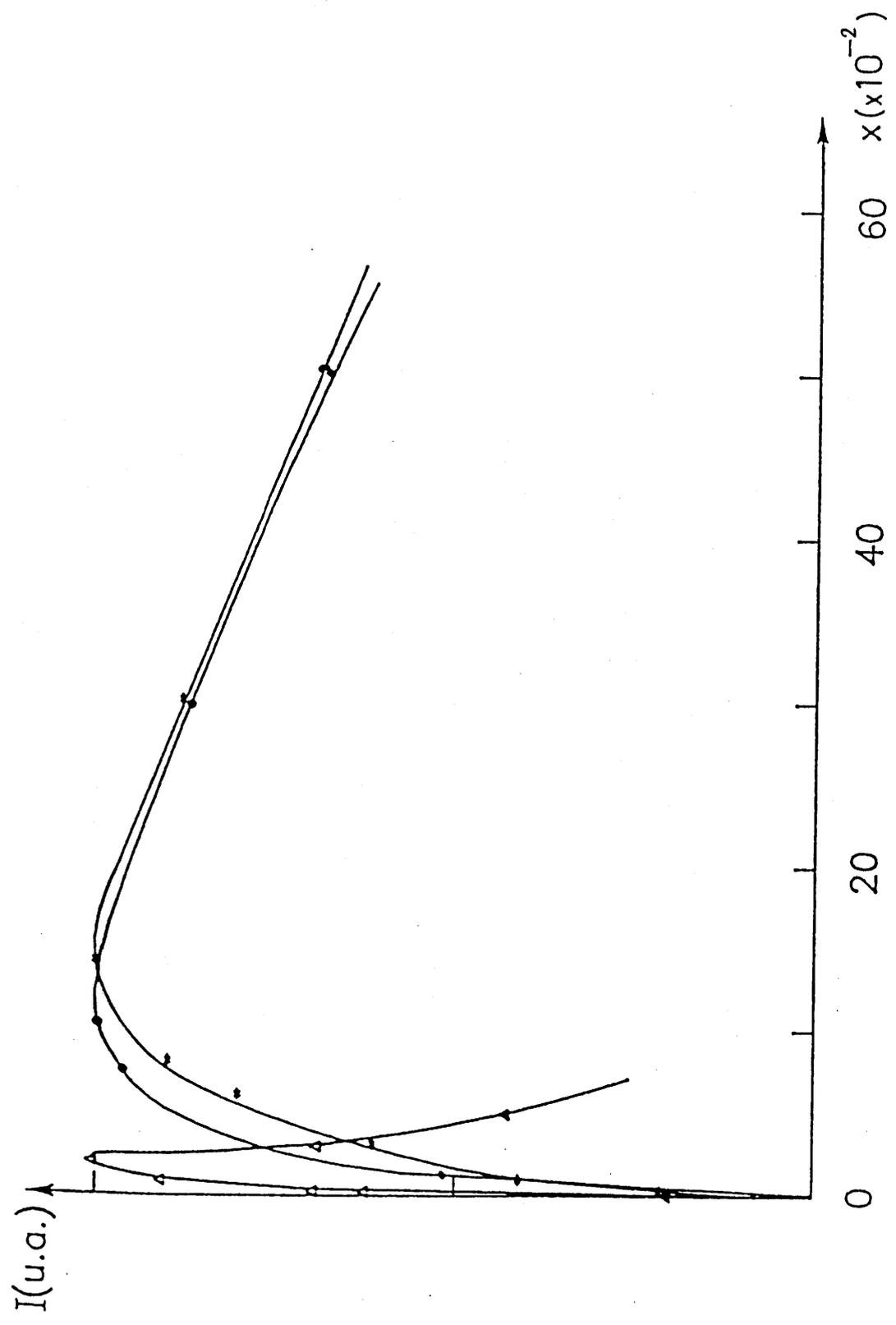


Fig.IV-7- Influence de la concentration en europium sur le rendement lumineux des thioaluminates $M_{1-x}Eu_xAl_2S_4$:
M = Ca (■), Sr (•), Ba (▲) (courbes normalisées).

La figure IV-8 montre la variation de l'intensité d'émission de l'euporium dans les thioaluminates en fonction de la température pour un taux de dopage de 1 %. Dans certains cas, CaAl_2S_4 et SrAl_2S_4 notamment, le domaine de température étudié est limité par le manque de stabilité chimique au contact de l'air. Nous n'avons pas pris en compte les mesures correspondant à une chute irréversible de la luminescence.

Dans les phases au calcium et au strontium, l'extinction ne devient notable qu'au-dessus de la température ambiante. A l'exception de la phase la plus riche en aluminium, BaAl_4S_7 , les thioaluminates de baryum présentent un moins bon comportement thermique : leur intensité a chuté d'un tiers environ à 300 K.

Les courbes d'extinction présentent pratiquement la même allure (Fig. IV-8). Si comme dans le cas des oxydes, l'extinction thermique était liée à la position du niveau 5d émetteur dans le diagramme de configuration, la stabilité thermique devrait augmenter lorsque l'énergie de ce niveau s'élève et diminuer lorsque le décalage de Stokes (donc la largeur de bande) s'accroît. Les résultats obtenus ne permettent pas d'établir de telles corrélations : on note par exemple que $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ présente une extinction thermique moins prononcée que $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ alors que l'énergie du niveau émetteur est plus faible et la largeur de bande d'émission plus grande. Deux hypothèses peuvent être envisagées :

- accroissement des migrations d'énergie entre ions Eu^{2+} jusqu'aux défauts. Comme indiqué au paragraphe IV-1-1-1, les spectres de réflexion diffuse et les couleurs des poudres tirant vers le gris révèlent la présence de nombreux défauts dans les réseaux-hôtes. Lorsque la température augmente, l'élargissement des bandes d'absorption et d'émission accroît la probabilité de transfert. Il semble peu vraisemblable cependant qu'il en résulte une chute aussi brutale que celle observée au voisinage de la température de demi-extinction.

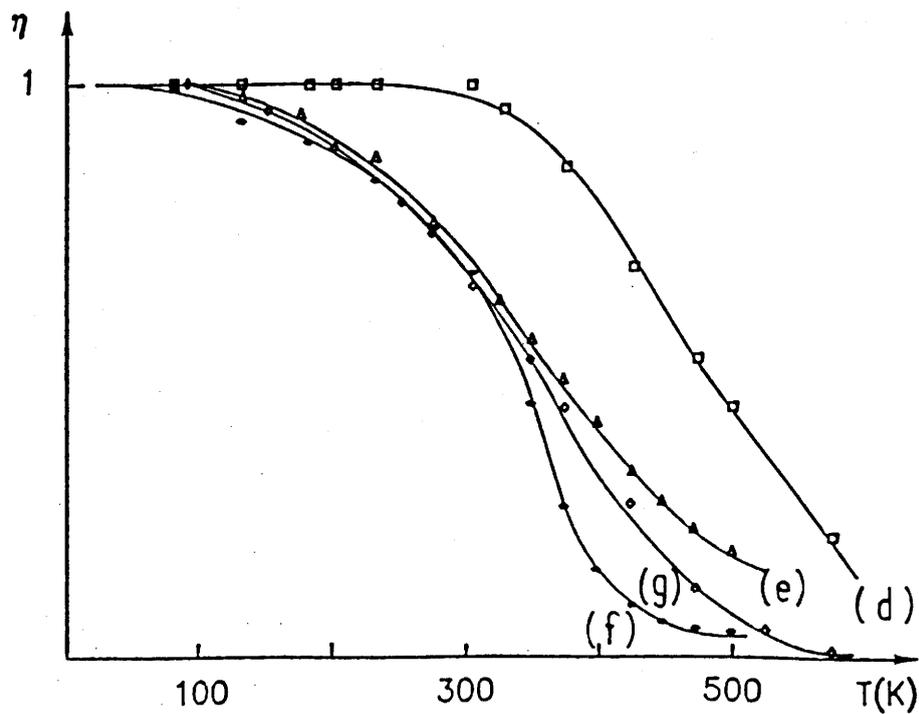
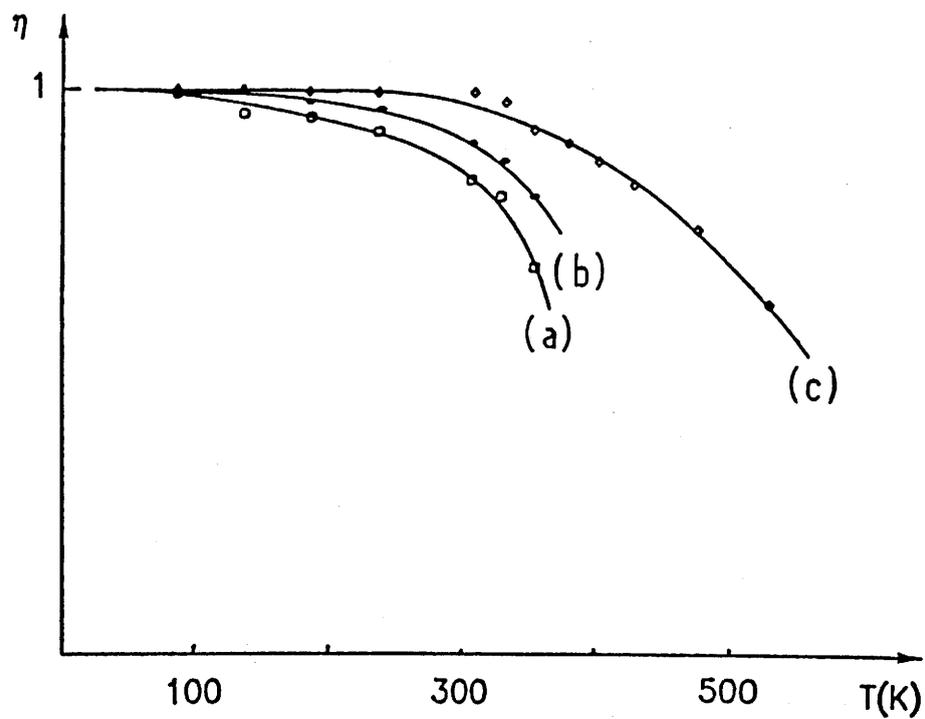


Fig.IV-8- Courbes d'extinction thermique de l'émission de l'euporium dans les thioaluminates : CaAl_2S_4 (a), SrAl_2S_4 (b), $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (c), BaAl_4S_7 (d), BaAl_2S_4 (e), $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ (f) et $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$ (g) pour un taux de dopage de 1%.

- photoionisation de l'ion Eu^{2+} : transfert de l'électron de l'état excité dans la bande de conduction suivi d'une recombinaison électron-trou non radiative. Des mesures de photoconductivité en fonction de la température seront nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

IV-1-2- Cathodoluminescence

La figure IV-9 montre la variation du rendement lumineux (R_L en lumens par watt) en fonction de la tension d'accélération des électrons (THT en kV) de quelques thioaluminates. La densité est de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le rendement lumineux augmente tout d'abord avec la tension. La probabilité d'émission radiative à proximité de la surface des grains est en effet très faible. Un accroissement de la tension d'accélération augmente la pénétration des électrons et par conséquent la luminescence. En outre, les pertes dues à la diffusion ou à la réabsorption de la lumière s'atténuent, les photons étant produits plus près de la surface d'observation. La figure IV-9 montre que l'on tend vers le maximum au voisinage de 16 kV. Les rendements énergétiques obtenus pour cette valeur sont rassemblés dans le tableau IV-5. On a aussi indiqué à titre de comparaison les données relatives à quelques luminophores émettant dans le vert.

Au tableau IV-5, sont également données les caractéristiques colorimétriques. La figure IV-10 regroupe les points représentatifs des thioaluminates dopés à l'euporium sur le diagramme de chromaticité. on peut noter que le luminophore $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ 1 % possède un indice de pureté dépassant 95 %. Ses coordonnées trichromatiques sont très voisines de celles souhaitées pour le luminophore vert utilisé en télévision.

Les thioaluminates présentent un rendement énergétique relativement faible (0,05 - 2 %) sous excitation

Tableau IV-5- Caractéristiques de l'émission des thioaluminates alcalino-terreux dopés à l'europlium divalent sous excitation cathodique, comparées à quelques échantillons de référence.

Luminophore	Nomenclature JEDEC	Rendement		Equivalent lumineux (lm/W radié)	Coordonnées trichromatiques			Longueur d'onde dominante (nm)	Indice de pureté (%)
		à 16kV (%)	énergétique		x	y	y		
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	P1	5-7 (a)		510	0,218	0,712	537	87	
Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	P53	6,3		452	0,359	0,542	557	70	
(Zn,Cd)S:Cu,Al	P22	13		474	0,330	0,607	554	83	
CaAl ₂ S ₄ :Eu 1%		1,0 (b)		414	0,125	0,682	517	72	
SrAl ₂ S ₄ :Eu 1%		1,6 (b)		249	0,082	0,429	497	80	
Sr ₂ Al ₂ S ₅ :Eu 1%		0,4 (b)		465	0,160	0,706	524	75	
BaAl ₄ S ₇ :Eu 1%		0,1 (b)		87	0,133	0,084	475	57	
BaAl ₂ S ₄ :Eu 2%		1,8 (b)		179	0,125	0,212	485	49	
Ba ₂ Al ₂ S ₅ :Eu 1%		0,5 (b)		596	0,312	0,662	553	97	

(a) domaine de valeurs publiées.

(b) valeurs calculées par comparaison avec le grenat (JEDEC P53)

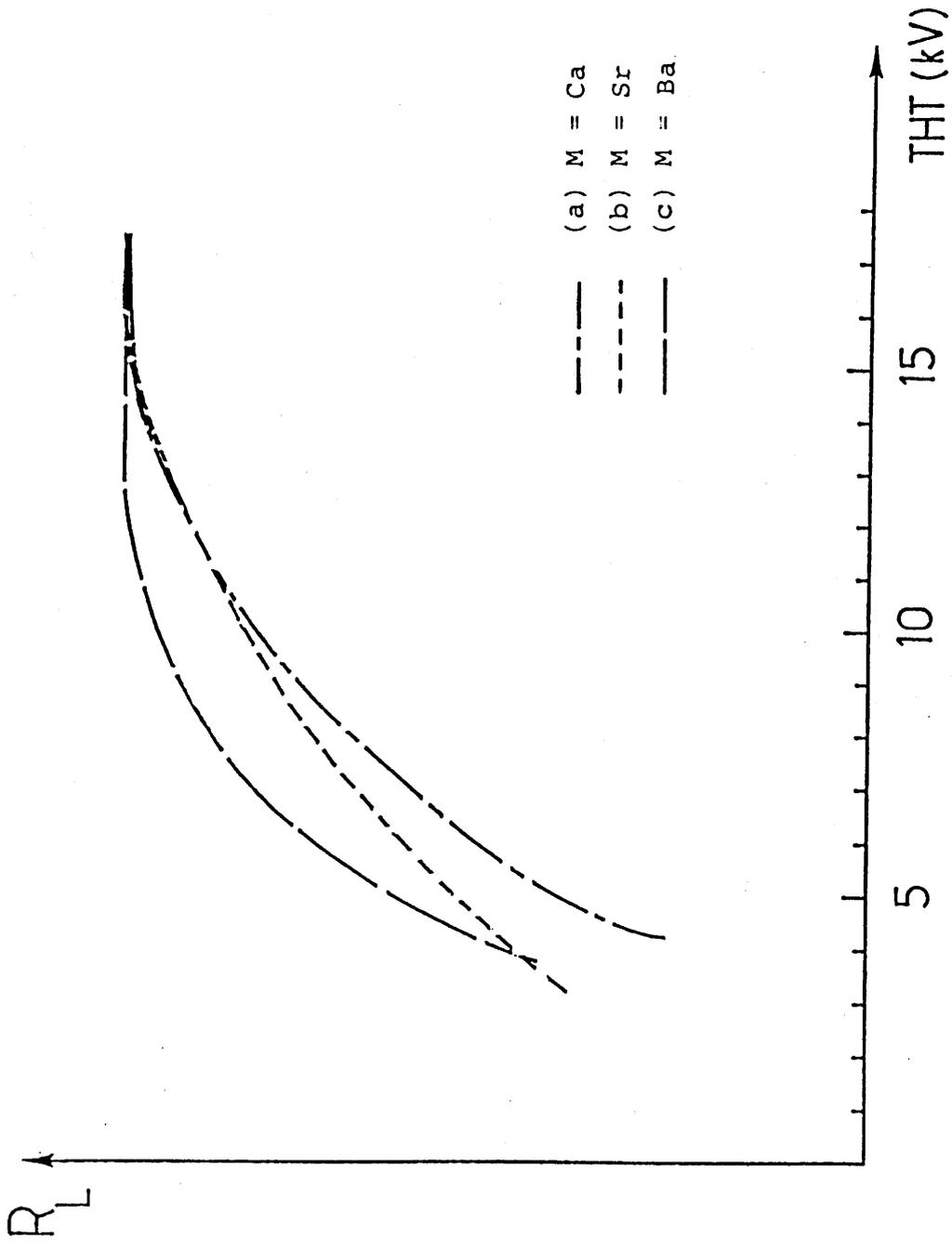


Fig.IV-9- Variation du rendement lumineux des thioaluminates $MA_2S_4:Eu$ en fonction de la tension d'accélération des électrons.

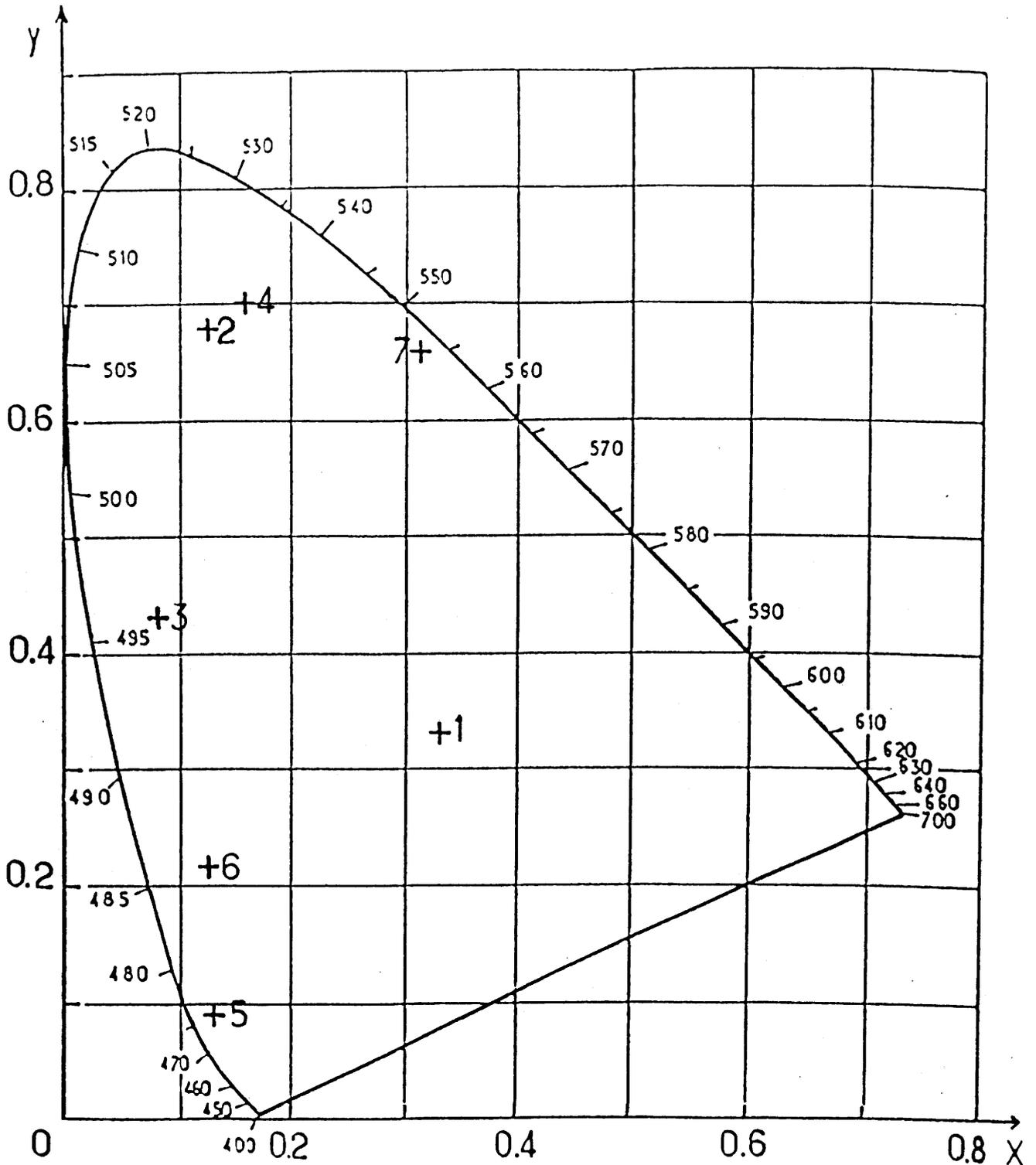


Fig.IV-10- Position des thioaluminates dopés à l'euporium dans le diagramme de chromaticité (C.I.E.).

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1 - Lumière blanche | 5 - $BaAl_4S_7:Eu$ |
| 2 - $CaAl_2S_4:Eu$ | 6 - $BaAl_2S_4:Eu$ |
| 3 - $SrAl_2S_4:Eu$ | 7 - $Ba_2Al_2S_5:Eu$ |
| 4 - $Sr_2Al_2S_5:Eu$ | |

cathodique. Ces résultats ne sont pas surprenants, compte tenu de la forte coloration des échantillons étudiés : les défauts concurrencent l'euporium pour la capture des porteurs de charge créés par le faisceau d'électrons. Les meilleurs résultats sont obtenus avec $\text{MAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, composés les moins colorés car préparés à plus basse température. Pour ceux-ci, les variations de l'intensité d'émission en fonction de la concentration, sont similaires à celles obtenues sous excitation U.V. (Fig.IV-11). Les concentrations optimales correspondent aux valeurs obtenues en photoluminescence.

IV-2- LUMINESCENCE DE L'EUROPIMUM DANS LES THIOSILICATES

Les propriétés luminescentes de l'euporium divalent dans les thiosilicates alcalino-terreux ont été signalées par F.J. AVELLA (44) et M. MAURIN et coll. (4) en 1971 et 1975 respectivement. Les spectres d'émission ont été publiés. Nous avons complété les données de ces auteurs en déterminant les rendements de photoluminescence et de cathodoluminescence, le comportement thermique, les caractéristiques colorimétriques et pour quelques réseaux-hôtes, l'influence de la concentration en ions activateurs sur l'intensité de luminescence.

La figure IV-12 regroupe les spectres de réflexion diffuse des thiosilicates. Comme dans le cas des thioaluminates, la limite d'absorption du réseau-hôte se situe pour les phases MSi_2S_5 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) et M_2SiS_4 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) dans l'ultraviolet, vers 270-300 nm. La transparence du réseau à plus grande longueur d'onde permet donc l'excitation directe des niveaux 5d de l'euporium. L'absorption de Ba_3SiS_5 s'étend en revanche jusque dans la visible; aucune luminescence n'a pu être décelée après dopage par l'euporium, même après refroidissement à 80 K. Comme dans le cas de BaS et $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{S}_8$, on peut penser que la limite inférieure de la bande 5d se situe au-dessus du bas de la bande de conduction.

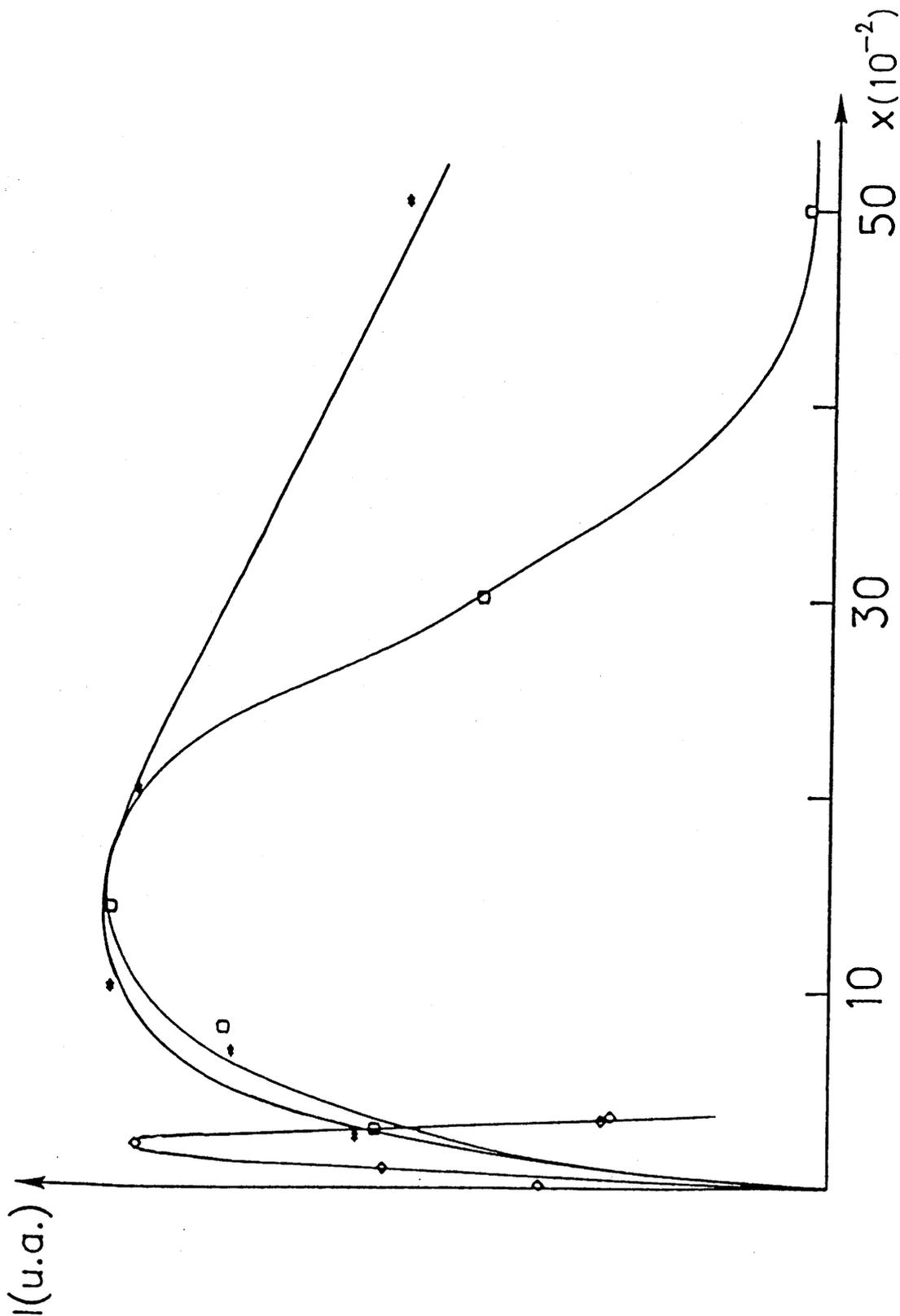


Fig.IV-11- Influence de la concentration en europium sur le rendement de cathodoluminescence des thioaluminates $M_{1-x}Eu_xAl_2S_4$: M = Ca (□), Sr (★), Ba (◇).

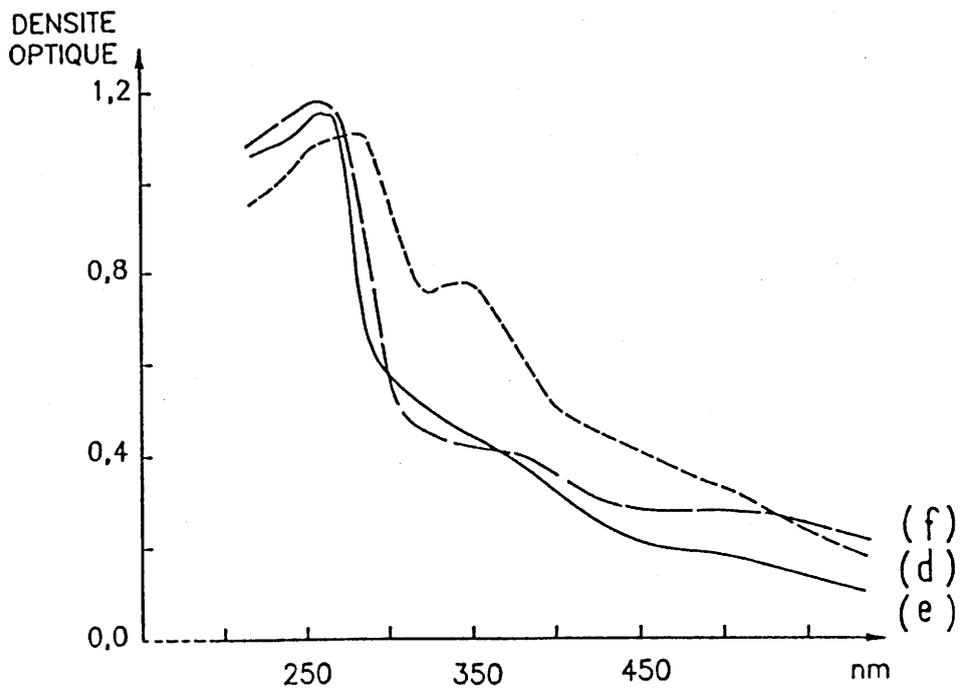
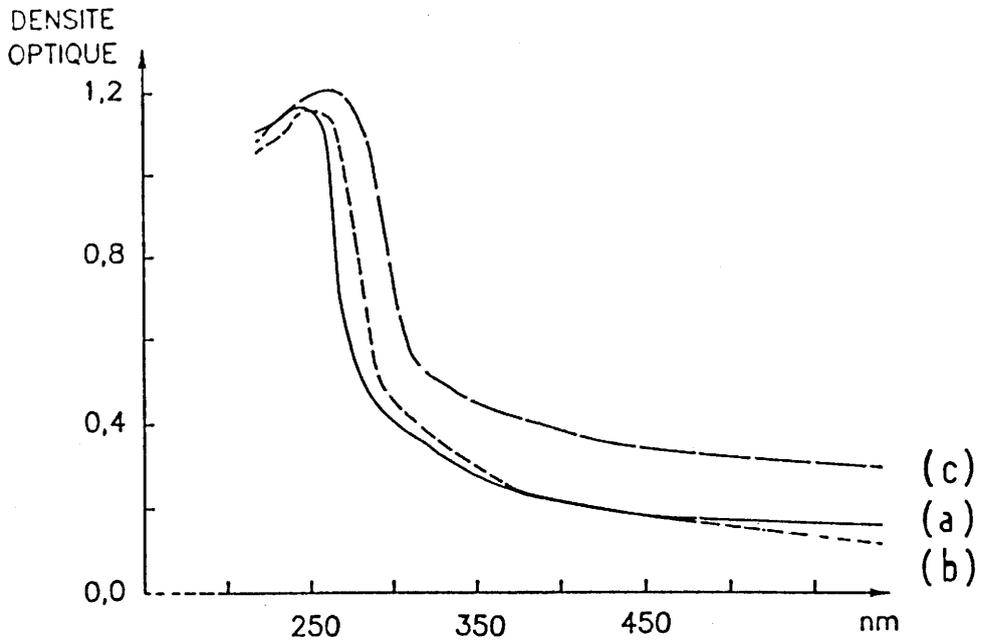


Fig.IV-12- Spectres de réflexion diffuse des thiosilicates :

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| (a) Ca_2SiS_4 (——) | (d) Ba_3SiS_5 (-----) |
| (b) Sr_2SiS_4 (-----) | (e) Ba_2SiS_4 (——) |
| (c) SrSi_2S_5 (— — —) | (f) BaSi_2S_5 (— — —) |

IV-2-1- Photoluminescence

IV-2-1-1- Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation sont rassemblés aux figures IV-13 et IV-14. Ils comportent essentiellement les bandes de l'euprotium. Dans tous les cas, l'excitation par l'intermédiaire du réseau en dessous de 270 nm ne provoque qu'une faible luminescence. Les spectres se présentent sous forme de bandes larges, enveloppes des cinq niveaux 5d de l'euprotium divalent pour les différents sites.

IV-2-1-2- Spectres d'émission

Les spectres d'émission obtenus sont rassemblés aux figures IV-15 et IV-16. Ils sont identiques à ceux obtenus antérieurement par F.J. AVELLA (44) et J. OLIVIER-FOURCADE et al. (4). Les maxima et les largeurs à mi-hauteur sont regroupés dans le tableau IV-6. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de ces derniers auteurs.

Si le maximum de la bande d'émission se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsqu'on passe du calcium au baryum pour les sulfures $M_2SiS_4:Eu$ 1% (Fig.IV-15), l'accroissement de la taille de l'ion substitué réduisant l'éclatement des orbitales 5d sous l'effet du champ créé par les sulfures, une variation en sens contraire est observée pour les composés plus riches en silicium : $SrSi_2S_5$ et $BaSi_2S_5$ (Fig.IV-16). Les structures des deux composés diffèrent (cf. paragraphe III-2-4). La tendance générale peut évidemment alors ne pas être suivie. En ce qui concerne l'influence de la teneur en élément alcalino-terreux dans le réseau, on observe également dans le cas du baryum une anomalie puisque c'est la phase la plus riche en groupement SiS_4 qui donne l'émission à plus grande longueur d'onde.

Tableau IV-6 - Maxima et largeurs à mi-hauteur des bandes d'émission des thiosilicates alcalino-terreux dopés à 1% en mole d'euporium.

Echantillon	Maximum d'émission (nm)	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
Ca_2SiS_4	562	1780
Sr_2SiS_4	548	1950
SrSi_2S_5	492	2650
Ba_2SiS_4	495	2160
BaSi_2S_5	513	2410

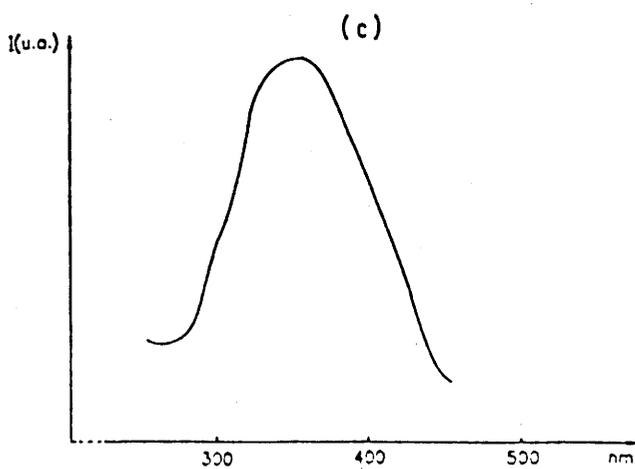
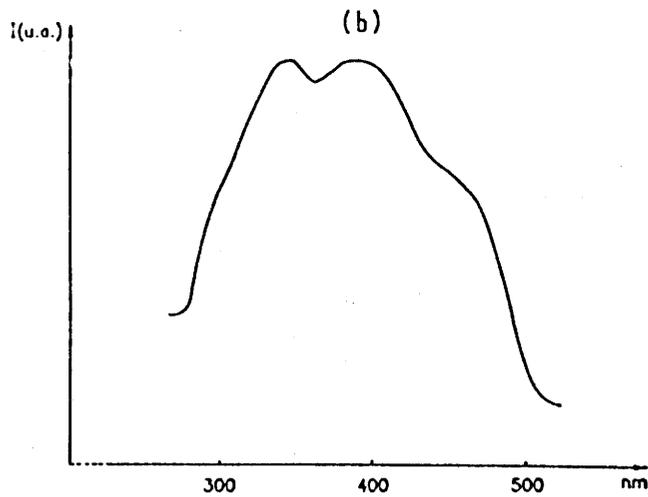
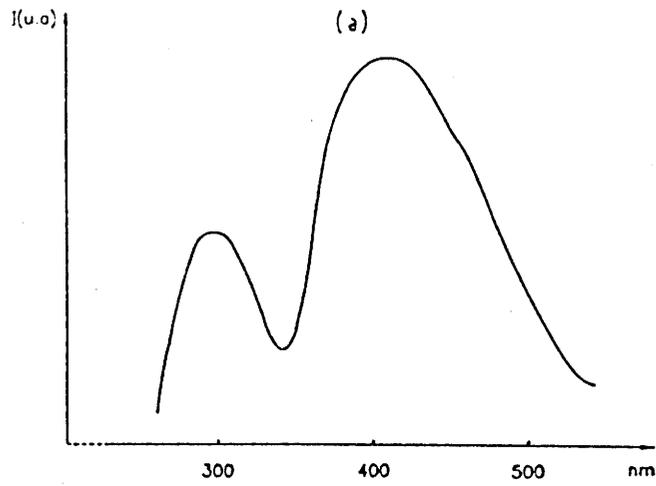


Fig.IV-13- Spectres d'excitation des thiosilicates $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ (a), $\text{Sr}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ (b) et $\text{SrSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (c) à 300K. ($\lambda_{\text{ém.}}$ = longueur d'onde du maximum d'émission).

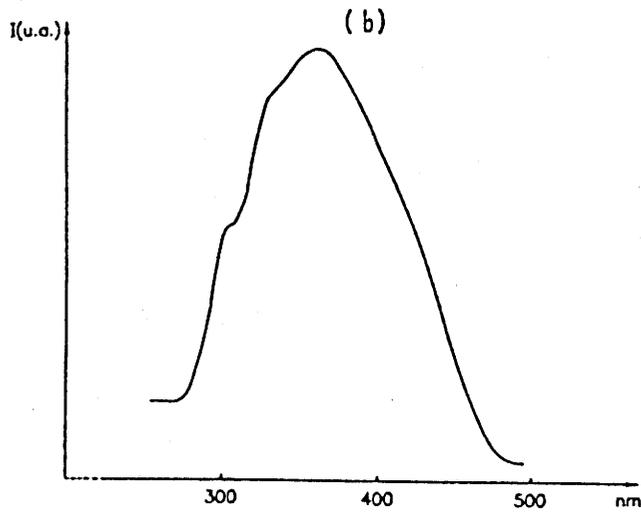
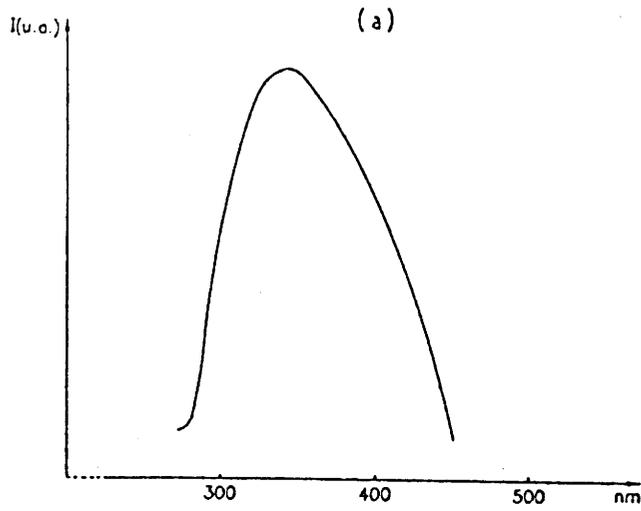


Fig.IV-14- Spectres d'excitation des thiosilicates :
 $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ (a) et $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (b) à 300K
($\lambda_{\text{ém.}}$ = longueur d'onde du maximum de l'émission).

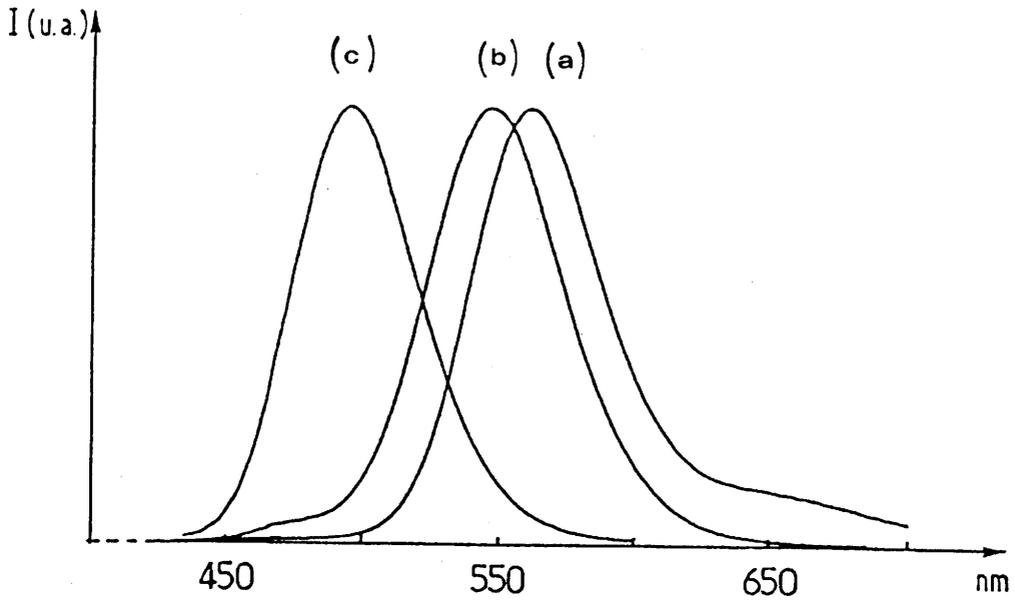


Fig.IV-15- Spectres d'émission des thiosilicates $M_2SiS_4:Eu$ sous excitation U.V. à 300K :

- (a) M = Ca ($\lambda_{exc.} = 380 \text{ nm}$)
- (b) M = Sr ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$)
- (c) M = Ba ($\lambda_{exc.} = 380 \text{ nm}$)

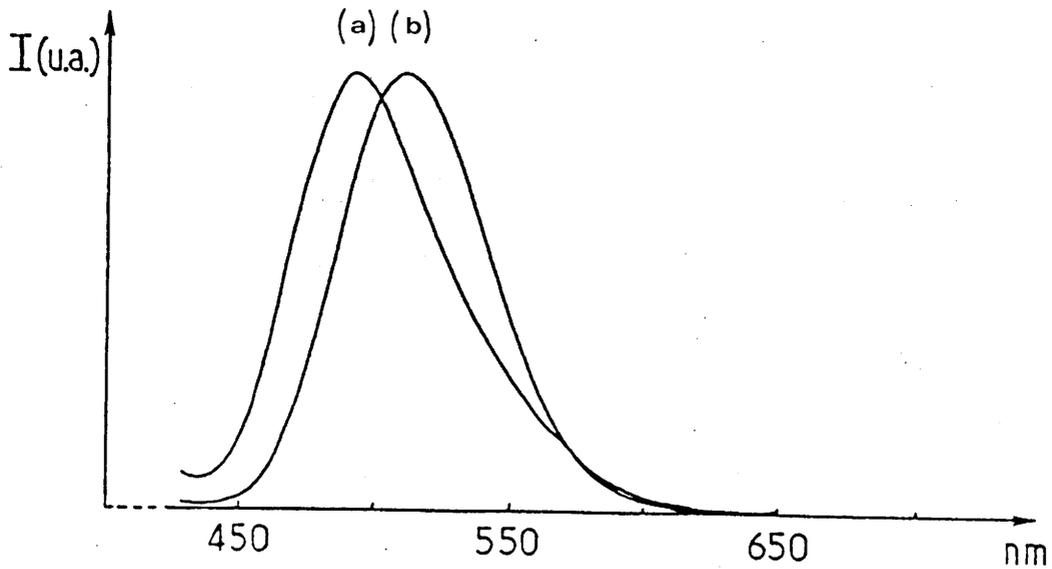


Fig.IV-16- Spectres d'émission des thiosilicates $SrSi_2S_5:Eu$ (a) et $BaSi_2S_5:Eu$ (b) à 300 K, sous excitation U.V. à $\lambda_{exc.} = 410 \text{ nm}$.

On retrouve pour la série des phases M_2SiS_4 , la tendance à un accroissement de la largeur avec la taille de l'ion alcalino-terreux. Les bandes, en particulier dans le cas des phases MSi_2S_5 , sont nettement plus larges que celles observées avec les thioaluminates.

IV-2-1-3- Intensités de photoluminescence

Les rendements quantiques internes et externes sont donnés au tableau IV-7 pour un taux de dopage de 1%. Ils sont généralement plus élevés que pour les thioaluminates, conséquence de la faible coloration du réseau.

La figure IV-17 montre pour les thiosilicates M_2SiS_4 ($M = Sr, Ba$) l'influence de la concentration en europium sur le rendement lumineux des niveaux émetteurs pour une excitation dans la bande d'absorption de l'europium. L'intensité maximale de l'émission est atteinte pour un taux de substitution de l'europium à l'ion alcalino-terreux de l'ordre de 2 à 3% (nous n'avons pu réaliser la même étude pour $Ca_2SiS_4:Eu$; comme l'avait noté F. AVELLA (44), il est difficile d'obtenir cette phase pure; les spectres d'émission comportent, à côté de la bande d'émission du thiosilicate, la fluorescence caractéristique de l'europium dans CaS). M. MAURIN et coll. ont étudié l'influence de la concentration en europium dans $BaSi_2S_5$ pour des taux de substitution au baryum $x \leq 0,10$; dans ce domaine de composition, l'europium ne présente pas d'autoextinction.

Grâce à une bonne stabilité chimique à l'air des thiosilicates dans nos conditions de mesure (cf. III-2-5-2), la variation d'intensité en fonction de la température a pu être mesurée jusqu'à extinction quasi-complète de la luminescence.

Les courbes d'extinction thermique présentent sensiblement la même allure (Fig. IV-18). L'extinction débute avant la température ambiante. A 300 K, l'intensité de

Tableau IV-7- Rendements externe, interne et réflexion des thiosilicates dopés à l'euporium, comparés à quelques échantillons de référence.

Echantillon	Rendement externe	Réflexion (%)	λ (nm)	Rendement interne
Zn ₂ SiO ₄ :Mn (a)	64,0	6	254	69,0
CaWO ₄ :Pb (b)	72,2	5	254	76,0
Ca ₂ SiS ₄ :Eu 1%	6,7	33	300	10,0
Sr ₂ SiS ₄ :Eu 1%	21,3	28	340	29,6
SrSi ₂ S ₅ :Eu 1%	6,2	44	340	11,0
Ba ₂ SiS ₄ :Eu 1%	25,1	23	340	28,0
BaSi ₂ S ₅ :Eu 1%	21,6	23	360	28,0
SrSi ₂ S ₄ :Eu 2,5%	22,7	16	340	27,0
Ba ₂ SiS ₄ :Eu 3%	31,4	12	340	35,7

(a) N.B.S. 1028, émission verte $\lambda_{\text{max.}} = 528$ nm.

(b) N.B.S. 1026, émission bleue $\lambda_{\text{max.}} = 475$ nm

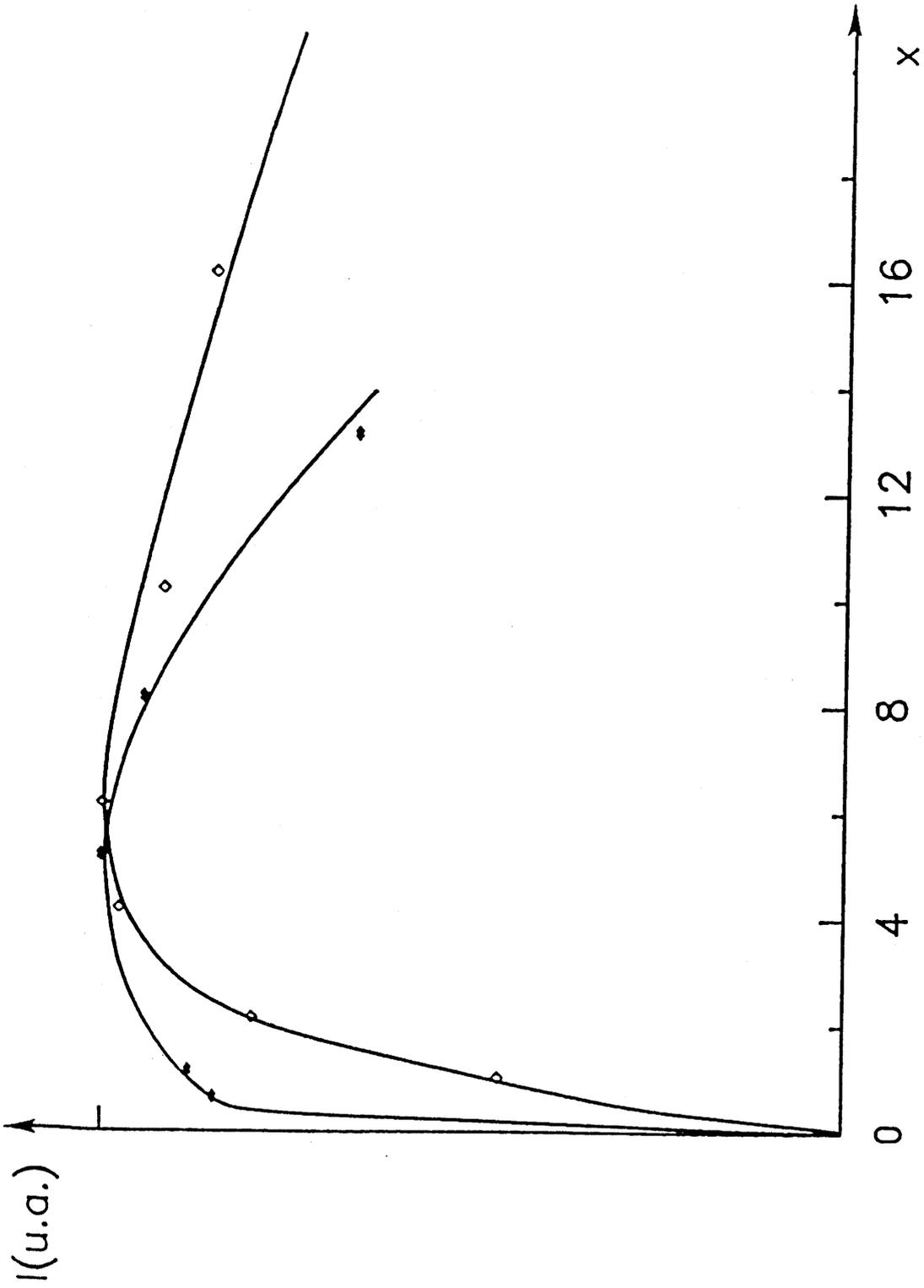


Fig. IV-17- Influence de la concentration en europium sur le rendement lumineux des thiosilicates $M_2(1-x)Eu_xSiS_4$
M = Sr (*), Ba (\diamond).

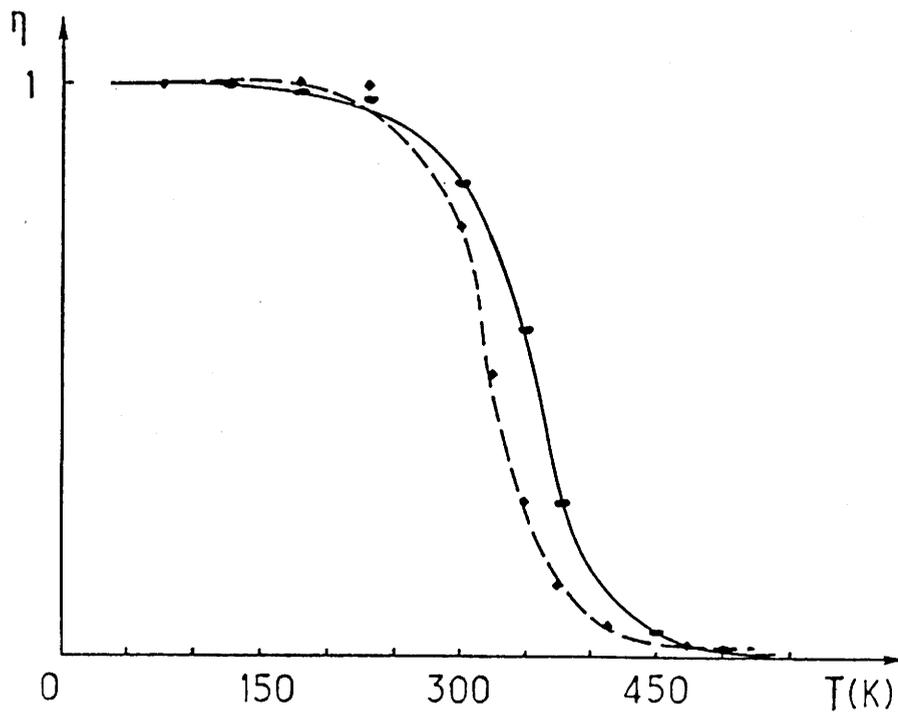
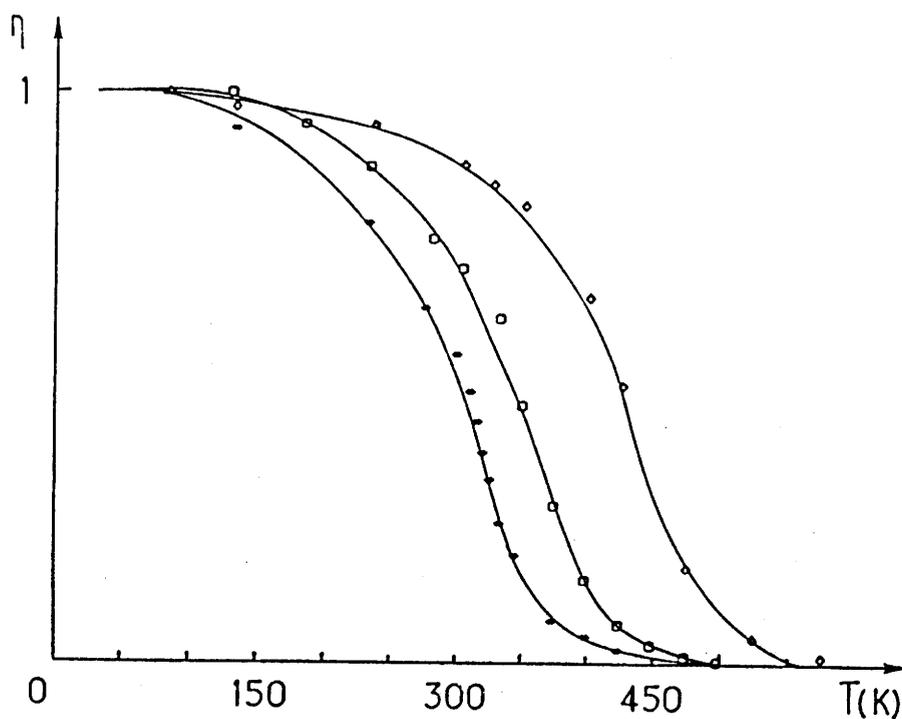


Fig.IV-18- Courbes d'extinction thermique de l'émission de l'euprémium dans les thiosilicates : Ca_2SiS_4 (\diamond), Sr_2SiS_4 (\square), SrSi_2S_5 (\ast), Ba_2SiS_4 (\blacklozenge) et BaSi_2S_5 (\bullet) pour un taux de dopage de 1%.

luminescence est réduite d'un facteur allant de 10% pour Ca_2SiS_4 jusqu'à 45% pour SrSi_2S_5 .

Le tableau IV-8 regroupe les températures de demi-extinction. A l'exception de celle relative à Ca_2SiS_4 , les températures de demi-extinction présentent de faibles écarts. On peut noter que pour les deux familles de thiosilicates, le comportement thermique s'améliore lorsque la largeur de bande d'émission décroît, variation qui va en faveur d'un mécanisme d'extinction par accroissement de la probabilité non radiative liée au décalage de Stokes. L'absence de corrélation cependant dans le cas des sulfures MS et des thioaluminates ne permet pas de conclure avec certitude.

Pour ces composés nous avons envisagé l'hypothèse d'un transfert électronique des orbitales 5d vers la bande de conduction. La plus grande transparence dans l'ultraviolet de Ca_2SiS_4 serait en accord avec une telle interprétation.

IV-2-2- Cathodoluminescence

Les rendements énergétiques des thiosilicates dopés à 1% en mole d'euprimum sont rassemblés dans le tableau IV-9. L'influence de la concentration a été étudiée dans le cas de Sr_2SiS_4 . La composition optimale se situe aux alentours de 2,5%. La variation est très proche de celle obtenue sous excitation U.V. (Fig.IV-19).

Les rendements énergétiques des échantillons étudiés restent faibles (de l'ordre de 1 à 2%). Nous n'avons pas cherché à optimiser les conditions de préparation dans le cadre de ce travail. La granulométrie joue un rôle important en cathodoluminescence. La taille des grains n'atteint qu'un sixième environ de celle des grains de l'oxysulfure $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$, actuellement utilisé en télévision couleur (cf. clichés de MEB au paragraphe III-2-5).

Tableau IV-8- Températures de demi-extinction des thiosilicates dopés à 1% en mole d'euporium.

Echantillon	Température de demi-extinction (K)
Ca_2SiS_4	420
Sr_2SiS_4	345
SrSi_2S_5	305
Ba_2SiS_4	320
BaSi_2S_5	350

Tableau IV-9 - Caractéristiques de l'émission des thiosilicates alcalino-terreux dopés à 1% en mole d'europium sous excitation cathodique.

Luminophores	Rendement à 16 kV (%) (a)	Énergétique (lm/W radié)	Coordonnées trichromatiques		longueur dominante (nm)	indice de pureté %
			x	y		
Ca ₂ Si ₄	0,9	538	0,423	0,566	567	99
Sr ₂ Si ₄	1,5	548	0,326	0,622	534	88
SrSi ₂ S ₅	0,4	281	0,148	0,377	495	59
Ba ₂ Si ₄	2,0	258	0,110	0,385	495	72
BaSi ₂ S ₅	0,8	383	0,162	0,564	511	54

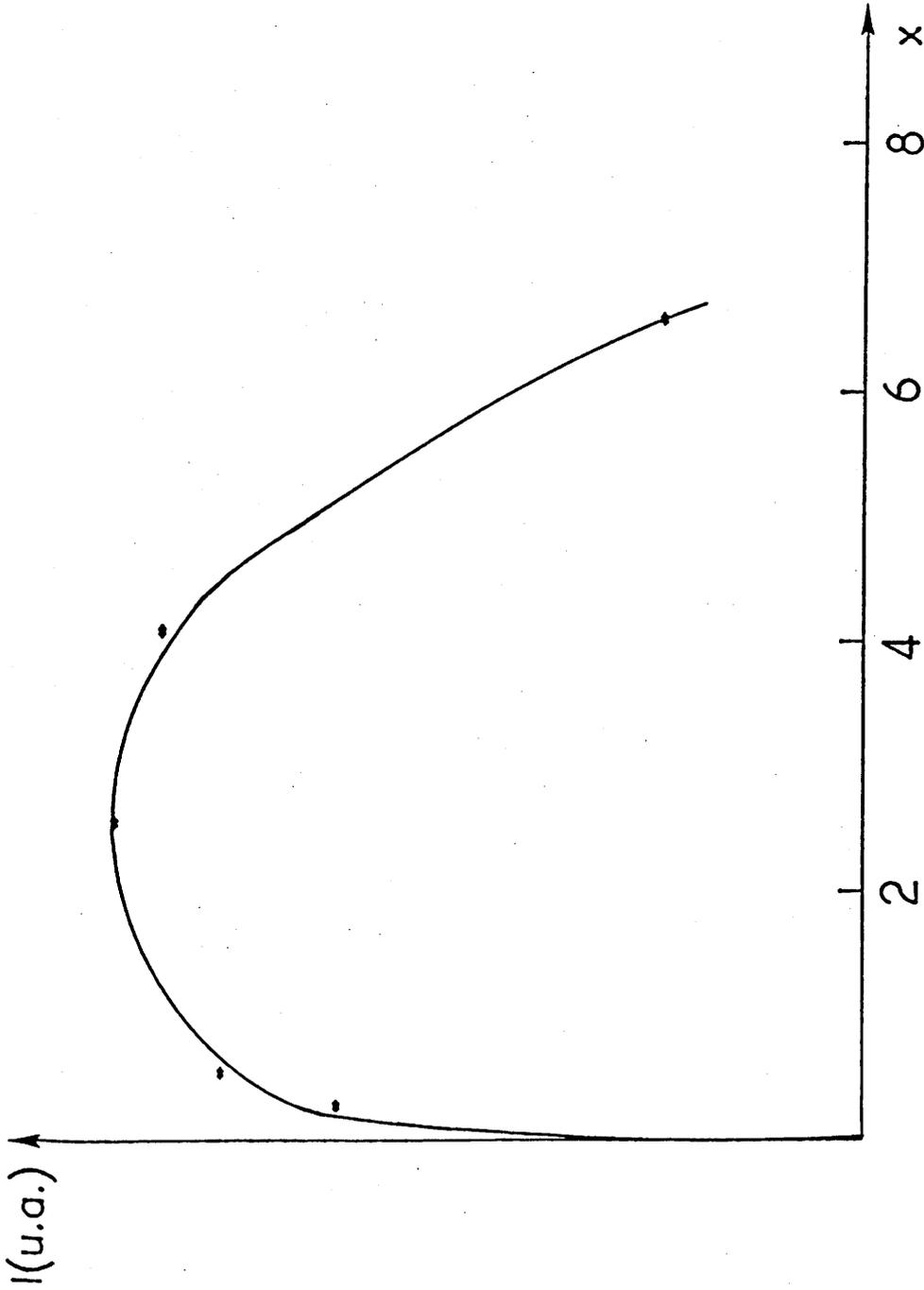


Fig.IV-19- Influence de la concentration en europium sur le rendement de cathodoluminescence du thiosilicate Sr_2SiS_4 .

Les caractéristiques colorimétriques des thiosilicates dopés à l'euporium sont rassemblés dans le tableau IV-9. Les points représentatifs de ces sulfures se regroupent dans les domaines du vert et du jaune (Fig.IV-20). $\text{Sr}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ présente des caractéristiques très proches de celles des luminophores verts pour télévision.

IV-3- CONCLUSIONS

Les thioaluminates et thiosilicates présentent généralement une bande interdite suffisamment large pour permettre une émission de l'euporium divalent à 300 K. Comme avec BaS et $\text{Ba}_5\text{Ga}_2\text{S}_8$, aucune luminescence de l'euporium n'a pu cependant être décelée avec les phases les plus riches en baryum, $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{S}_8$ et Ba_3SiS_5 , pour lesquelles l'absorption du réseau s'étend jusqu'au voisinage du visible.

Le domaine de transmission dans l'ultraviolet des thioaluminates s'étend à plus courte longueur d'onde que celui des thiogallates. La figure IV-21 montre à titre d'exemple les spectres de réflexion diffuse des sulfures SrGa_2S_4 , SrAl_2S_4 ainsi que ceux des sulfures de départ : SrS , Ga_2S_3 et Al_2S_3 . Conséquence du renforcement de la covalence des liaisons Al-S ou Ga-S, la limite d'absorption des sulfures doubles est déplacée vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celle des sulfures Al_2S_3 ou Ga_2S_3 . Leur plus large bande interdite explique certainement le meilleur comportement thermique des thioaluminates. Les données pour les thiogallates sont incomplètes puisque l'étude a été limitée au domaine de température situé entre 90 et 300 K (35). Celles disponibles montrent pour les phases homologues de fortes variations : ainsi la température de demi-extinction passe de 295 K pour $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ à 560 K pour $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5$, de 110 K pour $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ à 350 K pour $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$. Avec l'indium, élément suivant de la colonne III du tableau périodique, on peut prévoir une extinction

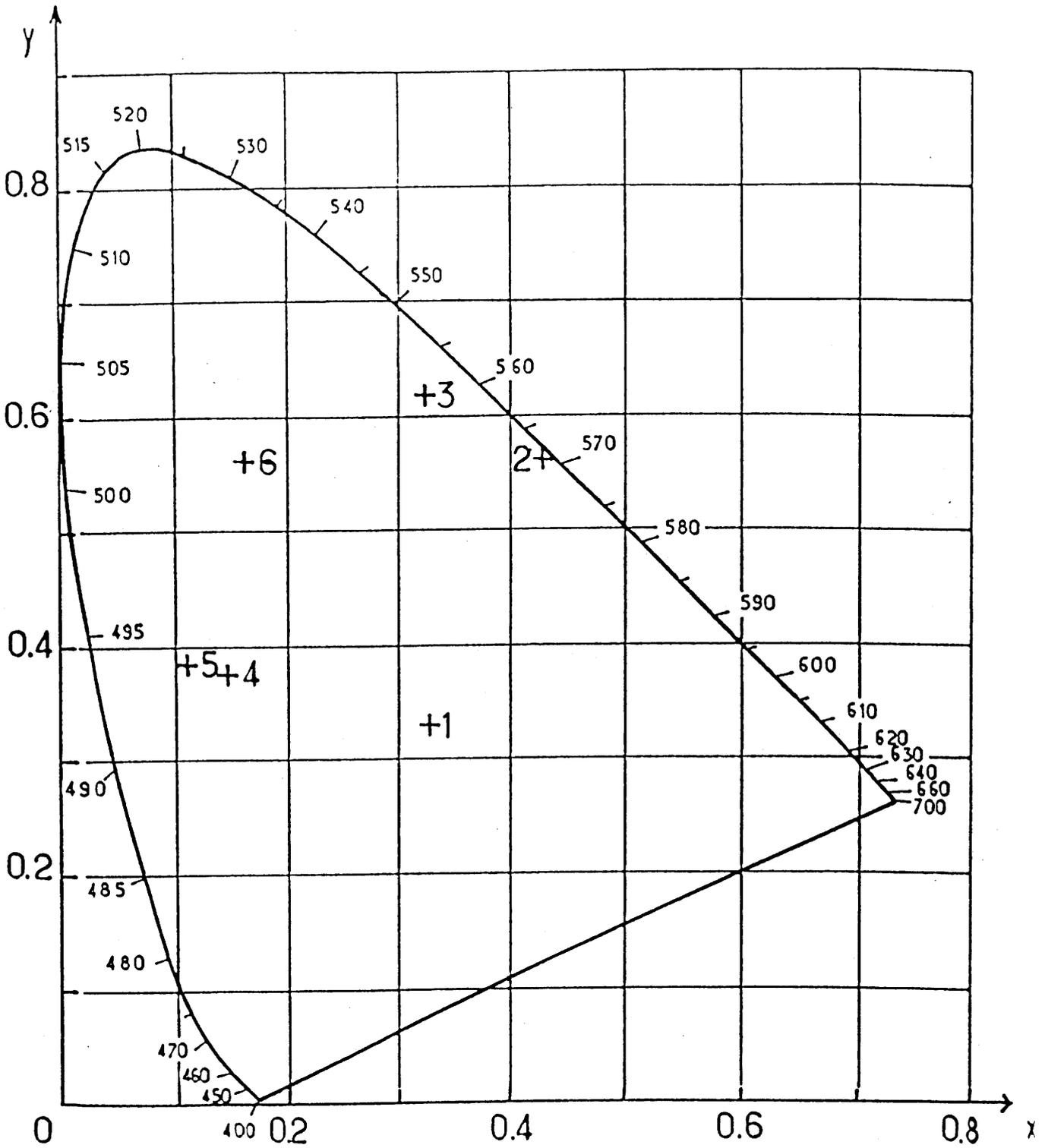


Fig.IV-20- Position des thiosilicates dopés à l'euprium dans le diagramme de chromaticité (C.I.E.).

- | | |
|---|---|
| 1 - Lumière blanche | 4 - $\text{SrSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ |
| 2 - $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ | 5 - $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ |
| 3 - $\text{Sr}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ | 6 - $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ |

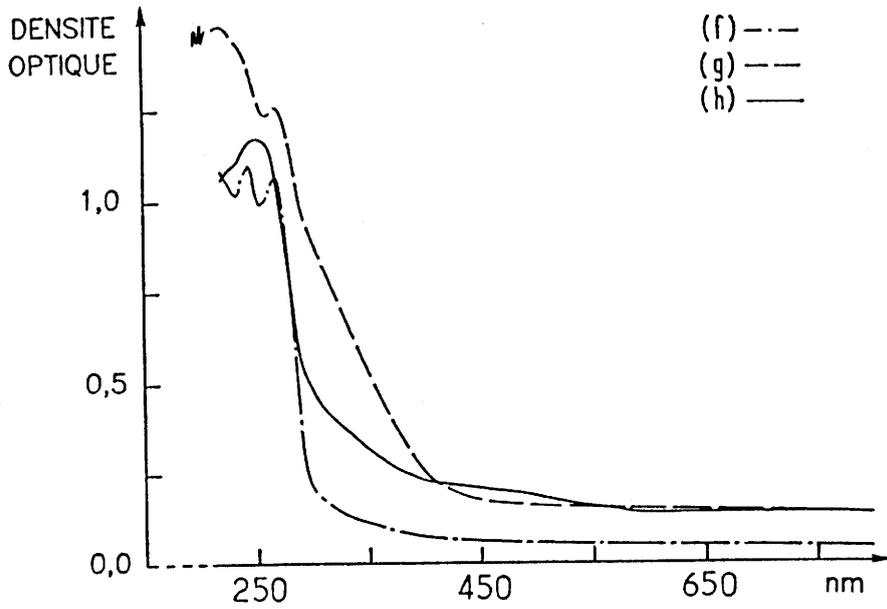
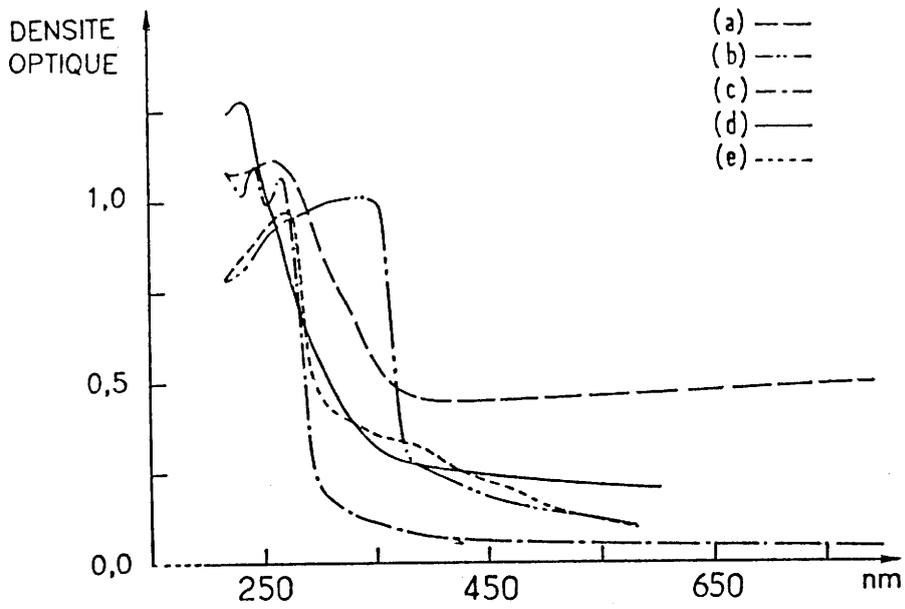


Fig.IV-21- Spectres de réflexion diffuse des sulfures :

- | | |
|-----------------|-----------------|
| (a) Al_2S_3 | (f) SrS |
| (b) Ga_2S_3 | (g) SiS_2 |
| (c) SrS | (h) Sr_2SiS_4 |
| (d) $SrAl_2S_4$ | |
| (e) $SrGa_2S_4$ | |

encore plus prononcée; effectivement si pour les composés $\text{MAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ et $\text{MGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ l'extinction à 300 K est très minime, elle est totale pour les phases homologues à l'indium (26).

La présence de nombreux défauts confère aux thioaluminates une couleur grise, traduisant une absorption importante dans le visible. La présence des défauts affecte les rendements de photoluminescence et de cathodoluminescence. On peut espérer les améliorer soit par des recuits des échantillons dans des atmosphères appropriées, soit par abaissement de la température de préparation (exemple : addition de B_2O_3 (45)).

La limite de transmission des thiosilicates alcalino-terreux dans l'ultraviolet se situe à des longueurs d'onde voisines de celles qui caractérisent les thioaluminates. Par comparaison avec les thioaluminates et les thiogallates, nous avons regroupé les spectres de réflexion diffuse de Sr_2SiS_4 , SrS et SiS_2 dans la figure IV-21. Comme dans le cas des thioaluminates et thiogallates, la présence de strontium déplace la limite d'absorption vers les courtes longueurs d'onde. Conséquence de la grande largeur de la bande interdite, les températures de demi-extinction pour toutes les phases sont supérieures à 300 K. Avec les thiogermanates alcalino-terreux comme réseaux-hôtes, M. MAURIN et coll. n'ont décelé aucune luminescence à cette température.

Bien que la coloration du réseau-hôte soit beaucoup moins prononcée que celle des thioaluminates, les rendements quantiques internes de photoluminescence des thiosilicates se situent généralement nettement au-dessous des valeurs attendues à partir des courbes d'extinction ; une partie du rayonnement d'excitation est donc perdue par absorption dans le réseau ou transfert d'énergie aux défauts. La faible taille des grains affecte en outre les rendements de cathodoluminescence.

C O N C L U S I O N S

Le but de ce travail était de réaliser une étude comparative des caractéristiques de la luminescence de l'euporium divalent dans les sulfures alcalino-terreux. Le choix des réseaux-hôtes était limité par la largeur de la bande interdite, celle-ci devant être suffisamment grande pour que le niveau émetteur de l'ion Eu^{2+} se situe au-dessous de la bande de conduction.

La première partie de l'étude a porté sur les sulfures MS ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). L'influence des conditions d'élaboration et de dopage sur les rendements de luminescence a été précisée. Le comportement thermique de l'émission et l'influence de la concentration en ions dopants ont été déterminés.

Contrairement à celle de CaS:Eu qui présente une excellente stabilité, l'émission des sulfures MgS et SrS dopés à l'euporium chute brutalement au voisinage de 300 K. L'établissement des courbes de configuration de CaS:Eu et SrS:Eu a confirmé que l'extinction ne pouvait pas être liée au décalage de Stokes.

Même à basse température, aucune émission de l'euporium n'a pu être observée avec BaS . Par analogie avec les résultats obtenus avec les fluorures alcalino-terreux MF_2 , on peut penser que l'absence d'émission est due à une énergie des niveaux excités de l'euporium supérieure à celle du bas de la bande de conduction. La forte extinction thermique observée pour MgS:Eu et SrS:Eu peut être due à une trop grande proximité du niveau émetteur de l'euporium avec le bas de la bande de conduction.

L'extinction par concentration de l'euporium dans les sulfures MgS et CaS est très prononcée. Les résultats

n'obéissent pas au modèle de G. BLASSE qui établit une corrélation entre la distance critique de transfert entre deux ions dopants et le taux de dopage optimal (13). La valeur expérimentale obtenue pour CaS est 10 fois plus faible que celle calculée à partir du recouvrement des bandes d'absorption et d'émission. La forte extinction observée peut être due à une distribution non homogène des ions Eu^{2+} dans le réseau, favorisée par leur différence de taille importante avec les ions substitués.

Les rendements de photoluminescence pour une excitation dans les niveaux 5d inférieurs de l'euporium sont proches de ceux attendus, compte tenu de l'extinction thermique. En revanche, les rendements de cathodoluminescence sont très inférieurs aux valeurs que les caractéristiques des réseaux (largeur de la bande interdite, énergie des phonons notamment) permettent d'envisager. Ceci est certainement la conséquence de la forte extinction par concentration qui, en limitant le nombre d'atomes d'euporium susceptibles d'être introduits dans le réseau, réduit la probabilité de transfert à Eu^{2+} de l'énergie cédée au réseau par le faisceau cathodique.

La deuxième partie a porté sur les thioaluminates et les thiosilicates alcalino-terreux. Les travaux antérieurs avaient montré que ces composés pouvaient permettre une émission de l'euporium divalent dans le visible. Une étude systématique des systèmes $\text{MS-Al}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) a été réalisée. Outre les phases BaAl_4S_7 et MAl_2S_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) antérieurement signalées, quatre nouvelles phases ont été mises en évidence : $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5$, $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$, $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$ et $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{S}_8$. La détermination de leurs caractéristiques cristallines a révélé une isotypie avec les phases analogues au gallium. Les systèmes MS-SiS_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) comportent les phases MSi_2S_5

(M = Sr, Ba), M_2SiS_4 (M = Ca, Sr, Ba) et Ba_3SiS_5 antérieurement obtenues. Diverses propriétés (absorption optique, granulométrie, stabilité sous courant d'oxygène ou en présence d'humidité de l'air) ont été étudiées.

A l'exception de deux phases riches en baryum : $Ba_5Al_2S_8$ et Ba_3SiS_5 , ces réseaux-hôtes permettent l'obtention d'une luminescence à 300 K, allant du bleu au jaune.

Le comportement thermique de l'émission de l'euporium dans les thioaluminates et thiosilicates est en général meilleur que celui observé avec les thiogallates antérieurement étudiés au laboratoire. La comparaison des spectres de réflexion diffuse montre que pour les premiers la largeur de la bande interdite est plus importante.

Le décalage de Stokes étant par ailleurs trop faible pour expliquer les extinctions observées, on peut conclure que la stabilité thermique de l'émission de Eu^{2+} dans les sulfures est liée essentiellement à la position des niveaux 5d de l'euporium par rapport à la bande de conduction.

Le réseau des sulfures doubles présente souvent de fortes propriétés d'absorption qui, en particulier dans le cas des thioaluminates, affectent les rendements de luminescence. Les meilleurs rendements sont obtenus avec les phases MA_2S_4 comme réseaux-hôtes, moins colorées en raison d'une température de préparation moins élevée que celle des autres thioaluminates. Le rendement de photoluminescence de $BaAl_2S_4:Eu$ notamment est voisin de celui des sulfures $MS:Eu$ (M = Mg, Ca, Sr). L'amélioration des propriétés luminescentes des sulfures doubles exige donc une réduction du nombre de défauts lié aux conditions de synthèse. Une distribution granulométrique plus homogène et un accroissement de la taille des grains devraient par ailleurs augmenter notablement les rendements de cathodoluminescence.

On notera que les composés $Ba_2Al_2S_5:Eu$ et $Sr_2SiS_4:Eu$ présentent des caractéristiques colorimétriques proches de celles souhaitées pour une application comme luminophore vert en télévision.

A N N E X E A

Tableau I - Spectre de diffraction X de $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5$

h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I ₀
1 1 1	6,805	6,813	9
2 0 0	6,232	6,236	29
0 0 2	5,529	5,542	12
1 1 2	4,661	4,664	10
2 0 2	4,140	4,142	6
0 2 2	4,064	4,067	20
2 1 2	3,912	3,912	30
3 1 1	3,705	3,702	31
1 3 1	3,589	3,596	15
1 1 3	3,397	3,397	81
3 1 2	3,211	3,204	14
0 4 0	2,9951	2,9937	97
3 3 0	2,8747	2,8793	47
2 2 3	2,8088	2,8074	31
0 0 4	2,7715	2,7708	40
2 4 0	2,6960	2,6988	85
1 3 3	2,6511	2,6494	100
2 0 4	2,5321	2,5321	57
5 1 1	2,3903	2,3848	24
3 3 3	2,2751	2,2710	12
1 1 5	2,1375	2,1471	16
0 2 5	2,0836	2,0786	21
5 3 1	2,0731	2,0778	28
5 1 3	2,0364	2,0372	38

Tableau II - Spectre de diffraction X de Ba₂Al₂S₅

h k l	d _{obs.} (Å)	d _{cal.} (Å)	I/I ₀
0 2 0	7,412	7,426	40
2 2 0	5,176	5,176	25
2 2 $\bar{1}$	4,856	4,864	42
1 3 0	4,683	4,683	25
3 1 $\bar{1}$	4,566	4,566	19
1 1 $\bar{2}$	4,183	4,1823	35
0 0 2		4,181	
2 2 1	4,049	4,049	41
1 3 1	3,920	3,935	53
0 4 0	3,707	3,713	42
3 1 1	3,626	3,626	31
3 1 $\bar{2}$	3,602	3,608	80
3 3 $\bar{1}$	3,443	3,446	100
0 4 1	3,387	3,394	16
4 2 $\bar{1}$	3,328	3,325	20
4 2 0	3,2485	3,2463	23
2 4 $\bar{1}$	3,2102	3,2164	11
3 3 1	2,9814	2,9838	82
5 5 $\bar{1}$	2,9459	2,9443	76
1 5 0	2,9085	2,9094	21
5 1 0	2,8365	2,8345	53
1 1 $\bar{3}$		2,8399	
4 2 1	2,7953	2,7960	41
3 1 2	2,7508	2,7420	64
5 1 $\bar{2}$	2,7191	2,7231	69
1 5 1	2,6976	2,7006	42
2 2 $\bar{3}$		2,6925	
4 4 $\bar{1}$	2,6262	2,6273	53
4 4 0	2,5894	2,5881	23
1 1 3	2,5590	2,5642	15
0 6 0	2,4754	2,4753	29

.../...

6 0 0	2,4069	2,4063	31	
4 4 1	2,3425	2,3420	13	
2 6 $\bar{1}$	2,3134	2,3104	15	
6 2 $\bar{2}$	2,2830	2,2830	16	
5 3 1	2,2448	2,2448	18	
2 6 1	2,2030	2,2030	17	
3 1 3	2,1391	2,1391	30	
1 7 0	2,1000	2,0992	33	
1 5 $\bar{3}$	2,0730	2,0726	45	
4 6 $\bar{1}$	2,0607	2,0605	42	
7 3 $\bar{1}$	1,9713	1,9711	24	
3 7 $\bar{1}$	1,9400	1,9405	21	

Tableau III - Spectre de diffraction X de $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$

h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	I/I ₀
2 1 0	4,437	4,417	23
2 0 1	4,114	4,127	47
3 0 $\bar{1}$	3,897	3,893	67
0 1 2	3,672	3,666	26
0 2 0	3,599	3,594	24
1 2 0	3,4192	3,4222	100
1 2 $\bar{1}$	3,2820	3,2858	13
1 1 2	3,2376	3,2374	9
3 0 1	3,0810	3,0843	34
2 2 0	3,0245	3,0245	10
2 0 2	2,9790	2,9743	69
0 2 2	2,7470	2,7477	28
2 2 $\bar{2}$	2,6891	2,6893	32
0 1 3	2,6427	2,6427	8
4 1 0	2,6055	2,6084	32
1 0 3	2,5700	2,5702	43
3 1 $\bar{3}$	2,5300	2,5296	19
3 2 $\bar{2}$	2,4621	2,4610	8
4 0 $\bar{3}$	2,4051	2,4029	26
5 0 $\bar{1}$	2,3501	2,3534	19
4 1 $\bar{3}$	2,2787	2,2790	10
2 0 3	2,2672	2,2653	17
5 0 0	2,2400	2,2394	13
0 2 3	2,2304	2,2291	8
0 0 4	2,1320	2,1313	12
5 0 $\bar{3}$	2,0997	2,1063	20
2 3 1	2,0731	2,0722	32
6 0 $\bar{1}$	1,9560	1,9545	14

Tableau IV - Spectre de diffraction X de Ba₅Al₂S₈

h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I/I ₀
3 1 1 } 4 0 0 }	5,563	5,582 } 5,572 }	19
2 2 0	5,300	5,305	9
2 0 2	5,234	5,236	10
4 2 0	4,084	4,093	18
4 0 2	4,062	4,061	18
5 1 1	3,944	3,943	24
4 2 1	3,870	3,869	11
1 3 1	3,749	3,754	43
1 1 3	3,703	3,705	72
5 1 2	3,415	3,417	11
4 2 2	3,362	3,369	41
1 3 2	3,2832	3,2922	30
6 2 1	3,0552	3,0561	13
3 3 2	3,0289	3,0377	10
0 4 0	3,0139	3,0163	10
0 0 4	2,9573	2,9657	14
5 3 1	2,8956	2,8956	100
5 1 3	2,8684	2,8729	97
8 0 0	2,7858	2,7858	9
0 4 2	2,6886	2,6886	47
0 2 4	2,6572	2,6615	43
1 5 1	2,3482	2,3514	8
6 0 4	2,3163	2,3176	9
10 0 0	2,2310	2,2286	21
6 4 2	2,1824	2,1779	13
2 2 5	2,1639	2,1658	16
10 0 2	2,0808	2,0862	22
1 3 5	2,0346	2,0349	9
8 4 1	2,0153	2,0167	10
2 6 0	1,9788	1,9788	26

.../...

7 3 4	1,9062	1,9098	12	
6 2 5	1,8972	1,8980	11	
2 6 2	1,8772	1,8772	22	
2 4 5	1,8394	1,8392	21	

Tableau V - Spectre de diffraction X de SrSi_2S_5

h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	I/I ₀
1 1 1	8,37	8,35	5
0 2 2	5,112	5,111	30
1 1 3	4,364	4,359	74
0 0 4	3,617	3,614	72
1 3 3	3,312	3,317	100
2 2 4	2,9469	2,9511	73
3 3 3 } 1 1 5 }	2,7824	2,7823	92
0 4 4	2,5510	2,5557	54
1 3 5	2,4423	2,4437	31
2 4 4	2,4032	2,4096	47
2 2 6	2,1749	2,1795	26
4 4 4	2,0872	2,0868	23
3 5 5	1,8822	1,8822	11
3 3 7	1,7663	1,7663	10
2 2 8 } 0 6 6 }	1,7035	1,7038	21
2 4 8	1,5774	1,5774	18

Tableau VI- Spectre de diffraction X de BaSi₂S₅

h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I/I ₀
1 1 1	8,489	8,467	24
0 2 2	5,188	5,185	14
1 1 3	4,422	4,422	100
2 2 2	4,231	4,234	11
0 0 4	3,664	3,666	81
1 3 3	3,363	3,364	84
2 2 4	2,997	2,9936	34
3 3 3	2,8226	2,8224	65
1 1 5		2,8224	
0 4 4	2,5916	2,5925	45
1 3 5	2,4800	2,4790	35
2 4 4	2,4442	2,4443	28
2 2 6	2,211	2,2109	28
4 4 4	2,1175	2,1168	19
1 1 7	2,0579	2,0536	6
1 5 5		2,0536	
3 5 5	1,9141	1,9093	10
1 3 7		1,9093	
0 6 6	1,7277	1,7284	19
2 2 8		1,7284	

B I B L I O G R A P H I E

- * - * - * - * - * - * - * - * - * -

- 1 - R.C. ALIG et S. BLOOM, J. Electrochem. Soc., 124, (7), 1136 (1977).
- 2 - J.R. Mc COLL et F.C. PALILLA, ACS Symp. Ser., 164, 177 (1981).
- 3 - D.J. ROBBINS, J. Electrochem. Soc., 127 (12), 2694 (1980).
- 4 - J. OLIVIER-FOURCADE, M. RIBES, E. PHILIPPOT, P. MERLE et M. MAURIN, Mat. Res. Bull., 10, 975 (1975).
- 5 - A. WATCHEL, J. Electrochem. Soc., 107, 199 (1960).
- 6 - P. BRAUER, Z. Naturforsch., 6A, 561 (1951) et 12A, 233 (1957).
- 7 - P.M. JAFFE et E. BANKS, J. Electrochem. Soc., 102, 518 (1955).
- 8 - W. LOW, Ann. N.Y. Acad. Sci., 72, 69 (1958).
- 9 - W. LEHMANN et F.M. RYAN, J. Electrochem. Soc., 118, 477 (1971).
- 10- K. KATO et F. OKAMOTO, Jap. J. Appl. Phys., 22 (1), 76 (1983).
- 11- H. KASANO, K. MEGUMI et H. YAMAMOTO, J. Electrochem. Soc., 8, 131 (1984).
- 12- D.L. DEXTER, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
- 13- G. BLASSE, Philips Res. Repts, 24, 131 (1969).
- 14- J. HERNANDEZ, W.K. CORY et J. RUBIO, J. Chem. Phys., 72, 198 (1980).
- 15- P. PASCAL, Traité de Chimie Minérale, 7, 64 (1932).
- 16- BUTJAGIN, Arch. Hyg., 49, 307 (1904).
- 17- T.W. SARGE, U.S. Patent 2, 358, 661 (1944).
- 18- R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Cryst. B, 25, 925 (1969).
- 19- S. ASANO et Y. NAKAO, J. Phys. C., 12, 4095 (1979).
- 20- C.W. STRUCK et W.H. FONGER, J. Lum., 10, 1 (1975).
- 21- Y. NAKAO, J. Phys. Soc. Jap., 48, 534 (1980).

- 22- C. PEDRINI, F. ROGEMOND et D.S. Mc CLURE, *J. Appl. Phys.*, 59 (4), 1196 (1986).
- 23- D.S. Mc CLURE et C. PEDRINI, *Phys. Rev.B*, 32 (12), 8465 (1985).
- 24- T.E. PETERS et J.A. BAGLIO, *J. Electrochem. Soc.*, 119(2), 230 (1972).
- 25- R. EHOLIE, O. GOROCHOV, M. GUITTARD, A. MAZURIER et J. FLAHAUT, *Bull. Soc. Chem. F.*, 3 (1971).
- 26- P.C. DONOHUE et J.E. HANLON, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1) 137 (1974).
- 27- B. EISENMANN, M. JAKOWSKI, W. KLEE et H. SCHÄFER, *Rev. Chim. Minér.*, 20, 255 (1983).
- 28- B. EISENMANN, M. JAKOWSKI et H. SCHÄFER, *Rev. Chim. Minér.*, 20, 329 (1983).
- 29- B. EISENMANN, M. JAKOWSKI et H. SCHÄFER, *Mat. Res. Bull.*, 17, 1169 (1982).
- 30- A. CHILOUET, A. MAZURIER et M. GUITTARD, *Mat. Res. Bull.*, 14(9), 1119 (1979).
- 31- A. MAZURIER, S. JAULNES et M. GUITTARD, *Acta Cryst.B*, 36, 1990 (1980).
- 32- B. EISENMANN, M. JAKOWSKI et H. SCHÄFER, *Rev. Chim. Minér.*, 21, 12 (1984).
- 33- B. EISENMANN, M. JAKOWSKI et H. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.*, 38b, 1581 (1983).
- 34- B. EISENMANN, M. JAKOWSKI et H. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.*, 39b, 27 (1984).
- 35- M.R. DAVOLOS, A. GARCIA, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *J. Sol. State Chem.*, en cours de parution.
- 36- VON D. SCHMITZ, *Acta Cryst.B*, 37, 518 (1981).
- 37- G. ROCKTÄSCHEL, W. RITTER et A. WEISS, *Z. Naturforsch.*, 19b, 958 (1964).
- 38- J.T.LEMLEY, *Acta Cryst.B*, 30, 549 (1974).
- 39- M. RIBES, E. PHILIPPOT et M. MAURIN, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 268, 710 (1969).
- 40- R. DUMAIL, M. RIBES et E. PHILLIPOT, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 271, 1456 (1970).

- 41- M. MAURIN et M. RIBES, C.R. Acad. Sc. Paris, 265, 1461 (1967).
- 42- M. RIBES, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT et M. MAURIN, J. Sol. State Chem., 8, 195 (1973).
- 43- R. IBANEZ, A. GARCIA, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, J. Sol. State Chem., 53, 406 (1984).
- 44- F.J. AVELLA, J. Electrochem. Soc., 118, 1862 (1971).
- 45- P. DOUGIER, brevet n° 78-35330.

S O M M A I R E

-*-*-*-*-*-*-*-

| | Pages |
|---|-------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... | 7 |
| I-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE..... | 8 |
| I-2- ETUDE SPECTROSCOPIQUE..... | 8 |
| I-2-1- Spectroscopie d'absorption.... | 8 |
| I-2-2- Spectroscopie de fluorescence. | 10 |
| I-2-2-1- Excitation U.V..... | 10 |
| I-2-2-2- Excitation électronique | 12 |
| I-3- DETERMINATION DES COORDONNEES
TRICHROMATIQUES..... | 14 |
| I-4- CALCUL DE L'EQUIVALENT LUMINEUX..... | 17 |
| CHAPITRE II - LES SULFURES ALCALINO-TERREUX..... | 18 |
| II-1- TRAVAUX ANTERIEURS..... | 19 |
| II-2- ETUDE DES FACTEURS INFLUENCANT LE
RENDEMENT LUMINEUX DE L'EUROPIUM DANS
LES SULFURES MS (M=Ca, Sr, Ba)..... | 22 |
| II-2-1- Préparation des sulfures de
départ..... | 22 |

| | | |
|-----------|---|----|
| II-2-2- | Influence du mode de préparation sur l'intensité de luminescence de l'euporium dans les sulfures MS..... | 23 |
| II-2-2-1- | Influence de la méthode de dopage..... | 23 |
| II-2-2-2- | Influence de l'atmosphère gazeuse, de la température et de la durée du traitement thermique..... | 25 |
| II-2-2-3- | Influence de l'addition du chlorure d'ammonium sur l'intensité de luminescence de CaS:Eu..... | 30 |
| II-2-3- | Influence de la concentration en ions activateurs..... | 32 |
| II-3- | ETUDE DES FACTEURS INFLUENCANT LE RENDEMENT DE LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LE SULFURE DE MAGNESIUM..... | 36 |
| II-3-1- | Mode de préparation..... | 36 |
| II-3-2- | Influence des conditions de préparation sur l'intensité de la luminescence de l'euporium dans le sulfure MgS..... | 38 |
| II-3-3- | Influence de la concentration en euporium..... | 39 |
| II-4- | EXTINCTION THERMIQUE DE L'EMISSION DES SULFURES MS:Eu (M=Mg, Ca, Sr, Ba) .DIAGRAMMES DE CONFIGURATION..... | 41 |

| | |
|---|----|
| II-5- RENDEMENTS DE LUMINESCENCE..... | 55 |
| II-5-1- Rendements de photoluminescence. | 55 |
| II-5-2- Rendements de cathodoluminescence | 60 |
| II-6- CONCLUSIONS..... | 65 |

CHAPITRE III - LES THIOALUMINATES ET LES THIOSILICATES

| | |
|---|----|
| ALCALINO-TERREUX..... | 67 |
| III-1- LES THIOALUMINATES ALCALINO-TERREUX... | 68 |
| III-1-1- Travaux antérieurs..... | 68 |
| III-1-2- Mode de synthèse..... | 68 |
| III-1-2-1- Produits de départ.. | 68 |
| III-1-2-2- Préparation..... | 69 |
| III-1-3- Etude du système binaire | |
| MS-Al ₂ S ₃ | 69 |
| III-1-3-1- Système CaS-Al ₂ S ₃ ... | 69 |
| III-1-3-2- Système SrS-Al ₂ S ₃ ... | 70 |
| III-1-3-3- Système BaS-Al ₂ S ₃ ... | 71 |
| III-1-4- Caractéristiques structurales | 73 |
| III-1-5- Propriétés des thioaluminates | 73 |
| III-1-5-1- Couleur..... | 73 |
| III-1-5-2- Granulométrie..... | 73 |
| III-1-5-3- Stabilité thermique | |
| en présence d'oxygène | |
| ou d'humidité de l'air | 77 |
| III-2- LES THIOSILICATES ALCALINO-TERREUX.... | 81 |
| III-2-1- Travaux antérieurs..... | 81 |
| III-2-2- Mode de synthèse..... | 81 |
| III-2-3- Etude des systèmes binaires | |
| MS-SiS ₂ | 82 |
| III-2-4- Caractéristiques structurales | 83 |

| | |
|---|----|
| III-2-5- Propriétés des thiosilicates.. | 83 |
| III-2-5-1- Granulométrie..... | 83 |
| III-2-5-2- Stabilité thermique en
présence d'oxygène ou
d'humidité de l'air.. | 89 |

**CHAPITRE IV - LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES
THIOALUMINATES ET THIOSILICATES ALCALINO-TERREUX 92**

| | |
|--|-----|
| IV-1- LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LES
THIOALUMINATES..... | 93 |
| IV-1-1- Photoluminescence..... | 93 |
| IV-1-1-1- Spectres d'excitation..... | 93 |
| IV-1-1-2- Spectres d'émission..... | 96 |
| IV-1-1-3- Intensités de
photoluminescence..... | 102 |
| IV-1-2- Cathodoluminescence..... | 110 |
| IV-2- LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LES
THIOSILICATES..... | 114 |
| IV-2-1- Photoluminescence..... | 117 |
| IV-2-1-1- Spectres d'excitation..... | 117 |
| IV-2-1-2- Spectres d'émission..... | 117 |
| IV-2-1-3- Intensité de
photoluminescence..... | 122 |
| IV-2-2- Cathodoluminescence..... | 126 |
| IV-3- CONCLUSIONS..... | 130 |

| | |
|--------------------|-----|
| CONCLUSIONS..... | 134 |
| ANNEXE A | 139 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 148 |

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Fig.1 - Courbe de sensibilité de l'oeil $\bar{Y}(\lambda)$, suivant la convention de la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.)

CHAPITRE I

Fig.I-1- Schéma du montage optique du "Praying Mantis " du spectrophotomètre d'absorption CARY 2415 (VARIAN).

Fig.I-2 - Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la photoluminescence.

Fig.I-3 - Schéma du dispositif expérimental pour les mesures de cathodoluminescence.

Fig.I-4- Fonctions de mélange $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$, $\bar{Z}(\lambda)$ suivant la Commission Internationale de l'Eclairage.

Fig.I-5- Diagramme des coordonnées trichromatiques suivant la Commission Internationale de l'Eclairage.

CHAPITRE II

Fig.II-1- Spectres d'émission des sulfures MS:Eu 1% à 300 K :

- | | |
|------------|---------------------------|
| (a) M = Mg | ($\lambda_{exc} = 470$) |
| (b) M = Ca | ($\lambda_{exc} = 500$) |
| (c) M = Sr | ($\lambda_{exc} = 520$) |

Fig.II-2- Spectre de réflexion diffuse du sulfure CaS:Eu 0,05%

Fig.II-3- Schéma du montage de purification du gaz H₂S.

Fig.II-4- Spectres de réflexion diffuse du sulfure CaS:Eu 0,05% recuit sous courant H₂S (—) et sous-courant Ar, H₂ (——).

Fig.II-5- Spectres de réflexion diffuse des sulfures CaS:Eu 0,05 % traités :

- | |
|--|
| (a) sous courant Ar, H ₂ , à 1000°C pendant 8 heures |
| (b) sous courant Ar, H ₂ , à 1100°C pendant 8 heures. |

Fig.II-6- Influence du taux de chlorure d'ammonium ajouté lors de la synthèse d'échantillons de CaS: 0,05% Eu sur l'intensité de photoluminescence ($\lambda_{exc} = 274$ nm).

Fig.II-7- Influence de la concentration en europium sur le rendement lumineux du sulfure Ca_{1-x}Eu_xS de photoluminescence (—) ($\lambda_{exc} = 274$ nm) et de cathodolumineuse (--) (courbes normalisées).

Fig.II-8- Spectres d'excitation ($\lambda_{fluo} = 647$ nm) et d'émission ($\lambda_{exc} = 500$ nm) normalisés de CaS:Eu 0,05% à 300 K.

Fig.II-9 - Cliché de microanalyse de l'euporium dans le sulfure MgS:Eu 1% en microsonde électronique (grandissement x 500).

Fig.II-10- Variation des intensités de photoluminescence (a) ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm) et de cathodoluminescence (b) en fonction de la concentration en euporium dans $\text{Mg}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ (courbes normalisées).

Fig.II-11- Courbes d'extinction thermique de l'émission de l'euporium dans les sulfures MS:Eu 0,05% :

(a) $M = \text{Mg}$

(b) $M = \text{Ca}$

(c) $M = \text{Sr}$.

Fig.II-12- Transition non radiative entre les états v_m et u_n des paraboles v et u présentent un décalage de Franck-Condon a_{uv} et des énergies de phonons $\hbar\omega_v$ et $\hbar\omega_u$ selon le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER.

Fig.II-13- Diagrammes de configuration montrant l'influence de la variation de la distance cation-anion Δr sur l'énergie d'activation de Mott ΔE_{ext} et l'écart d'énergie ΔE_p entre transitions issues d'un même niveau vibrationnel.

Fig.II-14- Spectre d'émission de CaS:Eu 0,05% à 6 K ($\lambda_{\text{exc}} = 510$ nm).

Fig.II-15- Spectre d'émission de SrS:Eu 0,05% à 6 K ($\lambda_{\text{exc}} = 510$ nm).

Fig.II-16- Spectre d'émission de CaS:Eu 0,05% à 300 K obtenu expérimentalement (---) ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER (*).

Fig.II-17- Spectre d'émission de SrS:Eu 0,05% à 300 K obtenu expérimentalement (---) ($\lambda_{exc} = 520$ nm) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W. H. FONGER (-★).

Fig.II-18- Diagrammes des de configuration de l'ion Eu^{2+} dans les sulfures CaS (——) et SrS (---).

Fig.II-19- Spectre d'émission du sulfure BaS:Eu 0,05% à 6 K ($\lambda_{exc} = 335$ nm).

Fig.II-20- Spectre d'excitation du sulfure BaS:Eu 0,05% à 6 K ($\lambda_{exc} = 530$ nm).

Fig.II-21- Spectres d'excitation des sulfures MS:Eu²⁺ à 300 K ($\lambda_{ém}$ = longueur d'onde maximale d'émission) :

- (a) M = Mg
- (b) M = Ca
- (c) M = Sr.

Fig.II-22- Position des sulfures MS dopés à l'euporium divalent dans le diagramme de chromaticité (C.I.E.)

| | |
|--|------------|
| 1 - lumière blanche | 4 - CaS:Eu |
| 2 - Y ₂ O ₂ S:Eu | 5 - SrS:Eu |
| 3 - MgS:Eu | |

Fig.II-23- Cristaux du sulfure MgS:Eu (synthèse à 1300°C pendant 5 heures) analysés au microscope électronique à balayage (MEB).

CHAPITRE III

- Fig.III-1- Forme et taille moyenne des thioaluminates de strontium : SrAl_2S_4 , $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ (traités à 1000°C , 6 heures) analysées au MEB.
- Fig.III-2- Forme et taille moyenne des thioaluminates de baryum : BaAl_4S_7 , $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ (traités à 1100°C , 2 fois 3 heures) analysées au MEB.
- Fig.III-3- Forme et taille des grains des thioaluminates de baryum analysées au MEB.
- Fig.III-4- Courbes thermogravimétriques de décomposition des sulfures Al_2S_3 (— —), BaAl_4S_7 (—) et BaAl_2S_4 (---) sous courant d'oxygène.
- Fig.III-5- Agglomérats de thiosilicates : Ca_2SiS_4 (a) et Sr_2SiS_4 (b) (traités à 700 et 900°C respectivement pendant 48 heures) vus au MEB.
- Fig.III-6- Agglomérat de thiosilicate Ba_3SiS_5 (traité à 900°C pendant 48 heures) vu au MEB.
- Fig.III-7- Forme et taille des grains de thiosilicates de strontium (a) et de baryum (b) analysées au MEB.
- Fig.III-8- Forme et taille des grains de thiosilicate de baryum (a) et du sulfure de silicium (b) analysées au MEB.
- Fig.III-9- Courbes thermogravimétriques de décomposition des thiosilicates Ca_2SiS_4 (— —) et Ba_2SiS_4 (—) sous courant d'oxygène.

CHAPITRE IV

Fig.IV-1- Spectres d'excitation des thioaluminates $\text{CaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (a), $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (b) et $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (c) à 300K ($\lambda_{\text{ém.}}$ = longueur d'onde du maximum d'émission).

Fig.IV-2- Spectres d'excitation des thioaluminates de baryum dopés à 1% en mole d'euporium : BaAl_4S_7 (a), BaAl_2S_4 (b), $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ (c) à 300K et $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$ (d) à 80K ($\lambda_{\text{ém.}}$ = longueur d'onde du maximum d'émission).

Fig.IV-3- Spectre de réflexion diffuse du thioaluminate SrAl_2S_4 non dopé (—) et dopé à 1% en mole d'euporium (— —).

Fig.IV-4- Spectres d'émission des thioaluminates $\text{MAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ à 300K sous excitation U.V. :

- (a) M = Ba ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 400 nm)
 (b) M = Sr ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 380 nm)
 (c) M = Ca ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 320 nm)

Fig.IV-5- Spectres d'émission de $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (a) et $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (b) à 300K sous excitation U.V. à $\lambda_{\text{exc.}}$ = 320 et 380 nm respectivement.

Fig.IV-6- Spectres d'émission de l'euporium dans les thioaluminates de baryum sous excitation U.V. :

- (a) $\text{BaAl}_4\text{S}_7:\text{Eu}$ ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 300 nm) à 300 K
 (b) $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 400 nm) à 300 K
 (c) $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 400 nm) à 300 K
 (d) $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7:\text{Eu}$ ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 500 nm) à 80 K

Fig.IV-7- Influence de la concentration en euporium sur le rendement lumineux des thioaluminates $\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{S}_4$: M = Ca (*), Sr (•), Ba (Δ) (courbes normalisées).

Fig.IV-8- Courbes d'extinction thermique de l'émission de l'euporium dans les thioaluminates : CaAl_2S_4 (a), SrAl_2S_4 (b), $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ (c), BaAl_4S_7 (d), BaAl_2S_4 (e), $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ (f) et $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$ (g) pour un taux de dopage de 1%.

Fig.IV-9- Variation du rendement lumineux des thialuminates $\text{MAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ en fonction de la tension d'accélération des électrons.

Fig.IV-10- Position des thioaluminates dopés à l'euporium dans le diagramme de chromaticité (C.I.E.).

Fig.IV-11- Influence de la concentration en euporium sur le rendement de cathodoluminescence des thioaluminates MAl_2S_4 : M = Ca (\square), Sr (\star), Ba (\diamond).

Fig.IV-12- Spectres de réflexion diffuse des thiosilicates :

| | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| (a) Ca_2SiS_4 (——) | (d) Ba_3SiS_5 (-----) |
| (b) Sr_2SiS_4 (-----) | (e) Ba_2SiS_4 (——) |
| (c) SrSi_2S_5 (——) | (f) BaSi_2S_5 (——) |

Fig.IV-13- Spectres d'excitation des thiosilicates $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ (a), $\text{Sr}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ (b) et $\text{SrSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (c) à 300K.
($\lambda_{\text{ém.}}$ = longueur d'onde du maximum d'émission).

Fig.IV-14- Spectres d'excitation des thiosilicates : $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ (a) et $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (b) à 300K
($\lambda_{\text{ém.}}$ = longueur d'onde du maximum de l'émission).

Fig.IV-15- Spectres d'émission des thiosilicates $\text{M}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ sous excitation U.V. à 300K :

| | |
|------------|-------------------------------------|
| (a) M = Ca | ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 380 nm) |
| (b) M = Sr | ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 390 nm) |
| (c) M = Ba | ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 380 nm) |

Fig.IV-16- Spectres d'émission des thiosilicates $\text{SrSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (a) et $\text{BaSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}$ (b) à 300 K, sous excitation U.V. à $\lambda_{\text{exc.}} = 410 \text{ nm}$.

Fig.IV-17- Influence de la concentration en europium sur le rendement lumineux des thiosilicates $\text{M}_{2(1-x)}\text{Eu}_x\text{SiS}_4$ $\text{M} = \text{Sr} (*), \text{Ba} (\diamond)$.

Fig.IV-18- Courbes d'extinction thermique de l'émission de l'europium dans les thiosilicates : $\text{Ca}_2\text{SiS}_4 (\diamond)$, $\text{Sr}_2\text{SiS}_4 (\square)$, $\text{SrSi}_2\text{S}_5 (*)$, $\text{Ba}_2\text{SiS}_4 (\blacklozenge)$ et $\text{BaSiS}_5 (\blacksquare)$ pour un taux de dopage de 1%.

Fig.IV-19- Influence de la concentration en europium sur le rendement de cathodoluminescence du thiosilicate Sr_2SiS_4 .

Fig.IV-20- Position des thiosilicates dopés à l'europium dans le diagramme de chromaticité (C.I.E.).

Fig.IV-21- Spectres de réflexion diffuse des sulfures :

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| (a) Al_2S_3 | (f) SrS |
| (b) Ga_2S_3 | (g) SiS_2 |
| (c) SrS | (h) Sr_2SiS_4 |
| (d) SrAl_2S_4 | |
| (e) SrGa_2S_4 | |

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau II-1- Influence de l'atmosphère gazeuse sur l'intensité relative de photoluminescence de CaS:Eu 0,05% sous excitation U.V. à 274 nm pour des échantillons dopés par voie sèche ou par dilution par voie aqueuse.
- Tableau II-2- Influence de la température du traitement thermique sur l'intensité relative de photoluminescence de MgS:Eu 0,05% et CaS:Eu 0,05% préparés sous atmosphère de H₂S.
- Tableau II-3- Paramètres de configuration des sulfures MS:Eu²⁺ (M = Ca, Sr) à 300 K.
- Tableau II-4- Rendements externe, interne et réflexion des sulfures MS:Eu²⁺ 0,05% (M = Mg, Ca, Sr) comparés à un échantillon de référence Zn₂SiO₄:Mn (N.B.S. 1028).
- Tableau II-5- Caractéristiques de l'émission des sulfures MS:Eu 0,05% (M = Mg, Ca) sous excitation cathodique comparés à Y₂O₂S:Eu³⁺.
- Tableau III-1- Caractéristiques cristallines des thioaluminates et thiogallates de baryum.
- Tableau III-2- Caractéristiques structurales des thioaluminates et thiogallates alcalino-terreux.
- Tableau III-3- Températures à partir desquelles on observe une chute irréversible de l'émission radiative des thioaluminates chauffés à l'air.

Tableau III-4- Caractéristiques structurales des thiosilicates alcalino-terreux.

Tableau III-5- Températures à partir desquelles commence une chute irréversible de la luminescence lors du chauffage des thiosilicates à l'air.

Tableau IV-1- Environnement du cation divalent et limite de la bande $4f \rightarrow 5d$ vers les grandes longueurs d'onde (L) dans les thioaluminates et thiogallates alcalino-terreux.

Tableau IV-2- Maximum et largeur à mi-hauteur des bandes d'émission des thioaluminates alcalino-terreux dopés à 1% en mole d'euporium à 300 K.

Tableau IV-3- Rendements externe, interne et réflexion des thioaluminates alcalino-terreux dopés à 1% en mole d'euporium comparés à quelques échantillons de référence.

Tableau IV-4- Rendements externe, interne et réflexion des thioaluminates correspondant aux concentrations optimales.

Tableau IV-5- Caractéristiques de l'émission des thioaluminates alcalino-terreux dopés à l'euporium divalent, sous excitation cathodique, comparés à quelques échantillons de référence.

Tableau IV-6- Maxima et largeurs à mi-hauteur des bandes d'émission des thiosilicates alcalino-terreux dopés à 1% en mole d'euporium.

Tableau IV-7- Rendements externe, interne et réflexion des thiosilicates dopés à l'euporium, comparés à quelques échantillons de références.

Tableau IV-8- Températures de demi-extinction des thiosilicates dopés à 1% en mole d'euporium.

Tableau IV-9- Caractéristiques de l'émission des thiosilicates alcalino-terreux dopés à 1% en mole d'euporium sous excitation cathodique.

Vu et approuvé,
TALENCE, le

Pour le Président de l'Université de
Bordeaux I.