

THÈSE

présentée

devant l'Université Claude Bernard - LYON I

pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

présentée et soutenue publiquement

le 15 décembre 2003

par

Grégory BIZARRI

Étude des mécanismes de dégradation du luminophore
 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

Influence des traitements thermiques et de l'excitation
par des photons de haute énergie (Ultra Violet du Vide)

Directeur de thèse : **B.Moine**

Jury :

Président :	M.	C. PÉDRINI
Rapporteurs :	M.	P. BOUTINAUD
	M.	P. IACCONI
Examineurs	M.	E. BOURSEY
	M.	B. MOINE
	M.	Y. RAVERDY

Table des matières

1	Apprivoiser la couleur :	
	De la lumière à la télévision haute définition.	5
1.1	De la lumière à la couleur	7
1.1.1	La source lumineuse	7
1.1.2	Le matériau	8
1.1.3	Le récepteur	8
1.1.4	L'interprétation	9
1.2	Mesurer la couleur	9
1.2.1	Principe	10
1.2.2	Systèmes de représentation de la couleur de la CIE	10
	1.2.2.1 Le système R,G,B	11
	1.2.2.2 Le système X,Y,Z	12
1.3	Reproduction de la couleur	13
1.3.1	Dispositifs de visualisation émissifs	14
	1.3.1.1 Les tubes cathodiques (CRT)	14
	1.3.1.2 Les écrans à émission de champ (FED)	15
	1.3.1.3 Les écrans électroluminescents	16
	1.3.1.4 Les écrans à plasma (PAP)	17
1.3.2	Dispositifs de visualisation passifs	19
	1.3.2.1 Les écrans à cristaux liquides (LCD)	19
	1.3.2.2 Le plasmatron	20
1.3.3	Dispositifs de visualisation mixte	21
	1.3.3.1 Les projecteurs	21
1.3.4	Les tendances du marché	23
1.4	Les écrans à plasma	24
1.4.1	Principaux phénomènes physiques	24
	1.4.1.1 Décharge plasma	25
	1.4.1.2 Interactions plasma/parois	26
1.4.2	Qualité d'un écran à plasma : les paramètres influents	27
1.4.3	Les luminophores : sujet prioritaire de recherche	28
	1.4.3.1 Les luminophores	29
	1.4.3.2 Les problématiques	29

2	Matériaux luminescents : Rappels théoriques	37
2.1	Considérations générales	38
2.1.1	Luminescence	38
2.1.2	Caractéristiques liées à la luminescence des matériaux inorganiques . . .	39
2.1.3	Mesures expérimentales	42
2.2	Le centre luminescent et son environnement immédiat	43
2.2.1	Processus d'absorption et d'émission mettant en jeu uniquement le dopant	43
2.2.1.1	Configuration fondamentale	43
2.2.1.2	Transition intra-configurationnelle	44
2.2.1.3	Transition inter-configurationnelle	44
2.2.2	Processus d'absorption mettant en jeu le dopant et les états des bandes de conduction et de valence	44
2.2.2.1	Processus d'autoionisation	44
2.2.2.2	Bande de transfert de charge	45
2.3	Le centre luminescent et le réseau hôte	45
2.3.1	Transfert énergétique via la formation d'un exciton	46
2.3.2	Capture séquentielle des paires électron/trou	46
3	Techniques expérimentales	55
3.1	Cahier des charges	56
3.1.1	Domaine d'excitation	56
3.1.2	Accélération du vieillissement	56
3.1.3	Augmentation du potentiel expérimental	57
3.2	Dispositif expérimental	57
3.2.1	Sources d'excitation	58
3.2.2	Enceinte expérimentale	59
3.2.3	Chaîne d'acquisition	61
3.3	Mesures réalisées sur le dispositif VUV	61
3.3.1	Spectres d'excitation	62
3.3.2	Spectres de réflexion diffuse	63
3.3.3	Spectres d'émission	63
3.3.4	Déclin de fluorescence	64
3.3.5	Spectres de thermoluminescence : 100 à 700 K	64
3.3.6	Evolution de la fluorescence sous excitation laser	65
3.4	Mesures complémentaires	65
3.4.1	Spectres d'émission	65
3.4.2	Spectre de thermoluminescence : 50 à 350 K	66
4	Etudes de la composante bleue : $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	73
4.1	Propriétés cristallographiques	75
4.1.1	Réseau hôte : $BaMgAl_{10}O_{17}$	75
4.1.1.1	Structure cristallographique	75
4.1.1.2	Défauts cristallins	77
4.1.1.3	Structure de bandes	78
4.1.2	Le dopant : europium divalent	79

	4.1.2.1	L'ion libre	79
	4.1.2.2	L'ion dans la matrice	79
4.2		Étude spectroscopique	79
	4.2.1	Luminophore dopé : $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	80
	4.2.1.1	Spectre de réflexion	80
	4.2.1.2	Spectre d'excitation	81
	4.2.1.3	Spectre d'émission	82
	4.2.1.4	Déclin de fluorescence	83
	4.2.1.5	Spectre de thermoluminescence	84
	4.2.2	Luminophore non dopé : $BaMgAl_{10}O_{17}$	88
	4.2.2.1	Excitation UV	88
	4.2.2.2	Excitation X	95
4.3		Evolution des propriétés de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la température	96
	4.3.1	Résultats	97
	4.3.1.1	Excitation à 305 nm : excitation localisée dans la bande $4f5d$ (basse énergie)	97
	4.3.1.2	Excitation à 240 nm : excitation localisée dans la bande $4f5d$ (haute énergie)	97
	4.3.1.3	Excitation à 160 nm : excitation délocalisée (bande de valence/bande de conduction)	99
	4.3.2	Interprétation	100
	4.3.2.1	Extinction thermique depuis les niveaux d'énergie de l'euporium	100
	4.3.2.2	Ionisation de l'euporium	101
	4.3.2.3	Libération de l'énergie piégée à basse température	102
	4.3.2.4	Perturbation de la migration des paires électron/trou vers le dopant	103
	4.3.3	Modèle	104
4.4		Conclusion sur les mécanismes de fluorescence du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	105
5		Etudes des mécanismes de dégradation du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	
		Influence des recuits	111
	5.1	Position du problème et travaux antérieurs	112
	5.1.1	Paramètre influent : les recuits	112
	5.1.2	Travaux antérieurs	112
	5.2	Résultats expérimentaux	113
	5.2.1	Recuit sous air	113
	5.2.1.1	Diminution de la concentration en europium divalents	113
	5.2.1.2	Augmentation de la concentration en europium trivalent	120
	5.2.1.3	Evolution de la concentration en pièges	122
	5.2.2	Recuit sous atmosphère d'argon/hydrogène	126
	5.3	Mécanisme de dégradation du BAM : Eu^{2+} lors de recuits sous air	127
	5.3.1	Mécanisme de dégradation	127
	5.3.2	Hypothèses sur la cinétique d'oxydation	128

5.3.3	Simulation	129
5.3.3.1	Paramètres	129
5.3.3.2	Résultats	132
5.4	Production d'un BAM résistant aux recuits sous air	133
5.4.1	Principe	133
5.4.2	Résultats	134
5.5	Conclusion sur les mécanismes de dégradation liés aux recuits sous air	135
6	Etudes des mécanismes de dégradation du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	
	Influence de l'excitation VUV	143
6.1	Dégradation en fonctionnement panneau	145
6.1.1	Description	145
6.1.1.1	Evolution de la luminance en panneau en fonction du temps de fonctionnement	145
6.1.1.2	Loi de Lehmann	146
6.1.2	Hypothèses	147
6.2	Excitation VUV	149
6.2.1	Vieillessement laser : Description	149
6.2.2	Comparaison des excitations plasma et laser	152
6.2.2.1	Luminance	152
6.2.2.2	Densité d'énergie d'excitation	155
6.2.3	Comparaison des mécanismes de vieillissement plasma/laser	157
6.2.3.1	Comparaison des spectres de réflexion	157
6.2.3.2	Comparaison des spectres d'excitation	159
6.2.4	Accélération et signatures des mécanismes de dégradation	161
6.3	Hypothèses sur les mécanismes de vieillissement sous excitation VUV	163
6.3.1	Ionisation du dopant	164
6.3.1.1	Hypothèse	164
6.3.2	Perturbation de l'émission du dopant	164
6.3.2.1	Hypothèses	164
6.3.2.2	Spectre d'émission	164
6.3.2.3	Déclin de fluorescence	165
6.3.3	Perturbation des mécanismes d'excitation du dopant par les impuretés chrome et manganèse (ou vanadium)	166
6.3.3.1	Hypothèses	166
6.3.3.2	Evolution sous excitation VUV	167
6.3.3.3	Evolution sous irradiation X	169
6.3.4	Perturbation des mécanismes d'excitation du dopant par les pièges du matériau	171
6.3.4.1	Hypothèses	171
6.3.4.2	Longueur d'onde d'excitation	172
6.3.4.3	Evolution des spectres de thermoluminescence	173
6.4	Influence des conditions expérimentales	176
6.4.1	Température	176
6.4.1.1	Vieillessement sous excitation laser en fonction de la température	176

6.4.1.2	blanchiment des pièges	177
6.4.1.3	Vieillissement lié à la température	179
6.4.2	Atmosphère	182
6.4.3	Densité d'excitation	184
6.5	Conclusion sur les mécanismes de dégradation liés à l'excitation plasma	186

Table des figures

1.1	Spectre électromagnétique	7
1.2	Principe de la vision humaine	9
1.3	Fonctions colorimétriques \bar{r}, \bar{g} et \bar{b}	11
1.4	Fonctions colorimétriques \bar{x}, \bar{y} et \bar{z}	12
1.5	Diagramme de chromaticité (x,y)	13
1.6	Schéma d'un tube cathodique	14
1.7	Schéma d'un écran à émission de champ	15
1.8	Schéma d'un écran OLED	17
1.9	Schéma d'un pixel d'écran à plasma	18
1.10	Principe de fonctionnement d'un écran à cristaux liquides : transmission	20
1.11	Principe de fonctionnement d'un écran à cristaux liquides : bloqué	20
1.12	Part de marché des écrans en fonction de leur diagonale.	24
1.13	Evolution du spectre d'émission de la décharge luminescente d'un PAP en fonction de la pression du mélange gazeux.	26
1.14	Dégradation de la composante bleue	30
1.15	Evolution des luminances des panneaux au cours du temps de fonctionnement	30
2.1	Mécanismes liés à la luminescence au sein d'un matériau M :A,S	38
2.2	Courbe de configuration	41
2.3	Evolution du rendement de conversion en fonction de la concentration en dopant, en défauts et de la température	42
2.4	Schéma de bande pour une terre rare trivalente correspondant à un bon piège à électron	47
3.1	Dispositif expérimental	58
3.2	Schéma de l'enceinte expérimentale : vue de dessus	60
3.3	Enceinte expérimentale	60
3.4	Porte échantillons	60
3.5	Schéma de l'enceinte expérimentale : spectre d'excitation	62
3.6	Schéma de l'enceinte expérimentale : spectre de réflexion diffuse	63
3.7	Vue de dessus de l'enceinte expérimentale	64
3.8	Niveaux d'énergie d'un luminophore contenant des pièges	68
4.1	Structure cristalline β - alumine : $NaAl_{11}O_{17}$	75

4.2	Schéma du plan de conduction ionique de la structure β -alumine : $NaAl_{11}O_{17}$	76
4.3	Schéma du plan de conduction ionique de la structure magnétoplombite : $CaAl_{12}O_{19}$	76
4.4	Positions atomiques dans le plan de conduction ionique de la β -alumine	76
4.5	Image de microscopie électronique à balayage du BAM : Eu^{2+} (structure β -alumine)	76
4.6	Spectre de réflexion de $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ (température ambiante)	80
4.7	Spectre d'excitation de $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ (température ambiante)	81
4.8	Spectre d'émission de $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ sous excitation à 193 nm (température ambiante)	83
4.9	Déclin de fluorescence de l'euporium divalent dans le $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ (température ambiante)	84
4.10	Spectre de thermoluminescence du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$: excitation 193 nm et X	85
4.11	Spectre de thermoluminescence du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$: excitation à 193 et 157 nm	86
4.12	Spectre d'émission du BAM non dopé sous excitation UV à température ambiante	88
4.13	Spectre de raies : 580 à 620 nm	89
4.14	Spectre de raies, maximum à 692 nm	89
4.15	Emission centrée à 750 nm	89
4.16	Emissions centrées à 375 et 475 nm	89
4.17	Spectre d'excitation du BAM non dopé : émission centrée à 692 et 750 nm	90
4.18	Spectre d'excitation du BAM non dopé : émission centrée à 692 nm	91
4.19	Spectre de réflexion du BAM non dopé (température ambiante)	93
4.20	Spectre d'excitation du BAM non dopé : émission centrée à 450 nm (température ambiante)	94
4.21	Emission du BAM non dopé sous excitation X	96
4.22	Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 305 nm en fonction de la température	97
4.23	Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 240 nm en fonction de la température	98
4.24	Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 160 nm en fonction de la température	99
4.25	Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 305 nm en fonction de la température	101
4.26	Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 160 nm en fonction de la température (haute température)	103
4.27	Hypothèses sur les mécanismes expliquant la variation de fluorescence du BAM : Eu^{2+} avec la température en fonction de la longueur d'onde d'excitation	105
5.1	Evolution des spectres d'excitation du BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air	114
5.2	Evolution des valeurs intégrées sous les spectres d'excitation	115
5.3	Evolution des spectres d'émission du BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air sous excitation à 305 nm	116

5.4	Evolution des spectres de réflexion du BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air	117
5.5	Réponse RPE du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ Nichia à température ambiante	118
5.6	Comparaison du spectre RPE expérimental (température ambiante) et simulé	119
5.7	Evolution des spectres RPE du BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air	120
5.8	Evolution de l'émission de Eu^{3+} dans le BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air	121
5.9	Evolution des émissions de l'euporium divalent et trivalent en fonction de la température de recuit sous air	122
5.10	Spectres de thermoluminescence du BAM : Eu^{2+} Nichia en fonction de la température de recuit sous air : excitation VUV	123
5.11	Spectres de thermoluminescence du BAM : Eu^{2+} Nichia en fonction de la température de recuit sous air : excitation X	124
5.12	Evolution des valeurs intégrées sous les spectres de thermoluminescence en fonction de la température de recuit sous air	125
5.13	Evolution des spectres d'émission en fonction de la température de recuit sous atmosphère contrôlée : argon/hydrogène	127
5.14	Taux d'adsorption en fonction de la température et de la pression de la phase gazeuse	130
5.15	Hypothèse de cinétique du mécanisme d'oxydation dans le BAM : Eu^{2+}	132
5.16	Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation	133
5.17	Evolution des spectres d'émission intégrés des échantillons traités	134
5.18	Représentation schématique du phénomène d'adsorption	137
6.1	Evolution de la luminance du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ en panneau en fonction du temps de fonctionnement	146
6.2	Création d'une surface amorphe	146
6.3	Evolution de la luminance en panneau en fonction du temps de fonctionnement : représentation de Lehmann	147
6.4	Evolution de la fluorescence en fonction du temps d'excitation laser : configuration ArF	149
6.5	Evolution de la fluorescence en fonction du temps d'excitation laser : configuration F_2	150
6.6	Evolution de la fluorescence en fonction du temps d'excitation laser : configuration ArF : représentation de Lehmann	151
6.7	Evolution de la fluorescence en fonction du temps d'excitation laser : configuration F_2 : représentation de Lehmann	151
6.8	Evolution de la luminance en fonction de la puissance et la fréquence laser	153
6.9	Evolution de la luminance normée sur chaque impulsion en fonction de l'énergie laser	156
6.10	Spectres de réflexion : échantillon référence et échantillon vieilli sous excitation plasma	158

6.11 Spectres de réflexion : échantillon référence et échantillon vieilli sous excitation laser	159
6.12 Evolution des spectres d'excitation : échantillon référence et échantillon vieilli sous excitation plasma	160
6.13 Evolution des spectres d'excitation : échantillon référence et échantillon vieilli sous excitation laser	161
6.14 Comparaison de la dégradation liée à l'excitation plasma et laser	162
6.15 Evolution des spectres d'émission du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ sous excitation VUV	165
6.16 Evolution des déclins de fluorescence de l'euporium après une excitation VUV	166
6.17 Evolution de l'émission des ions chrome sous excitation VUV	168
6.18 Evolution de l'émission des ions chrome sous excitation VUV : représentation de Lehmann	168
6.19 Evolution de l'émission des ions chrome sous irradiation X	169
6.20 Evolution des valeurs intégrées de l'émission des ions chrome sous irradiation X	170
6.21 Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation	172
6.22 Evolution du spectre de thermoluminescence au cours du vieillissement : spectres enregistrés après une heure et trois heures de d'irradiation laser	174
6.23 Evolution des valeurs intégrées des spectres de thermoluminescence en fonction du temps d'excitation	175
6.24 Evolution de l'intensité de fluorescence : vieillissement réalisé à 120, 300, 500 et 700 K	177
6.25 Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la température de l'échantillon : avant vieillissement, après deux heures d'excitation laser (ArF) et après blanchiment.	178
6.26 Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la température	180
6.27 Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la température : représentation de Lehmann	180
6.28 Evolution des spectres de réflexion diffuse : échantillon référence et échantillon après un recuit à 700 K sous vide	181
6.29 Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de l'atmosphère	183
6.30 Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la densité d'énergie d'excitation	184
6.31 Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la densité d'énergie d'excitation	185

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un contrat CIFRE, dont les deux partenaires sont le Laboratoire de Physico-Chimie de Matériaux Luminescents (LPCML) de l'université Claude Bernard-Lyon1 et la Société Thomson Plasma.

Je tiens à remercier Monsieur Christian PÉDRINI, Directeur de recherche et Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie de Matériaux Luminescents pour son accueil au sein de son laboratoire et de son groupe de recherche, ainsi que pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Que Messieurs Henri DOYEUX, Yvan RAVERDY et Benoit RACINE de la société de Thomson Plasma trouvent également l'expression de ma reconnaissance pour avoir manifesté une attention constante tout au long du cheminement de cette étude.

Je voudrais exprimer ma très profonde reconnaissance à Monsieur Bernard MOINE pour m'avoir encadré durant ces trois années. Cette thèse doit beaucoup à son efficacité et sa rigueur. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces années et l'autonomie qu'il m'a laissée pour mener à bien ce sujet.

Je remercie Monsieur Philippe BOUTINAUD, professeur à l'université de Clermont Ferrand, et Monsieur Philibert IACCONI, professeur à l'université de Nice-Sophia Antipolis, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Etienne BOURSEY pour sa participation au jury de ma thèse.

Je remercie Monsieur VON BARDELEBEN, Directeur de recherche au Laboratoire *Groupe de Physique du Solide (GPS)* à l'université de Paris 6/7, pour m'avoir permis de compléter ce travail par des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Je remercie très chaleureusement Nicolas GARNIER (intermittant de la science) et Hervé HUGUENEY (intermittant en attente) pour m'avoir fait passer trois années formidables grâce à leur sympathie et leur bonne humeur.

Je ne saurais oublier André LAGRIFFOUL, Jean Yves RIVOIRE et Bernard VARREL qui ont toujours été disponibles pour résoudre les nombreux problèmes techniques rencontrés durant ces trois années.

A tous les membres du laboratoire, sachez que votre présence m'a été agréable et m'a permis d'accomplir ce travail dans la bonne humeur.

Je tiens enfin à remercier ma famille et mes amis pour leur inconditionnel soutien ; plus particulièrement *le petit bouxxx de chouxxxxx* pour tout et encore plus pour tout le reste.....

Introduction

Parmi les technologies d'avenir dans le domaine de l'affichage, la technologie des panneaux à plasma est, très certainement la plus prometteuse pour la réalisation d'écrans de télévision plats, de grande dimension. Dans ces panneaux, l'adressage de chaque point de l'écran se faisant de façon matricielle et non plus par une technique de balayage, le confort visuel est grandement amélioré (plus d'effet de scintillement, distorsion latérale de l'image inexistante, écran parfaitement plat). Le développement de ces dispositifs exige la mise au point de nouveaux matériaux luminophores performants et/ou l'amélioration des performances des luminophores préexistants. En effet, dans ces panneaux, l'excitation des luminophores est assurée par un rayonnement dans l'Ultra Violet du Vide (VUV) obtenu par une décharge créant un plasma dans un mélange de Néon et de Xénon dont le domaine de longueur d'onde d'émission s'étend de 147 à 190 nm. Les luminophores utilisés dans les prototypes sont des matériaux mis au point pour les tubes à rayons cathodiques ou l'éclairage. Ils ne sont pas bien adaptés aux panneaux à plasma (brillance trop faible, saturation, vieillissement prématuré, déclin de fluorescence trop lent).

Le sujet de cette thèse se donne pour objectif de comprendre les mécanismes responsables des performances ainsi que ceux à l'origine d'effets limitants comme le vieillissement afin d'augmenter la fiabilité, le rendement lumineux et la durée de vie de ces luminophores qui sont trois des critères clé pour un développement industriel futur. Un rendement de conversion élevé nécessite d'associer une absorption forte dans le domaine VUV et une probabilité élevée de transfert de l'énergie absorbée aux ions luminescents. L'étude porte sur les luminophores actuellement utilisés que sont le BAM ($BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$) pour la composante bleue et le silicate de zinc ($Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$) pour la composante verte qui sont les deux matériaux les plus sensibles aux phénomènes de vieillissement et de marquage. Vu l'ampleur du travail et de la complexité des phénomènes étudiés nos travaux se sont rapidement limités à la seule étude du BAM.

Le phénomène de vieillissement des luminophores a été l'objet d'études antérieures essentiellement dans le domaine de l'éclairage et dans celui des tubes cathodiques. Cependant peu d'articles sont parus dans la littérature ces dernières années. Il est clair que les travaux sur l'influence de la décharge plasma et sur celle du plasma lui-même sur le comportement des luminophores constituent un sujet tout à fait original dans lequel tout reste à faire :

- Du point de vue expérimental : l'excitation VUV impose des contraintes fortes sur le dispositif expérimental et nécessite l'utilisation de techniques de mesures adaptées (sources d'excitation, dispositif sous vide...).
- Du point de vue de la compréhension des mécanismes de fluorescence : l'excitation VUV entraîne l'absorption du rayonnement en surface via la création de paires électron/trou, contrairement aux processus rencontrés dans le

domaine de l'éclairage où l'absorption est directement reliée aux transitions entre les niveaux du dopant et donc dans le volume du matériau.

La recherche des processus de dégradation doit donc nécessairement passer par une compréhension plus fine des mécanismes de fluorescence liés à l'excitation VUV. Les mécanismes de fluorescence sont naturellement induits par la recombinaison des paires électron/trou sur le dopant ; mais les processus liés à la migration de ces paires vers l'euporium restent encore mal connus.

En ce qui concerne le vieillissement, il faut faire la part des choses entre les deux causes principales que sont la dégradation due au recuit thermique que subissent les luminophores au cours du processus de fabrication des panneaux et les processus d'altération photochimique induits par l'exposition aux rayonnements ultraviolets. Le processus de dépôt du luminophore sur la dalle de verre constituant le panneau à plasma peut entraîner des modifications importantes de ce luminophore, nous avons donc comparé le comportement du luminophore seul *avant dépôt* avec celui du luminophore *après dépôt*.

Dans le cas de l'excitation VUV, il est probable que l'influence du rayonnement soit plus importante que celle du bombardement ionique, compte-tenu du fait que l'énergie des photons incidents est très élevée. De nombreux facteurs peuvent influencer le vieillissement des luminophores : le mode de synthèse des matériaux, la température de synthèse et le taux de cristallisation des poudres luminescentes, la stœchiométrie et la résistance au processus d'oxydation des matériaux, la taille et la forme des monocristaux, la nature, la valence et la concentration des ions activateurs, la température de fonctionnement...

Ce mémoire se compose des chapitres suivants :

Apprivoiser la couleur : Ce premier chapitre fait un survol de la notion de couleur ; depuis le phénomène de perception jusqu'à celui de son utilisation dans les dispositifs de visualisation.

Rappels théoriques : Le deuxième chapitre décrit, sans être exhaustif, les mécanismes à l'origine de la luminescence. Tout en rappelant des notions générales, nous nous sommes attardés sur les processus induits par l'excitation haute énergie VUV.

Techniques expérimentales : Ce chapitre concerne la description des dispositifs expérimentaux développés pour cette étude.

Etudes de la composante bleu, $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$: Ce chapitre présente les propriétés, essentiellement spectroscopiques, du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$.

Etudes des mécanismes de dégradation du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, Influence des recuits : Le cinquième chapitre regroupe les résultats obtenus sur l'influence des recuits sur le BAM : Eu^{2+} . Il propose une interprétation du mécanisme de dégradation observé suite à un recuit sous air et montre que le luminophore peut être stabilisé en jouant sur les états de surface du matériau.

Etudes des mécanismes de dégradation du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, Influence de l'excitation VUV : Ce dernier chapitre présente les résultats obtenus sur les mécanismes de dégradation liés à l'excitation plasma. Il présente une nouvelle approche des problèmes de vieillissement en mettant en évidence le rôle des photons VUV comme cause principale de la

dégradation. Les résultats obtenus dans cette étude permettent d'expliquer le mécanisme de vieillissement sous excitation plasma.

La conclusion regroupe les principaux résultats obtenus sur les mécanismes de dégradation du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ ainsi que les perspectives et les développements futurs que nous envisageons de donner à cette étude.

Chapitre 1

Apprivoiser la couleur : De la lumière à la télévision haute définition.

Sommaire

1.1	De la lumière à la couleur	7
1.1.1	La source lumineuse	7
1.1.2	Le matériau	8
1.1.3	Le récepteur	8
1.1.4	L'interprétation	9
1.2	Mesurer la couleur	9
1.2.1	Principe	10
1.2.2	Systèmes de représentation de la couleur de la CIE	10
1.2.2.1	Le système R,G,B	11
1.2.2.2	Le système X,Y,Z	12
1.3	Reproduction de la couleur	13
1.3.1	Dispositifs de visualisation émissifs	14
1.3.1.1	Les tubes cathodiques (CRT)	14
1.3.1.2	Les écrans à émission de champ (FED)	15
1.3.1.3	Les écrans électroluminescents	16
1.3.1.4	Les écrans à plasma (PAP)	17
1.3.2	Dispositifs de visualisation passifs	19
1.3.2.1	Les écrans à cristaux liquides (LCD)	19
1.3.2.2	Le plasmatron	20
1.3.3	Dispositifs de visualisation mixte	21
1.3.3.1	Les projecteurs	21
1.3.4	Les tendances du marché	23
1.4	Les écrans à plasma	24

1.4.1	Principaux phénomènes physiques	24
1.4.1.1	Décharge plasma	25
1.4.1.2	Interactions plasma/parois	26
1.4.2	Qualité d'un écran à plasma : les paramètres influants	27
1.4.3	Les luminophores : sujet prioritaire de recherche	28
1.4.3.1	Les luminophores	29
1.4.3.2	Les problématiques	29

1.1 De la lumière à la couleur

Depuis longtemps, l'homme a tenté de comprendre les phénomènes liés à la perception de la couleur. Ce n'est qu'à la fin du *XVII^{ème}* siècle, grâce notamment aux travaux de Newton sur la décomposition de la lumière par un prisme, que le concept de couleur a commencé à prendre forme. La difficulté réside dans la multitude de notions associées au phénomène de couleur. Globalement, on peut séparer en quatre points les facteurs intervenant dans la perception de la couleur chez l'homme :

- la source lumineuse
- le matériau
- le récepteur : l'œil
- le système d'interprétation

De fait, il n'y a pas de couleur sans lumière. C'est elle qui, après être réfléchi ou transmise par le matériau, va être captée par l'œil. L'œil, à son tour, modifie ce stimulus et le transmet au cerveau. C'est le principe de la vision humaine.

1.1.1 La source lumineuse

La lumière est un élément indispensable à la perception de la couleur. Dans le noir, nous sommes incapables de discerner les couleurs. Au même titre que les ondes radio, la lumière peut être définie comme un rayonnement électromagnétique et, de ce fait, caractérisée par sa longueur d'onde λ (lambda).

Ce que nous appelons la lumière visible est en fait la partie du rayonnement électromagnétique à laquelle nos yeux sont sensibles. L'œil humain perçoit les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 380 et 780 nanomètres (nm). Cette gamme définit le domaine du visible (figure 1.1) [1]. La lumière blanche résulte de la superposition des ondes monochromatiques du spectre visible.

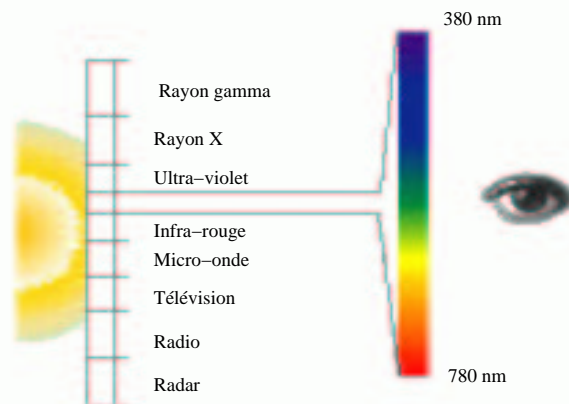


FIG. 1.1 – Spectre électromagnétique

La source lumineuse la plus commune est le soleil. Mais il en existe bien d'autres, lampes à incandescence, lampes halogènes, tubes fluorescents... Chaque source lumineuse est caractérisée par la répartition spectrale de l'intensité émise $I(\lambda)$, c'est-à-dire l'intensité émise par intervalle de longueur d'onde. Les sources lumineuses peuvent se classer suivant cette répartition spectrale :

- spectre continu : spectre pour lequel l'intensité est émise de façon continue dans tout le domaine considéré. Il s'agit essentiellement des sources thermiques (bougie, soleil, lampe à incandescence...)
- spectre de raies : spectre composé d'émissions discrètes à certaines longueurs d'onde et de faible largeur spectrale (diodes laser, laser...)
- spectre mixte : spectre résultant de la superposition d'un spectre continu et d'un spectre de raies

1.1.2 Le matériau

Lorsque nous observons un objet éclairé par une source lumineuse, notre œil perçoit les rayons réfléchis (ou transmis) par le matériau. La couleur de l'objet va dépendre de l'interaction rayonnement-matière, mais également des conditions d'éclairage et d'observation de l'objet.

Lors de cette interaction, deux phénomènes se produisent : la réflexion du rayonnement et son absorption. La réflexion, selon l'état de surface de l'objet, peut être spéculaire, cas d'une surface uniforme où la réflexion se fait selon une direction unique ; ou diffuse, cas d'une surface rugueuse, où la réflexion se fait selon une multitude de directions. En pénétrant dans le matériau la lumière va être absorbée différemment sur tout le domaine de longueur d'onde. Les ondes électromagnétiques qui ne sont pas absorbées vont être diffusées et transmises vers l'extérieur du matériau et portent ainsi l'information de couleur du matériau.

La couleur dépend non seulement des caractéristiques du matériau, mais également de la façon dont il est éclairé et observé. L'angle, entre la direction de la lumière incidente et la normale à la surface du matériau, influence les phénomènes de réflexion. Le stimulus de couleur émis par le matériau va dépendre également de la direction suivant laquelle il est observé.

Le stimulus de couleur formé par l'interaction lumière-matière est un rayonnement physiquement défini. Ce stimulus est identique quel que soit le récepteur. Par contre le récepteur, l'œil, est caractérisé par des paramètres physiologiques propres à chaque individu.

1.1.3 Le récepteur

L'œil, par l'intermédiaire de la cornée, de l'iris et du cristallin, focalise la lumière reçue sur sa partie photosensible, la rétine :

- La cornée, une membrane transparente située sur la face avant de l'œil, protège le globe oculaire.
- l'iris, une membrane colorée, comme un diaphragme, permet de contrôler la quantité de lumière pénétrant dans l'œil.
- Le cristallin, une lentille biconvexe, permet de focaliser le stimulus.

La rétine contient deux types de cellules photosensibles : les cônes et les bâtonnets. Les bâtonnets assurent la vision nocturne (vision scotopique) et les cônes la vision diurne (vision photopique). Ce sont principalement les cônes qui sont responsables de la sensation colorée. Ils permettent

une interprétation du stimulus de couleur à partir de trois photorécepteurs sensibles dans le bleu, le vert et le rouge [2] [3]. Lorsque les photorécepteurs sont atteints par le stimulus, ils le transforment en signal électrique. Le signal est transmis au cerveau, l'interpréteur, par le nerf optique (voir figure 1.2) [1].

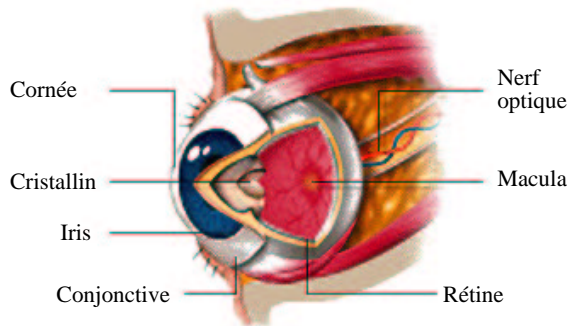


FIG. 1.2 – Principe de la vision humaine

1.1.4 L'interprétation

Le cerveau corrige et interprète les informations qu'il reçoit de l'œil en fonction de son expérience, son vécu. Comme tous les sens, la vue a besoin d'être éduquée : connaissance de notre environnement, apprentissage des couleurs... De fait, la perception humaine de la couleur est un phénomène subjectif. La succession des mécanismes entraîne fatalement des différences de vision pour des personnes considérées comme ayant une vision normale. On peut cependant définir des caractéristiques communes permettant une description adaptée des couleurs : la luminosité, la teinte et la saturation.

On attribue la luminosité à la particularité que possède un objet à émettre plus ou moins de lumière. Elle correspond à une sensation traduite en terme de vocabulaire par clair, foncé, lumineux, sombre. Elle caractérise l'intensité lumineuse émise. La teinte correspond à la couleur dominante de l'objet : rouge, vert, bleu... La saturation représente la pureté de la couleur perçue. Elle permet d'estimer le niveau de coloration d'une teinte indépendamment de sa luminosité, la teinte peut être pâle, vive, terne...

1.2 Mesurer la couleur

Nous avons vu que notre perception de la couleur est un phénomène subjectif. Pourtant dans de nombreux domaines d'application, il est nécessaire de caractériser la couleur de manière objective, en dehors de toute interprétation. C'est dans cette problématique que s'inscrit la colorimétrie, science de la mesure de la couleur. Elle permet de qualifier d'une manière scientifique et rigoureuse la notion de couleur [4].

1.2.1 Principe

Physiquement, mesurer une couleur consiste à déterminer l'intensité lumineuse rayonnée pour chaque longueur d'onde du spectre visible. Toute la difficulté consiste à trouver l'équivalence entre le spectre mesuré et la sensation colorée qu'il provoque chez l'observateur. Nous avons montré au paragraphe précédent que l'œil (vision photopique) ne comporte que trois types de photorécepteurs. La vision colorée est donc par nature trichromatique. La reproduction d'une couleur ne va pas, dès lors, s'attacher à reproduire le spectre lumineux en tous points identique à celui d'origine mais à utiliser trois sources primaires, qui vont produire sur l'œil la même sensation colorée. Ce principe de trivariance visuelle est connu sous le nom de synthèse de la couleur (métamérisme).

Il existe deux types de synthèse : la synthèse additive et la synthèse soustractive. La synthèse additive résulte de la juxtaposition des stimuli des trois sources primaires. Le mélange additif en quantité égale des trois primaires donne du blanc. La synthèse additive est utilisée dans les applications vidéo : téléviseur, moniteur, caméra... La synthèse soustractive résulte du principe d'absorption sélective de la lumière : l'encre jaune déposée sur une feuille de papier blanche soustrait la composante bleue à la lumière blanche. La synthèse soustractive est utilisée en imprimerie et en peinture.

Sur la base de la synthèse des couleurs, Grassman propose en 1853 des lois consignnant les propriétés fondamentales des mélanges de couleurs. Ces lois permettent d'appliquer les propriétés additives, associatives et multiplicatives des égalités algébriques aux égalités colorimétriques. Elles sont les bases mathématiques de la colorimétrie. Tout stimulus de couleur peut être caractérisé par une fonction de mélanges ou fonction colorimétrique définie par le choix approprié de trois primaires. Les valeurs de ces primaires sont choisies pour obtenir, lors de leur mélange en quantité égale, le blanc de référence. Le choix des trois primaires et du blanc de référence donnent le système de représentation de la couleur. Pour un choix de primaires donné $([R], [G], [B])$ et un stimulus $[S]$, l'égalisation des couleurs permet d'écrire :

$$[S] \equiv R[R] + G[G] + B[B]$$

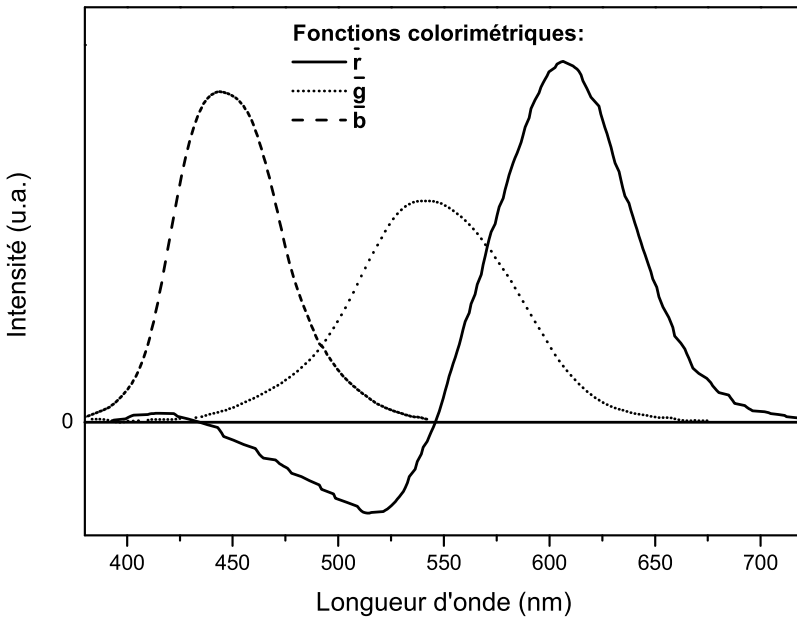
Cette écriture symbolise l'équivalence visuelle entre le mélange chromatique et le stimulus de couleur. Les valeurs R, G et V, composantes trichromatiques, représentent l'intensité de chaque primaire pour obtenir la correspondance visuelle. En théorie, il existe donc autant de systèmes de représentation de la couleur qu'il existe de systèmes de primaires [4] [5]. La plupart des travaux scientifiques de normalisation et de standardisation ont été menés par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE).

1.2.2 Systèmes de représentation de la couleur de la CIE

Pour exprimer la mesure d'un stimulus de couleur, il est nécessaire de définir un système de représentation. Puisque toute couleur peut être égalisée à partir de trois primaires, il paraît naturel de la représenter par un point dans un espace tridimensionnel. Le système de représentation sera défini par un espace tridimensionnel d'origine O dans lequel les trois primaires deviennent les vecteurs directeurs unitaires. Une couleur sera représentée dans ce repère par ces coordonnées chromatiques (R,G,B). La CIE a ainsi défini plusieurs systèmes de représentation de la couleur.

1.2.2.1 Le système R,G,B

En 1931, la CIE définit un ensemble de trois fonctions colorimétriques. Elle adopte pour cela trois primaires, notées ($[R]$, $[G]$, $[B]$), comme les stimuli de couleurs monochromatiques rouge, vert et bleu de longueurs d'onde respectives 700 nm, 546,1 nm et 435 nm. Guild et Wight [6] [7] se sont basés sur des expériences d'équivalence visuelle réalisées sur un échantillon de personnes représentatives de l'observateur de référence. Pour chaque stimulus de couleur, Ils ont évalué l'intensité associée à chaque primaire (R,G,B) pour obtenir l'équivalence visuelle entre le stimulus et le mélange trichromatique, définissant ainsi les fonctions colorimétriques \bar{r} , \bar{g} et \bar{b} (voir figure 1.3).

FIG. 1.3 – Fonctions colorimétriques \bar{r} , \bar{g} et \bar{b}

La détermination des coordonnées chromatiques à partir de la répartition spectrale de l'émission, est obtenue à partir des formules :

$$R = k \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} S(\lambda) \cdot \bar{r}(\lambda) \cdot d\lambda, \quad G = k \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} S(\lambda) \cdot \bar{g}(\lambda) \cdot d\lambda,$$

$$B = k \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} S(\lambda) \cdot \bar{b}(\lambda) \cdot d\lambda$$

avec $S(\lambda)$ la distribution spectrale du stimulus visuel, λ_{sup} et λ_{inf} les bornes spectrales du visible et k un coefficient de normalisation.

Ces coordonnées trichromatiques obtenues sont fonctions de la luminance du stimulus de couleur. Deux stimuli peuvent avoir le même caractère chromatique (chrominance) mais avoir

des composantes (R,G,B) différentes dues à leur luminance différente. Pour obtenir des coordonnées trichromatiques liées uniquement à la chrominance, on utilise la représentation réduite ou représentation normalisée (r,g,b) où deux coordonnées suffisent à caractériser une couleur. La dernière coordonnée est définie par l'égalité $r+g+b=1$:

$$r = \frac{R}{R+G+B}, \quad g = \frac{G}{R+G+B}, \quad b = \frac{B}{R+G+B}$$

Le système ($[R], [G], [B]$) présente toutefois quelques inconvénients :

- Les coordonnées trichromatiques peuvent prendre des valeurs négatives.
- Il existe une multitude de systèmes ($[R], [G], [B]$).

Dans un souci d'une meilleure représentation de la couleur, la CIE, basée sur les travaux de Judd [8], établit en 1971 un autre système colorimétrique (X, Y, Z) [9].

1.2.2.2 Le système X,Y,Z

Le système ($[X], [Y], [Z]$) correspond à un changement de primaires et s'obtient, à partir du système ($[R], [G], [B]$), par une matrice de passage. Dans cette représentation les primaires sont virtuelles. Elles ont été choisies de manière à avoir des composantes trichromatiques positives.

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.7690 & 1.7518 & 1.1300 \\ 1.0000 & 4.5907 & 0.0601 \\ 0.0000 & 0.0565 & 5.5943 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix}$$

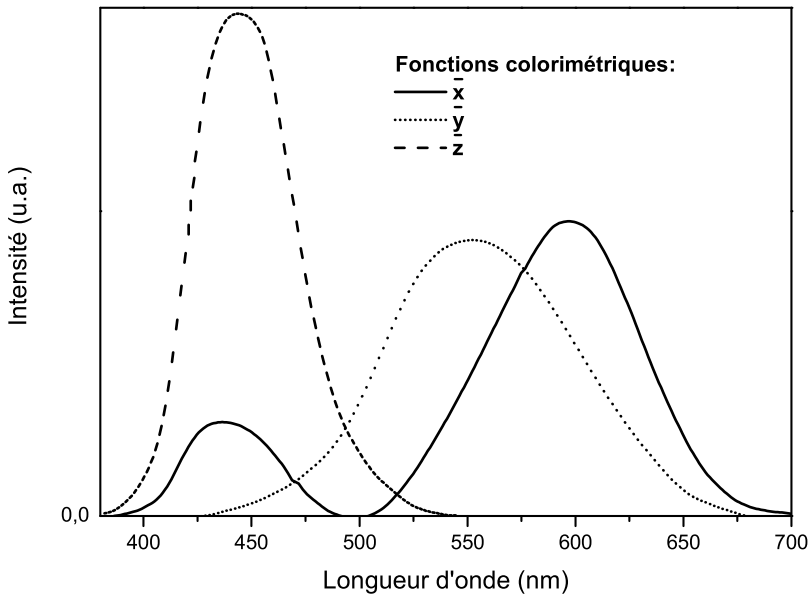


FIG. 1.4 – Fonctions colorimétriques \bar{x}, \bar{y} et \bar{z}

On obtient de manière identique tous les paramètres caractéristiques de la représentation $([X], [Y], [Z])$. Les coordonnées réduites sont données par :

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

La totalité des couleurs caractérisables par cette représentation sont contenues dans le diagramme de chromaticité (x,y) (figure 1.5). La valeur de z est issue de l'égalité $x+y+z=1$.

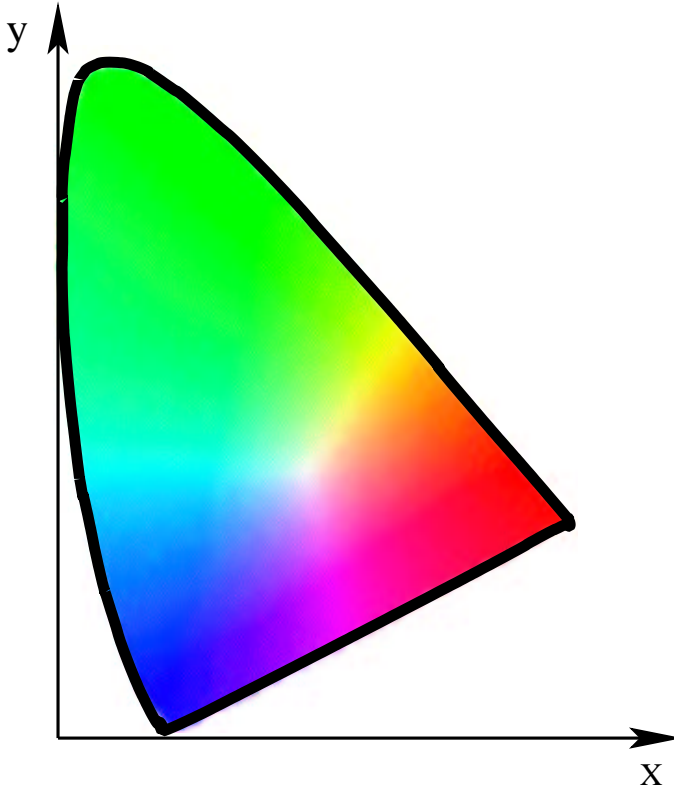


FIG. 1.5 – Diagramme de chromaticité (x,y)

1.3 Reproduction de la couleur

Les notions essentielles qui sont la perception et la représentation de la couleur, abordées dans les paragraphes précédents, vont nous permettre d'appréhender cette partie liée à la reproduction de la couleur. En effet, l'imprimerie, la photographie ou tout autre domaine de reproduction de la couleur, tels que les dispositifs d'affichage, se servent du principe d'équivalence trichromatique ou de synthèse de la couleur.

Dans les dispositifs de visualisation (téléviseurs, moniteurs, affichages publics...), le domaine qui nous intéresse, toutes les technologies du marché utilisent les primaires rouge, vert et bleu

pour restituer la sensation colorée. Les différents dispositifs se démarquent les uns des autres dans la façon de produire et de piloter les trois composantes. On peut distinguer dans les écrans deux grandes familles : les écrans émissifs et les écrans passifs. Les premiers, écrans cathodiques (CRT), panneaux à plasma (PAP)... émettent leur propre lumière. Les deuxièmes, écrans à cristaux liquides (LCD), plasmatron (PALC) ne produisent pas de lumière, ils utilisent une source de lumière extérieure (backlight).

1.3.1 Dispositifs de visualisation émissifs

1.3.1.1 Les tubes cathodiques (CRT)

Actuellement les écrans basés sur les tubes cathodiques (CRT "Cathodic Ray Tube") sont les plus connus du grand public. Ils sont les plus anciens et les plus répandus des dispositifs de visualisation. Le tube cathodique, tube sous vide, est composé de trois parties principales : les canons à électrons, un par composante chromatique, comme source d'excitation ; de bobines, défecteurs, qui permettent de diriger les faisceaux d'électrons et une couche de trois luminophores, en face avant, qui sous l'impact des électrons, produisent respectivement les couleurs rouge, verte et bleue. L'œil n'ayant pas un pouvoir séparateur suffisamment grand, la synthèse de la couleur se fait par la superposition des émissions de trois luminophores juxtaposés, un pixel. Pour éviter les phénomènes de bavure (excitation d'un luminophore non désirée), une grille métallique (masque) permet de guider le flux d'électrons sur le bon luminophore (voir figure 1.6). Les bobines permettent de balayer ligne par ligne les différents luminophores et de reconstituer ainsi une image.

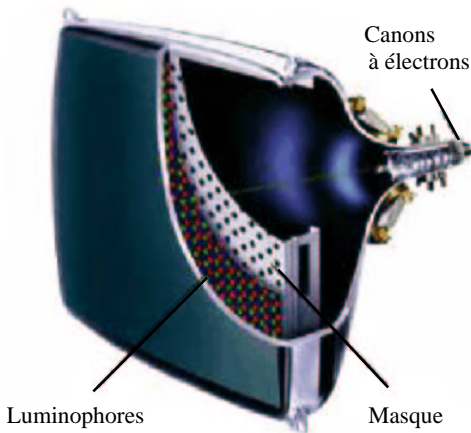


FIG. 1.6 – Schéma d'un tube cathodique

Le principal atout des écrans cathodiques, et ce quelle que soit la technologie avec laquelle on le compare, est leur prix de vente, en moyenne 550 euros. C'est essentiellement ce facteur qui

limite le développement des autres technologies. Il faut ajouter au prix, un très bon rendement lumineux, de l'ordre de 5 lumen par watt. Le contraste, la définition, l'angle de vue ou la luminance ont longtemps été considérés comme des valeurs de référence. Ces dernières années, les écarts avec les technologies concurrentes se sont nivelés.

Les limites technologiques des tubes cathodiques sont atteintes pour les écrans de grandes dimensions, diagonale supérieure à un mètre. A ces dimensions, le poids et le volume du tube, proportionnels à la diagonale, deviennent trop pénalisants.

1.3.1.2 Les écrans à émission de champ (FED)

Les FED, "Field Emission Display" en anglais, reprennent le principe de fonctionnement des tubes cathodiques. Le canon à électrons des tubes cathodiques est remplacé par un ensemble de micro-pointes. L'écran est constitué d'une dalle de verre arrière sur laquelle est gravé un réseau de lignes métalliques. Ces lignes sont recouvertes d'une couche résistive puis d'une couche diélectrique. Elles sont entrecoupées par des colonnes qui permettent de sélectionner un pixel. Les micro-pointes sont disposées à l'intersection entre les lignes et les colonnes. Une grille métallique placée devant les micro-pointes permet de focaliser les électrons sur les luminophores en face avant (voir figure 1.7). L'espace entre les dalles avant et arrière, 1,25 mm, est sous vide (10^{-7} torr).

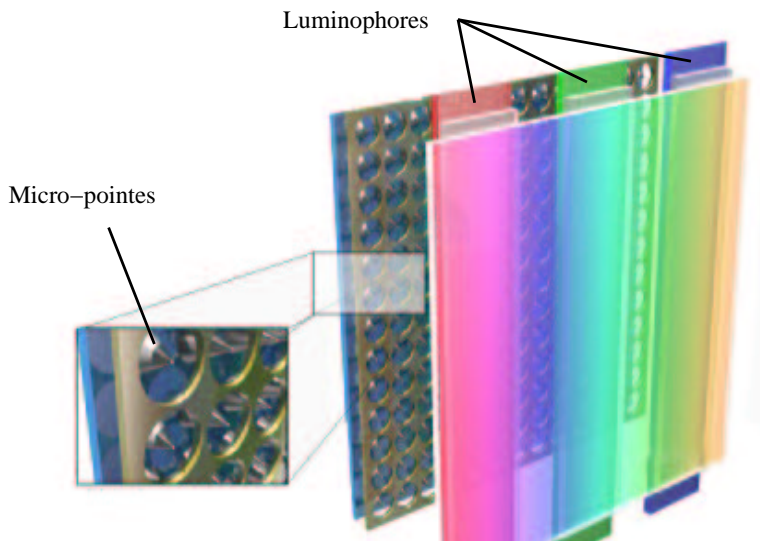


FIG. 1.7 – Schéma d'un écran à émission de champ

Les écrans à émission de champ, basés sur une technologie analogue aux tubes cathodiques, conservent les mêmes qualités : efficacité lumineuse, luminance, contraste et angle de vue avec en plus un gain important de poids et d'encombrement.

Par contre cette compacité se gagne au prix d'une complexité de réalisation, un des points faibles des FED. La pression exercée sur les dalles de verre est forte, environ 4 tonnes par mètre carré, ce qui nécessite l'implantation de barrières de soutien entre les plaques. La nature et la position de ces barrières posent des problèmes. Elles doivent être transparentes, suffisamment espacées pour éviter les distortions du champ électrique mais relativement proches pour assurer une bonne rigidité. Des phénomènes de désorption à la surface des barrières et des luminophores agissent également sur la qualité de l'image et la durée de vie des panneaux. Les particules dégazées, oxygène, eau, dioxyde de carbone..., viennent heurter les micros pointes qui finissent par perdre de leur efficacité d'émission. Cette dégradation force un réajustement des tensions appliquées aux micro-pointes pour garder un courant d'émission constant.

1.3.1.3 Les écrans électroluminescents

On peut distinguer trois catégories d'écrans électroluminescents, tous basés sur le même principe, qui se différencient par la nature de la surface émettrice. On trouve les LED "Light Emitting Diodes", les PLED "Polymer Light Emitting Diodes" et les OLED "Organic Light Emitting Diodes". Ces différentes techniques utilisent respectivement une couche semi-conductrice, polymère et organique comme surface émettrice.

Dans les LED, le semi-conducteur est de type jonction p-n. La jonction joue le rôle de barrière de potentiel. Lorsqu'une tension suffisante est appliquée, un courant électrique se propage de la région n vers la p. Sous l'effet de l'attraction coulombienne, ces électrons vont se recombiner sur les ions de la région p en émettant de la lumière. Le semi-conducteur est une combinaison d'éléments chimiques tels l'aluminium, l'indium, le gallium et le phosphore ou l'indium, le gallium et l'azote. Une capsule de verre assure la protection de l'ensemble. Les points forts de LED sont d'une part leur forte luminance (de 4000 à 30000 cd/m^2 suivant le pas entre chaque LED) et d'autre part leur robustesse. Par contre, la taille excessive des LED interdit leur emploi dans la télévision haute définition. Leur application est réduite à l'affichage sur des panneaux en extérieur de plusieurs mètres où les pixels sont un assemblage de trois ou six LED bleues, rouges et vertes.

Dans les PLED et les OLED, le semi-conducteur est remplacé respectivement par un polymère ou un composé organique. De la même manière, l'émission est liée à la recombinaison des charges libres à l'intérieur de la couche émettrice. Les cellules sont constituées d'une succession de couches permettant de maximiser le processus de recombinaison. Généralement l'anode, une couche d'ITO (Indium Thin Oxyde), est déposée sur une dalle de verre, s'en suit une succession de couches (injection des trous, émission, transport d'électrons) terminée par la cathode métallique (voir figure 1.8).

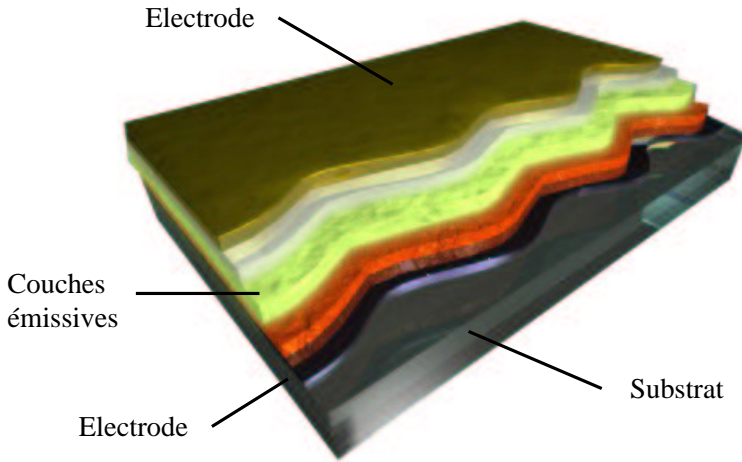


FIG. 1.8 – Schéma d'un écran OLED

Pour commander les pixels, les électrodes d'ITO et les électrodes métalliques sont disposées perpendiculairement les unes par rapport aux autres. Ce quadrillage permet de contrôler l'émission de chaque pixel. Pour une application vidéo, l'écran, comme dans le cas des tubes cathodiques, est balayé ligne par ligne. Cette méthode de contrôle, matrice passive, n'est pas viable pour des dispositifs de visualisation de grande taille ; les problèmes de dissipation d'énergie et d'uniformité de brillance sont insurmontables : chaque ligne va émettre successivement un flash bref et intense, la rapidité du flash et le balayage ligne par ligne empêchent l'uniformité de la luminance sur les écrans de grande taille.

Une autre technologie, matrice active, incorpore, directement dans la succession de couches de la cellule, des transistors (TFT "Thin Film Transistor"). Chaque pixel peut être piloté individuellement via ces transistors. Chaque cellule reste active pendant le temps d'affichage des images.

Les avantages des PLED et des OLED sont multiples : un bon rapport brillance sur consommation (de l'ordre de 100 cd/m^2 pour 0.3 W), un angle de vue étendu, un faible encombrement et un poids limité. De plus les OLED peuvent être déposés sur des supports flexibles et donc utilisés dans des applications en marge de l'affichage standard (écrans souples). Un dernier point fort est lié à leur coût de fabrication ; les matériaux peu coûteux et l'absence de technique de dépôt en salle blanche rend le produit très compétitif. L'inconvénient lié à l'utilisation de matériaux organiques ou polymères est leur tenue dans le temps. La durée de vie (de l'ordre de 10000 heures) des PLED et des OLED est encore insuffisante pour répondre aux attentes du marché.

1.3.1.4 Les écrans à plasma (PAP)

Dans les écrans à plasma, on retrouve, comme pour les tubes cathodiques, le principe de restitution de la couleur basée sur l'excitation de trois luminophores. Dans ce cas, les électrons,

source d'excitation des CRT, sont remplacés par des photons de haute énergie : photons ultra-violetes du vide (VUV : Vacuum Ultra-Violet). L'émission de photons VUV est le résultat d'une décharge électrique dans un mélange de gaz rares (généralement xénon et néon) qui crée un plasma froid. Dans le plasma, les électrons, beaucoup plus énergétiques que les ions, excitent et ionisent les atomes de xénon et de néon. La cinétique qui s'en suit conduit à l'émission de photons à 147 nm -niveaux résonnants du xénon- et d'une émission large bande centrée à 173 nm -états moléculaires excités du xénon. La décharge électrique est initiée par l'application d'une tension supérieure à la tension de claquage du gaz. La décharge dans chaque cellule, trois par pixel (une par couleur), est pilotée par un réseau d'électrodes, généralement de type coplanaire (trois par cellule). La figure 1.9 schématise un pixel d'écran à plasma. La dalle arrière regroupe les électrodes d'adressage déposées directement sur la dalle de verre, les trois cellules séparées par des barrières d'alumine (environ $150\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) et les luminophores. Les électrodes de décharge ($100\ \mu\text{m}$ de largeur) sont déposées sur la dalle avant, également en verre. Une couche diélectrique d'émail (environ $30\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) recouvre le réseau d'électrodes. L'espace séparant les deux dalles (environ $100\ \mu\text{m}$) est baigné par le mélange de gaz (pression de l'ordre de 500 torr).

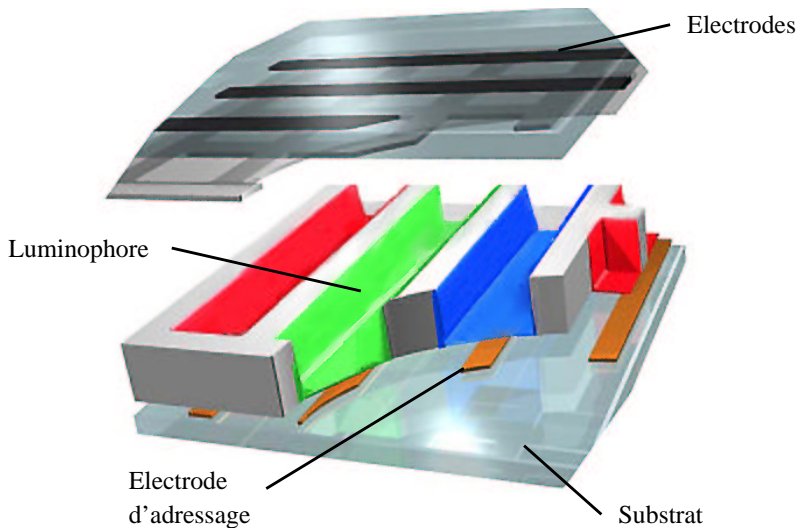


FIG. 1.9 – Schéma d'un pixel d'écran à plasma

Comme pour les écrans électroluminescents, les avantages majeurs des PAP sont essentiellement liés à leur faible profondeur d'écran et leur poids modéré (environ six fois inférieur à celui des tubes cathodiques pour une dimension d'écran équivalente). Ils bénéficient aussi d'une bonne luminance de l'ordre de $450\ \text{cd}/\text{m}^2$ et d'un très bon contraste (500 :1). Comme tous les écrans émissifs, l'angle de vue est excellent. De plus les écrans à plasma sont les seuls écrans

plats de grande dimension en phase de commercialisation. Des lignes de production sont d'ores et déjà opérationnelles au Japon et en Corée du sud. Ces atouts ont permis aux écrans à plasma de s'implanter dans le domaine de la visualisation professionnelle et de préparer leur offensive pour investir le marché grand public. Une des clefs de l'ouverture du marché grand public passe par un abaissement du prix de vente des PAP. La faible efficacité du rendement lumineux (de l'ordre de 1 lm/W) oblige l'électronique des écrans à plasma à fonctionner sous des tensions élevées (de l'ordre de 200 V). L'électronique de commande doit s'adapter à ces fortes puissances tout en gardant un faible encombrement. Ce domaine de la microélectronique est encore en plein développement et implique de nombreuses pertes, d'où un surcoût. En 2000, une étude de Samsung Display Device estimait la part de l'électronique de commande à 70% du coût lié au matériel. La diminution du coût global d'un PAP se fera donc par une réduction directe des coûts liés à l'électronique et/ou par une amélioration de l'efficacité lumineuse (émission lumineuse équivalente à plus faible puissance). Un autre aspect limitant l'essor des écrans à plasma sur le marché grand public est lié à leur tenue dans le temps. Au cours du fonctionnement l'émission des luminophores se dégrade entraînant une baisse de rendement mais aussi et surtout un déséquilibre dans le rendu des couleurs. Ces mécanismes provoquent un vieillissement prématuré des PAP. Selon le fabricant, la durée de vie d'un écran à plasma est comprise entre 10000 et 50000 heures. Nous reviendrons plus en détail sur le fonctionnement et les limitations des écrans à plasma dans le paragraphe 1.4.

1.3.2 Dispositifs de visualisation passifs

1.3.2.1 Les écrans à cristaux liquides (LCD)

Contrairement aux techniques décrites précédemment, les écrans à cristaux liquides sont des dispositifs passifs : ils ne produisent pas eux mêmes leur lumière mais sont éclairés par une source extérieure.

Les cristaux liquides sont des matières organiques amorphes qui ont la propriété de modifier la propagation de la lumière ou plus exactement sa polarisation, si on leur applique un champ électrique. Leurs molécules de forme allongée, s'ordonnent naturellement parallèlement les unes aux autres suivant leur axe longitudinal. Déposées sur une plaque gravée de sillons parallèles, les molécules vont s'aligner selon l'axe de ces sillons. Le principe des écrans à cristaux liquides consiste à placer ces molécules en sandwich entre deux plaques dont les sillons sont gravés perpendiculairement les uns par rapport aux autres. L'orientation des cristaux liquides passe donc progressivement d'un alignement à l'autre (voir figure 1.10). La source extérieure qui éclaire l'écran est polarisée en entrée par un filtre parallèlement aux sillons de la première plaque. La polarisation est guidée par les molécules et après une rotation de 90°, passe par un deuxième filtre polarisant. Sous l'effet d'une tension de commande les cristaux liquides vont s'orienter progressivement dans le sens du champ électrique. Dans cette configuration, le deuxième polariseur va bloquer la propagation de la lumière (voir figure 1.11). Chaque pixel de l'image est constitué de trois cellules de ce type devant lesquelles sont placés respectivement des filtres rouge, vert et

bleu.

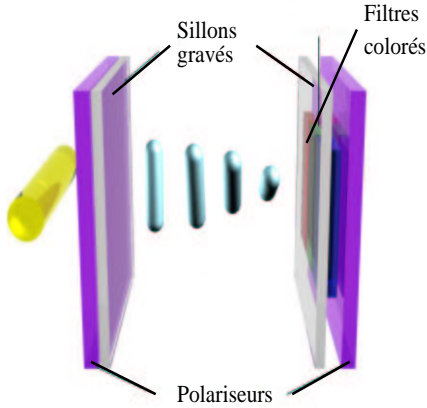


FIG. 1.10 – Principe de fonctionnement d'un écran à cristaux liquides : transmission

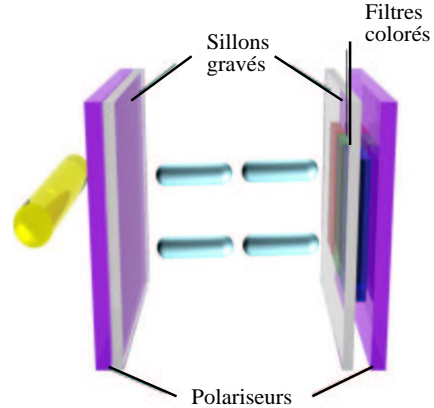


FIG. 1.11 – Principe de fonctionnement d'un écran à cristaux liquides : bloqué

La principale difficulté dans le développement des LCD est liée à la réalisation du système de commande des pixels. Le dispositif à matrice passive (cf. 1.3.1) utilisé dans les premiers ordinateurs portables, est trop lent pour convertir un flux d'images vidéo. Ce système, comme dans le cas des écrans électroluminescents, a été remplacé par une commande dite à matrice active. Ces matrices assurent une commutation rapide, mais sont délicates à réaliser. Plus la taille de l'écran est grande, plus le nombre de transistors doit être élevé, multipliant les risques de défauts. L'autre principal désavantage est lié au mécanisme de polarisation de la lumière qui limite naturellement l'angle de vision des écrans. Jusqu'à de récentes améliorations, il n'excédait pas 70 à 90°, désormais il peut atteindre un angle de vue supérieur à 140° par l'adoption d'un système où les électrodes sont disposées sur la même face. Cette amélioration s'accompagne d'un surcoût de fabrication. L'efficacité, le contraste et la définition correspondent aux standards des tubes cathodiques. Les principaux avantages sont liés au faible encombrement (la profondeur d'un écran de 15" est inférieure à 3 cm) et également à leur faible consommation (10 W pour un écran de 15").

1.3.2.2 Le plasmatron

Le plasmatron est basé sur le même principe que celui utilisé dans les LCD. Les transistors utilisés dans la commande à matrice active sont remplacés par des cellules de décharge. Lorsqu'une décharge s'amorce dans la cellule, le gaz passe à l'état de plasma et devient conducteur. Le passage d'un état à l'autre est utilisé comme interrupteur pour le pixel.

Les avantages des plasmatrons sont bien entendu identiques à ceux des écrans à cristaux liquides, sans la limitation de taille liée à l'utilisation de transistors.

1.3.3 Dispositifs de visualisation mixte

1.3.3.1 Les projecteurs

Le principe de fonctionnement de la projection n'est pas unique. Il existe deux standards : la projection CRT et la projection LCD. A noter qu'il existe une troisième alternative plus marginale, la projection à micromécanique, qui comprend elle-même trois techniques différentes. Cette technique ne sera pas abordée dans ce chapitre. Une revue complète de ces techniques est présentée dans l'article de R.L.Melcher [10].

La technologie CRT utilise deux techniques de visualisation :

Projection arrière Reconstitution des images à partir de trois tubes cathodiques, un par couleur (rouge, vert et bleu). La lumière émise par chaque tube est collectée et focalisée par une lentille sur un miroir. L'image reconstituée est réfléchiée vers l'écran de projection.

Projection directe la lumière est directement focalisée sur l'écran. Les tubes cathodiques utilisés sont généralement des écrans de 7 pouces de diagonale.

Le principal avantage de ces écrans est lié à leur forte efficacité lumineuse. Ces projecteurs atteignent des émissions de l'ordre de 200 à 250 lumens, correspondant à une brillance de 300 à 400 cd/m^2 . Par contre ces dispositifs obligent à trouver un compromis entre la brillance et la résolution. Une augmentation de la brillance passe par un accroissement du faisceau d'électrons, entraînant une augmentation des charges d'espace qui provoque un étalement du faisceau et donc une perte de résolution. Un autre problème inhérent à la réflexion concerne l'angle de vue. On assiste à une perte d'uniformité de l'image lorsque l'observateur se désaxe de l'écran.

Le principe des projecteurs LCD est similaire à celui des projecteurs CRT, les tubes cathodiques sont remplacés par des écrans LCD. La brillance des LCD se situe autour de 450 cd/m^2 pour un contraste de 200 :1. Les projecteurs LCD semblent être en mesure de surpasser les projecteurs CRT pour la télévision haute définition : leur brillance est supérieure et leur définition meilleure. Par contre les matrices actives des LCD ne permettent pas d'obtenir un évantail important de format et de définition d'image, les deux restent fixes. Pour contourner ces limitations, un convertisseur de format d'image est intégré au projecteur, ce qui implique un surcoût de fabrication.

Pour une meilleure lisibilité, nous avons résumé les caractéristiques de l'ensemble des systèmes de visualisation dans le tableau ci-dessous. Les valeurs numériques ne sont données qu'à titre indicatif, elles représentent le niveau de performance d'un produit standard de la technologie concernée.

Dispositif de visualisation	Caractéristiques			Performances					
	Abbréviation	Technologie	Principe	Application	Luminance	Efficacité	Contraste	Angle de vue	Coût
Tubes cathodiques	CRT	émissif	Excitation électronique de luminophores	Télévision et poste de travail	500 cd/m^2	5 lm/W	300 : 1 à 500 : 1	170°	faible
Ecrans à émission de champ	FED	émissif	Excitation électronique de luminophores	Ecrans plats	500 cd/m^2		300 : 1 à 500 : 1	170°	élevé
Ecrans électroluminescents	LED	émissif	Couche de semi-conducteur	affichage extérieur	4000 à 30000 cd/m^2				faible
	PLED		Couche polymère	Petits écrans souples	100 cd/m^2			160°	faible
	OLED		Couche organique	Petits écrans souples	100 cd/m^2			160°	faible
Ecrans à plasma	PAP	émissif	Excitation VUV de luminophores	Ecrans plats et haute définition	500 cd/m^2	1.5 lm/W	500 : 1	170°	élevé
Ecrans à cristaux liquides	LCD	passif	Source de lumière externe filtrée	Télévision et poste de travail	400 cd/m^2		400 : 1	120°	faible/élevé (taille de l'écran)
Plasmatron	PALC	passif	Source de lumière externe filtrée	Grands écrans plats	400 cd/m^2		400 : 1	120°	élevé
Projecteurs CRT ou LCD	-	mixte	Projection	Grands écrans	350 à 450 cd/m^2		200 : 1		élevé

1.3.4 Les tendances du marché

Si pendant longtemps, on a parlé du seul marché de la visualisation, c'était essentiellement dû à la prédominance des écrans cathodiques sur toutes les autres alternatives. Seuls les CRT pouvaient répondre à la demande des consommateurs en termes de performances et de prix et ce indépendamment du domaine d'application : monopole dans les écrans pour station de travail (moniteurs inférieurs à 21 pouces), dans le domaine télévisuel... Seul le marché réservé aux écrans de petites tailles (inférieure à une dizaine de centimètres) comme les écrans de montres, de calculatrices et les afficheurs de certains appareils (hifi, instruments de mesures...) lui restait fermé. L'apparition de nouvelles technologies d'affichage et une demande renouvelée des consommateurs a scindé le marché en plusieurs sous-secteurs. Les avantages et les inconvénients de chaque technologie de visualisation les plaçant de facto dans un domaine de compétence (voir figure 1.12).

Les diagonales de 0 à 10 pouces : ce secteur de l'affichage est très nettement dominé par les écrans à cristaux liquides. Seuls les écrans électroluminescents (OLED) présentent les caractéristiques nécessaires pour s'adapter à ce marché. Cette technologie encore en développement, permet d'obtenir une qualité d'image meilleure que celle des LCD et pourrait à terme devenir un concurrent important dans cette gamme d'affichage. De plus ce marché pourrait s'étendre à des applications encore exotiques, affichage sur des supports souples, réservés aux seuls écrans électroluminescents.

Les diagonales de 10 à 30 pouces : ce secteur a longtemps été dominé par la technologie des tubes cathodiques. Les télévisions, dans cette gamme de taille, sont encore très nettement basées sur des CRT. Par contre les écrans cathodiques ont perdu leur leadership sur le marché informatique au profit des écrans à cristaux liquides. Les moniteurs LCD sont d'ores et déjà présents sur ce marché et vont dans les quelques années remplacer la totalité du parc des moniteurs cathodiques. Le surcoût (devenant acceptable) des LCD sur les CRT est largement compensé par le gain de place.

Les diagonales de 30 pouces et plus : c'est sans doute le domaine le plus ouvert et, de fait, le plus concurrentiel. Ce secteur est d'autant plus stratégique qu'il ne se limite pas à un seul domaine d'application ; on trouve d'une part le secteur grand public avec la télévision haute définition à écran large et plat et d'autre part le domaine de la visualisation lié aux systèmes d'information (panneaux de publicité, panneaux d'affichage en gare ou aéroport...). Pour l'instant, si aucune technologie ne domine réellement ce nouveau marché, les panneaux à plasma représentent sans conteste la technologie la plus prometteuse. Un de leurs atouts, et non le moindre, est leur présence sur le marché, sous entendant une avance sur les autres technologies d'écrans plats pas encore au stade de la commercialisation : moyens de production fonctionnels, possibilité d'étude sur des produits manufacturés et sur un ensemble statistique acceptable. De plus les LCD, leurs concurrents directs, ne peuvent atteindre des tailles équivalentes qu'au prix d'un coût excessif (difficulté de réalisation des matrices actives de grandes tailles). Les CRT dans ce secteur sont très nettement pénalisés par leur encombrement. On peut considérer que la part des écrans cathodiques dans cette gamme de taille restera limitée aux faibles dimensions de diagonale. Quand aux projecteurs, ils ne peuvent rivaliser avec les PAP, leur définition et leur encombrement sont

des facteurs trop limitants pour leur développement.

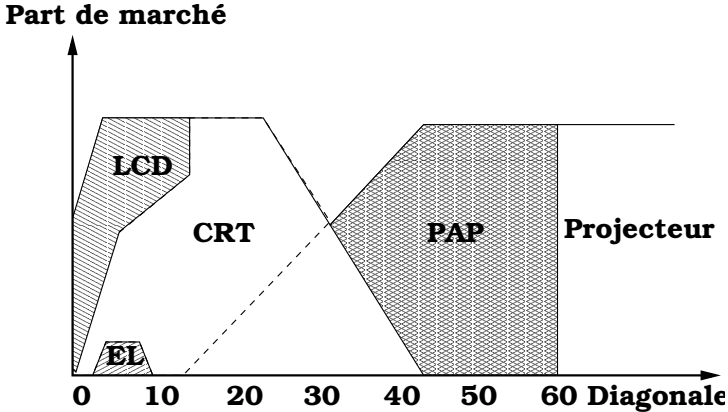


FIG. 1.12 – Part de marché des écrans en fonction de leur diagonale.

Le marché de la visualisation est divisé en sous-secteurs à l'intérieur desquels une technologie est dominante. S'il paraît difficile de supplanter les écrans à cristaux liquides dans la gamme de taille inférieure à 30 pouces, le domaine des grandes tailles, (marché en forte expansion) reste ouvert. Les écrans à plasma, qui nous intéressent de plus près, semblent l'alternative la plus à même à investir et dominer ce secteur.

Il est vrai que depuis les années 90, les panneaux à plasma ont accompli des progrès techniques considérables. Les PAP, un temps portés par les ventes des domaines professionnel et militaire, ont atteint un niveau de performance et un coût proche des contraintes imposées par le marché grand public. De plus les investissements massifs faits, tant sur le plan de la recherche et du développement que sur les outils de production, ont permis de comprendre et d'améliorer les PAP, mais aussi de mettre à jour les points à parfaire. Améliorer ces derniers revient à pénétrer plus avant dans les mécanismes et les phénomènes physiques qui interviennent dans les écrans à plasma.

1.4 Les écrans à plasma

1.4.1 Principaux phénomènes physiques

Loin d'être exhaustive, cette partie permet de poser les bases des différents mécanismes impliqués dans le fonctionnement d'un écran à plasma. Si on essaie d'ordonner et de modéliser ces interactions, excluant les difficultés liées à l'électronique de commande, on distingue deux types de mécanismes ceux de la décharge et ceux induits par le plasma à la surface de la cellule.

1.4.1.1 Décharge plasma

La physique des décharges dans les gaz est un vaste domaine, elle a pour but de comprendre des phénomènes aussi variés que la foudre, la soudure à l'arc, les tubes d'éclairage. Nous donnons, dans un premier temps, quelques notions générales sur les décharges avant d'aborder le cas spécifique de la décharge dans les écrans à plasma.

La décharge dans un gaz est la transition de l'état isolant à l'état conducteur de ce gaz. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes, les électrons libres présents entre ces électrodes sont accélérés par le champ électrique. Leur énergie peut atteindre des valeurs suffisantes pour exciter et ioniser les atomes et les molécules du gaz (seuil d'excitation et d'ionisation sont de l'ordre de 10 à 20 eV). Ces ionisations conduisent à un phénomène d'avalanche électronique. Les ions positifs créés sont drainés par le champ électrique vers la cathode et peuvent, lors de la collision avec la cathode, extraire de nouveaux électrons : émission secondaire. Le claquage intervient lorsque le système est auto-entretenu (un électron atteignant l'anode est remplacé par un électron arraché de la cathode). La tension de claquage est fonction du mélange gazeux, de la pression de ce gaz, de la distance entre les électrodes et du matériau de la cathode.

Par la suite, l'accumulation de ces charges sur la cathode (charges d'espace) va perturber le champ électrique. Selon l'importance de ces charges le système répond différemment. Si la charge d'espace est faible (régime de Townsend), la densité d'ions dans le gaz est plus élevée que celle des électrons (la mobilité des électrons est beaucoup plus importante que celle des ions). Le champ créé par les charges d'espace peut devenir du même ordre de grandeur que celui issu de la différence de potentiel entre les électrodes. Dans ce cas, le champ résultant s'annule. Les électrons et les ions diffusent à la même vitesse. Autour de l'anode se crée une région neutre (le plasma). Le système évolue, le plasma s'étend jusqu'à obtenir un régime d'auto-entretien. Dans ce régime de *décharge luminescente*, les électrons sont suffisamment énergétiques pour exciter les atomes et les molécules. Le retour des particules dans leur état fondamental s'accompagne d'une émission de photons. Le passage du régime de Townsend à celui de décharge luminescente s'accompagne d'une augmentation du courant de décharge. Cette description générale est également valable pour les décharges utilisées dans les écrans à plasma, avec certaines spécificités.

Le fonctionnement d'un PAP est basé sur le régime de décharge luminescente, émission Ultra-Violet du Vide, d'un mélange gazeux xénon, néon. L'émission VUV est liée à l'excitation des atomes de xénon Xe (raie à 147 nm) et des molécules de xénon Xe_2 (bande large centrée à 173 nm). La figure 1.13 représente l'évolution de l'intensité de ces émissions en fonction de la pression du mélange gazeux. Plus la pression augmente, plus la bande d'émission centrée à 173 nm devient prépondérante. La pression typique du mélange gazeux d'un écran à plasma se situe entre 500 et 600 torrs.

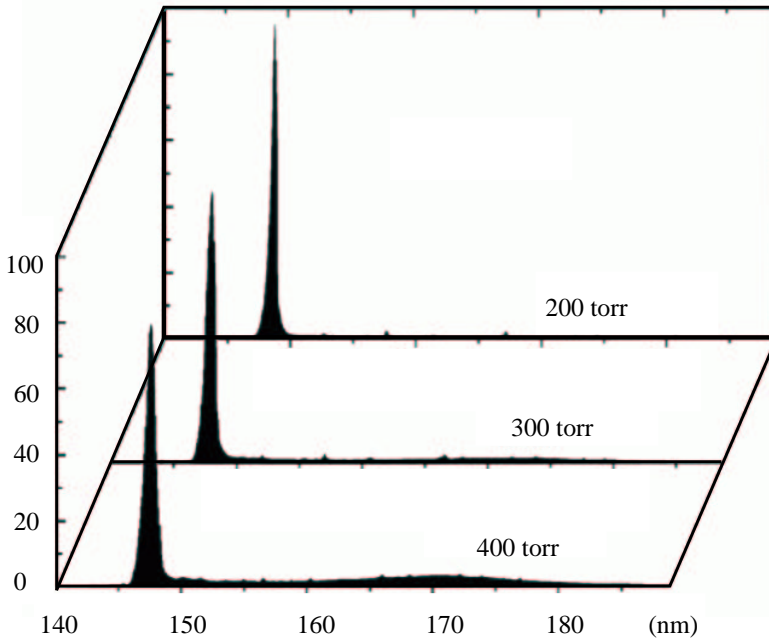


FIG. 1.13 – Evolution du spectre d'émission de la décharge lumineuse d'un PAP en fonction de la pression du mélange gazeux.

Dans la structure coplanaire, présentée au paragraphe précédent, les électrodes conductrices situées en face avant sont recouvertes d'une couche diélectrique, typiquement $25 \mu\text{m}$ d'émail et $0.5 \mu\text{m}$ de magnésie. Un des rôles de l'émail, en plus de celui lié à l'émission secondaire, est de limiter l'augmentation du courant de décharge : les charges s'accumulant à la surface de l'émail abaissent le champ électrique, et le courant de décharge. Selon la valeur des charges surfaciques, le champ électrique peut aller jusqu'à s'annihiler (la condition d'auto-entretien n'est plus satisfaite). Après extinction, il est nécessaire d'inverser la polarité des électrodes pour initier une nouvelle décharge : structure à courant alternatif. Les couches diélectriques assurent également un effet mémoire. Les charges stockées dans ces couches lors du premier allumage permettent de diminuer la tension de claquage lors des cycles suivants.

1.4.1.2 Interactions plasma/parois

Ce paragraphe n'a pas pour but d'expliquer les mécanismes physiques d'interaction du plasma avec les différents composants d'une cellule de PAP, mais de dénombrer et de présenter les principaux paramètres pouvant perturber le fonctionnement des PAP.

Dans la description du plasma, nous avons fait état des diverses espèces le composant : photons VUV, particules chargées (ions et électrons) et neutres (atomes et molécules de xénon et de

néon). L'ensemble de ces particules est susceptible d'interagir avec les parois de la cellule. Certains mécanismes, l'absorption des photons VUV par les luminophores ou l'émission secondaire des électrons lors des impacts des ions sur l'émail, font partie intégrante du fonctionnement des écrans à plasma. D'autres en revanche peuvent se répercuter sur le niveau de performance des PAP : effet de pulvérisation cathodique, bombardement électronique et des particules neutres à la surface des luminophores et de l'émail.

Toute la difficulté de l'étude consiste à définir, évaluer et classer l'effet de chacune de ces interactions sur l'efficacité d'un panneau : rendement, perte, dégradation...

1.4.2 Qualité d'un écran à plasma : les paramètres influents

Evaluer les performances d'un écran c'est avant tout définir, quantifier, mesurer un certain nombre de valeurs représentatives de la qualité du produit : rendement énergétique, luminosité, colorimétrie, stabilité... Dans le domaine de la visualisation, les standards sont encore définis par les valeurs obtenues par les écrans cathodiques. Ces critères, en plus de situer le produit face à la concurrence, permettent d'orienter les efforts de recherche ; un des objectifs étant d'interpréter et de corrélérer les évolutions de ces paramètres avec les différents processus et mécanismes qui conduisent aux émissions visibles.

Le rendement énergétique global du panneau est une valeur capitale. Elle résume l'efficacité de chaque transfert énergétique, de l'énergie électrique à l'intensité lumineuse visible perçue par l'utilisateur. Le rendement lumineux s'exprime en lumen par watt (lm/W). Afin de définir les pertes de conversion énergétique, il est intéressant de décomposer le rendement global en plusieurs étapes :

- la décharge dans le gaz, conversion d'énergie électrique en énergie lumineuse
- le nombre de photons VUV absorbés par le luminophore
- la conversion des photons ultra-violet en photons visibles (température des luminophores estimée entre 300 et 400 K)
- le nombre de photons visibles émis hors de la cellule

Le tableau suivant donne un exemple typique des valeurs estimées de rendement dans un panneau à plasma. Les données sont pour la plupart estimées. Seul le rendement global est accessible à la mesure.

Etape de conversion ou de propagation de l'énergie	Rendement estimé
Rendement de la décharge (%)	18
Efficacité du transport des photons VUV (%)	40
Rendement énergétique des luminophores (%)	25
Efficacité du transport des photons visibles (%)	40
Rendement global (%)	0.75
Efficacité lumineuse (lm/W)	1.5

Le rendement de la décharge, de l'ordre de 12%, est calculé par modélisation numérique. Le parcours des photons VUV jusqu'aux luminophores et des photons visibles vers l'utilisateur est un calcul d'optique géométrique. Le rendement des luminophores, lié à la conversion des photons VUV en photons visibles, peut paraître faible. En fait, en terme de rendement quantique (rapport

entre le nombre de photons visibles émis et le nombre de photons VUV absorbés), il est relativement élevé, supérieur à 80% mais ramené au rendement énergétique (rapport entre l'énergie émise et l'énergie absorbée), il est très défavorable : rapport énergétique entre les photons VUV (170 nm) et les photons visibles (entre 450 et 610 nm) .

Le rendement lumineux global permet néanmoins d'obtenir des images de bonne qualité pour les applications vidéo. En effet, les luminances sont comparables à celles obtenues dans les CRT mais pour une consommation électrique élevée. Ce fonctionnement à des tensions élevées implique un surcoût de fabrication de l'électronique de commande. L'amélioration du rendement passe par une optimisation globale des conversions énergétiques dans les écrans à plasma. Un effort sur les caractéristiques de la décharge et sur le *design* de la cellule ont permis une nette amélioration du rendement. Du point de vue luminophores, il paraît difficile d'augmenter l'efficacité de conversion des photons VUV en photons visibles. Les rendements quantiques sont déjà élevés.

La colorimétrie est également un paramètre important dans l'évaluation de la qualité d'un écran à plasma. Cette variable dépend essentiellement du choix des luminophores et peut être perturbée par des émissions parasites de la décharge plasma, émission rosée. La colorimétrie demeure toutefois un point fort dans les écrans à plasma.

La stabilité est sans doute le paramètre le plus sensible des PAP. Si l'on se réfère aux tubes cathodiques, les écrans à plasma ont un retard relativement important. Les CRT peuvent fonctionner 20000 heures sans perte rédhibitoire de qualité, valeur à laquelle les PAP ont perdu, pour certaines composantes de couleur, 50% de leur luminance.

Les axes de recherche liés à la dégradation de la luminance en panneaux se divisent essentiellement en deux voies. La première est liée à l'évolution au cours du temps du coefficient d'émission secondaire. Ce problème est relativement bien compris et maîtrisé. L'effet du bombardement des particules du plasma modifie lentement la surface et les propriétés des électrodes, entraînant une dégradation du coefficient d'émission secondaire. La solution, trouvée de manière expérimentale, met en oeuvre le dépôt d'une couche de magnésie en surface des électrodes. Les propriétés d'émission secondaire de la magnésie ne sont pas affectées par le bombardement des particules, même après une érosion de plusieurs centaines d'Angström de la surface. La deuxième voie met en avant la stabilité des luminophores, soumis à de nombreuses agressions durant la fabrication du panneau (dépôts, recuits...) mais également durant son fonctionnement (bombardement électronique et ionique, excitation VUV...). Cette axe de recherche, relativement peu étudié, est présenté dans ce travail.

Améliorer les performances des écrans à plasma passe nécessairement par une optimisation de la qualité des luminophores et une compréhension plus fine des mécanismes d'interaction (luminophore/plasma) dont ils sont le siège.

1.4.3 Les luminophores : sujet prioritaire de recherche

Il paraît surprenant de trouver les luminophores dans les points faibles des écrans à plasma. La physique des matériaux luminescents est un domaine de recherche qui, sous l'impulsion des études dans le domaine de la visualisation (CRT) et de l'éclairage, est arrivé à un niveau de performance élevée, tant du point de vue théorique que technique. Pourtant, le transfert des luminophores de ces secteurs vers celui des écrans à plasma n'est pas forcément judicieux. Le choix des luminophores, dans le cas des PAP, est compliqué par la multitude de contraintes qui leur

sont imposées : excitation VUV, dynamique rapide, rendement élevé...

1.4.3.1 Les luminophores

Le choix des luminophores potentiellement utilisables dans les écrans à plasma est relativement limité [11] [12]. Le cahier des charges, imposé par les constructeurs de PAP, est précis. Du point de vue dynamique, les applications vidéo nécessitent un temps de réponse rapide des luminophores. Typiquement les déclin de fluorescence doivent être inférieurs à 10 ms. Comme nous l'avons mentionné, les rendements quantiques doivent être élevés, un rendement inférieur à 80% est critique.

Une contrainte forte, sans doute une des plus critiques, est imposée au vieillissement des panneaux et donc à celui des luminophores. Leur niveau de performance doit se maintenir au cours du fonctionnement du panneau. La baisse de luminance, pour 20000 heures de fonctionnement, ne doit pas dépasser 50% de la valeur initiale.

Les standards de colorimétrie sont définis par rapport aux coordonnées trichromatiques (norme UER) : $x > 0.65$ et $y < 0.35$ pour la composante rouge, $x < 0.21$ et $y > 0.71$ pour la composante verte et $x < 0.15$ et $y < 0.06$ pour la composante bleue. Les principaux luminophores utilisés dans les écrans à plasma sont présentés dans le tableau suivant.

Matériau	Emission	Rendement quantique (147 nm)	Déclin de fluorescence (ms)	Coordonnées CIE	
				x	y
$BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	Bleu	0.96	< 1	0.14	0.07
$SrAl_{12}O_{19} : Mn^{2+}$	Vert	0.6	-	0.16	0.75
$Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$	Vert	0.77	> 10	0.24	0.71
$YBO_3 : Tb^{3+}$	Vert	0.9	-	0.33	0.61
$BaMgAl_{14}O_{23} : Mn^{2+}$	Vert	-	-	0.15	0.73
$Y_2O_3 : Eu^{3+}$	Rouge	0.70	1.3	0.65	0.35
$(Y, Gd)BO_3 : Eu^{3+}$	Rouge	0.84	-	0.64	0.36

1.4.3.2 Les problématiques

Les problématiques et non la problématique. En effet, nous avons montré le rôle crucial du rendement quantique des luminophores dans le fonctionnement des écrans à plasma. La première difficulté consiste à rechercher, comprendre et minimiser les mécanismes pouvant altérer ce rendement. Les causes sont multiples. On peut globalement les séparer en deux voies : les mécanismes liés aux processus de fabrication des panneaux (sérigraphie, recuit, lavage...) et ceux induits par le fonctionnement (bombardement ionique, électronique, excitation VUV...). Nous disposons de peu de données sur les dégradations liées à la fabrication des PAP. Par contre l'évolution de la luminance en fonctionnement est parfaitement connue et mesurée. La photographie (figure 1.14) donne un exemple de dégradation de la composante bleu $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ avant excitation plasma (gauche) et après 1500 heures de fonctionnement (droite).

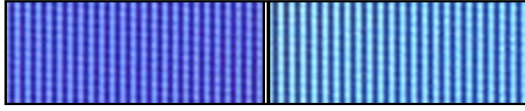


FIG. 1.14 – Dégradation de la composante bleue

Les évolutions numériques pour les trois composantes sont présentées sur la figure 1.15. Les décroissances, après 6000 heures d'utilisation, atteignent des valeurs supérieures à 35%, 25% et 5% pour les composantes bleue, verte et rouge.

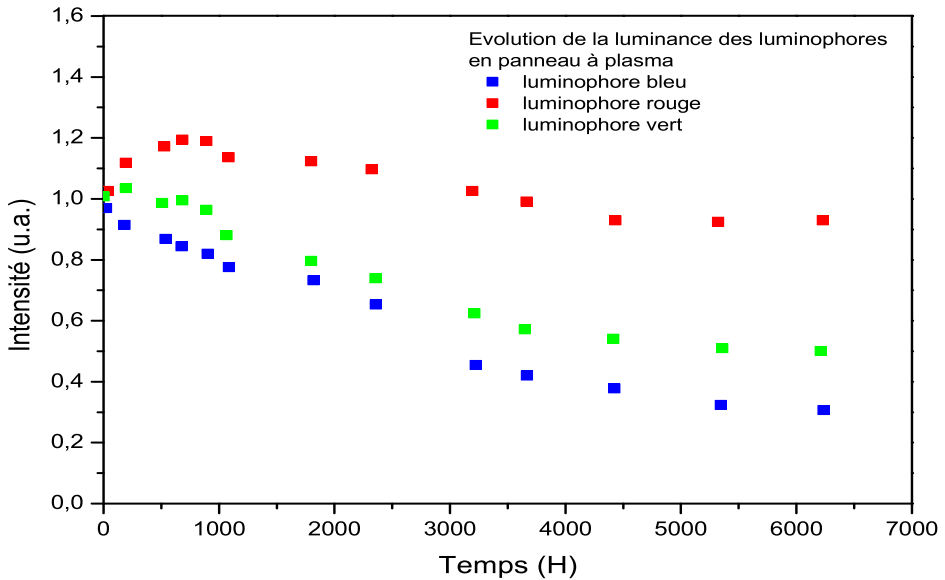


FIG. 1.15 – Evolution des luminances des panneaux au cours du temps de fonctionnement

Ce ne sont pas tant les valeurs élevées de la dégradation qui sont rédhibitoires pour une utilisation commerciale des PAP, mais plus l'évolution non uniforme des trois couleurs. Ce phénomène induit un important phénomène de marquage de l'écran. Ce problème de vieillissement prématuré des luminophores est, actuellement, un des plus importants. La recherche de solution est compliquée par la diversité des caractéristiques des luminophores. C'est dans cette optique que s'inscrit cette étude. Elle se focalise essentiellement sur l'évolution des rendements d'émission.

sion et les mécanismes de dégradation de la composante bleue du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, et ce, pour plusieurs raisons. Ce luminophore est parmi les trois composantes le plus sensible à la dégradation ; mais aussi et surtout car il n'existe pour le moment aucune autre alternative, contrairement au silicate de zinc (composante verte) également très sensible qui peut être substitué par des mélanges de luminophores dopés en manganèse et en terbium.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] <http://www.angedefeu.com/angedefeu/perception/>.
- [2] G.Wald. *Science*, 145 :1007, 1954.
- [3] M.Chander et S.R.Das. In *2nd Congress of the International Colour, London*, page 274, 1973.
- [4] M.Pouyferrié. *Eléments de photométrie et de colorimétrie*, 1974.
- [5] G.J.Chamberlin et D.G.Chamberlin. *Colour : its measurement, computation and application*. Heyden, 1980.
- [6] J.Guild. *Trans. Opt. Doc.*, 27 :106, 1925.
- [7] W.D.Wright. *Trans. Opt. Soc.*, 29 :225, 1927.
- [8] D.B.Judd ; D.L.Mc Adam et G.Wyszecki. *J. Opt. Soc. Am*, 54 :1031, 1963.
- [9] Commission Internationale de l'Eclairage. *Publication du Bureau Central de la CIE*, n° 15.
- [10] R.L.Melcher. *Projection television*. Berlin, Germany, 1999.
- [11] C.H.Kim ; I.E.Kwon ; C.H.Park ; Y.J.Hwang ; H.S.Bae ; B.Y.Yu ; C.H.Pyun et G.Y.Hong. *J. All. Comp.*, 311 :33–39, 2000.
- [12] T.Jüstel ; J.C.Krupa et D.U.Wiechert. *J. Lum.*, 93 :179–89, 2001.

Lexique

Candéla (cd) est l'intensité lumineuse (équivalent de l'intensité énergétique en watt par stéradian), dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de longueur d'onde 555 nm et dont l'intensité énergétique dans cette direction est de $\frac{1}{683}$ watt par stéradian.

Contraste On appelle contraste de luminance entre deux surfaces S_1 et S_2 , le rapport entre leur luminance :

$$C = \frac{L_2}{L_1}$$

avec $L_2 > L_1$

Efficacité lumineuse ($lm.m^{-2}.w^{-1}$) est le rapport entre l'émittance lumineuse et la puissance électrique nécessaire fournie au dispositif de visualisation pour obtenir cette émittance.

Emittance lumineuse ($lm.m^{-2}$) est le flux lumineux émis par l'élément d'aire ds .

Lumen (lm) est le flux lumineux (équivalent du flux énergétique en watt) émis par une source ponctuelle d'intensité lumineuse de 1 cd dans l'angle solide 1 sr.

Luminance ($cd.m^{-2}$) est le rapport entre l'intensité lumineuse d'une source dans une direction donnée et la surface apparente de cette source vue de cette direction.

Chapitre 2

Matériaux luminescents : Rappels théoriques

Sommaire

2.1	Considérations générales	38
2.1.1	Luminescence	38
2.1.2	Caractéristiques liées à la luminescence des matériaux inorganiques	39
2.1.3	Mesures expérimentales	42
2.2	Le centre luminescent et son environnement immédiat	43
2.2.1	Processus d'absorption et d'émission mettant en jeu uniquement le dopant	43
2.2.1.1	Configuration fondamentale	43
2.2.1.2	Transition intra-configurationnelle	44
2.2.1.3	Transition inter-configurationnelle	44
2.2.2	Processus d'absorption mettant en jeu le dopant et les états des bandes de conduction et de valence	44
2.2.2.1	Processus d'autoionisation	44
2.2.2.2	Bande de transfert de charge	45
2.3	Le centre luminescent et le réseau hôte	45
2.3.1	Transfert énergétique via la formation d'un exciton	46
2.3.2	Capture séquentielle des paires électron/trou	46

Ce chapitre synthétise les principaux mécanismes et interactions rencontrés dans les matériaux luminescents, de l'interaction photon/matière (absorption) aux différents mécanismes de relaxation (émission, recombinaison non radiative...).

2.1 Considérations générales

2.1.1 Luminescence

On définit la luminescence comme un processus au cours duquel est engendrée une émission non thermique. Ce rayonnement représente, en termes simplifiés, la restitution d'une fraction de l'énergie absorbée issue d'une source extérieure. Autour de la luminescence gravite toute une terminologie caractérisant l'excitation (radio, cathodo, photo, tribo...) et l'émission (fluorescence, phosphorescence) [1]. La luminescence peut prendre naissance dans toutes les formes de matière : condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe. On réserve habituellement le terme de luminophores aux solides inorganiques.

Dans la classe la plus répandue des luminophores, le siège de l'émission est une impureté (dopant ou activateur (A)), dans le réseau d'un matériau (matrice hôte (M)). D'autres centres peuvent également intervenir (codopant ou sensibilisateur (S)) dans la luminescence. Ces luminophores sont représentés par la formule $M : A, S$. Les matrices sont typiquement des oxydes, oxysulfures, sulfures..., et le dopant des ions terres rares ou des éléments de transition.

Le rayonnement émis a généralement son origine dans les centres A et résulte des transitions électroniques entre les états d'énergie caractéristiques du dopant. Par contre, il existe plusieurs voies pour amener le dopant dans une configuration excitée (figure 2.1) :

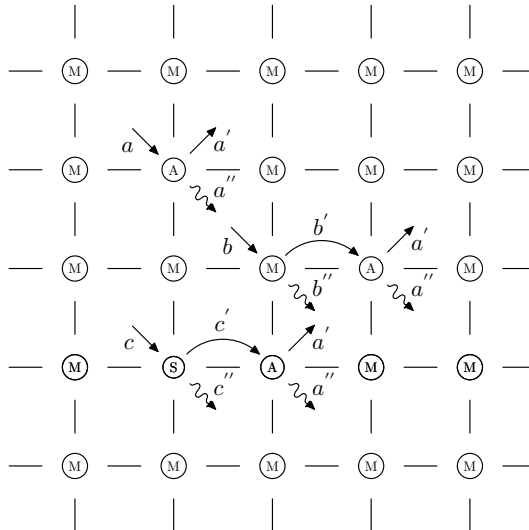


FIG. 2.1 – Mécanismes liés à la luminescence au sein d'un matériau $M : A, S$

Le centre absorbe directement l'énergie d'excitation (a), le retour à l'état fondamental se traduit par une luminescence (a') et une dissipation de chaleur (a'').

Le centre absorbe indirectement l'énergie d'excitation par le codopant (b) (ou la matrice (c)), l'énergie est transférée vers le dopant (b') (ou (c')). Le retour du dopant dans son état fondamental entraîne la luminescence.

D'autres voies de recombinaison sont possibles : transition non radiative du codopant (b'') ou de la matrice (c'').

2.1.2 Caractéristiques liées à la luminescence des matériaux inorganiques

Les spectres de luminescence des matériaux solides, absorption et émission, diffèrent des spectres atomiques par deux aspects :

- On peut observer des bandes larges et non des raies en absorption et/ou en émission.
- Les radiations émises sont parfois décalées vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux radiations absorbées.

Ces deux phénomènes sont dus à l'interaction entre le centre luminescent et le réseau cristallin. Le modèle des courbes de configuration est l'un des plus adaptés pour décrire les processus qui mettent en jeu une impureté et son environnement [2] [3].

Dans ce modèle, on définit l'énergie potentielle du centre actif (modes de vibrations) en fonction d'une coordonnée R (en première approximation, mode respiratoire, R peut être considérée comme la distance moyenne entre l'ion et les ligands). Cette énergie (forme parabolique $E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$) dérive de l'interaction entre le centre et son environnement proche (force proportionnelle au déplacement $F = -k(R - R_0)$). Les états vibroniques de l'ion sont déduits de la mécanique quantique (oscillateur harmonique) : $E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$ avec $v=0,1,2,\dots$ et ν la fréquence de vibration. Cette description est valable pour tous les états du dopant : état fondamental avec (k, R_0), mais également pour un état excité avec (k', R'_0). Les valeurs k' et R'_0 sont caractéristiques du système centre excité/environnement et peuvent être différentes de k ou R_0 , et ce, en fonction des conditions d'équilibre du système dans sa configuration fondamentale ou excitée : le centre excité peut ressentir plus fortement l'interaction de son environnement que dans son état fondamental entraînant un décalage de R'_0 par rapport à R_0 . Le système est en définitif décrit par les valeurs R_0, R'_0 , valeurs des minima de l'énergie potentielle du système pour chaque niveau énergétique et les constantes de force k et k' . Généralement on remplace la donnée des minima R_0 et R'_0 par la valeur du décalage $\Delta R = R'_0 - R_0$; donnant une mesure qualitative de l'interaction entre les électrons et les vibrations du centre. Cette différence de position d'équilibre induit une différence entre le maximum de l'énergie d'absorption et celui de l'émission : $\Delta E = E_{absorption\ max} - E_{mission\ max}$, appelé décalage de Stokes.

Ce type de diagramme permet de suivre, étape par étape, les processus liés à la luminescence (figure 2.2). Le centre en absorbant un photon est promu de son état fondamental dans un de

ses états excités. Cette étape est matérialisée sur le diagramme par une transition verticale entre les deux paraboles f (fondamental) et e (excité) et correspondent à une transition électronique (étape 1 sur la figure 2.2). La mobilité des électrons étant plus importante que celle des noyaux, ces transitions se font dans un environnement statique : principe de Franck-Condom. Les noyaux évoluent ultérieurement vers leur position d'équilibre, émission de phonons (étape 2 sur la figure 2.2). La probabilité d'absorption (cf Annexe A) entre le niveau vibrationnel v de l'état fondamental et v' de l'état excité est proportionnelle à

$$\langle e | \hat{o} | f \rangle \propto \langle \Phi_{v'} | \Phi_v \rangle$$

avec $|f\rangle$ et $|e\rangle$ respectivement les fonctions d'onde électroniques de l'état fondamental et excité, responsable de la transition et Φ_v et $\Phi_{v'}$ les fonctions d'onde vibrationnelles du centre.

Les parties électronique et vibrationnelle sont décorrélées. La première est liée aux transitions électroniques. La deuxième tient compte du recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles entre les états v et v' .

La forme des spectres d'absorption va être essentiellement liée au décalage ΔR : pour un décalage nul les spectres d'absorption et d'émission sont représentés par des bandes étroites : spectre de raies (probabilité de transfert $\langle \Phi_{v'} | \Phi_v \rangle$ maximale pour $v = v' = 0$ et nulle pour $v \neq v'$); pour des décalages de Stokes élevés les bandes s'élargissent : spectres à bande large (probabilité de transfert $\langle \Phi_{v'} | \Phi_v \rangle$ non nulle pour plusieurs couples de v, v' avec $v \neq v'$). Les spectres d'absorption vont donc se regrouper en deux catégories :

les spectres de raies correspondant à des transitions entre niveaux électroniques protégés de leur environnement ou faiblement perturbés avec $\Delta R = 0$. On peut citer les transitions intra-configurationnelles entre niveaux électroniques $4f^n$ des terres rares trivalentes.

les bandes larges correspondant à des transitions entre niveaux électroniques fortement perturbés par leur environnement. On peut citer les transitions inter-configurationnelles entre les niveaux $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ des terres rares ou les transitions mettant en jeu les électrons d des métaux de transition.

La description des spectres d'absorption présentée ci-dessus est également valable pour les spectres d'émission. L'émission est matérialisée sur les courbes de configuration par une transition verticale de l'état excité vers l'état fondamental et un retour de l'ion vers sa position d'équilibre (étapes 3 et 4 sur la figure 2.2).

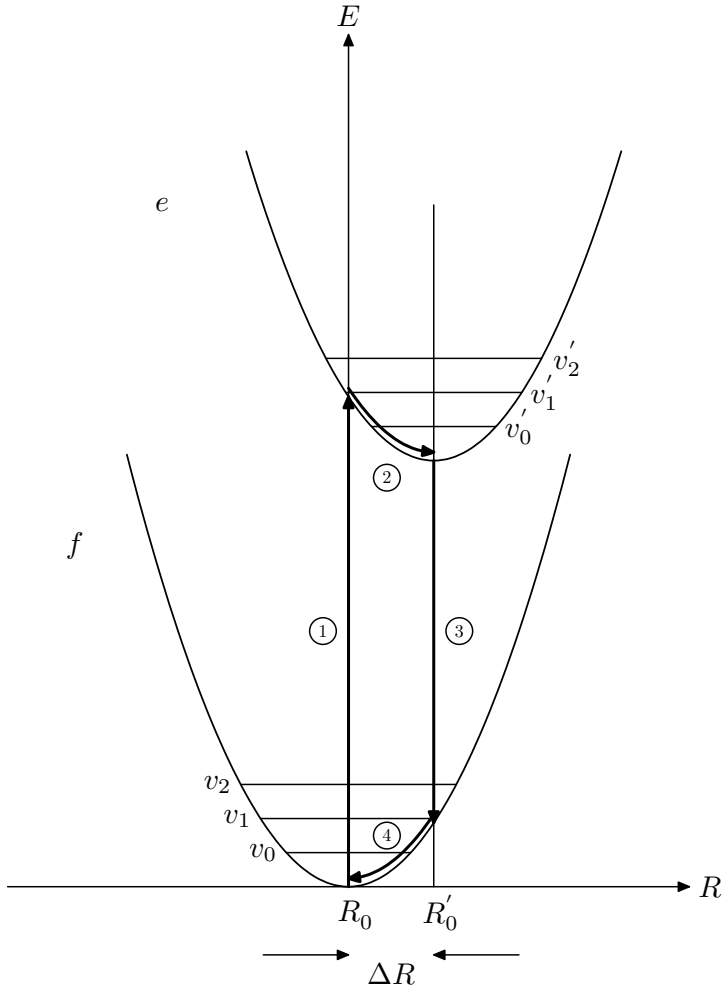


FIG. 2.2 – Courbe de configuration

Dans le modèle des courbes de configuration, nous avons abordé le concept de luminescence à travers un cas idéal : excitation directe du dopant suivi d'une recombinaison radiative. Comme la plupart des propriétés de l'état solide, la luminescence ne peut se réduire à un mécanisme unique. D'autres processus jouent un rôle prépondérant : excitation indirecte, transfert énergétique [4-8] recombinaison non radiative [9]... Sans rentrer dans une explication détaillée, nous donnons ici certaines conséquences liées à ces processus (figure 2.3) :

Extinction liée à la concentration en dopant Il peut exister un optimum de concentration en centres actifs, généralement inférieur à 10% atomique. Au delà, l'intensité d'émission décroît par effet d'extinction par concentration, la probabilité de transfert énergétique entre

les ions du dopant devient importante aboutissant de proche en proche à une transition non radiative.

Extinction liée à la température Il existe une température critique. Au dessus, la probabilité de désexcitation non radiative devient prépondérante sur la probabilité de désexcitation radiative.

Piègeage de l'énergie Les luminophores sont très sensibles à la présence d'impuretés (ions chrome, fer...) et de défauts (centres F, V...). Ces impuretés sont des poisons pour la luminescence. Ils perturbent les transferts énergétiques dans le matériau (piègeage de l'énergie) durant la migration des charges libres (paires e^- /trou) dans les bandes de valence et de conduction.

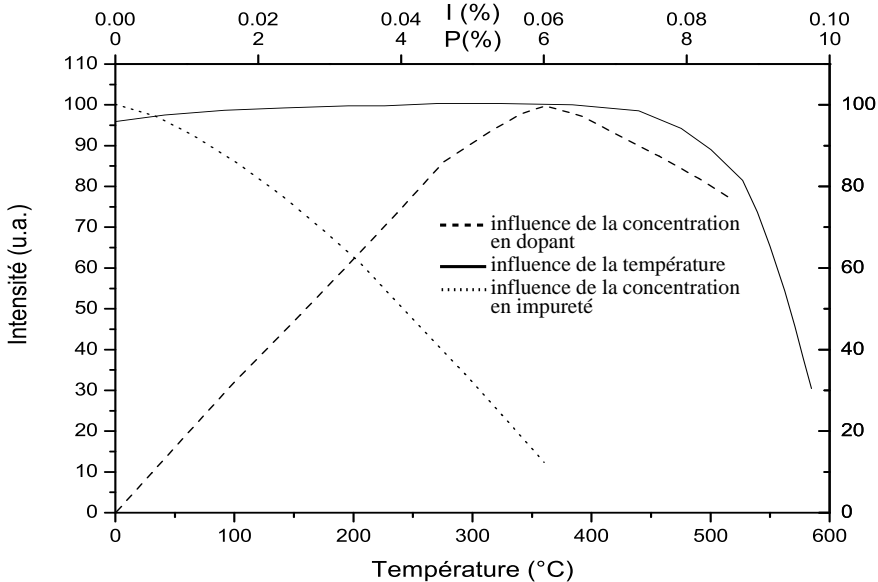


FIG. 2.3 – Evolution du rendement de conversion en fonction de la concentration en dopant, en défauts et de la température

2.1.3 Mesures expérimentales

L'expérimentateur a difficilement accès à une mesure caractéristique ou représentative de chaque mécanisme lié à la luminescence. C'est l'interprétation et les évolutions de données globales qui permettent de relier les aspects théoriques aux mesures expérimentales :

Spectres d'excitation qui traduisent l'efficacité avec laquelle l'énergie incidente est convertie en énergie lumineuse ; celle-ci est habituellement exprimée par un rendement de conver-

sion, soit énergétique : $\eta_E = E_{emise}/E_{incidente}$ soit quantique externe : $\eta_{externe} =$ nombre de photons émis/nombre de photons incidents soit interne $\eta_{interne} =$ nombre de photons émis/nombre de photons absorbés.

Spectres d'émission ils sont liés aux niveaux énergétiques du dopant et à l'influence de l'environnement sur ces niveaux. Les spectres sont décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport à l'énergie d'excitation. La forme des spectres d'émission (bande large ou raie) est directement liée à l'influence de l'environnement sur le centre actif et au décalage de Stokes.

Déclins de fluorescence qui concernent la cinétique des processus. Ils sont reliés à toutes les étapes de conversion énergétique : excitation, transferts énergétiques et aux probabilités de transition radiative ou non radiative entre les différents états énergétiques. Les constantes de déclin de fluorescence peuvent varier dans une fourchette extrêmement large (de la nanoseconde à plusieurs dizaines de millisecondes) et correspondre à des lois exponentielles ou non.

Dans les paragraphes suivants, nous rentrons plus en détails dans la compréhension des processus liés à la luminescence. Nous faisons le lien entre les caractéristiques des constituants du luminophore et ses propriétés spectroscopiques.

2.2 Le centre luminescent et son environnement immédiat

Si l'on considère un centre luminescent donné à l'intérieur de différentes matrices, ses propriétés optiques sont généralement différentes ; elles sont en grande partie liées à l'interaction entre le centre luminescent et son environnement direct. Dans cette partie nous présentons, en nous focalisant sur les ions de terres rares trivalents, les principaux facteurs responsables de ces différences.

2.2.1 Processus d'absorption et d'émission mettant en jeu uniquement le dopant

2.2.1.1 Configuration fondamentale

La configuration fondamentale des ions lanthanides trivalents correspond au remplissage de la couche $4f$. Elle comprend au total 15 éléments :

$$(coeur)^{64} f^n (5s^2 5p^6) \text{ avec } n \text{ le nombre d'électrons compris entre } [0,14]$$

Ce sont les électrons $4f$ qui participent aux processus optiques. Leur fonction d'onde se singularise par leur faible extension radiale, de sorte que leur maximum se situe à l'intérieur des orbitales pleines $5s$ et $5p$. Cette particularité fait que, même à l'intérieur d'une matrice, ces centres ne perdent pas leur caractère atomique. Les excitations optiques se réalisent entre états quasi-atomiques résultant de la levée de dégénérescence par le champ cristallin des états de l'ion libre : $^{2S+1}L_J$. La symétrie de l'interaction électrostatique est directement déduite de l'arrangement cristallographique des cations dans l'environnement immédiat du centre. Le champ cristallin dépend, en première approximation, de la distance entre le centre et ses proches voisins (modèle des charges ponctuelles), du degré de covalence des liaisons et du recouvrement des orbitales.

2.2.1.2 Transition intra-configurationnelle

Dans la configuration fondamentale des ions lanthanides trivalents libres, les transitions électriques dipolaires sont interdites : conservation de la parité $\Delta l = 0$ incompatible avec les règles de Laporte (cf Annexe B). C'est seulement le mélange de fonctions d'onde de parité opposée à l'intérieur des fonctions d'onde $4f^n$ qui permet de violer la règle de parité. Ce mélange est rendu possible d'une part par la présence de termes impairs dans le développement du champ cristallin et d'autre part par le couplage des modes de vibration impairs de la matrice. Ces transitions sont appelées transitions dipolaires électriques forcées. Les transitions intra-configurationnelles forcées sont généralement peu intenses (l'intensité est directement reliée au degré de mélange entre les états) et étroites (spectre de raies). Elles aboutissent, en général, à des durées de vie relativement longues (plusieurs millisecondes).

2.2.1.3 Transition inter-configurationnelle

Des photons plus énergétiques peuvent induire des transitions entre l'état fondamental $4f^n$ et $5d$, transition ($4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$). Ces transitions dipolaires électriques se produisent entre niveaux de parité opposée et sont permises au premier ordre. Les bandes d'absorption sont en général intenses et directement reliées à la concentration en dopant (cas de transitions $\Delta S = 0$). Leur durée de vie est courte, de la nanoseconde à la microseconde. Par contre, la forte extension spatiale des orbitales $5d$ entraîne un couplage important entre ces états et le réseau : bandes $5d$ fortement vibroniques et très sensibles au champ cristallin. En levant la dégénérescence des orbitales $5d$, le champ cristallin modifie fortement la position de ces niveaux. La variation de l'énergie du plus bas niveau de la bande $5d$ en fonction du nombre d'électrons f suit les variations du potentiel redox $3^+/4^+$ (capacité pour l'ion terre rare trivalent à perdre un électron et à se stabiliser dans l'état 4^+ [10]). C'est de la position des orbitales $5d$ par rapport aux états $4f$ et au bas de la bande de conduction dont vont dépendre les propriétés optiques du centre. Selon les cas :

- la bande $5d$ et les niveaux $4f$ se couplent, se mélangent. les états de la bande $5d$ peuvent aller jusqu'à passer sous les niveaux $4f$. Le premier état excité du centre devient un état de la bande $5d$.
- la bande $5d$ (proche de la bande de conduction) se couple avec les états de la bande de conduction.

2.2.2 Processus d'absorption mettant en jeu le dopant et les états des bandes de conduction et de valence

Nous venons de le voir, les niveaux $5d$ proches du bas de la bande de conduction, peuvent se coupler avec elle. Le mécanisme est également possible avec des états du dopant proches de la bande de valence. Dans les deux cas ces interactions peuvent entraîner un transfert électronique entre le centre et son environnement proche.

2.2.2.1 Processus d'autoionisation

Lorsque l'on considère le système impureté et matrice, les transitions $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ peuvent promouvoir un électron de l'état fondamental dans un état $5d$ localisé dans la bande

de conduction [11]. Dans le cas d'une interaction forte entre ces états et le continuum de la matrice, l'électron peut être délocalisé par autoionisation du dopant $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{4+} + e^-$. Si l'énergie d'excitation n'est pas suffisante, l'électron transféré sur le cation voisin peut rester lié au trou localisé sur l'impureté. Il y a formation d'un exciton piégé sur le site de l'impureté.

2.2.2.2 Bande de transfert de charge

Si l'on considère le cluster formé par le centre luminescent et les anions de son environnement immédiat, un transfert de charge peut se produire entre le ligand et l'ion central. La transition est généralement induite par des photons UV ou VUV [12]. La délocalisation de l'électron correspond à une transition électronique d'un état ayant essentiellement un caractère ligand (orbitale $2p$ dans les oxydes et les fluorures qui forme le haut de la bande de valence) vers un état quasi-atomique localisé sur le dopant.

La probabilité de transfert pour un ligand donné est relié à l'affinité électronique de la terre rare, elle même dépendant du degré de remplissage de la couche f [13]. Le long de la série des lanthanides, l'affinité électronique suit les variations du potentiel redox $2^+/3^+$, en accord avec la variation des énergies des états 2^+ .

L'énergie des bandes de transfert de charge dépend fortement de l'électronégativité des ligands. Pour un lanthanide donné la bande de transfert de charge se situe d'autant plus haute en énergie que l'environnement des ligands est moins réducteur : plus le ligand est électro-négatif plus l'énergie nécessaire à la délocalisation d'un électron est importante.

Une autre considération à prendre en compte dans la position des bandes de transfert de charge est liée à des critères géométriques : distance entre l'ion central et les ligands, nombre de ligands et symétrie du site. Les distances importantes, les liaisons ioniques, entraînent un déplacement des bandes de transfert de charge vers les énergies élevées. Les bandes se décalent vers les basses énergies lorsque le caractère covalent des liaisons augmente. Les bandes de transfert de charge évoluent également vers les grandes longueurs d'onde lorsque le nombre de ligand augmente : la charge du cation peut être considérée comme répartie sur un nombre plus important de ligands ; l'interaction entre l'ion lanthanide et les ligands devient moins intense [14-16]. La symétrie du site, imposée par le réseau, peut entraîner un recouvrement des fonctions d'onde des ligands et du centre luminescent, facilitant le transfert d'un électron.

2.3 Le centre luminescent et le réseau hôte

Les mécanismes d'excitation sont différents lorsque l'énergie des photons devient supérieure à celle de l'absorption fondamentale de la matrice.

Le modèle théorique permettant de comprendre et d'interpréter ces mécanismes repose essentiellement sur la théorie des bandes. Les bandes sont induites par le recouvrement des orbitales des ions qui constituent le réseau. L'application du principe de Pauli conduit dans les cas de semi-conducteurs et des isolants à des bandes électroniques séparées par une bande interdite plus ou moins importante. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron appartenant au ligand dans les orbitales du cation. Plus l'interaction électrostatique entre les ions de charges opposées est élevée plus la largeur de la bande interdite est importante. On retrouve l'analogie avec le mécanisme de transfert de charge développé dans le paragraphe précédent :

Electronégativité des ligands : les orbitales des ligands formant la bande de valence sont d'autant plus stabilisées que ces ions sont avides d'électrons ; le gap est élevé si les ligands sont fortement électronégatifs.

Comparativement avec l'absorption directe du rayonnement par le centre luminescent, l'absorption intrinsèque du réseau est de deux ou trois ordres de grandeur supérieure. La quasi-totalité des photons est absorbée, si l'on néglige la réflexion, à la surface du matériau. L'excitation du dopant est provoquée via la création de porteurs de charges (paire électron et trou libre, exciton), leur migration à travers le réseau et les processus de thermalisation ou de relaxation (diffusion inélastique des électrons, interaction électron/phonon). Ces processus vont être essentiellement contrôlés par les caractéristiques d'excitation (énergie) et par celles du dopant (position des niveaux énergétiques par rapport aux bandes de valence et de conduction). Quel que soit le mécanisme, le centre retourne dans sa configuration fondamentale par l'émission de photons.

2.3.1 Transfert énergétique via la formation d'un exciton

La création d'une paire électron/trou est un mécanisme rapide, de l'ordre de 10^{-16} s. Cette excitation peut entraîner, selon les conditions ($E \simeq E_{exciton}$), la création d'un exciton libre ou piégé. Dans les deux cas l'exciton peut migrer à travers le réseau (durée de vie de l'ordre de 10^{-9} s entraînant une diffusion sur une dizaine de nanomètres. La longueur est proche de la distance moyenne entre deux ions terres rares dans un luminophore uniformément dopé à 0.1%.

Fréquemment, les états énergétiques de l'exciton et ceux du dopant se recouvrent, entraînant le transfert de l'énergie de l'exciton sur le centre luminescent : processus excitonique. Le dopant retourne dans son état fondamental en émettant un photon.

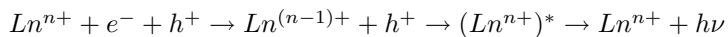
Quand l'énergie des photons incidents devient supérieure à celle nécessaire à la formation d'un exciton ($E > E_{exciton}$), la probabilité de création de l'exciton diminue en faveur de la formation de porteurs libres : paires électron/trou. C'est alors la capture séquentielle des charges libres qui va contrôler les mécanismes d'excitation des centres luminescents.

2.3.2 Capture séquentielle des paires électron/trou

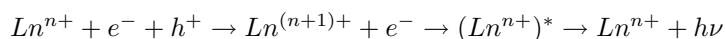
Lors de la création de paires électron/trou libres, les deux charges migrent indépendamment l'une de l'autre. Pour des énergies de photons comprises entre $E_{exciton}$ et $2E_{gap}$, le nombre de paires créées est constant, seule l'énergie cinétique des charges augmente. C'est seulement après la thermalisation que les charges vont se recombiner sur le dopant. La probabilité de capture des particules avec une énergie cinétique élevée est faible.

Selon les caractéristiques du système matrice/dopant, la capture séquentielle peut s'effectuer de deux façons [17] :

- le dopant capture dans un premier temps un électron et dans une deuxième étape un trou :



- le dopant capture dans un premier temps un trou et dans une deuxième étape un électron :



La séquence de capture va dépendre de la probabilité de capture de l'ion Ln^{n+} . Il peut devenir soit un piège à électron soit un piège à trou. Ce caractère est essentiellement lié au fait que son état d'oxydation supérieur ($Ln^{(n+1)+}$) ou inférieur ($Ln^{(n-1)+}$) est stable dans le matériau. Par stable, il faut entendre que leurs niveaux d'énergie restent situés dans la bande interdite.

Selon la position du niveau fondamental de la terre rare dans le gap, l'ion se comportera comme un piège à électron ou à trou :

- Une terre rare trivalente, Ln^{3+} , se comportera comme un piège à électron si son niveau fondamental est suffisamment bas dans le gap pour que le niveau fondamental de son état oxydé, Ln^{2+} , se trouve également dans la bande interdite. La stabilité du piège à électron est liée à la différence entre le niveau fondamental de la terre rare oxydée, Ln^{2+} et le bas de la bande de conduction. Plus l'écart est important plus le piège à électron est efficace ; la terre rare oxydée, Ln^{2+} , ayant une probabilité faible de perdre un électron. La figure 2.4 représente le cas d'une terre rare trivalente, Ln^{3+} , bon piège à électron.
- Une terre rare trivalente sera d'autant plus efficace comme piège à trou que son niveau fondamental sera haut dans le gap : le niveau fondamental de son état réduit, Ln^{4+} , ayant une probabilité élevée de toujours se trouver dans la bande interdite. La stabilité du piège à trou est, dans ce cas, liée à l'écart entre le niveau fondamental de la terre rare réduite, Ln^{4+} et le haut de la bande de valence.

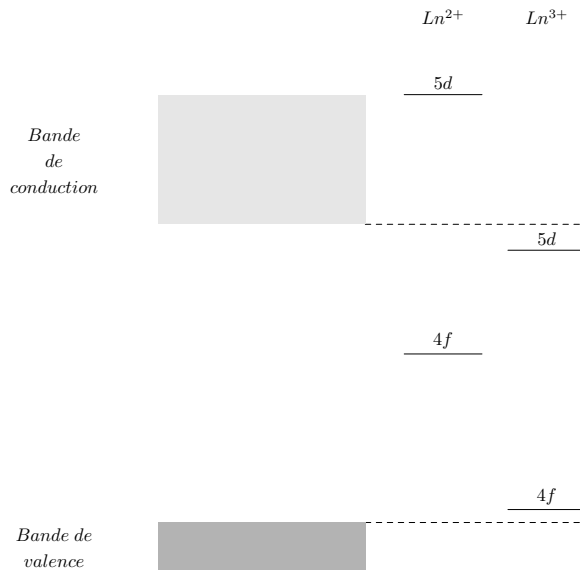


FIG. 2.4 – Schéma de bande pour une terre rare trivalente correspondant à un bon piège à électron

Annexe A

Théorie atomique

Niveaux d'énergie de l'ion libre

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui du noyau, l'hamiltonien décrivant le mouvement de N électrons peut se mettre sous la forme :

$$H_{\text{electronique}} = H_{\text{conf}} + H_{\text{es}} + H_{\text{so}}$$

L'hamiltonien de configuration $H_{\text{conf}} = \sum (-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i})$ correspond aux interactions coulombiennes électron-noyau (énergie potentielle) et l'énergie cinétique de l'électron. Il conduit aux différentes configurations électroniques.

L'hamiltonien d'interaction électrostatique $H_{\text{es}} = \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ est associé à la répulsion coulombienne entre les électrons. Il conduit à la levée de dégénérescence de la configuration et donne naissance aux termes spectroscopiques ^{2S+1}L . L représente le moment orbital (pouvant prendre les valeurs 0,1,2... correspondant respectivement à $S, P, D...$) et S la résultante des moments cinétiques de spin. Le nombre $2S + 1$ donne la multiplicité de spin du terme L et $2L + 1$ la multiplicité orbitale.

L'hamiltonien de couplage spin-orbite $H_{\text{so}} = \sum \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ est associé à l'interaction magnétique entre le moment de spin et le moment cinétique orbital. Pour les terres rares, on applique le modèle de Russel-Saunders (L-S) qui entraîne la levée de dégénérescence de chaque terme ^{2S+1}L en sous niveaux désignés par $^{2S+1}L_J$ avec $J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, |L + S|$.

Interaction du champ cristallin

Lorsqu'un ion remplace un ion de la matrice, la cohésion du réseau lui impose l'environnement. Cette contrainte induit une interaction supplémentaire H_{cc} représentant l'influence de l'environnement sur le centre : $H_{\text{cc}} = \sum B_q^k C_q^k(\theta_i, \varphi_i)$. Pour les configurations ne subissant que

faiblement l'influence du réseau (électrons $4f$ protégés par les couches $5s^2$ et $5p^6$), cette perturbation est d'intensité plus faible que le couplage spin-orbite. L'application du champ cristallin entraîne l'éclatement des niveaux J de l'ion en sous niveaux, niveaux Stark, dont le nombre dépend de la symétrie ponctuelle du site. Ce nombre, ainsi que les représentations irréductibles associées à chaque niveau, sont donnés par la théorie des groupes.

Pour des configurations subissant plus fortement l'interaction de l'environnement (configuration $4f^{n-1}5d$), l'hamiltonien H_{cc} peut devenir prépondérant sur le couplage spin-orbite. C'est alors l'interaction du champ cristallin qui fait éclater les termes ^{2S+1}L en sous niveaux. Le couplage spin-orbite lève ensuite la dégénérescence de ces sous niveaux.

Dans tous les cas, l'amplitude de l'éclatement est reliée à la force du champ cristallin qui dépend de l'environnement de l'ion et en particulier de la nature des ligands. Le caractère plus ou moins covalent de la liaison métal-ligand est à l'origine de la stabilisation des niveaux d'énergie.

Annexe B :

Règle de sélection, probabilités de transition

L'interaction rayonnement-matière peut être d'origine électrique ou magnétique :

- transitions dipolaires électriques
- transitions dipolaires magnétiques

Les transitions suivent des règles dites de sélection qui diffèrent selon la nature de la transition. Les transitions dipolaires électriques sont interdites à l'intérieur d'une même configuration ($\Delta l = 0$) alors que les transitions dipolaires magnétiques sont permises. Inversement, entre niveaux de parité opposée ($\Delta l = \pm 1$) les transitions dipolaires électriques sont permises et les transitions magnétiques interdites. Ces règles de sélection sont appelées : règles de Laporte.

La probabilité de transition entre un état initial ψ_i et un état final ψ_f est donnée par la relation :

$$P = \langle \psi_i | \hat{o} | \psi_f \rangle$$

avec \hat{o} l'opérateur associé à la transition.

Si l'on considère en première approximation que le couplage spin-orbite est négligeable et que les ions du réseau ne vibrent pas, les fonctions associées à chaque état i et j peuvent s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction orbitale et de spin : $\psi = \psi_{orb} * \psi_{spin}$. La probabilité de transition pour une transition dipolaire électrique devient :

$$P = \langle \psi_{i,orb} | \hat{o} | \psi_{f,orb} \rangle \langle \psi_{i,spin} | \hat{o} | \psi_{f,spin} \rangle \neq 0$$

Cela revient à traiter indépendamment les parties orbitale et de spin. Les règles de sélection s'en déduisent.

- Pour les transitions dipolaires magnétiques : $\Delta l = 0$ et $\Delta s = 0$
- Pour les transitions dipolaires électriques : $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta s = 0$

Le caractère strict de ces règles est en général affaibli par le mélange des fonctions d'onde. Ainsi les transitions intra-configurationnelles $4f$ devraient être uniquement permises pour l'opérateur magnétique. Cependant lorsque l'ion est dans un site non centrosymétrique, les termes

de champ cristallin impairs mélangent les fonctions d'onde des états $4f$ avec celles d'états de parité opposée. L'intensité de cette interaction et donc l'affaiblissement des règles de Laporte, dépend de la différence d'énergie entre les configurations mises en jeu. Les transitions intra-configurationnelles dipolaires électriques ainsi rendues permises, suivent alors des règles de sélection portant sur le nombre quantique J , définies par Judd et Ofelt [17-19] : $\Delta J \leq 6$ et $\Delta J = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6$. Ces transitions intra-configurationnelles dipolaires électriques sont dites forcées. Elles sont moins intenses que les transitions permises par les règles de Laporte. La condition sur le spin reste $\Delta s = 0$. Mais là aussi certaines transitions pour lesquelles $\Delta s \neq 0$ sont rendues possibles par le couplage spin-orbite qui mélange les termes de même L et même S . Ces transitions sont environ dix fois moins intenses que celles où la condition de spin est respectée.

Les transitions dipolaires magnétiques permises impliquent que l'état initial et final soient de même parité avec $\Delta J = 0, \pm 1$.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] P.Maestro et P.Dougier. *L'actualité chimique*, pages 15–26, 1982.
- [2] G.Blasse et B.C.Grabmaier. *Luminescent materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [3] D.Curie. *Luminescence cristalline*. Monographie Dunod, 1960.
- [4] T.Forster. *Ann. Physik*, 2 :55, 1948.
- [5] T.Forster. *Z. Naturforsch.*, 4 :321, 1949.
- [6] D.L.Dexter. *J. Chem. Phys.*, 21 :836, 1953.
- [7] D.L.Dexter et J.H.Schulman. *J. Chem. Phys.*, 22 :1063, 1954.
- [8] T.Holstein ; S.K.Lyo et R.Orbach. Laser spectroscopy of solids. *Topics in applied physics*, Springer-Verlag, 49 :39, 1981.
- [9] G.Boulon. *Revue de Phys. Appl.*, 21 :689, 1986.
- [10] L.Brewer. *J. Opt. Soc. Am.*, 61 :1666, 1971.
- [11] B.Courtois. *Processus de photoionisation et mécanismes de fluorescence d'ions terres rares divalents Eu^{2+} et Yb^{2+} dans les monocristaux de fluorures alcalino-terreux MF_2 ($M=Ca, Sr, Ba$)*. PhD thesis, Lyon I, 1990. n° d'ordre 47-90.
- [12] G.Blasse. *J. Solid State Chem.*, 4 :52, 1972.
- [13] G.Blasse. Structure and bonding. *Springer-Verlag*, 26 :43, 1976.
- [14] J.CBarnes et H.Pincott. *J. Chem. Soc.*, page 842, 1966.
- [15] H.E.Hoefdraad. *J. Solid State Chem.*, 15 :175, 1975.
- [16] H.E.Hoefdraad. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 :1917, 1975.
- [17] A.J.Wojtowicz. In *SCINT'00*, 2000.
- [18] B.R.Judd. *Mol. Phys.*, 2 :407, 1959.
- [19] B.R.Judd. *Phys. Rev.*, 127 :750, 1962.
- [20] G.S.Ofelt. *J. Chem. Phys.*, 37 :511, 1962.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Sommaire

3.1	Cahier des charges	56
3.1.1	Domaine d'excitation	56
3.1.2	Accélération du vieillissement	56
3.1.3	Augmentation du potentiel expérimental	57
3.2	Dispositif expérimental	57
3.2.1	Sources d'excitation	58
3.2.2	Enceinte expérimentale	59
3.2.3	Chaîne d'acquisition	61
3.3	Mesures réalisées sur le dispositif VUV	61
3.3.1	Spectres d'excitation	62
3.3.2	Spectres de réflexion diffuse	63
3.3.3	Spectres d'émission	63
3.3.4	Déclin de fluorescence	64
3.3.5	Spectres de thermoluminescence : 100 à 700 K	64
3.3.6	Evolution de la fluorescence sous excitation laser	65
3.4	Mesures complémentaires	65
3.4.1	Spectres d'émission	65
3.4.2	Spectre de thermoluminescence : 50 à 350 K	66

Nous avons exposé dans le premier chapitre les problématiques liées aux luminophores utilisés dans les écrans à plasma : dégradation lors du processus de fabrication du panneau et vieillissement prématuré de la composante bleue en fonctionnement. Ce sont les contraintes imposées par l'étude de ces mécanismes, essentiellement le domaine d'excitation (VUV), qui ont conditionné le choix des dispositifs expérimentaux. Les évolutions ultérieures de ces dispositifs ont été dictées par le besoin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses établies au cours de l'étude.

3.1 Cahier des charges

3.1.1 Domaine d'excitation

Une difficulté importante de l'étude est liée au domaine d'excitation des luminophores dans l'Ultra-Violet du Vide. Cette contrainte est stricte, elle impose à garder l'ensemble du dispositif sous vide secondaire (les photons VUV étant absorbés par l'oxygène de l'air). L'étude a été menée sur le dispositif VUV développé au LPCML dans le cadre de cette étude, basé sur une enceinte expérimentale couplée à un monochromateur sous vide (de l'ordre de 10^{-7} torr) et une source d'excitation VUV (lampe deutérium).

Les mesures expérimentales sont essentiellement axées sur la détermination des propriétés spectroscopiques des matériaux : spectres d'excitation et de réflexion dans la gamme d'énergie 120 à 240 nm.

3.1.2 Accélération du vieillissement

Aux problèmes expérimentaux s'ajoute la difficulté d'approvisionnement en échantillons vieilliss. Si les processus de dégradation, lors de la fabrication d'un panneau, sont des phénomènes relativement rapides, il n'en est pas de même pour les mécanismes de vieillissement en fonctionnement (dégradation de 20% en 5000 heures de fonctionnement).

Dans un premier temps, nous avons, dans la multitude des phénomènes recensés dans le fonctionnement des écrans à plasma, dégagé les interactions qui nous semblaient susceptibles de détériorer le rendement lumineux : excitation VUV, bombardement ionique, bombardement des espèces neutres et bombardement électronique. Des études préliminaires réalisées par Thomson Plasma, nous ont permis d'écarter la responsabilité des bombardements comme cause principale du vieillissement :

- Un changement dans la géométrie de la cellule, technologie coplanaire à la place de matricielle, a permis de limiter fortement les impacts des particules chargées à la surface des luminophores. Cette évolution n'a entraîné aucune évolution sur la durée de vie des écrans à plasma, excluant le rôle des particules chargées comme cause principale de la dégradation du rendement lumineux.
- Des simulations numériques sur la cinétique des particules neutres à l'intérieur de la cellule, ont montré que ces espèces ne sont pas suffisamment énergétiques pour détériorer le luminophore : l'énergie cinétique, n'excédant pas quelques électron-volts, est insuffisante pour détériorer un matériau (chocs inélastiques).

Par contre, les premiers essais réalisés au laboratoire ont clairement identifié l'excitation VUV comme cause principale du vieillissement des luminophores. Ces luminophores, uniquement sous excitation VUV (laser excimère à 193 nm, configuration ArF ou à 157 nm configuration F_2), sont fortement dégradés : la diminution est supérieure à 50% après deux heures d'irradiation à $400 \mu J$ par impulsion à 193 nm. Nous avons également montré que les mécanismes de vieillissement sous excitation laser et plasma sont comparables (voir chapitre 6).

La mise en évidence du rôle de l'excitation VUV, nous a également permis de contourner le problème majeur d'approvisionnement en échantillons dégradés. L'apport d'un laser excimère VUV, tout en augmentant considérablement la densité d'énergie d'excitation et par la même le vieillissement, nous a permis de nous placer dans des conditions d'excitation proches de celles obtenues en panneau (encadrement de la plage d'excitation plasma : excitation à 157 nm en configuration fluor et à 193 nm avec le mélange gazeux argon-fluor).

3.1.3 Augmentation du potentiel expérimental

Les modifications complémentaires ont été apportées au dispositif expérimental et au contrôle des conditions expérimentales.

Le domaine d'excitation du dispositif initial (120 à 240 nm) a été étendu à 350 nm. Cette plage d'excitation (excitation directe dans les niveaux énergétiques du dopant) permet une étude plus complète des propriétés des centres luminescents.

L'un des paramètres importants de toute étude spectroscopique est lié à la température à laquelle s'effectuent les mesures. Nous avons ainsi développé, un système (porte-échantillon et régulation de température) permettant de contrôler précisément la température. Ce porte échantillon autorise à descendre à des températures de l'ordre de 100 K (circulation d'azote liquide) et atteindre des températures de 700 K (résistance chauffante).

Ce porte échantillon couplé à une régulation de température nous a également permis de réaliser des mesures de thermoluminescence. La thermoluminescence est une technique très sensible qui permet d'étudier les phénomènes liés aux défauts d'un matériau (cf annexe A).

3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental peut être globalement divisé en trois parties : l'enceinte expérimentale, les sources d'excitations et les chaînes d'acquisition. L'ensemble du dispositif est présenté sur la figure 3.1.

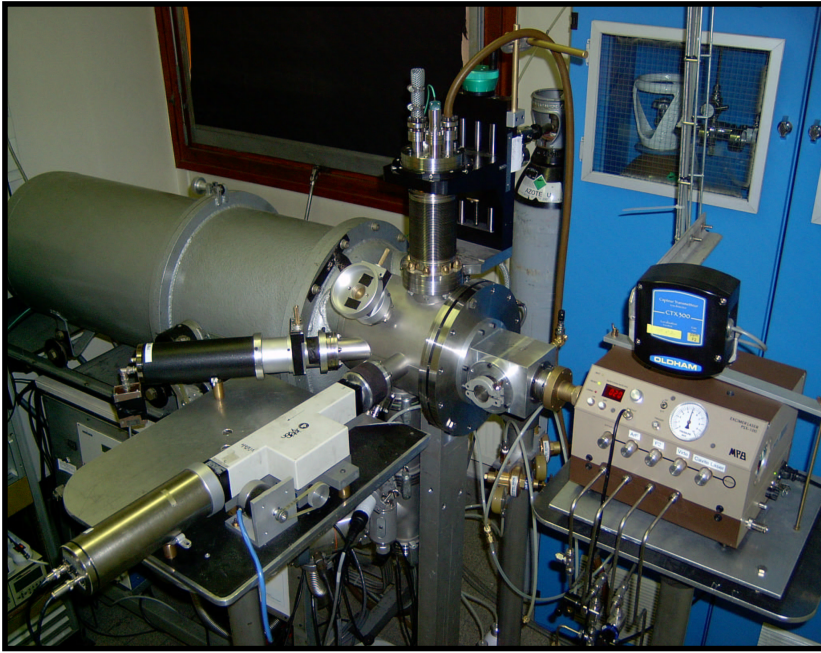


FIG. 3.1 – Dispositif expérimental

3.2.1 Sources d'excitation

Le dispositif expérimental comporte trois sources d'excitation :

une lampe deutérium (120 à 240 nm) : Elle est munie d'une fenêtre de MgF_2 . Couplée à un monochromateur sous vide, elle permet de balayer une gamme d'excitation de 120 à 240 nm. La résolution est de l'ordre de l'angström (focale de un mètre, réseau de 1200 traits par millimètre blasé à 800\AA).

une lampe deutérium(200 à 350 nm) : Elle est couplée à un monochromateur Jobin-Yvon H20 blasé dans l'UV. Elle permet de sélectionner les longueurs d'onde d'excitation entre 200 et 350 nm. La résolution dépend de la largeur des fentes en entrée et en sortie du monochromateur (résolution de $4/\text{mm}$).

un laser excimère (193 ou 157 nm) : Le laser excimère peut fonctionner à différentes longueurs d'onde selon le mélange gazeux : pour encadrer les valeurs d'excitation de la décharge plasma, nous utilisons les mélanges gazeux ArF (193 nm) et F_2 (157 nm). La largeur temporelle des impulsions est de 5 ns. La fréquence de répétition des impulsions peut varier de 10 à 100 Hz. En configuration ArF (F_2), l'énergie par impulsion est de 3.5 mJ (0.5 mJ), correspondant à une puissance maximale de 350 mW (50 mW).

Des grilles de microscopie électronique permettent de moduler la densité d'énergie d'excitation. Selon le pas du maillage de ces grilles, le faisceau du laser peut diverger. Pour

assurer une zone d'excitation comparable dans toutes les conditions d'excitation, le faisceau laser est diaphragmé.

La mesure de la puissance du laser est enregistrée durant l'excitation : une lame de MgF_2 prélève une partie du faisceau laser (10%) et l'envoie sur un détecteur pyroélectrique couplé à un mesureur de puissance (Molelectron EPM 1000). L'ensemble permet de corriger les mesures de fluorescence des variations liées à la dérive de la puissance d'excitation.

3.2.2 Enceinte expérimentale

Le conditionnement des échantillons (poudres), les mesures souhaitées et l'obligation de travailler sous vide ont dicté la géométrie de l'enceinte expérimentale (figure 3.3).

Entrée optique : Trois entrées permettent l'excitation des échantillons : excitation avec la lampe deutérium couplée avec le monochromateur sous vide, excitation avec la deuxième lampe deutérium couplée au monochromateur Jobin-Yvon H20 et excitation à l'aide du laser excimère.

Porte-échantillon : Les échantillons sont placés sur deux types de porte-échantillons :

le premier à droite sur la figure 3.4 permet de positionner cinq échantillons en même temps.

Le deuxième, à gauche sur la figure 3.4, permet de contrôler la température de l'échantillon : de l'azote liquide à 700K. Il ne peut accueillir qu'un seul échantillon à la fois.

Dans les deux cas les poudres sont déposées (mélange éthanol/luminophore) dans des cavités cylindriques (1 cm de diamètre et 0.4 mm de profondeur).

Les deux porte-échantillons sont placés sur une tour, à la verticale de l'enceinte, permettant d'aligner les luminophores sur les faisceaux d'excitation, déplacements millimétriques selon z.

Photomultiplicateur : Deux photomultiplicateurs Solar Blind (sensible dans le VUV) sont placés directement dans l'enceinte.

- Le premier assure la mesure directe de l'intensité d'excitation de la lampe deutérium couplée au monochromateur sous vide (une partie du faisceau de la lampe est prélevée et envoyée sur le photomultiplicateur).
- Le deuxième permet d'enregistrer les spectres de réflexion des échantillons.

Un troisième photomultiplicateur, placé à l'extérieur, permet d'enregistrer les spectres d'excitation des échantillons.

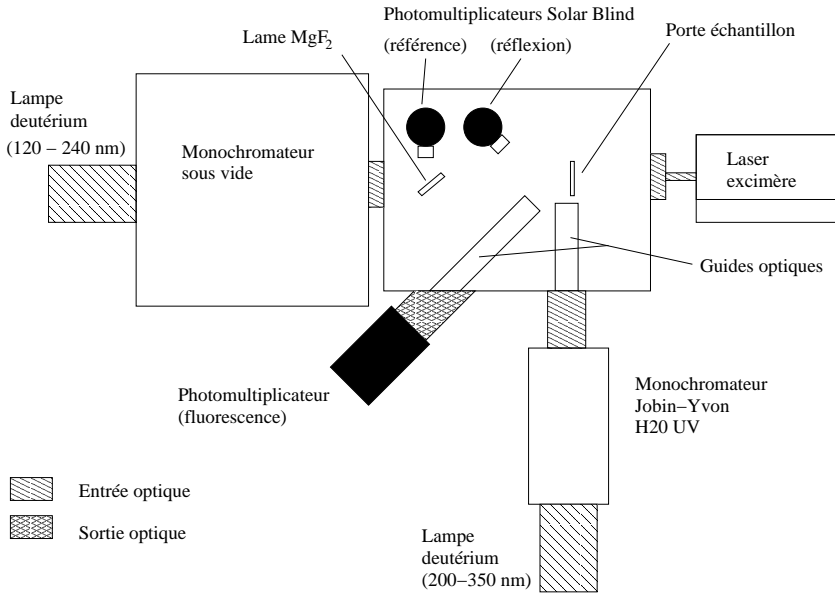


FIG. 3.2 – Schéma de l'enceinte expérimentale : vue de dessus

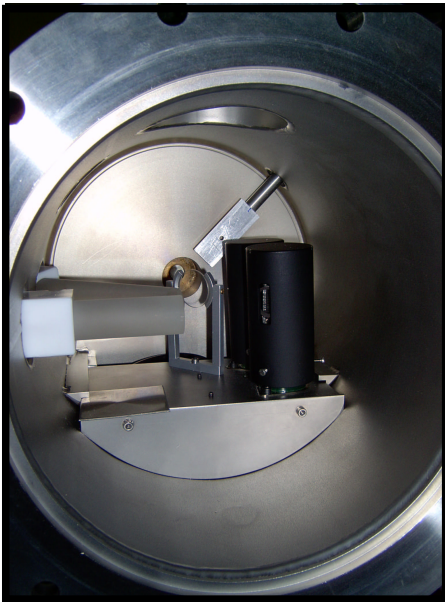


FIG. 3.3 – Enceinte expérimentale

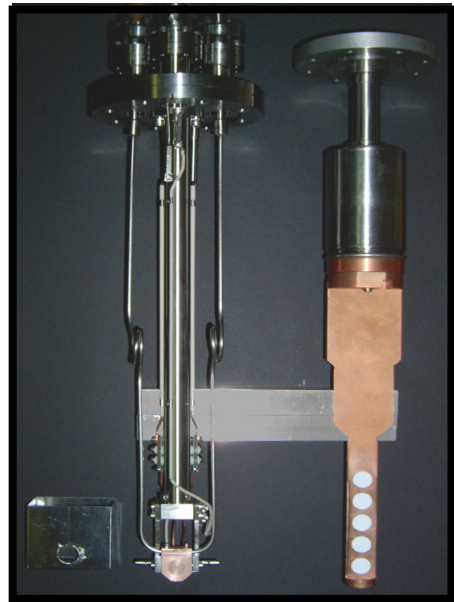


FIG. 3.4 – Porte échantillons

3.2.3 Chaîne d'acquisition

Le dispositif expérimental peut se diviser en deux parties :

La détection : la détection rassemble l'ensemble des photomultiplicateurs et des filtres utilisés.

- Les photomultiplicateurs sont choisis selon les longueurs d'onde à détecter :
 - PM EMI 9789 pour les émissions bleues et vertes.
 - PM AsGA refroidi pour les émissions rouges.
 - PM Hamamatsu Solar Blind pour les mesures dans l'UV-VUV.
- Les filtres utilisés sont de trois types : des filtres interférentiels (centré sur 450, 520 et 610 nm), des filtres passe-bas en longueur d'onde, essentiellement Kodack 2B (coupure à 390 nm) et terphane (coupure à 320 nm) et des filtres neutres (NG 11, 5 et 4).

L'électronique de mesure : Deux types d'acquisition sont possibles, acquisition en comptage et analogique :

- La chaîne d'acquisition en comptage est composée de :
 - un amplificateur/discriminant Ortec 9304.
 - un compteur Ortec 974.

En sortie du PM, chaque photon détecté engendre une impulsion électrique. Ces impulsions sont envoyées sur un amplificateur/discriminant pour séparer le signal du bruit de mesure. L'intensité mesurée est donnée par le nombre d'impulsions comptées.

Le compteur Ortec possède trois voies de comptage et permet d'enregistrer trois mesures simultanément : les deux sorties des PM Solar Blind et celle du signal de fluorescence.

- La chaîne d'acquisition analogique est composée :
 - un boxcar SRS (Stanford Research Systems).
 - un multimètre Fluke 8840A.

Dans la mesure analogique, le signal en sortie du photomultiplicateur est directement envoyé sur le boxcar. Le boxcar intègre les impulsions délivrées par le PM en un signal moyen. Ce signal est mesuré par un multimètre (Fluke 8840A).

Le choix de la chaîne d'acquisition est fonction du signal à mesurer. Si le signal est intense les impulsions en sortie du PM se recouvrent, le comptage devient impossible.

- la chaîne d'acquisition en comptage est utilisée lorsque les signaux à mesurer sont relativement peu intenses (excitation avec les lampes deutérium).
- la chaîne d'acquisition analogique est utilisée lorsque les signaux à mesurer sont intenses (excitation avec le laser excimère).

3.3 Mesures réalisées sur le dispositif VUV

Dans ce paragraphe, nous décrivons uniquement les différentes procédures expérimentales pour enregistrer les spectres expérimentaux.

3.3.1 Spectres d'excitation

Dispositif expérimental :

- Sources d'excitation : les deux lampes deutérium.
- Photomultiplicateur : EMI 9789 (tension 1200 V).
- Filtres : interférentiel (centré sur 450 nm) et passe bas Kodack 2B.
- Chaîne d'acquisition : comptage.

Procédure expérimentale :

Les spectres d'excitation sont obtenus en deux temps.

Dans la gamme d'énergie 120 à 240 nm, nous utilisons la lampe deutérium couplée au monochromateur sous vide ; dans le domaine 220 à 350 nm, la deuxième lampe deutérium et le monochromateur Jobin-Yvon H20 UV (figure 3.5).

Dans le premier cas, les valeurs sont corrigées de l'intensité d'excitation. La correction tient compte de l'intensité de la lampe (une partie du faisceau de la lampe est prélevée par une lame de MgF_2 , et envoyée sur un PM solar blind étalonné, référence) et de la transmission de la lame de MgF_2 .

La partie basse énergie du spectre, 220 à 350 nm, est également corrigée de l'intensité d'excitation. La correction correspond à l'intensité issue de la deuxième lampe deutérium en sortie du monochromateur H20 UV (courbe de correction étalonnée par une thermopile).

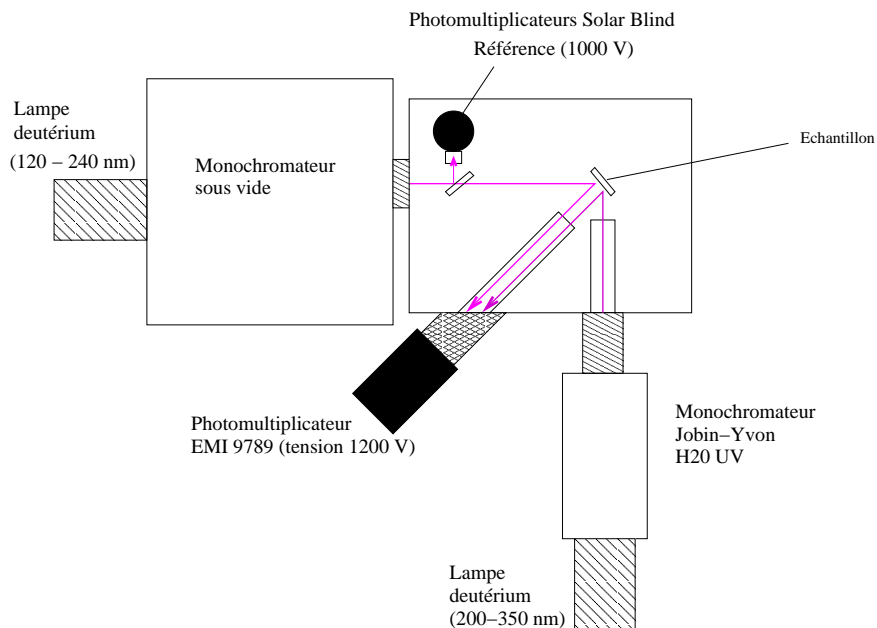


FIG. 3.5 – Schéma de l'enceinte expérimentale : spectre d'excitation

3.3.2 Spectres de réflexion diffuse

Dispositif expérimental :

- Source d'excitation : lampe deutérium couplée au monochromateur sous vide.
- Photomultiplicateur : Solar Blind (tension 1000 V).
- Chaîne d'acquisition : comptage.

Procédure expérimentale : Les spectres de réflexion, dans le domaine 120 à 240 nm, sont enregistrés en même temps que les spectres d'excitation haute énergie par le deuxième photomultiplicateur Solar Blind (figure 3.6).

La procédure de correction est proche de celle des spectres d'excitation (haute énergie). Pour les spectres de réflexion, la correction inclut la différence de sensibilité entre les deux PM Solar Blind.

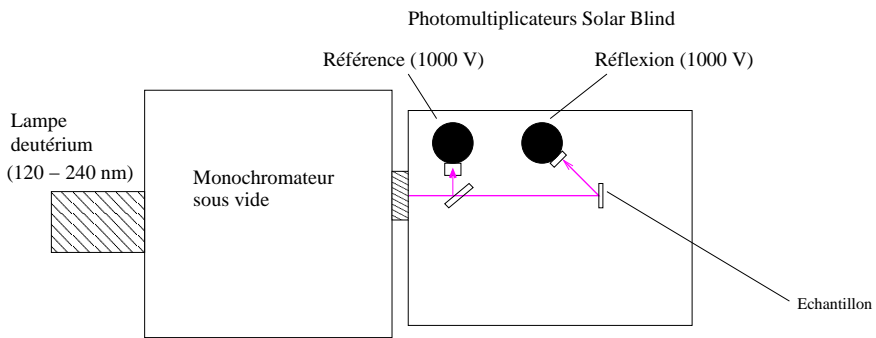


FIG. 3.6 – Schéma de l'enceinte expérimentale : spectre de réflexion diffuse

3.3.3 Spectres d'émission

Dispositif expérimental :

- Source d'excitation : laser excimère.
- Photomultiplicateur : EMI 9789 (tension 1200 V).
- Chaîne d'acquisition : analogique.

Procédure expérimentale : Dans cette configuration, l'ensemble monochromateur H20 UV et lampe deutérium est remplacé par un monochromateur Jobin-Yvon H20 visible et un photomultiplicateur.

L'excitation est assurée par le laser excimère. Le flux de photons des lampes deutérium n'est pas suffisamment intense pour donner un signal détectable à travers l'ensemble photomultiplicateur et monochromateur.

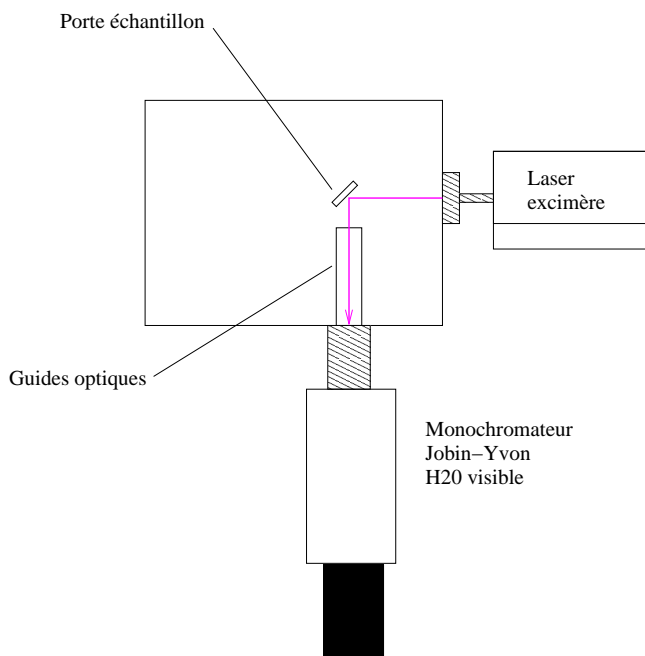


FIG. 3.7 – Vue de dessus de l'enceinte expérimentale

3.3.4 Déclin de fluorescence

Dispositif expérimental :

- Source d'excitation : laser excimère.
- Photomultiplicateur : EMI 9789 (tension 1200 V).
- Filtres : interférentiel (centré sur 450 nm) et neutre NG.
- Chaîne d'acquisition : sortie du PM directement sur l'oscilloscope.

Procédure expérimentale : Le laser pulsé permet d'enregistrer les déclin de fluorescence directement en sortie des photomultiplicateurs. Le signal est envoyé sur un oscilloscope Le-croy LT. Le pilotage de l'oscilloscope par l'ordinateur, liaison GPIB, permet d'enregistrer les déclin en temps réel.

3.3.5 Spectres de thermoluminescence : 100 à 700 K

Dispositif expérimental :

- Source d'excitation : laser excimère.
- Photomultiplicateur : EMI 9789 (tension 1200 V).
- Filtres : interférentiel (centré sur 450 nm) et neutre NG.
- Chaîne d'acquisition : comptage.

Procédure expérimentale : La procédure de lancement d'un spectre de thermoluminescence (cf Annexe A) est automatisée. Les échantillons, déposés directement sur le porte-échantillon chauffant, sont refroidis à la température de l'azote liquide. L'excitation à basse température, laser à 193 ou 157 nm, est coupée après un temps prédéfini. La remontée linéaire en température (rampe), vitesse réglable, est lancée 50 secondes après l'arrêt du laser. La rampe est pilotée par une régulation de température numérique. L'émission est filtrée pour s'affranchir de l'émission due à la résistance de chauffe, filtre interférentiel centré à 450 nm pour le BAM : Eu^{2+} .

3.3.6 Evolution de la fluorescence sous excitation laser

Dispositif expérimental :

- Source d'excitation : laser excimère.
- Photomultiplicateur : EMI 9789 (tension 1200 V).
- Filtres : interférentiel (centré sur 450 nm) et neutre NG.
- Chaîne d'acquisition : analogique.

Procédure expérimentale : Ces mesures sont une partie importante de cette étude. Elles correspondent à l'enregistrement de l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction du temps d'irradiation laser. Selon les conditions expérimentales (densité d'énergie, atmosphère, température...), la procédure permet de simuler et d'accélérer la dégradation des luminophores.

La mesure de la puissance du laser, enregistrée durant l'excitation, permet de corriger les évolutions de fluorescence des variations liées à la dérive de la puissance d'excitation.

3.4 Mesures complémentaires

Ce paragraphe regroupe l'ensemble des mesures qui n'ont pas été réalisées sur le dispositif expérimental VUV.

3.4.1 Spectres d'émission

Dispositif expérimental :

- Source d'excitation : lampe xénon ou source X.
- Détection : caméra CCD.
- Filtres : passe bas selon la longueur d'onde d'excitation.
- Chaîne d'acquisition : lecture directe de la barette CCD.

Procédure expérimentale : Ce dispositif expérimental permet d'enregistrer des spectres d'émission rapidement et sur une large gamme de longueur d'onde (300 nm à $1\mu m$).

Deux sources d'excitation sont possibles :

- une lampe xénon continue couplée à un monochromateur Jobin-Yvon H10D : 200 à 800 nm.
- une source X Inel, 25 KeV et 5mA.

Dans ce dispositif expérimental, la fluorescence, collectée directement par fibre optique, est envoyée sur un ensemble monochromateur Jobin-Yvon Triax 320 et caméra CCD.

3.4.2 Spectre de thermoluminescence : 50 à 350 K

Dispositif expérimental :

- Sources d'excitation : laser excimère à 193 nm ou source X.
- Photomultiplicateur : EMI 9789 (tension 1200 V).
- Filtres : interférentiel (centré sur 450 nm) et neutre NG.
- Chaîne d'acquisition : analogique (carte multi-fonctions National Instruments).

Procédure expérimentale : Ce dispositif de thermoluminescence, à circulation d'hélium, permet de travailler à basse température (de l'ordre de 50 K) mais est limité, pour les températures élevées, à des valeurs relativement faibles (de l'ordre de 350 K).

L'ensemble, initialement conçu pour des irradiations X (source médicale), a été adapté pour recevoir le laser excimère (configuration ArF). La détection, dans les deux cas, est assurée par un ensemble de lentilles permettant de guider la fluorescence vers un photomultiplicateur.

L'acquisition est réalisée par une carte multi-fonctions National Instruments : mesure de la tension aux bornes d'une résistance. La sortie du photomultiplicateur est directement reliée à la résistance.

La procédure de lancement d'un spectre est comparable à celle décrite pour les mesures réalisées sur le dispositif VUV. A basse température (50 K), les échantillons sont excités :

- trois minutes à 100 KeV et 5 mA pour l'irradiation X.
- 10 secondes à 100 μJ par impulsion pour l'excitation laser, fréquence 20 Hz.

La rampe en température est lancée 30 s après la fin de l'excitation.

Annexe A

Principe de la thermoluminescence

Le cristal parfait, décrit par un réseau tridimensionnel idéal, ne se rencontre jamais dans la nature. Sous l'effet de l'agitation thermique les cristaux réels présentent toujours un certain nombre de défauts, en particulier les défauts ponctuels.

- impuretés : atomes étrangers.
- défauts intrinsèques à la matrice : lacunes ioniques et atomes en position interstitielle.

Selon la position des niveaux d'énergie de ces défauts dans le gap du matériau, ces centres peuvent se comporter :

- comme centres de recombinaison, si leur niveau d'énergie est situé vers le milieu de la bande interdite.
- comme centres de piègeage, si leur niveau d'énergie est situé au voisinage de la bande de conduction (pièges à électron) ou de la bande de valence (piège à trou).

Ces centres peuvent perturber les mécanismes de fluorescence.

La thermoluminescence est une mesure très sensible qui permet de mettre en évidence et d'étudier les pièges du matériau [1] [2].

Modèle simplifié

La thermoluminescence est intimement liée à la présence de pièges à électron et/ou à trou dans un matériau. Pour simplifier la compréhension de ces processus dans les mécanismes de fluorescence, nous prenons, dans notre modèle, uniquement en compte :

- un centre de recombinaison.
- un centre de piègeage, à électron.

Cette approche est transposable à tous les centres pièges du matériau.

Lors d'une excitation suffisamment énergétique ($E_{excitation} > E_{gap}$), les électrons se déplacent librement dans la bande de conduction. Ils peuvent soit :

- relaxer sur un niveau du centre émetteur, entraînant une émission directe.

- relaxer sur un niveau piège. Selon la température, l'électron reste piégé ou est libéré au bout d'un temps τ , durée de vie de l'électron dans le piège. Il peut alors se recombiner sur un centre émetteur et entraîner une émission, la phosphorescence.

La durée de vie de l'électron dans le piège est liée à sa probabilité de libération du piège :

$$p = \frac{1}{\tau} = s e^{-\frac{E}{kT}}$$

avec E la profondeur du piège, k la constante de Boltzmann, T la température (K) et s le facteur de fréquence.

La profondeur du piège correspond à l'énergie d'activation thermique, empruntée au milieu cristallin sous forme de phonons, que doit recevoir l'électron pour être libéré du piège. On identifie en pratique E avec la distance du niveau du piège avec le bas de la bande de conduction.

Dans le cas de la capture des électrons libres de la bande de conduction par des niveaux piège, les paramètres pertinents sont :

- les densités en électrons libres : n_c , en pièges vacants : N et en pièges peuplés : n .
- les probabilités de transfert d'électrons libres vers le centre luminescent et vers un piège respectivement β_c et β_t .
- la probabilité de libération d'un électron piégé p .

Les différents mécanismes sont présentés sur la figure 3.8.

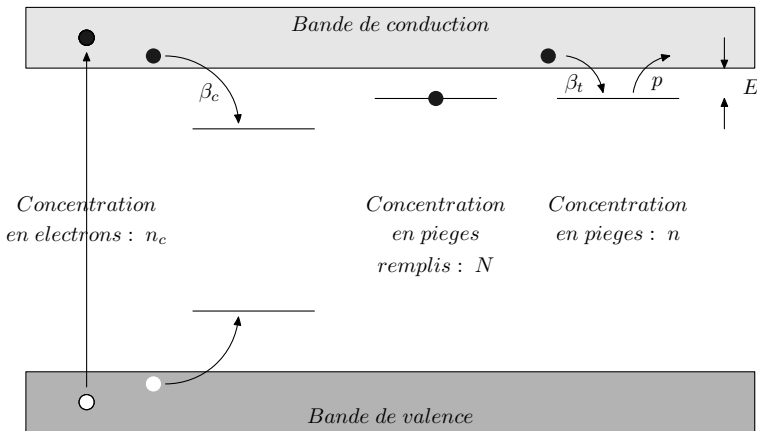


FIG. 3.8 – Niveaux d'énergie d'un luminophore contenant des pièges

Cinétique des processus de libération

La cinétique des processus de libération des pièges dépend non seulement des paramètres du piège E et s , mais également de facteurs tels que la concentration en pièges vacants ou peuplés

et la nature de l'excitation. Nous discutons, dans ce paragraphe, uniquement de l'influence de la concentration et de la probabilité de capture des pièges. Pour une revue des mécanismes se reporter à [3-6] .

En reprenant notre modèle, nous avons deux types de centre :

- les centres de recombinaison avec une probabilité de capture des électrons β_c .
- les pièges à électron avec une probabilité de capture et de libération des électrons respectivement β_t et p .

Si l'on considère que la probabilité de recapture d'un électron est négligeable par rapport à celle de recombinaison sur un centre luminescent, $\beta_c n \gg \beta_t (N - n)$, la variation du nombre de pièges peuplés est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = -pn = -ns e^{-\frac{E}{kT}}$$

Ce comportement correspond au processus appelé cinétique du premier ordre. L'émission thermiquement stimulée qui s'en suit est donnée par :

$$I(T) = n_0 s e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT}$$

avec n_0 le nombre de pièges peuplés à T_0

Par contre dans le cas où la probabilité de recapture est plus élevée que celle de recombinaison sur le dopant, $\beta_c n \ll \beta_t (N - n)$, la densité du nombre de pièges vacants est nettement supérieure à celle des pièges peuplés, $N \gg n$. La variation du nombre de pièges peuplés est représentée par :

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 \frac{s}{N \frac{\beta_t}{\beta_c}} e^{-\frac{E}{kT}}$$

Ce comportement correspond au processus appelé cinétique du second ordre. Il correspond à une émission thermiquement stimulée de :

$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N \frac{\beta_t}{\beta_c}} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{1}{\left(1 + \frac{s n_0}{N \frac{\beta_t}{\beta_c} \beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT\right)^2}$$

Les processus intermédiaires sont décrits par des cinétiques dites d'ordre général. Leur analyse est complexe, de nombreux autres paramètres doivent être pris en compte : nombre de pièges participant aux mécanismes de capture, processus d'interaction entre les pièges....

Analyse de spectres

L'analyse des spectres de thermoluminescence permet de déterminer la profondeur des pièges et leur facteur de fréquence. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer ces caractéristiques. Nous présentons brièvement deux des possibilités d'analyse :

Variation de la vitesse de chauffe La méthode consiste à exciter le matériau à une température suffisamment basse pour que les électrons restent piégés. Le système reste dans cet état tant qu'il ne reçoit pas l'énergie thermique nécessaire à la libération des électrons. Si la mobilité thermique des porteurs est suffisante à leur libération, les électrons se recombinaient sur les centres luminescents.

Les spectres de thermoluminescence correspondent à l'enregistrement de la fluorescence du matériau induit par son réchauffement (rampe linéaire à la vitesse $\beta = \frac{dT}{dt}$).

Quelle que soit la cinétique de processus de recombinaison, les spectres de thermoluminescence sont fortement corrélés à la chauffe du matériau. En faisant varier la rampe de température, la forme et le maximum des pics de thermoluminescence évoluent. L'étude de ces évolutions en fonction de la rampe de chauffe permet de remonter à la profondeur des pièges et à leur facteur de fréquence.

Si l'on étudie la position des maxima des pics de thermoluminescence, pour les cinétiques du premier ordre, nous avons :

$$\left(\frac{dI}{dT}\right)_{T_{max}} \Rightarrow \frac{\beta E}{kT_{max}^2} = s e^{-\frac{E}{kT_{max}}}$$

En traçant les évolutions de $\ln\left(\frac{T_{max}^2}{\beta}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_{max}}$, on peut déterminer les valeurs de E et de s : $\frac{1}{T_{max}} \rightarrow 0$ donne la valeur $\ln\left(\frac{E}{sk}\right)$.

La difficulté de ces analyses est liée à la forte incertitude qui découle de l'ajustement des résultats. Les données expérimentales sont accessibles uniquement pour quelques valeurs de β éloignées de l'intersection avec l'axe des ordonnées compte tenu des variations de T_{max} .

Pour les cinétiques du second ordre, l'approche est identique, en remplaçant le facteur de fréquence par un facteur de fréquence effectif s_{eff} , qui tient compte non seulement de s mais également de la concentration en piège et en charges libres.

Ajustement de la forme des pics de thermoluminescence Cette méthode consiste, connaissant le nombre de pièges en jeu dans les processus, à ajuster numériquement les spectres de thermoluminescence expérimentaux par des courbes théoriques décrites dans le paragraphe précédent.

La méthode est valable si le recouvrement des pics de thermoluminescence n'est pas trop fort, permettant une résolution correcte de chaque pic.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] J.T.Randall et W.H.Wilkins. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 184 :366, 1945.
- [2] G.F.Garlick et A.F.Gibson. *Proc. Phys. Soc.*, 60 :574, 1948.
- [3] S.W.S.Mc Keever. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, 1985.
- [4] R.Chen et Y.Kirsh. *Analysis of thermally stimulated processes*. Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [5] S.W.S.Mc Keever et R.Chen. *Rad. Mes.*, 27 :625–661, 1997.
- [6] S.Basum ; G.F.Imbush ; D.D.Jia et W.M.Yen. *J.Luminescence*, 104 :283–94, 2003.

Chapitre 4

Etudes de la composante bleue : $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

Sommaire

4.1 Propriétés cristallographiques	75
4.1.1 Réseau hôte : $BaMgAl_{10}O_{17}$	75
4.1.1.1 Structure cristallographique	75
4.1.1.2 Défauts cristallins	77
4.1.1.3 Structure de bandes	78
4.1.2 Le dopant : europium divalent	79
4.1.2.1 L'ion libre	79
4.1.2.2 L'ion dans la matrice	79
4.2 Étude spectroscopique	79
4.2.1 Luminophore dopé : $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	80
4.2.1.1 Spectre de réflexion	80
4.2.1.2 Spectre d'excitation	81
4.2.1.3 Spectre d'émission	82
4.2.1.4 Déclin de fluorescence	83
4.2.1.5 Spectre de thermoluminescence	84
4.2.2 Luminophore non dopé : $BaMgAl_{10}O_{17}$	88
4.2.2.1 Excitation UV	88
4.2.2.2 Excitation X	95
4.3 Evolution des propriétés de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la température	96
4.3.1 Résultats	97
4.3.1.1 Excitation à 305 nm : excitation localisée dans la bande $4f5d$ (basse énergie)	97
4.3.1.2 Excitation à 240 nm : excitation localisée dans la bande $4f5d$ (haute énergie)	97

4.3.1.3	Excitation à 160 nm : excitation délocalisée (bande de valence/bande de conduction)	99
4.3.2	Interprétation	100
4.3.2.1	Extinction thermique depuis les niveaux d'énergie de l'euro- pium	100
4.3.2.2	Ionisation de l'euro- pium	101
4.3.2.3	Libération de l'énergie piégée à basse température	102
4.3.2.4	Perturbation de la migration des paires électron/trou vers le dopant	103
4.3.3	Modèle	104
4.4	Conclusion sur les mécanismes de fluorescence du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ Eu^{2+}	105

4.1 Propriétés cristallographiques

4.1.1 Réseau hôte : $BaMgAl_{10}O_{17}$

4.1.1.1 Structure cristallographique

Le $BaMgAl_{10}O_{17}$ se divise, si l'on fait abstraction de toutes les phases intermédiaires possibles, en deux types de structures [1] [2] : β -alumine et magnétoplombites (structure hexagonale et groupe d'espace $P6_3/mmc$ dans les deux cas). Les formules de base de ces deux structures sont $NaAl_{11}O_{17}$ pour la β -alumine [3] [4] et $CaAl_{12}O_{19}$ pour les magnétoplombites [5] [13]. Les deux composés ont une morphologie lamellaire, deux blocs spinels sont séparés par une couche d'oxyde appelée plan intermédiaire ou plan de conduction ionique (figure 4.1). C'est principalement ce plan intermédiaire qui diffère dans les deux structures :

La structure β -alumine est constituée de deux blocs spinels séparés par une couche intermédiaire, plan de conduction ionique, contenant un cation monovalent Na (position Breevers-Ross [7], symétrie D_{3h}) et un anion oxygène en position O(5). L'oxygène est relié aux blocs spinels par deux atomes d'aluminium (figure 4.1 et figure 4.2).

La structure magnétoplombite est également constituée de deux blocs spinels mais séparés, dans ce cas, par un plan intermédiaire qui présente une compacité plus importante : le cation monovalent Na est remplacé par un ion Ca divalent (position Breevers-Ross), un ion aluminium est réparti sur les quatre sommets du plan (position anti-Breevers-Ross, symétrie D_{3h}) et trois atomes d'oxygène se répartissent autour de la position O(5) (figure 4.3).

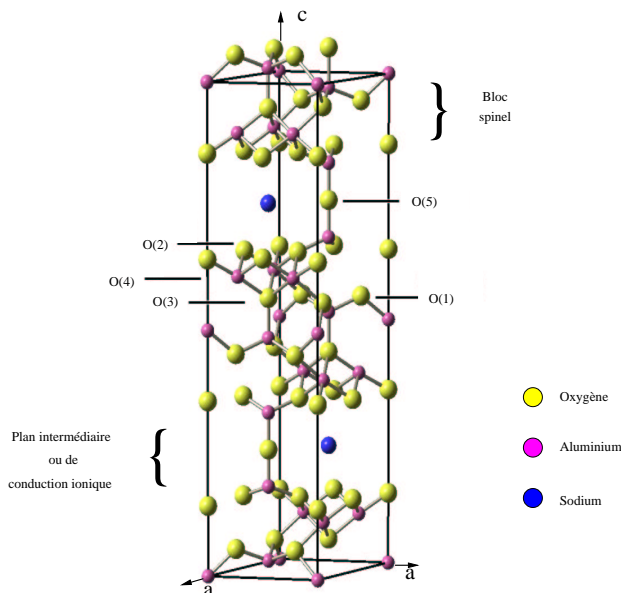


FIG. 4.1 – Structure cristalline β – alumine : $NaAl_{11}O_{17}$

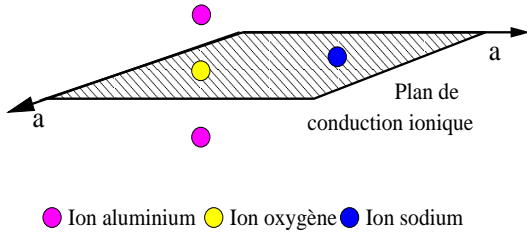


FIG. 4.2 – Schéma du plan de conduction ionique de la structure β -alumine : $NaAl_{11}O_{17}$

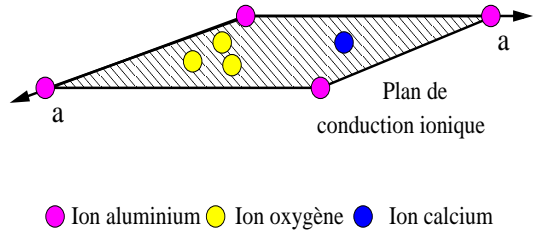


FIG. 4.3 – Schéma du plan de conduction ionique de la structure magnétoplombite : $CaAl_{12}O_{19}$

Le $BaMgAl_{10}O_{17}$ commercial est principalement de type β -alumine : structure hexagonale de paramètres de maille $a = 5.6\text{\AA}$ et $c = 22.6\text{\AA}$ et de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (figure 4.5). Les ions barium divalents et magnésium divalents se substituent respectivement aux ions sodium monovalents et aluminium trivalents - $(Na, Al)^{4+} \rightarrow (Ba, Mg)^{4+}$ [8] [9]. Cette caractéristique (composé localement non stœchiométrique) joue un rôle important sur les propriétés du BAM : la conservation de charge est uniquement globale, localement la valence des ions n'est pas respectée lors des substitution. Cette particularité entraîne, lors de la synthèse du matériau, la formation de nombreux défauts .

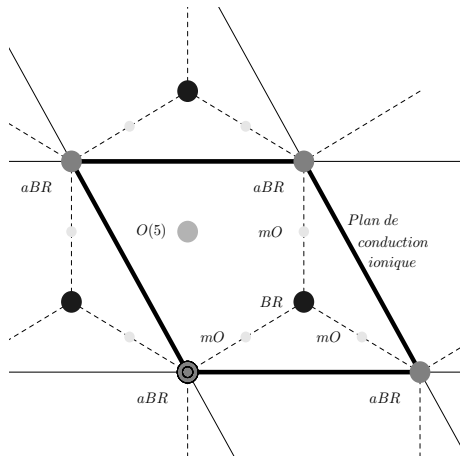


FIG. 4.4 – Positions atomiques dans le plan de conduction ionique de la β -alumine

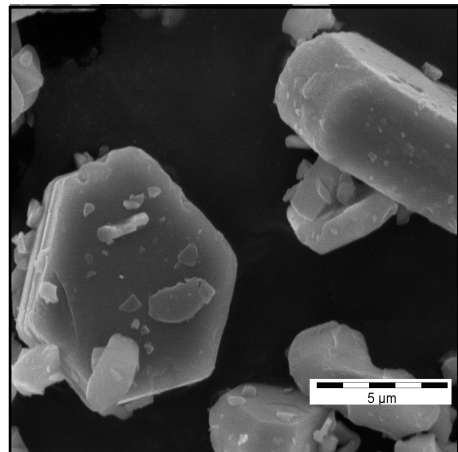


FIG. 4.5 – Image de microscopie électronique à balayage du BAM : Eu^{2+} (structure β -alumine)

4.1.1.2 Défauts cristallins

La littérature fait peu état de la structure des défauts dans le BAM. Les données sur les composants de famille structurale proche sont, à l'inverse, relativement nombreuses. Ce paragraphe fait un état des lieux des défauts rencontrés dans ces matériaux.

α -alumine : Al_2O_3 L'étude des défauts dans l'alumine a fait l'objet de nombreux travaux [10-20]. Les défauts les plus fréquents sont liés aux vacances d'oxygène (centres F/F^+) et d'aluminium (centres $V/V^-/V^{--}$).

Les centres F^+/F , correspondent respectivement au piègeage d'un et de deux électrons sur une vacance d'oxygène. Dans le cas de l'alumine l'environnement de la lacune d'oxygène est de symétrie C_2 (lacune environnée par quatre ions aluminium). Les propriétés spectroscopiques de ces centres sont connues :

- absorption à 6.1 eV (203 nm) et émission à 3 eV (415 nm) pour les centres F
- absorptions à 6 (205 nm), 5.4 (230 nm) et 4.8 eV (260 nm) et émission à 3.8 eV (325 nm) pour les centres F^+

Les centres V sont associés à la capture d'un trou par une lacune d'aluminium. Les centres V^-/V^{--} correspondent respectivement à la capture de deux trous et d'un trou sur un ion oxygène (O^{2-}) adjaçant à une vacance d'aluminium. Par contre, les propriétés spectroscopiques de ces centres ne sont pas totalement identifiées. Les valeurs annoncées pour les centres V , absorption à 4.1 eV (302 nm) pour des émissions à 3.8 (326 nm) et 2.4 eV (517 nm), prêtent encore à discussion. L'émission à 3.8 eV pourrait également être due à la recombinaison de d'un exciton auto-piégé.

Structure spinelle : $MgAl_2O_4$ Dans un cristal parfait de $MgAl_2O_4$, des ions divalents peuvent occuper des sites tétraédriques et des ions trivalents peuvent se localiser dans un environnement octaédrique. Ce désordre cationique entraîne la formation de nombreux défauts lors de la synthèse du matériau [21-33].

On observe notamment deux défauts correspondant au piègeage d'un électron par les centres $[Al]_{Mg}^+$ (ion aluminium sur un site magnésium) et à la capture d'un trou par les centres $[Mg]_{Al}^-$ (ion magnésium sur un site aluminium).

Les autres défauts sont toujours liés aux vacances ioniques. Si les centres décrits pour la structure alumine sont présents, une deuxième configuration est possible pour les centres F/F^+ : lacune d'oxygène environnée par deux ions oxygènes et deux ions magnésium.

Structure magnétoplombite : $CaAl_{12}O_{19}$ Les défauts intrinsèques des structures magnétoplombite sont globalement les mêmes que ceux observés précédemment.

Il faut, par contre, élargir la notion de centres F^+/F à toutes les vacances d'oxygène présents dans le matériau : positions O(1), O(2), O(3) et O(4) (figure 4.1) [5]. et celles des centres $V/V^-/V^{--}$ à toutes les vacances cationiques possibles [11] [9].

Structure β -alumine : $NaAl_{11}O_{17}$ Les structures magnétoplombite et β -alumine sont proches. Tous les défauts décrits dans le paragraphe précédent pour la magnétoplombite sont également présents dans la structure β -alumine.

Il existe, par contre, deux centres F^+/F spécifiques à la structure du plan de conduction ionique de la β -alumine [39]. Ces pièges sont liés à la formation de défauts de Frenkel attribués aux ions aluminium (de part et d'autre de la position O(5)), délocalisés en position interstitielle (position middle oxygen) ou à la formation d'une vacance d'oxygène (position O(5)). Ces deux pièges ont une structure comparable. Dans les deux cas, le centre capture un électron soit en position O(5) (vacance d'oxygène) soit en position middle oxygen (aluminium interstitiel) pour former $Al^{3+} - e^- - Al^{3+}$ et $Al^{3+} - e^- e^- - Al^{3+}$ correspondant respectivement à un centre F^+ et à un centre F .

Enfin, il convient d'élargir la notion de défauts à toutes les impuretés (ions chrome, fer et manganèse) présentes dans le matériau, ces ions pouvant se comporter comme des pièges à électron ou à trou (changement de valence après capture de charges libres).

La structure du $BaMgAl_{10}O_{17}$, si elle ne correspond pas exactement, est proche de celle de ces matériaux. Il est probable que l'ensemble des défauts décrits précédemment sont également présents dans le BAM : Eu^{2+} .

Structure	Pièges à électron		Pièges à trou	
	Centre	Description	Centre	Description
Al_2O_3	centre F/F^+	vacance d'oxygène un site	centre $V/V^-/V^{--}$	vacance d'aluminium
$MgAl_2O_4$	centre F/F^+	vacances d'oxygène deux sites différents	$[Mg]_{Al}^-$	ion magnésium sur un site aluminium
	$[Al]_{Mg}^+$	ion aluminium sur un site magnésium		
magnéto-plombite	centre F/F^+	vacances d'oxygène sites O(1), O(2) O(3) et O(4)	centre $V/V^-/V^{--}$	vacances cationiques
β -Alumine	centre F/F^+	vacances d'oxygène sites O(1), O(2), O(3) O(4) et O(5)		
	$Al^{3+} - e^- - Al^{3+}$ $Al^{3+} - e^- e^- - Al^{3+}$	ions Al_i adjacent (position middle oxygen ou O(5))		

4.1.1.3 Structure de bandes

La structure de bandes du matériau est assez mal connue. Le gap du matériau est estimé (mesure sur des poudres et sur monocristal) entre 6.5 et 7.5 eV

Les orbitales de la bande de valence sont composées des niveaux énergétiques $2p$ des atomes d'oxygène. Mishra et al. [40] ont attribué, par des calculs d'orbitales moléculaires de clusters, les premiers niveaux de la bande de conduction aux orbitales $5d$ des ions barium (niveau $a'_1 (d_{z^2})$) après la levée de dégénérescence des orbitales $5d$ par le champ cristallin - symétrie D_{3h} .

4.1.2 Le dopant : europium divalent

4.1.2.1 L'ion libre

La structure électronique de l'euporium divalent comporte 61 électrons avec 7 électrons appartenant à la sous couche $4f$, électrons participant aux processus optiques. La configuration fondamentale est donnée par :

configuration fondamentale de l'euporium divalent : $[Xe]^{54}4f^7$

Les niveaux énergétiques de l'atome sont regroupés dans les termes 8S , 6P et 6I pour la configuration $4f^7$ et 8H pour la configuration $4f^65d$. Le niveau fondamental appartient au terme 8S .

4.1.2.2 L'ion dans la matrice

Dans le BAM : Eu^{2+} , l'euporium se substitue aux ions barium, dans le plan de conduction ionique. Si sa position théorique correspond au site Breevers-Ross (symétrie D_{3h}), des études récentes (luminescence des ions Sm^{2+} dans le BAM [41], diffraction de neutron [42] et Mössbauer [43]) ont montré que l'euporium serait, non pas en position unique, mais réparti sur plusieurs sites : site anti-Breevers-Ross (symétrie D_{3h}) et middle oxygen (symétrie C_{2v}).

Ce sont les différentes symétries de ces sites qui vont entraîner la levée de dégénérescence des termes de l'ion libre en sous niveaux ou niveaux Stark. Dans un cas général, l'état fondamental de l'euporium, $^8S_{7/2}$, est issu du terme 8S . Le premier niveau excité va, selon l'influence du champ cristallin, provenir d'un niveau issu de la décomposition du terme 6P (configuration $4f^7$) ou 8H (configuration $4f^65d$) [44].

Dans le cas du BAM : Eu^{2+} , comme dans la plupart des matrices contenant Eu^{2+} , l'état de plus basse énergie correspond à un niveau de la configuration $4f^65d$. Dans cette configuration, 6 électrons, en l'absence d'interaction avec les états $5d$, vont se répartir dans les niveaux $^7F_0 - ^7F_6$ analogue à l'état fondamental de l'euporium trivalent ; le septième électron va se positionner sur les sous niveaux Stark issus de la décomposition des états $5d$. La levée de dégénérescence des états $5d$ donne deux bandes : $^2t_{2g}$ et 2e_g ; le niveau de plus basse énergie étant 2e_g [45] [46]. Cette configuration est possible uniquement en l'absence d'interaction entre les états $4f^6$ et $5d$. Dans le cas contraire ces états seraient fortement mixés. Mishra et al. [40] donne une décomposition plus formelle des niveaux $5d$ en fonction du site de l'euporium (BR, aBR ou mO).

4.2 Étude spectroscopique

Ce paragraphe regroupe les résultats obtenus sur des échantillons dopé, $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu^{2+} et non dopé, $BaMgAl_{10}O_{17}$. Il permet de dresser un panorama des propriétés spectroscopiques du matériau.

Les échantillons utilisés sont des poudres commerciales Philips ou Nichia pour le $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ et Rhodia pour le BAM non dopé.

4.2.1 Luminophore dopé : $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

4.2.1.1 Spectre de réflexion

La figure 4.6 présente le spectre de réflexion diffuse obtenu sur un échantillon Nichia à température ambiante (procédure expérimentale décrite au chapitre 3).

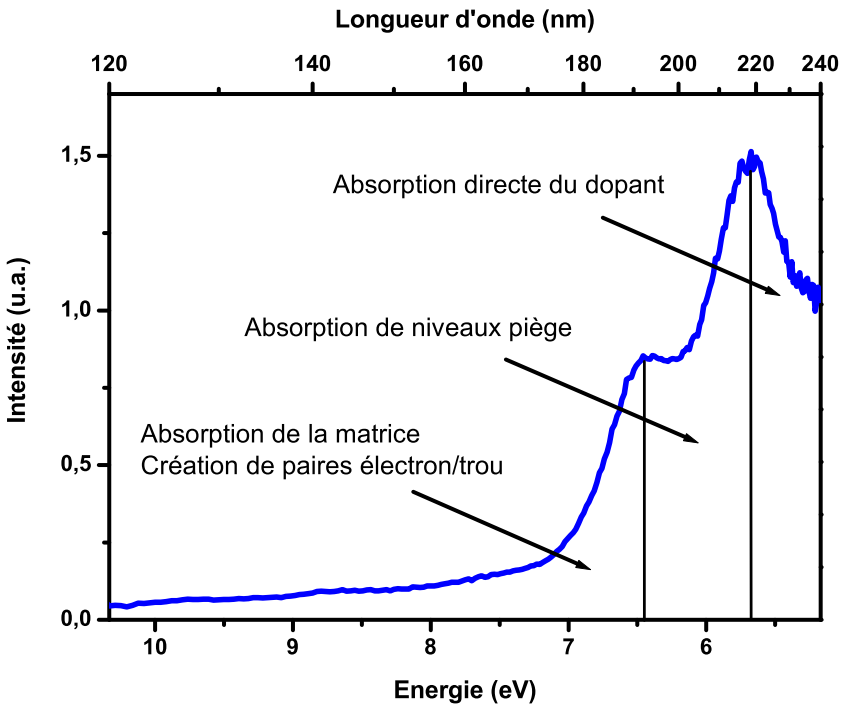


FIG. 4.6 – Spectre de réflexion de $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ (température ambiante)

Le spectre de réflexion diffuse peut se décomposer en trois régions.

- La plage d'excitation haute énergie, 120 à 190 nm, correspond à l'absorption intrinsèque de la matrice : excitation bande valence à bande de conduction. Dans cette gamme d'énergie, la totalité du rayonnement est absorbé à la surface du luminophore (quelques dizaines de nanomètres).
- La gamme de longueur d'onde, 220 à 240 nm, correspond à l'excitation directe du dopant : excitation $4f^7 \rightarrow 4f^65d$. Cette bande d'absorption est reliée directement à la concentra-

tion en dopant. Le coefficient d'absorption, dans cette gamme d'énergie, est plus faible. L'absorption ne se fait plus uniquement à la surface, mais dans le volume du matériau.

- La bande d'absorption centrée à 205 nm dans la plage d'énergie intermédiaire, 190 à 220 nm, n'est pas attribuée.

En résumé, l'absorption du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ se diviser en trois domaines :

- Absorption intrinsèque de la matrice, gamme 120 à 190 nm : excitation bande valence à bande de conduction.
- Absorption directe du dopant, commencement à 220 nm : excitation $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$.
- Absorption entre 190-220 nm non attribuée.

4.2.1.2 Spectre d'excitation

La figure 4.7 présente le spectre d'excitation obtenu sur le même échantillon (température ambiante).

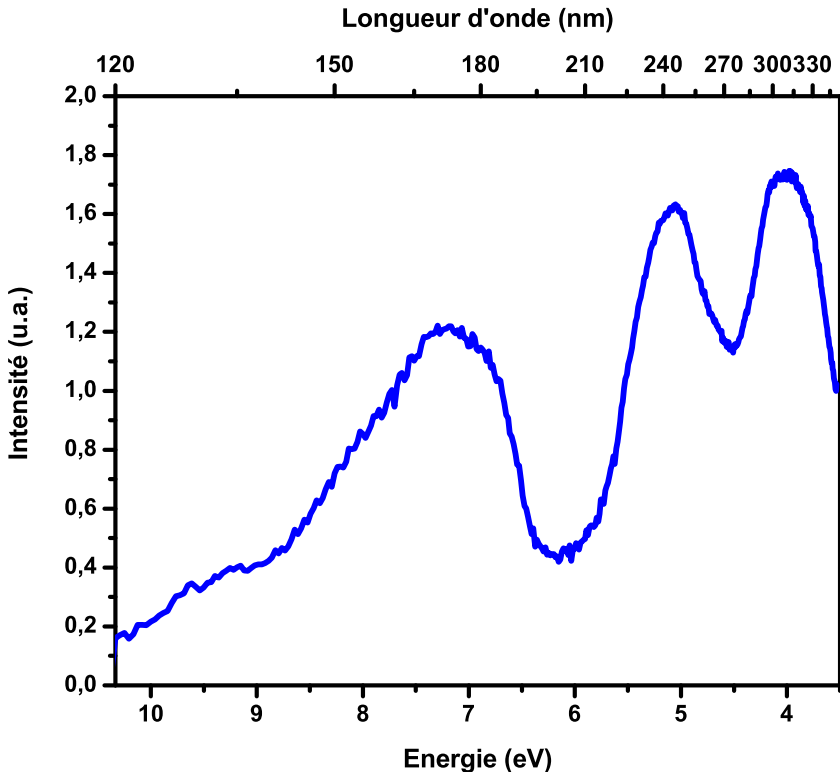


FIG. 4.7 – Spectre d'excitation de $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ (température ambiante)

La structure du spectre d'excitation est évidemment proche de celle du spectre de réflexion diffuse :

- Dans la plage d'excitation, 220 à 350 nm, les processus d'excitation sont directs. Ils correspondent aux transitions entre l'état fondamental $4f^7$ et les niveaux $4f^65d$ après la levée de dégénérescence due au champ cristallin. On observe deux bandes larges centrées à 240 et 320 nm.
- Dans la gamme d'absorption de la matrice (120 à 190 nm), Le dopant est excité indirectement. Les charges se recombinaient, après migration dans les bandes de valence et de conduction, sur le dopant. Le mécanisme de recombinaison sur le dopant n'est pas clairement établi : capture séquentielle d'un trou puis d'un électron ou processus excitonique. Il faut noter que pour une absorption constante, la fluorescence diminue lorsque l'énergie d'excitation augmente. Ce mécanisme est lié au piègeage des charges par les défauts du matériau. Plus l'énergie d'excitation est élevée plus le rayonnement est absorbé en surface où la densité de pièges est plus élevée.

Il est intéressant de noter que dans la zone d'excitation dite intermédiaire (190 à 220 nm), la fluorescence ne s'annule pas. Cette émission est directement associée à la bande d'absorption centrée à 205 nm. En attribuant cette absorption à des niveaux pièges on peut faire deux hypothèses sur l'émission observée dans la zone d'excitation dite intermédiaire :

- soit le signal correspondrait à l'émission directe de ces pièges.
- soit le signal correspondrait à l'émission de l'euporium suite au transfert de l'énergie de ces pièges vers le dopant.

L'hypothèse d'une émission directe des pièges est peu probable. Les spectres d'émission mesurés sous excitation dans la zone intermédiaire ne montrent aucune émission supplémentaire pouvant correspondre à celle de ces pièges. Ces résultats auraient tendance à attribuer cette émission à un transfert entre ces pièges et le dopant. Le mécanisme de transfert peut s'expliquer soit par :

- un transfert direct entre les pièges et le dopant, transfert non radiatif.
- un transfert via les bandes de conduction ou de valence. Cette hypothèse impliquerait que les niveaux de ces pièges se situent à proximité de ces bandes.

Il est, pour le moment, difficile d'écarter une de ces hypothèses.

4.2.1.3 Spectre d'émission

La figure 4.8 présente le spectre d'émission. La mesure a été réalisée sous excitation laser excimère en configuration ArF (100 μJ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz).

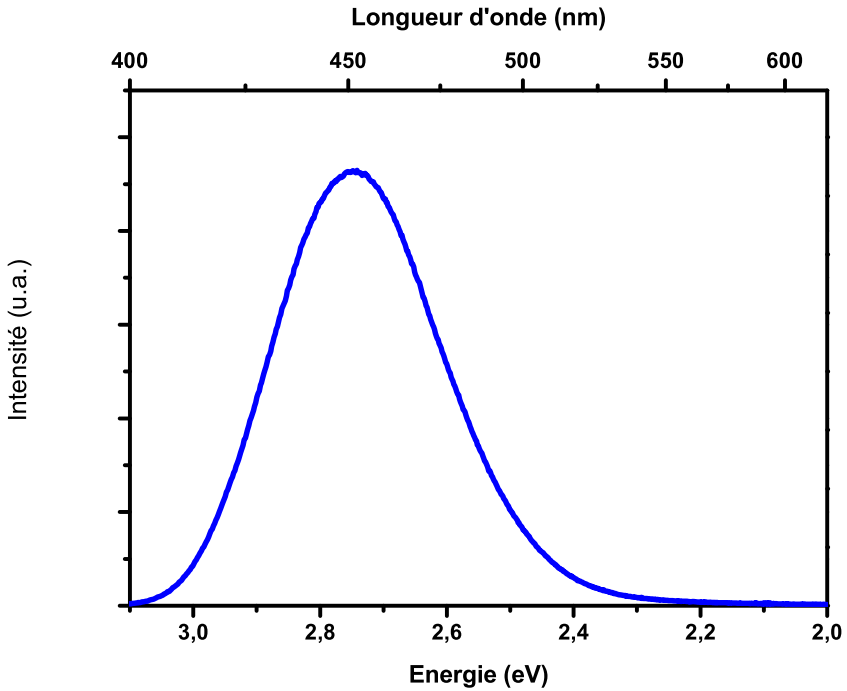


FIG. 4.8 – Spectre d'émission de $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ sous excitation à 193 nm (température ambiante)

Le spectre d'émission de l'europlum dans le BAM est caractérisé par une bande large centrée à 450 nm. Elle correspond à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ entre le niveau de plus basse énergie de la configuration $4f^65d$ et le niveau fondamental $^8S_{7/2}$.

La structure non symétrique du spectre est liée aux contributions de l'europlum positionné, comme nous l'avons vu, dans plusieurs sites.

4.2.1.4 Déclin de fluorescence

La figure 4.9 présente le déclin de fluorescence de l'europlum divalent dans le BAM (température ambiante). Le déclin de fluorescence a été enregistré sous excitation laser excimère en configuration ArF ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz).

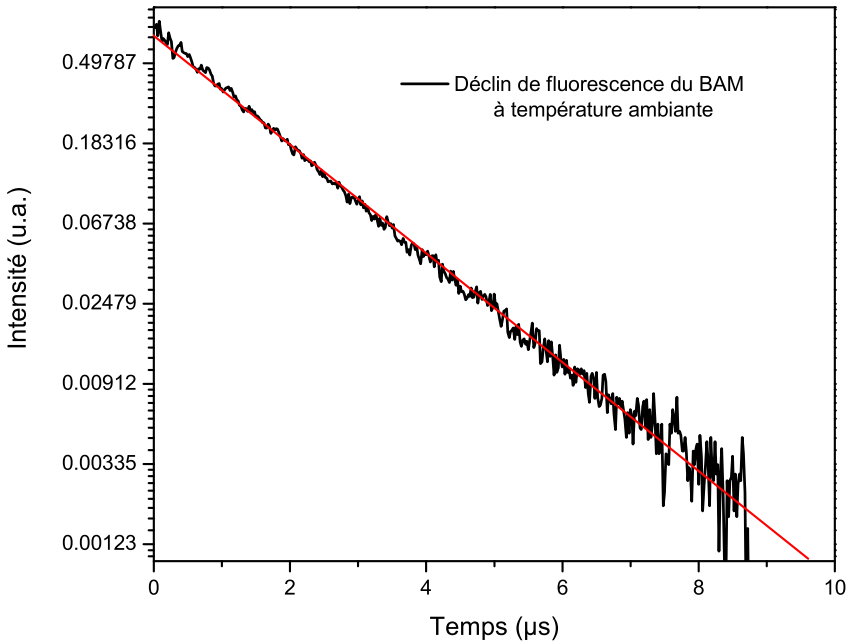


FIG. 4.9 – Déclin de fluorescence de l’euprotium divalent dans le $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ (température ambiante)

Le déclin de fluorescence de l’euprotium dans le BAM est représenté sur une échelle logarithmique. Le déclin est exponentiel. L’ajustement permet de déduire le temps de vie : $1.47 \mu s$. Ce temps est caractéristique des transitions inter-configurationnelles $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$, transitions dipolaires électriques permises.

4.2.1.5 Spectre de thermoluminescence

Ce paragraphe regroupe les spectres de thermoluminescence réalisés sur deux dispositifs expérimentaux de thermoluminescence décrits dans le chapitre 3.

La thermoluminescence est une mesure importante dans l’étude d’un matériau. Elle permet d’observer et d’analyser les défauts du luminophore.

- Sur une plage de température de 50 à 350 K, nous avons réalisé les spectres sous excitation laser ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz) et sous irradiation X.
- Sur une plage de température de 120 à 700 K, nous avons réalisé les spectres sous excitation laser en configuration ArF ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz) et F_2 ($50 \mu J$ par impulsion à 157 nm, fréquence 20 Hz).

Ces deux séries de mesure, en plus de mettre en évidence les défauts du BAM : Eu^{2+} , permettent de situer ces pièges spatialement dans le luminophore en jouant sur la source d’excitation :

- les pièges en surface sont préférentiellement peuplés par l’excitation VUV.

– l’irradiation X peuple les pièges dans la totalité du volume.

Plage de température 50-350 K Les sources d’excitation différentes ne permettent pas une analyse quantitative des résultats. La comparaison des spectres peut se faire uniquement de manière qualitative. De fait, pour une meilleure lisibilité, les spectres ont été ajustés sur leur maximum.

Les spectres sont présentées sur la figure 4.10.

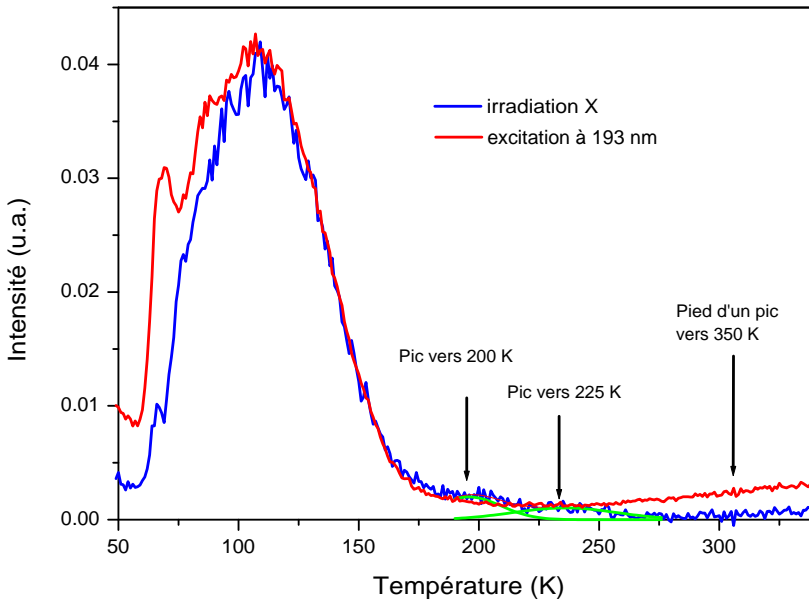


FIG. 4.10 – Spectre de thermoluminescence du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$: excitation 193 nm et X

Sur toute la plage de température, la structure des deux spectres est comparable. On observe :

- une émission intense aux basses températures (entre 50 et 175 K centrée vers 110 K).
- une émission relativement faible pour les températures élevées (entre 175 et 350 K).

D’après le principe de la thermoluminescence, chaque pic observé correspond à la recombinaison de charges, libérées par un type de piège, sur le dopant.

Le pic observé autour de 110 K résulte très certainement de la superposition de plusieurs pics. La résolution n’est pas suffisante pour identifier clairement les différentes contributions, mais la structure témoigne de la présence de plusieurs pièges dans ce domaine de température.

Dans la gamme de température, 175 à 350 K, on discerne trois pics : deux centrés vers 200, 225 et le pied d’un troisième vers 350 K

Il est intéressant de noter qu'il existe vraisemblablement des pièges situés en dessous de 50 K. La forme (décroissance) et l'intensité (non nulle) du signal sur les deux mesures montrent l'existence de ces pièges.

La comparaison des spectres sous excitation laser et X, nous renseigne également sur la position de ces défauts dans le luminophore.

Les intensités relatives des différents pics sont fonction de la source d'excitation, essentiellement sur les pics observés entre 70 et 85 K et sur le pic centré à 350 K.

Ces évolutions sont vraisemblablement reliées à la différence de profondeur de pénétration des faisceaux d'excitation. Sous irradiation X, les pièges sont peuplés dans la totalité du volume du matériau, contrairement à l'excitation laser qui peuple préférentiellement les défauts de surface.

Les spectres de thermoluminescence confirment l'existence d'un grand nombre de pièges dans le BAM : Eu^{2+} . Ces défauts sont probablement liés à la structure du luminophore. Le matériau est non stœchiométrique, la conservation de charge n'est pas respectée localement.

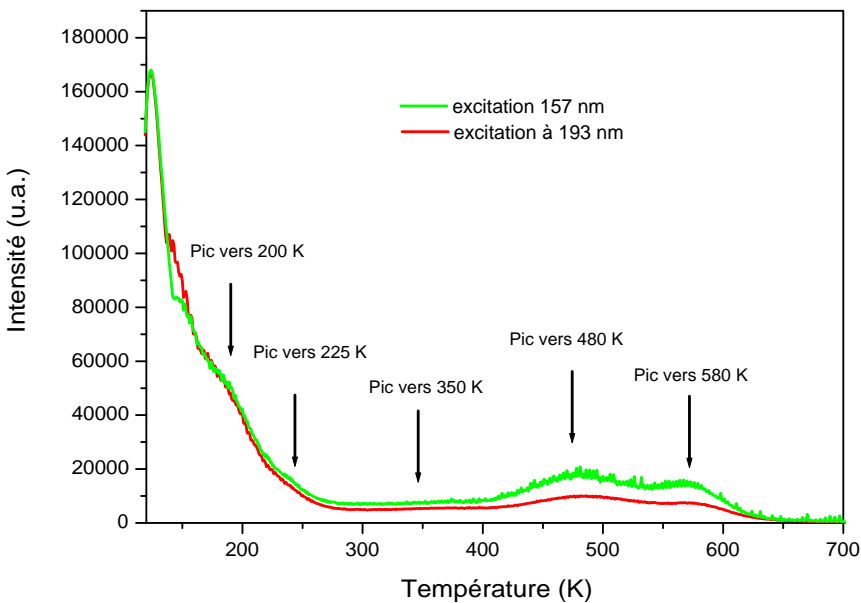


FIG. 4.11 – Spectre de thermoluminescence du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$: excitation à 193 et 157 nm

Ces mesures permettent de recouper et de compléter celles réalisées avec le premier dispositif de thermoluminescence.

La structure des spectres est identique pour les deux excitations à 157 et 193 nm et comparable, sur la zone de température commune, à celle décrite précédemment.

- L'intensité est maximale pour les températures inférieures à 175 K.
- Dans la gamme de températures 200-350 K, on observe trois pics centrés vers 200, 225 et 350 K.

Aux températures élevées (300-700 K), les courbes présentent la même structure. Dans cette gamme de température, les spectres sont constitués de deux pics centrées à 480 et 580 K.

La remarque effectuée précédemment sur la répartition des pièges dans le matériau (surface/volume) peut être faite ici pour les pics observés au dessus de 300 K, l'intensité relative de ces pics par rapport au maximum du spectre de thermoluminescence évolue selon la longueur d'onde d'excitation. Ce résultat confirme notre hypothèse sur la répartition probable de ces défauts en surface :

- sous irradiation X, l'intensité relative associée à ces pièges est très faible. L'excitation est absorbée dans la totalité du luminophore. On peuple indifféremment les défauts de surface et de volume.
- sous excitation à 193 nm, l'intensité relative associée à ces pièges est plus importante. L'excitation est absorbée préférentiellement en surface et peuple les défauts en surface.
- sous excitation à 157 nm, l'intensité relative associée à ces pièges est la plus élevée des trois spectres. L'excitation est absorbée totalement en surface et ne peuple que les pièges en surface.

Détermination des profondeurs énergétiques et des facteurs de fréquence. Les différentes tentatives pour déterminer les profondeurs énergétiques et les facteurs de fréquence des pièges n'ont pas donné de résultats exploitables.

L'analyse des spectres par un ajustement des pics de thermoluminescence n'est pas possible. Les pics se superposent et ne permettent pas une séparation des différentes contributions.

La procédure d'analyse des spectres en faisant varier la vitesse de la rampe de chauffe n'a également apporté aucun résultat significatif, les spectres ne présentant aucune variation nette ni de la structure ni de la position des pics de thermoluminescence.

Ces résultats sont certainement liés à la limitation du transfert thermique entre le porte-échantillon et le luminophore sous forme de poudre. Nous avons tenté d'améliorer le contact thermique en utilisant de la laque d'argent pour fixer le luminophore sur le porte-échantillon. Les spectres n'ont de nouveau présenté aucune évolution significative.

En résumé, si la profondeur et le facteur de fréquence des pièges n'ont pu être déterminés, les spectres de thermoluminescence permettent néanmoins de donner plusieurs caractéristiques des pièges présents dans le BAM : Eu^{2+} :

- Le BAM : Eu^{2+} présente un nombre important de pièges.
- Ces pièges ont une signature sur toute la plage de température étudiée, allant de défauts très peu profonds (stables à des températures inférieures à 50 K) jusqu'à des pièges très profonds (stables à des températures supérieures à 600 K).
- Les pics les plus intenses, dans les conditions expérimentales décrites précédemment, sont situés vers 110 K.
- L'évolution des spectres de thermoluminescence selon la source d'excitation utilisée montre que les pièges les plus profonds (température supérieure à 300 K) sont probablement situés préférentiellement à la surface du matériau.

4.2.2 Luminophore non dopé : $BaMgAl_{10}O_{17}$

Ce paragraphe fait un panorama des différents impuretés présentes dans le BAM non dopé. Ces centres, également présents dans le $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, sont généralement masqués par l'absorption et l'émission de l'euprotium.

L'identification de ces impuretés est importante. Leur présence est susceptible d'influencer les propriétés optiques des matériaux (émissions parasites, transfert énergétique, piègeage de l'énergie...).

L'étude a été menée en parcourant un large domaine de longueur d'onde en excitation (200 à 500 nm) et en étudiant les émissions induites. Nous avons également recherché des émissions sous irradiation X (source Inel).

Dans les deux cas, les spectres ont été enregistrés avec la caméra CCD.

4.2.2.1 Excitation UV

L'évolution des spectres d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation est présentée sur la figure 4.12.

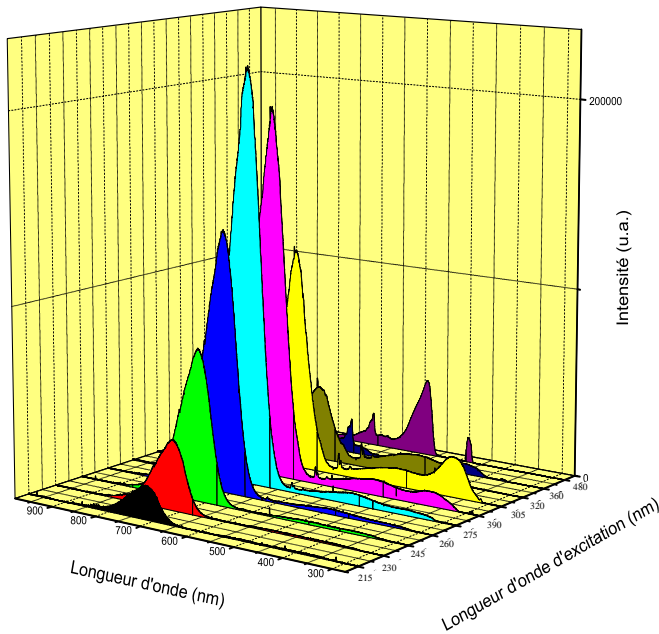


FIG. 4.12 – Spectre d'émission du BAM non dopé sous excitation UV à température ambiante

Sur toute la plage d'excitation, cinq émissions sont visibles :

- deux groupes de raies centrés vers 600 et 700 nm

- trois bandes d'émissions centrées à 750, 475 et 375 nm

Ces émissions sont représentées respectivement sur les figures 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16.

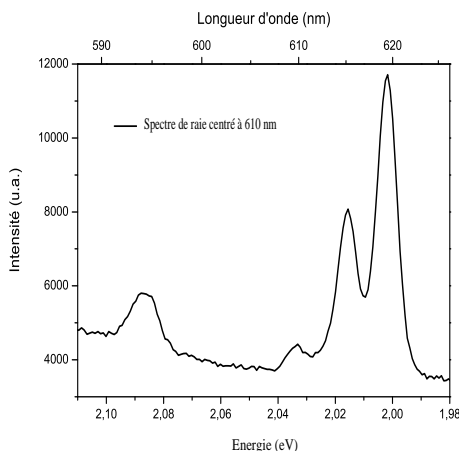


FIG. 4.13 – Spectre de raies : 580 à 620 nm

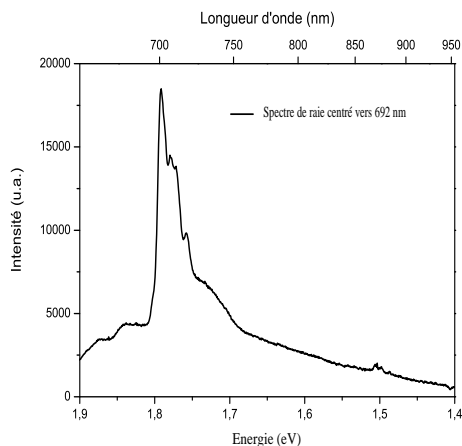


FIG. 4.14 – Spectre de raies, maximum à 692 nm

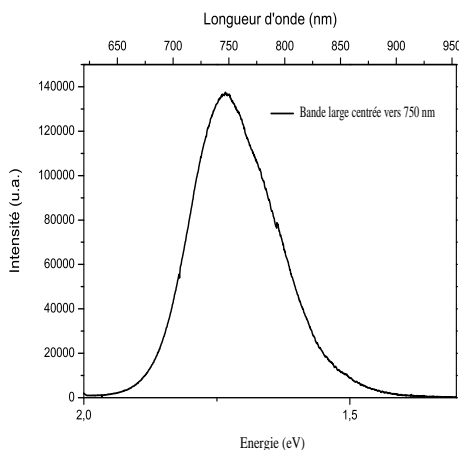


FIG. 4.15 – Emission centrée à 750 nm

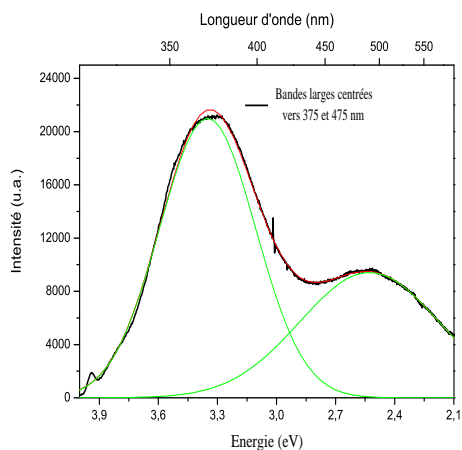


FIG. 4.16 – Emissions centrées à 375 et 475 nm

Spectre de raies 580-620 nm Cette émission est attribuée aux ions europium trivalents. Les raies correspondent aux transitions entre les états de la configuration $4f$ de l'europium.

Emission 692 et 750 nm L'hypothèse la plus probable pour l'émission centrée à 692 nm est de l'attribuer aux ions chrome trivalents [47-51]. Pour confirmer l'hypothèse nous avons

mesuré les spectres d'excitation en sélectionnant l'émission à 692 nm puis à 750 nm (figure 4.17).

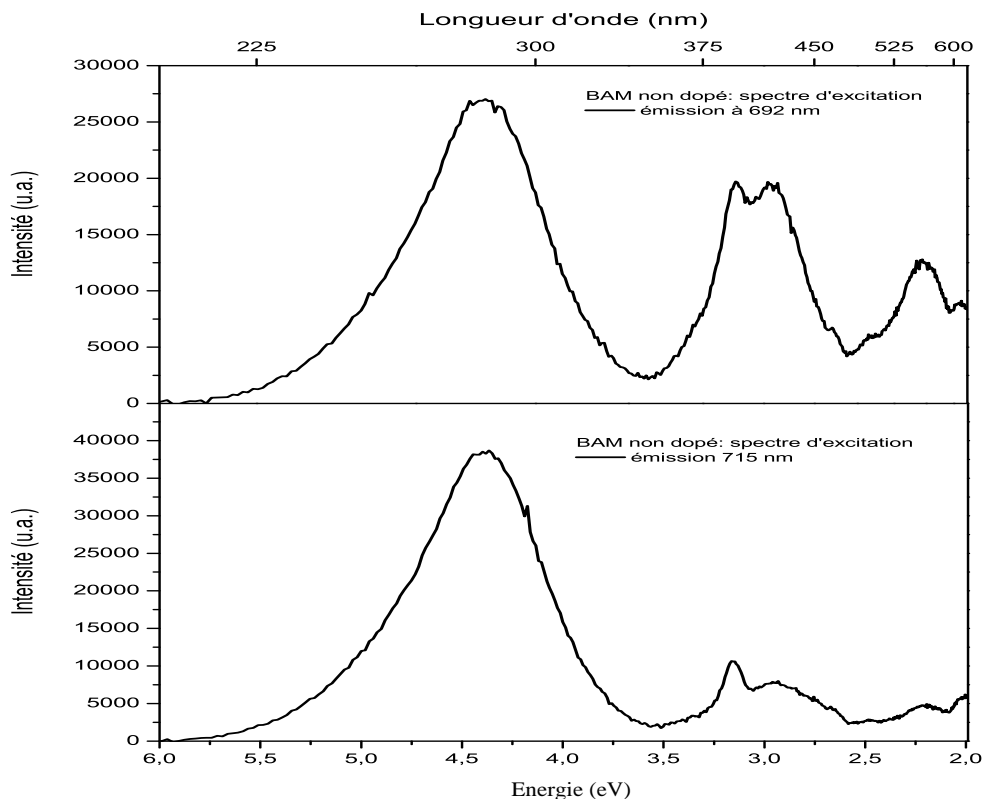


FIG. 4.17 – Spectre d'excitation du BAM non dopé : émission centrée à 692 et 750 nm

Les deux spectres présentent des structures relativement complexes. Ils ne peuvent être exploités sous cette forme. La résolution est insuffisante, on ne peut séparer les deux émissions à 692 et 750 nm. Les spectres d'excitation correspondent donc à la superposition des excitations des deux émissions.

Pour séparer ces deux spectres nous avons fait l'hypothèse que la totalité de la bande d'excitation à haute énergie, présente dans les deux spectres correspond à l'émission centrée à 750 nm. Les deux spectres ont été normés sur ce maximum puis soustraits l'un de l'autre. On obtient ainsi le spectre d'excitation corrigé pour l'émission centrée à 692 nm présenté sur la figure 4.18. Il est caractérisé par deux bandes larges centrées respectivement à 2.2 eV (560 nm) et 3 eV (410 nm).

Bien qu'arbitraire, l'hypothèse de départ confirme l'attribution de l'émission observée à 692 nm aux ions chrome trivalents. Les bandes observées correspondent aux absorptions du Cr^{3+} dans la β -alumine, transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ pour la bande centrée à 560 nm et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ pour celle centrée à 410 nm. Dans la structure β -alumine, les ions chrome

trivalents sont localisés dans des sites proches d'une symétrie octaédrique : substitution d'un ion aluminium au centre du bloc spinel ou proche du plan de conduction ionique [47] [48].

L'attribution de l'émission centrée à 750 nm est plus problématique.

On peut cependant émettre deux hypothèses :

- Cette émission pourrait être due également aux ions chrome trivalents. En fonction de l'intensité du champ cristallin, les positions des niveaux 2E et 4T s'inversent, passant d'une émission de raies à une émission bande large.
- Cette émission pourrait également être attribuée à l'émission des ions titane trivalents. L'émission des ions Ti^{3+} , dans l'alumine, correspond à une bande large centrée à 720 nm [49] [50].

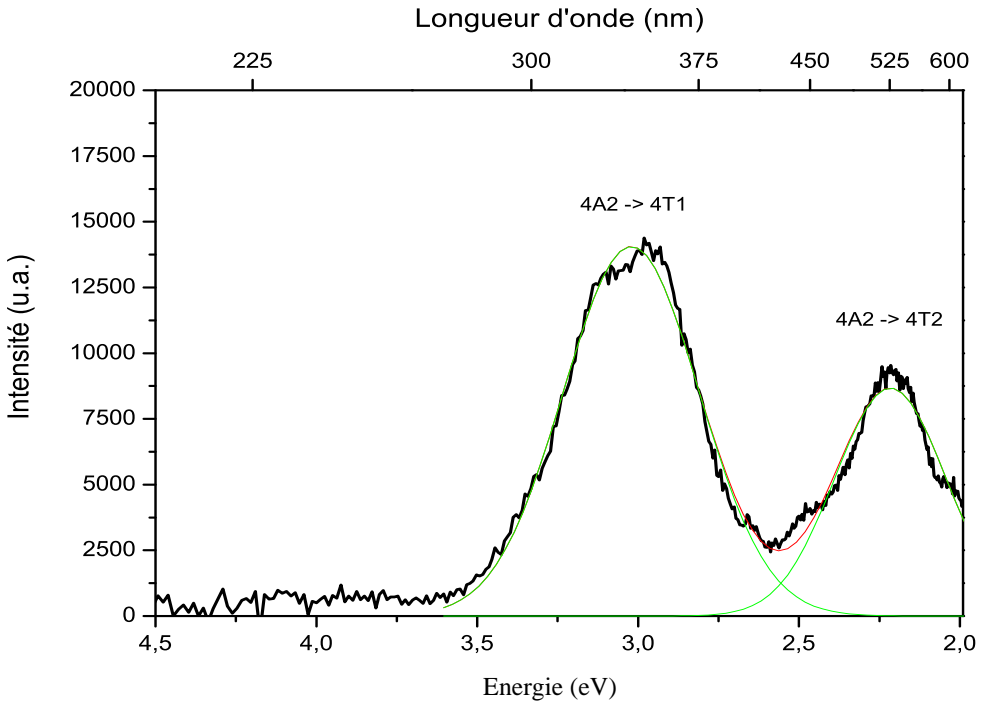


FIG. 4.18 – Spectre d'excitation du BAM non dopé : émission centrée à 692 nm

Emission 375 et 475 nm Ces émissions peuvent vraisemblablement être attribuées respectivement aux centres F^+ (capture d'un électron par une vacance d'oxygène) et aux centres F (capture de deux électrons par une vacance d'oxygène).

Nous l'avons rappelé précédemment, l'émission des centres F/F^+ se présente, dans l'alumine, sous la forme de bandes larges centrées respectivement à 320 et 410 nm. Ces émissions correspondent à la relaxation des états excités des centres F^+ et F :

$$(F^+)^* \rightarrow F^+ + h\nu(320 \text{ nm}) \text{ (transition entre les niveaux } {}^1B \text{ et } {}^1A)$$

$$(F)^* \rightarrow F + h\nu(410 \text{ nm}) \text{ (transition entre les niveaux } {}^3P \text{ et } {}^1S)$$

L'absorption des centres F^+ correspond aux transitions entre le niveau fondamental 1A et les niveaux excités 1B (4.8 e.v, 260 nm), 2A (5.4 e.v, 230 nm) et 2B (6 e.v, 206 nm). Celle des centres F correspond à la transition entre les niveaux 1S et 1P (6.1 e.v, 205 nm).

Les caractéristiques, en émission et en absorption, des ces centres peuvent, suivant l'environnement cristallographique, s'écarter des valeurs mesurées dans l'alumine. Ainsi, Bandyopadhyay et al. [51] attribuent aux centres F dans $MgAl_2O_4$, une bande d'émission centrée à 2.69 e.v (460 nm) et une bande d'absorption à 5.3 e.v (235 nm). Dans l'hexaaluminate de barium, deux bandes d'absorption, à 4.2 e.v (300 nm) et à 4.75 e.v (260 nm), sont attribuées respectivement aux centres F^+/F [21].

Un résumé des propriétés optiques des centres F^+ et F est présenté dans le tableau ci-dessous, les valeurs sont données en électron-volts.

Matériau	Centre F		Centre F^+	
	Absorption	Emission	Absorption	Emission
Al_2O_3	6.0	3.0	6.1, 5.4, 4.8	3.8
$MgAl_2O_4$	5.3	2.69	4.8	
β -alumine				
Héxaaluminate	4.75		4.2	

Nous l'avons rappelé précédemment, les centres F/F^+ peuvent exister dans le BAM : Eu^{2+} . Les émissions à 375 et 475 nm pourraient correspondre à une configuration spécifique de ces défauts dans le BAM : Eu^{2+} .

Pour compléter l'étude et caractériser plus précisément les émissions centrées à 375 et 475 nm, nous avons enregistré le spectre de réflexion diffuse (120 à 240 nm).

La figure 4.19 présente le spectre de réflexion du BAM non dopé (procédure expérimentale identique à celle décrite pour le spectre de réflexion du BAM : Eu^{2+}).

On retrouve, excepté l'absorption directe du dopant, une structure comparable à celle du spectre de réflexion du BAM : Eu^{2+} . Le spectre est divisé en deux parties :

- La zone d'excitation haute énergie, 10 (120 nm) à 6.5 e.v (190 nm), qui correspond à une absorption via la matrice.
- La zone d'excitation, 6.5 (190 nm) à 5 e.v (240 nm), liée à une absorption de niveaux pièges ou d'impuretés. Dans cette gamme d'énergie, l'absorption est maximale vers 6 e.v (200 nm).

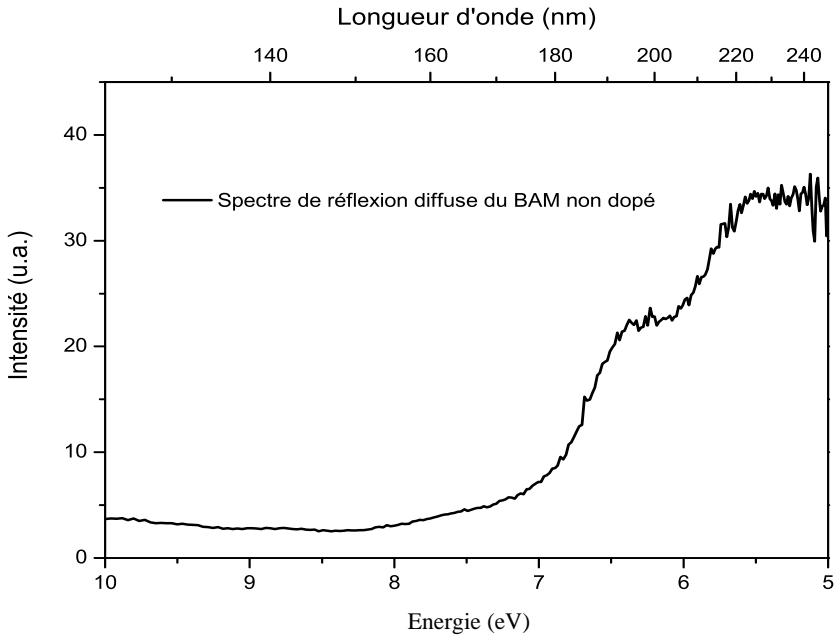


FIG. 4.19 – Spectre de réflexion du BAM non dopé (température ambiante)

Pour corréler ces absorptions aux émissions à 375 et 475 nm, nous avons enregistré les spectres d'excitation, 120 à 240 nm, en utilisant deux filtres interférentiels centrés sur ces deux émissions.

Dans les deux cas, les spectres d'excitation ont donné des résultats équivalents. Cette similitude est certainement liée à plusieurs facteurs qui associés dégradent la résolution et interdisent la séparation des émissions.

- l'émission de ces centres est faible et oblige une ouverture des fentes du monochromateur d'excitation et donc une dégradation de la résolution.
- la largeur spectrale des filtres interférentiels utilisés (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres) entraîne également une perte importante de résolution (zone de recouvrement en longueur d'onde).

La figure 4.20 présente le spectre obtenu avec le filtre interférentiel centré à 475 nm.

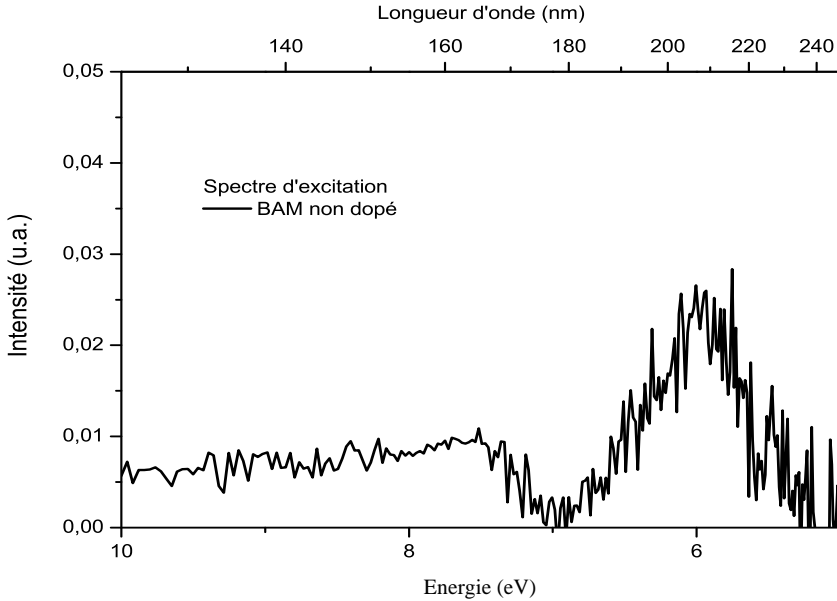


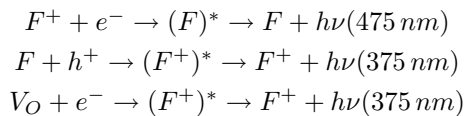
FIG. 4.20 – Spectre d'excitation du BAM non dopé : émission centrée à 450 nm (température ambiante)

La structure du spectre peut être divisée en deux parties :

- la zone, 120 à 180 nm, correspond à l'absorption de l'excitation via la matrice.
- la zone, 180 à 240 nm, correspond à l'absorption directe des centres luminescents.

Le spectre d'excitation permet de corréliser les émissions à 375 et 475 nm à la bande d'absorption centrée à 200 nm. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse proposée dans l'attribution des émissions à 375 et 475 nm aux centres F/F^{+} .

Pour l'excitation haute énergie, le mécanisme de fluorescence s'expliquerait par la capture par les centres F/F^{+} d'un électron ou d'un trou :



avec V_O une vacance d'oxygène

Le faible rendement lumineux lors d'une excitation via la matrice serait lié à la compétition entre les mécanismes de capture des charges (électron ou trou) entre les différents impuretés (chrome, europium...) du matériau et les centres F/F^+ .

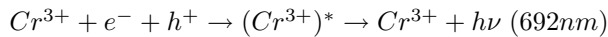
Outre l'attribution des émissions à 375 et 475 nm, ces résultats permettent d'identifier la bande d'absorption centrée à 200 nm, visible sur les spectres de réflexion et d'excitation du BAM : Eu^{2+} . Cette remarque est importante. Comme nous l'avons souligné, lors de la description du spectre d'excitation du BAM : Eu^{2+} , il existe probablement un transfert d'énergie entre ces pièges et l'europium.

4.2.2.2 Excitation X

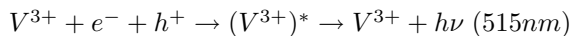
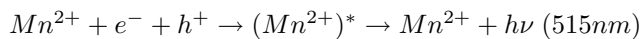
Sous irradiation X, on distingue deux émissions :

- un spectre de raies à 692 nm.
- une bande large centrée à 515 nm.

Emission du chrome trivalent L'émission des ions chrome trivalents sous excitation X est induite par la capture séquentielle des charges libres électrons et trous [57-59]. Le mécanisme de luminescence s'écrit :



Emission du manganèse divalent ou du vanadium L'attribution, dans la littérature, de l'émission centrée 515 nm n'est pas unique. Les auteurs attribuent cette émission soit aux ions vanadium trivalents [55], soit aux ions manganèse divalents [56]. Dans les deux cas le mécanisme de fluorescence est identique, capture séquentielle des paires électrons/trous :



On peut noter que l'émission n'est pas symétrique : possibilité de multi-sites.

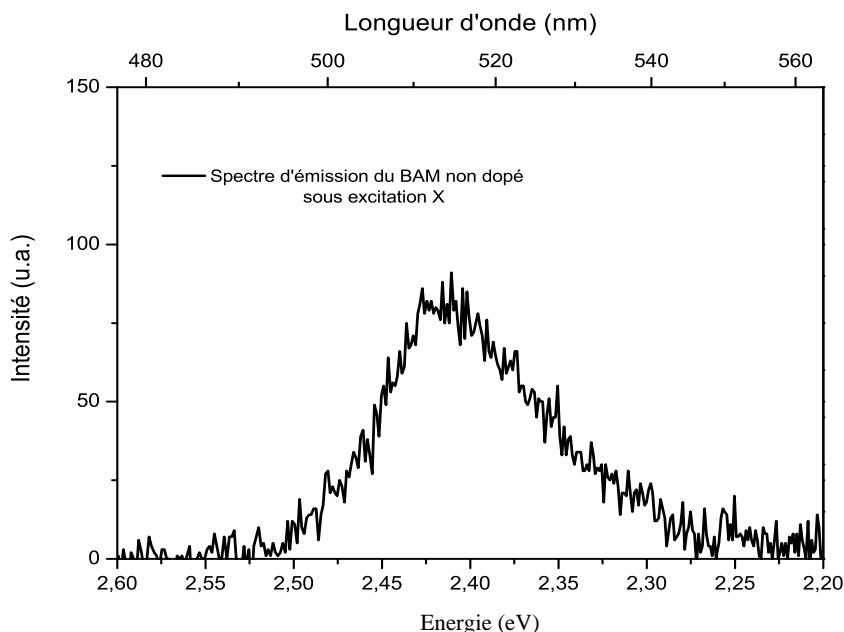


FIG. 4.21 – Emission du BAM non dopé sous excitation X

4.3 Evolution des propriétés de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la température

Ce paragraphe présente une approche essentiellement phénoménologique des mécanismes de fluorescence du BAM : Eu^{2+} . Il permet néanmoins de mettre en évidence un rapport direct entre certains défauts du matériau et les processus de fluorescence du luminophore.

L'étude est basée sur l'évolution de la fluorescence du BAM : Eu^{2+} sous excitation continue en fonction de la température.

Les longueurs d'onde d'excitation ont été choisies (cf spectre d'excitation) pour tenir compte des différents mécanismes d'excitation du luminophore :

- Excitation directe du dopant : bandes $5d$ (305 et 240 nm)
- Excitation via la matrice : 160 nm

Dans toute l'étude, la température évolue linéairement (vitesse de 5 ou 10 K par minute). Pour vider les pièges du matériau, les échantillons sont chauffés à 700 K (quelques minutes) avant chaque mesure.

Dans la suite du paragraphe, nous ne prenons en compte que la forme et les évolutions des

variations. L'intensité différente des sources d'excitation ne permet aucune comparaison quantitative des variations.

4.3.1 Résultats

4.3.1.1 Excitation à 305 nm : excitation localisée dans la bande $4f5d$ (basse énergie)

La figure 4.22 représente l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 305 nm, excitation directe de l'euporium divalent dans la bande $5d$ de plus basse énergie, en fonction de la température (de 150 à 700 K, rampe à 5 K par minute).

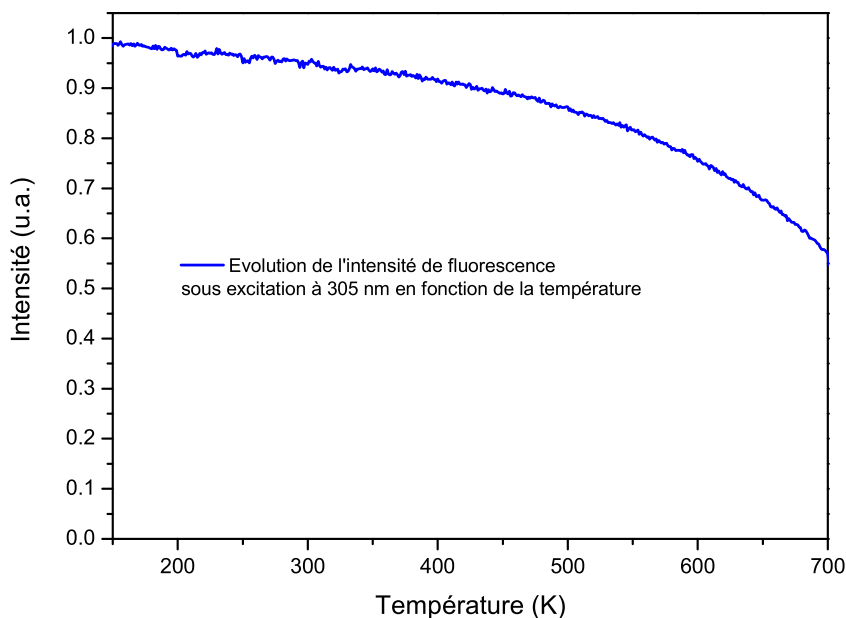


FIG. 4.22 – Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 305 nm en fonction de la température

On observe une diminution du rendement lumineux lorsque la température augmente.

4.3.1.2 Excitation à 240 nm : excitation localisée dans la bande $4f5d$ (haute énergie)

La figure 4.23 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 240 nm en fonction de la température. L'excitation correspond aux transitions directes entre le niveau fondamental de l'euporium et les niveaux de la bande $5d$ de plus haute énergie.

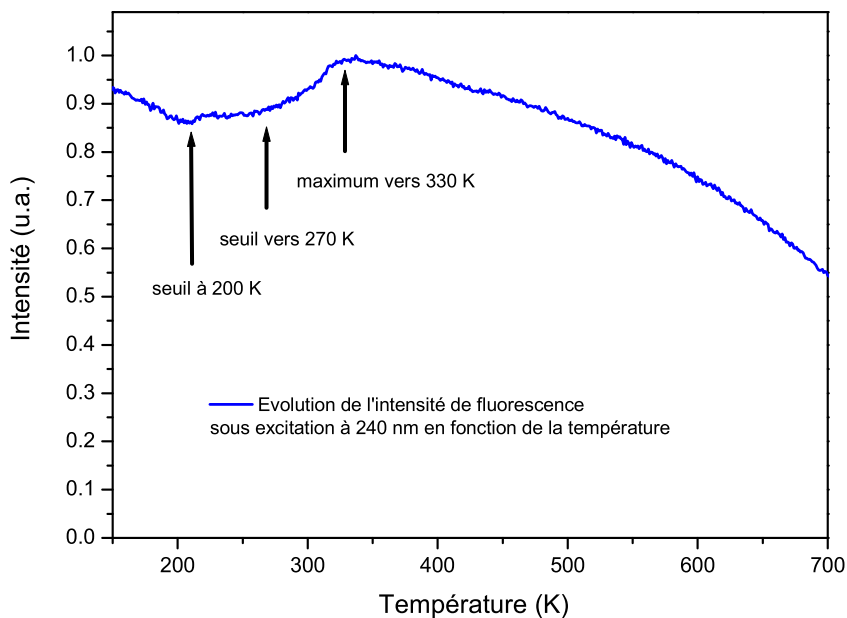


FIG. 4.23 – Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 240 nm en fonction de la température

Les variations d'intensité avec la température, observées sous excitation à 240 nm, sont différentes et plus complexes que celles obtenues sous excitation à 305 nm. On constate, cependant, un point commun entre les deux excitations.

- Entre 350 et 700 K, une dégradation identique du rendement lumineux aux températures élevées.

Par contre l'évolution de l'intensité de fluorescence aux basses températures est différente.

- En dessous de 200 K, la fluorescence diminue de façon continue (baisse de l'ordre de 10% de l'intensité initiale).
- Entre 200 et 270 K, après un légère croissance de l'intensité de fluorescence, le signal reste stable.
- Au dessus 270 K, l'intensité de fluorescence augmente pour atteindre un maximum vers 330 K.

4.3.1.3 Excitation à 160 nm : excitation délocalisée (bande de valence/bande de conduction)

La figure 4.24 représente l'évolution de la fluorescence sous excitation continue à 160 nm (condition panneau) en fonction de la température. L'excitation correspond non seulement aux transitions entre le niveau fondamental de l'euporium et les bandes $5d$ mais également entre la bande de valence et la bande de conduction.

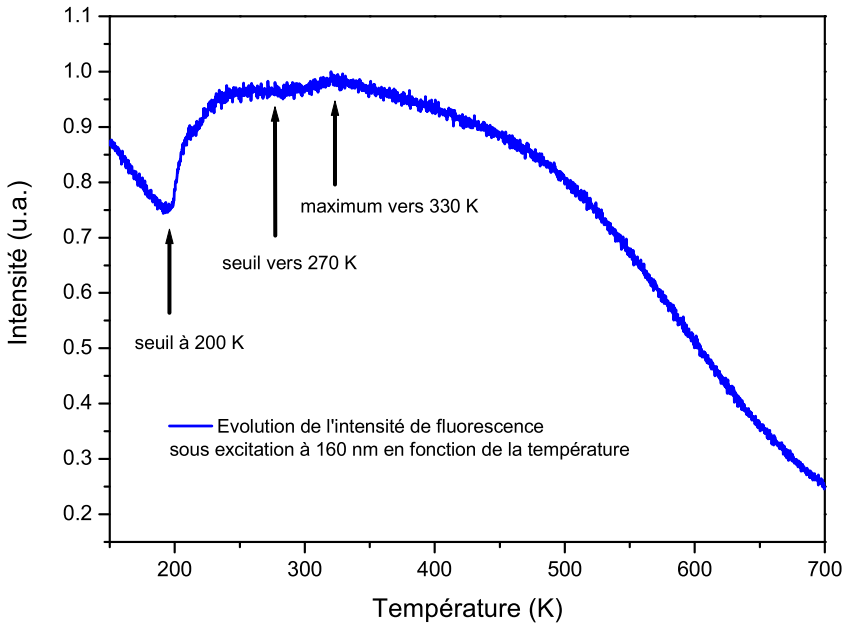


FIG. 4.24 – Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 160 nm en fonction de la température

Evolution de la fluorescence aux basses températures : Elle est proche de celle observée pour les excitations à 240 nm. On retrouve :

- la diminution du signal pour les températures inférieures à 200 K.
- les deux seuils en température vers 200 et 270 K.

Par contre l'augmentation de l'intensité de fluorescence observée au dessus du premier seuil (200 K) est nettement plus importante. La variation du signal, difficilement visible sur les courbes précédentes, est ici très marquée.

L'évolution vers 270 K (second seuil) présente un comportement proche dans les deux configurations d'excitation. La croissance relative du signal est néanmoins plus faible dans le cas de l'excitation à 160 nm.

Evolution de la fluorescence aux températures élevées : Dans ce domaine de température, le comportement est sensiblement différent sous excitation à 240 et à 160 nm. Si l'on observe toujours une diminution relativement faible entre 350 et 450 K, la dégradation du rendement lumineux s'accroît pour les températures supérieures.

4.3.2 Interprétation

Nous venons de le voir, le rendement lumineux du luminophore dépend non seulement de la longueur d'onde d'excitation mais également de la température. Dans un souci de clarté, nous avons séparé l'analyse de nos résultats afin de mettre en parallèle les évolutions observées expérimentalement et les mécanismes qui s'y rattachent :

- Evolution de l'intensité de fluorescence à haute température sous excitation à 305 et 240 nm due à un phénomène d'extinction thermique depuis les niveaux d'énergie de l'euporium.
- Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation à 240 et 160 nm pour les températures inférieures à 200 K liée à la délocalisation (autoionisation) et au piègeage d'un électron de l'euporium.
- Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation à 240 et 160 nm dans le domaine de température 200-330 K induite par la libération de l'énergie piégée à basse température.
- Evolution de l'intensité de fluorescence à haute température sous excitation à 160 nm attribuée à la perturbation de la migration des paires électron/trou vers le dopant.

4.3.2.1 Extinction thermique depuis les niveaux d'énergie de l'euporium

L'évolution commune aux excitations à 305 et 240 nm, diminution continue du rendement lumineux en fonction de la température entre 300 et 700 K, est liée à un phénomène d'extinction thermique, la probabilité de désexcitation non radiative du niveau $5d$ vers le niveau fondamental de l'euporium augmentant avec la température.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris les mesures de l'intensité de fluorescence dans la gamme de température 300 à 700 K en enregistrant également le déclin de fluorescence de l'euporium.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.25. Les évolutions de l'intensité de fluorescence et du déclin, ont été normées par leur valeur mesurée à 300 K.

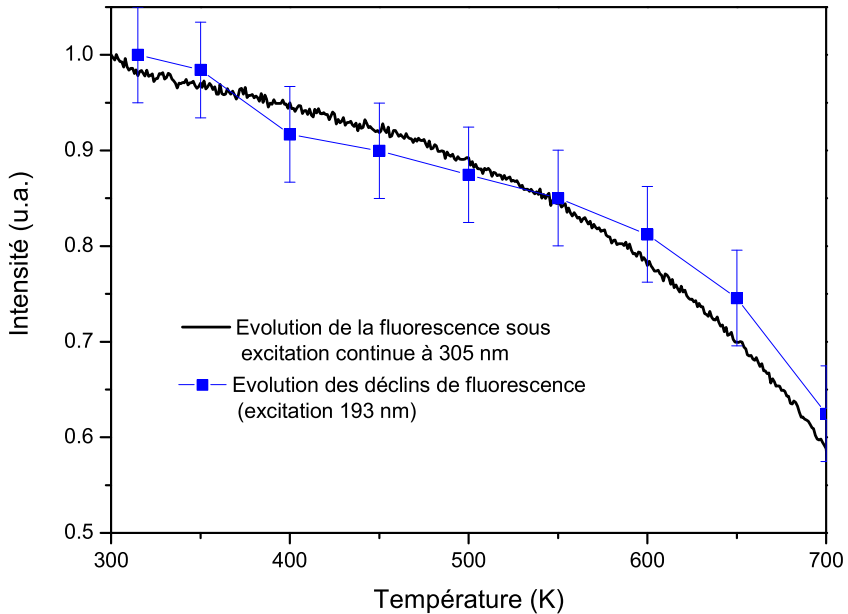


FIG. 4.25 – Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 305 nm en fonction de la température

Les résultats confirment l'hypothèse. La correspondance entre l'évolution du rendement lumineux et le déclin de fluorescence est correcte. Le déclin de fluorescence devient plus rapide lorsque la température augmente. Ce qui correspond bien au processus attendu lors d'une extinction thermique :

$$\tau_T = \tau_0 \frac{1}{1 + C \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$$

avec τ_0 le déclin à 0 K et ΔE la barrière énergétique à franchir pour obtenir l'extinction thermique.

4.3.2.2 Ionisation de l'euporium

Pour les températures inférieures à 200 K, le rendement lumineux sous excitation à 240 et 160 nm décroît.

A ces énergies d'excitation, l'explication la plus plausible est de rattacher cette dégradation à une diminution de la concentration en dopant suite à la délocalisation d'un électron de l'euporium dans la bande de conduction (autoionisation).

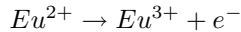
Les évolutions observées à ces températures vont dès lors dépendre de la probabilité d'auto-ionisation de l'euporium et donc de la longueur d'onde d'excitation :

- sous excitation à 305 nm, l'absorption se fait directement entre le niveau fondamental de l'euporium et la bande 5d de plus basse énergie. Cette bande

est située relativement bas dans le gap du matériau, interdisant le processus d'autoionisation du dopant.

- sous excitation à 240 nm, l'absorption s'effectue toujours entre les niveaux du dopant mais dans ce cas les transitions se font vers la bande $5d$ de plus haute énergie. Cette bande se situant partiellement ou complètement dans la bande de conduction, le mécanisme d'autoionisation du dopant devient possible. L'électron peut alors :

- soit se désexciter non radiativement vers la bande $5d$ de plus basse énergie, entraînant l'émission du dopant.
- soit être délocalisé dans les niveaux de la bande de conduction. L'euporium divalent perd alors un électron qui va se piéger sur un défaut du lumino-phore :



L'intensité de fluorescence diminue en même temps que la concentration en europium divalent.

- sous excitation à 160 nm, le mécanisme est comparable. Il existe néanmoins deux différences importantes entre le mécanisme d'auto-ionisation sous excitation à 240 et à 160 nm.
 - L'énergie cinétique des électrons délocalisés est relativement faible sous excitation à 240 nm et plus importante sous excitation à 160 nm.
 - Le mécanisme d'autoionisation se produit préférentiellement en surface sous excitation à 160 nm et dans la totalité du volume du matériau sous excitation à 240 nm. Cette caractéristique implique que les pièges responsables de la capture des électrons délocalisés sont également répartis préférentiellement en surface sous excitation à 160 nm et dans le volume du lumino-phore à 240 nm.

4.3.2.3 Libération de l'énergie piégée à basse température

L'évolution du rendement lumineux peut difficilement s'expliquer sans faire intervenir un mécanisme de piègeage (capture et libération). Ce processus est intimement lié à celui de délocalisation des électrons du dopant proposé précédemment.

- Pour les températures inférieures à 200 K, une partie des électrons portés sur le niveau $5d$ est transférée puis piégée par les défauts du matériau.
- Au dessus de 200 K, les électrons piégés sont libérés et capturés par le dopant. L'augmentation de l'intensité de fluorescence est donc fonction du nombre d'électrons piégés aux basses températures (inférieures à 200 K).

Les évolutions de fluorescence s'interprètent dès lors en prenant en compte deux niveaux pièges.

- un défaut peu profond avec un seuil de libération situé vers 200 K.
- un deuxième plus profond avec un seuil de libération localisé vers 270 K.

Les différences d'intensité observées après les seuils à 200 et 270 K entre les excitations à 240 et 160 nm montrent que le peuplement de ces défauts est fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Cette remarque prend tout son sens, lorsque l'on fait l'hypothèse que l'un des défauts (seuil à 270 K) est situé dans la totalité du volume du matériau et le second (seuil 200 K) préférentiellement en surface. Dans ce cas de figure, le peuplement du second défaut serait peu probable sous excitation à 240 nm (faible augmentation de l'intensité de fluorescence vers 200 K sous excitation à 240 nm) et au contraire très efficace à 160 nm (augmentation importante de l'intensité de fluorescence vers 200 K sous excitation à 160 nm). L'interprétation est analogue pour expliquer les différences d'évolution de la fluorescence vers le deuxième seuil en température (270 K).

4.3.2.4 Perturbation de la migration des paires électron/trou vers le dopant

Les évolutions de l'intensité de fluorescence à haute température, nous l'avons montré sur les évolutions du signal sous excitation à 305 et 240 nm, sont liées à une extinction thermique depuis les niveaux du dopant. Par contre ce processus ne suffit pas à expliquer les variations observées sur la courbe sous excitation à 160 nm, où la dégradation du rendement lumineux est accentuée (figure 4.26).

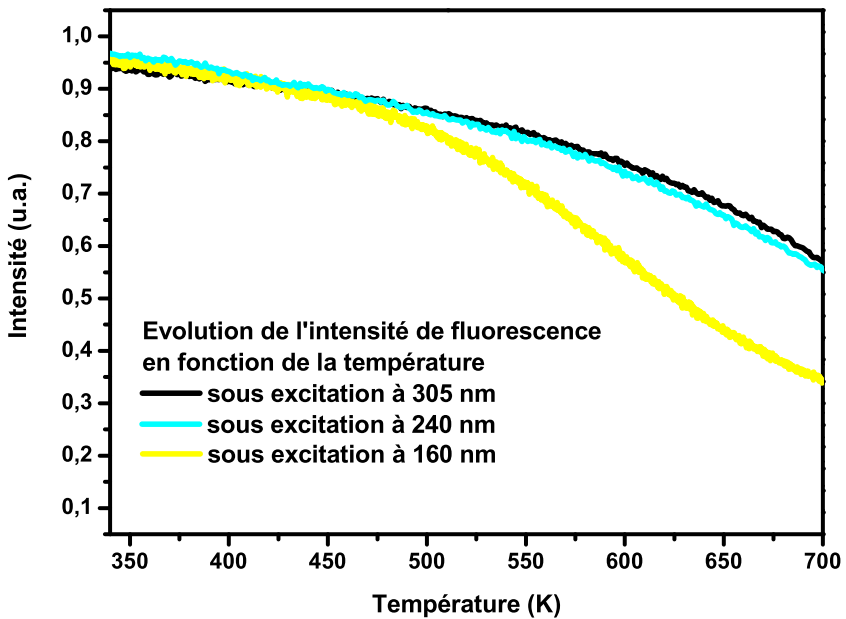


FIG. 4.26 – Evolution de l'intensité de fluorescence sous excitation continue à 160 nm en fonction de la température (haute température)

Pour expliquer cette évolution, il faut comprendre les différences essentielles liées à ces trois excitations :

- Pour les longueurs d’onde 305 et 240 nm, les mécanismes d’excitation sont sensiblement comparables. L’excitation est liée aux transitions directes entre les niveaux du dopant.
- Pour les excitations à 160 nm, la situation est différente. L’absorption se fait non seulement entre les niveaux du dopant mais également via la matrice par la création de paires électron/trou.

Contrairement aux mécanismes sous excitation à 305 et 240 nm, la dégradation n’est pas uniquement rattachée à un processus d’extinction thermique depuis les niveaux du dopant, mais également à une perturbation des mécanismes de recombinaison des paires électron/trou sur l’euporium.

A haute température, les paires électron/trou se recombinaient non radiativement avant d’atteindre le dopant, soit directement (extinction thermique depuis les bandes de conduction et de valence) soit via la capture de ces paires par des défauts du matériau (extinction thermique depuis ces niveaux pièges). Dans les deux cas, les paires électron/trou ne se recombinaient plus via l’euporium, le rendement lumineux diminue.

4.3.3 Modèle

Si les mesures mettent en évidence le rôle des défauts dans les mécanismes de fluorescence, elles apportent peu d’information sur la nature des pièges mis en jeu.

Nous l’avons montré ces défauts sont des pièges à électrons. Dans les oxydes la majorité de ces centres sont liés aux vacances d’oxygène du matériau. On peut dès lors émettre l’hypothèse que les défauts observés sur les évolutions du rendement lumineux du BAM : Eu^{2+} correspondent aux vacances d’oxygène et aux centres F^+ .

En attribuant les évolutions d’intensité observées à ces centres, on peut prolonger notre analyse et préciser le mécanisme observé sous excitation à 160 nm aux températures élevées. La décroissance du signal au delà de 450 K serait liée à un phénomène d’extinction thermique depuis les centres F/F^+ . Dans l’alumine, les centres F sont le siège d’un processus d’extinction thermique situé vers 450 K [57]. Le mécanisme pourrait être comparable dans le cas du BAM : Eu^{2+} .

Ce mécanisme est d’autant plus probable que l’absorption à 160 nm s’effectue en surface, où le matériau est fortement perturbé. La densité élevée en pièges favorise les transferts directs entre les défauts, aboutissant de proche en proche à une recombinaison non radiative.

En résumé, les mesures du rendement lumineux réalisées en fonction de la longueur d’onde d’excitation et de la température permettent d’identifier plusieurs mécanismes liés à la fluorescence du BAM : Eu^{2+} :

- extinction thermique du niveau émetteur $5d$.
- autoionisation du dopant.
- transferts énergétiques entre le dopant et deux niveaux pièges.
- extinction thermique depuis les niveaux pièges (excitation à 160 nm et aux températures supérieures à 450 K).

La figure 4.27 résume ces différents mécanismes :

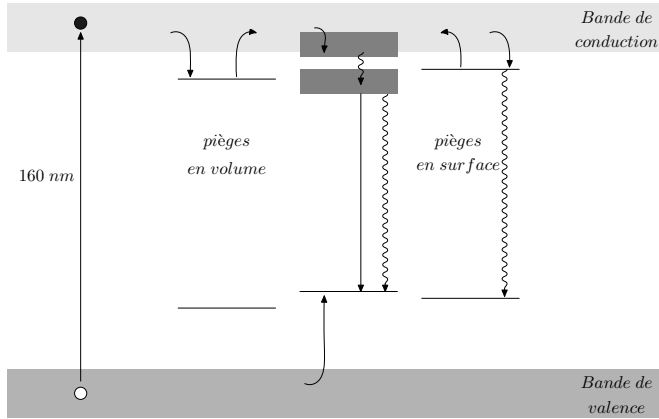


FIG. 4.27 – Hypothèses sur les mécanismes expliquant la variation de fluorescence du BAM : Eu^{2+} avec la température en fonction de la longueur d’onde d’excitation

4.4 Conclusion sur les mécanismes de fluorescence du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

Ce chapitre est une étape importante de notre étude. Il permet de dégager trois caractéristiques importantes du BAM : Eu^{2+} :

- l’existence d’impuretés dans le matériau.
- la forte concentration en défauts.
- le rôle de certains de ces pièges dans les mécanismes de fluorescence.

Impuretés L’identification des impuretés présente dans le BAM : Eu^{2+} est importante dans le but d’expliquer les mécanismes de dégradation du matériau. Ces ions sont autant de voies possibles de perturbation des mécanismes de fluorescence.

Défauts préexistants La cartographie des défauts intrinsèques du luminophore est un atout essentiel pour la compréhension des mécanismes de fluorescence mais également de ceux liés à la dégradation du matériau. Si une identification de tous les pièges n’a pu être possible, nous avons, néanmoins, dégagé des caractéristiques intéressantes de certains de ces défauts.

- Nos mesures, comme la structure du BAM : Eu^{2+} le laissait supposer, ont montré que ce luminophore est un matériau où la concentration en défauts est élevée. Ces pièges sont stables dans un vaste domaine de températures (50 K à 650 K).
- En recoupant les spectres d’excitation, de réflexion diffuse et d’émission, nous avons identifié certaines propriétés des centres F/F^+ . Ces

défauts sont certainement liés à la bande d'absorption centrée sur 205 nm et aux émissions observées à 375 et 475 nm.

- De plus, les évolutions du rendement lumineux sous excitation continue (influence des seuils de température à 200 et 270 K), montrent que les centres F/F^+ sont probablement liés aux pics de thermoluminescence entre 50 et 330 K.

Ces points sont d'autant plus importants que ces défauts sont certainement les plus nombreux dans le BAM : Eu^{2+} .

Mécanismes de fluorescence C'est sans doute le point le plus important de ce chapitre. Nous avons mis en évidence le rôle des centres F/F^+ dans les processus de fluorescence.

- A basse température, ces défauts peuvent piéger les électrons.
- A haute température, ces défauts peuvent perturber la migration des électrons dans la bande de conduction vers le dopant.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] M.G.Öbbels ; S.Kimura et E.Woermann. *J. Sol. Stat. Chem.*, 136 :253–57, 1998.
- [2] M.G.Öbbels ; S.Kimura et E.Woermann. *J. Sol. Stat. Chem.*, 136 :258–62, 1998.
- [3] A.L.N.Stevens et A.D.M.Schrama De Pauw. *J. Electrochem. Soc.*, 123 :691, 1976.
- [4] A.L.N.Stevens. *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978.
- [5] Y.F.Yao et J.T.Kummer. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 :123, 1967.
- [6] R.Collongues ; D.Gourier ; A.Kahn ; J.P.Boilot ; P.Colomban et A.Wicker. *J. Phys. Chem. Sol.*, 45 :981–1013, 1984.
- [7] C.Breevers et M.Ross. *Z. Krist.*, 97 :59, 1937.
- [8] B.Smet ; J.Rurten et J.Verlijndonk. *J. Electrochem. Soc.*, 136 :2119, 1989.
- [9] L.Sheng-Li ; W.Shu-Bin et S.Qiang. *Chin. J. Appl. Chem.*, 31 :57, 1997.
- [10] P.W.Levy. *Phys. Rev.*, 123 :1226–33, 1961.
- [11] F.T.Gamble ; R.H.Bartram ; C.G.Young ; O.R.Gilliam et P.W.Levy. *Phys. Rev.*, 138 :A577–A583, 1965.
- [12] R.H.Bartram ; C.E.Swenberg et J.T.Fournier. *Phys. Rev.*, 139 :A941–A951, 1965.
- [13] F.T.Gamble ; R.H.Bartram ; C.G.Young ; O.R.Gilliam et P.W.Levy. *Phys. Rev.*, 138 :A577–A583, 1965.
- [14] S.Y.La ; R.H.Bartram et R.T.Cox. *J. Phys. Chem. Solids*, 34 :1079–86, 1973.
- [15] T.J.Turner et J.H.Crawford Jr. *Phys. Rev. B*, 13 :1735–40, 1976.
- [16] B.D.Evans et M.Stapelbroek. *Phys. Rev. B*, 18 :7089–98, 1978.
- [17] K.H.Lee et J.H.Crawford Jr. *Phys. Rev. B*, 19 :3217–21, 1979.
- [18] B.J.Jeffries ; J.D.Brewer et G.P.Summers. *Phys. Rev. B*, 24 :6074–82, 1981.
- [19] T.Tanabe ; M.Fuliwara et K.Miyazaki. *J. Nucl. Mat.*, 233 :1344–48, 1996.
- [20] A.I.Surdo ; V.S.Kortov et V.A.Pustovarov. *Rad. Mes.*, 33 :587–91, 2001.
- [21] G.P.Summers ; G.S.White ; K.H.Lee et J.H.Crawford Jr. *Phys. Rev. B*, 21 :2578–84, 1980.
- [22] A.Lorincz ; M.Puma ; F.J.James et J.H.Crawford Jr. *J. Appl. Phys.*, 53 :927–32, 1982.
- [23] G.S.White ; R.V.Jones et J.H.Crawford Jr. *J. Appl. Phys.*, 53 :265–70, 1982.
- [24] J.R.Martinelli ; E.Sonder ; R.A.Weeks et R.A.Zuhr. *Phys. Rev. B*, 33 :5698–5701, 1986.

- [25] L.S.Cain ; G.J.Pogatshnik et Y.Chen. *Phys. Rev. B*, 37 :2645–52, 1988.
- [26] A.Ibarra ; D.F.Mariani et M.J.DeCastro. *Phys. Rev. B*, 44 :12158–65, 1991.
- [27] A.Ibarra ; F.A.Garner et G.L.Hollenberg. *J. Nucl. Mat.*, 219 :135–38, 1995.
- [28] R.Devanathan ; N.Yu ; K.E.Sickafus et M.Nastasi. *J. Nucl. Mat.*, 232 :59–64, 1996.
- [29] A.Ibarra ; R.Vila et F.A.Garner. *J. Nucl. Mat.*, 233 :1336–39, 1996.
- [30] I.V.Afanasyev-Charkin ; V.T.Gritsyna ; D.W.Cooke ; B.L.Bennett ; C.R.Evans ; M.G.Hollander et K.E.Sickafus. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 148 :787–92, 1999.
- [31] V.T.Gritsyna ; I.V.Afanasyev-Charkin ; V.A.Kobyakov et K.E.Sickafus. *J. Nucl. Mat.*, 283 :927–31, 2000.
- [32] J.Hölsa ; H.Jungner ; M.Lastusaari et J.Niityjoski. *J. Alloys and Compounds*, 323-324 :326–30, 2001.
- [33] J.He ; L.Lin ; T.Lu et P.Wang. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 191 :596–99, 2002.
- [34] T.Gbehi ; D.Gourier ; J.Thery et D.Vivien. *J. Sol. Stat. Chem.*, 83 :340–49, 1989.
- [35] D.Gourier ; F.Laville ; D.Vivien et C.Valladas. *J. Sol. Stat. Chem.*, 61 :67–80, 1986.
- [36] D.Gourier ; T.Gbehi ; R.Visocekas ; J.Thery et D.Vivien. *Phys. Stat. Sol. B*, 152 :415–29, 1989.
- [37] K.O'Donnell ; R.C.Barklie et B.Henderson. *J. Phys. C*, 11 :3871–79, 1978.
- [38] R.C.Barklie ; J.R.Niklas et J.M.Spaeth. *J. Phys. C*, 13 :1745–55, 1980.
- [39] S.R.Kurtz ; D.G.Stinson et H.J.Stapleton. *Phys. Rev. B*, 24 :4983–98, 1981.
- [40] K.C.Mishra ; M.Raukas ; A.Ellens et K.H.Johnson. *J. Lum.*, 96 :95–105, 2002.
- [41] A.Ellens ; F.Zwaschka ; F.Kummer ; A.Meijerink ; M.Raukas et K.Mishra. *J. Lum.*, 93 :147–53, 2001.
- [42] Y.I.Kim ; K.B.Kim ; M.J.Joon et J.S.Hong. *J. Lum.*, 99 :91–100, 2002.
- [43] R.L.Cohen ; J.P.Remeika et K.W.West. *J. Phys. C*, 34 :513, 1974.
- [44] F.M.Ryan ; W.Lehmann ; D.W.Feldman et J.Murphy. *J. Electrochem. Soc.*, 121 :1475–81, 1974.
- [45] G.Blasse. *Phys. Stat. Sol. B*, 55 :K131–34, 1973.
- [46] H.A.Weakliem. *Phys. Rev. B*, 6 :2743–48, 1972.
- [47] T.Beltrame ; G.Mariotto ; M.Montagna et F.Rossi. *J. Lum.*, 48-49 :537–40, 1991.
- [48] T.Hattori ; H.Kobayashi ; H.Yugami et M.Ishigame. *Sol. Stat. Ionics*, 79 :21–25, 1995.
- [49] G.Molnar ; J.Borossay ; M.Benabdesselam ; P.Iacconi ; D.Lapraz ; K.Süvegh et A.Vertes. *Phys. Stat. Sol. A*, 179 :249–60, 2000.
- [50] J.Vallayer ; C.Jardin et D.Tréheux. *Opt. Mat.*, 16 :329–33, 2001.
- [51] P.K.Bandyopadhyay et G.P.Summers. *Phys. Rev. B*, 31 :2422–26, 1985.
- [52] V.I.Flerov ; A.V.Flerov et S.I.Flerov. *Rad. Mes.*, 26 :253–58, 1996.
- [53] O.A.Plaksin et V.A.Stepanov. *Sol. Stat. Spec.*, 90 :612–621, 2001.

- [54] J.Boilot ; A.Kahn ; J.Thery ; R.Collongues ; J.Antoine ; D.Vivien ; C.Chevrette et D.Gourier. *Electrochimica Acta*, 22 :741–45, 1977.
- [55] F.H.Lou et D.W.G.Ballentyne. *J. Phys. C*, page 608, 1968.
- [56] O.N.Boksha ; T.M.Varian et A.A.Popova. *Kristallografiya*, 17 :1063, 1972.
- [57] P.Iacconi. In *ILUM'99*, 1999.

Chapitre 5

Etudes des mécanismes de dégradation du



Influence des recuits

Sommaire

5.1	Position du problème et travaux antérieurs	112
5.1.1	Paramètre influent : les recuits	112
5.1.2	Travaux antérieurs	112
5.2	Résultats expérimentaux	113
5.2.1	Recuit sous air	113
5.2.1.1	Diminution de la concentration en europium divalents . . .	113
5.2.1.2	Augmentation de la concentration en europium trivalent . .	120
5.2.1.3	Evolution de la concentration en pièges	122
5.2.2	Recuit sous atmosphère d'argon/hydrogène	126
5.3	Mécanisme de dégradation du BAM : Eu^{2+} lors de recuits sous air . . .	127
5.3.1	Mécanisme de dégradation	127
5.3.2	Hypothèses sur la cinétique d'oxydation	128
5.3.3	Simulation	129
5.3.3.1	Paramètres	129
5.3.3.2	Résultats	132
5.4	Production d'un BAM résistant aux recuits sous air	133
5.4.1	Principe	133
5.4.2	Résultats	134
5.5	Conclusion sur les mécanismes de dégradation liés aux recuits sous air .	135

5.1 Position du problème et travaux antérieurs

5.1.1 Paramètre influent : les recuits

Malgré les nombreuses recherches effectuées sur les luminophores dans les domaines de l'éclairage et des écrans cathodiques, assez peu de travaux portent sur l'étude des mécanismes de dégradation de ces matériaux. L'absence de travaux publiés se vérifie d'autant plus lorsqu'on s'intéresse aux mécanismes de dégradation des luminophores utilisés dans un secteur d'activité encore récent et soumis à une forte concurrence celui des écrans à plasma.

L'utilisation des luminophores dans les écrans à plasma pose des problèmes spécifiques à cette technologie. Un des aspects essentiels concerne leur tenue dans le temps. Nous avons, dans le premier chapitre, identifié les deux sources principales de dégradation des luminophores dans l'application plasma, celle liée aux processus de fabrication de l'écran et celle induite par son fonctionnement.

Dans ce chapitre nous abordons uniquement les mécanismes liés à la dégradation du luminophore lors de la fabrication d'un panneau. Cette dégradation se traduit par une diminution du rendement lumineux du BAM : Eu^{2+} .

Ce mécanisme, est d'autant plus préjudiciable qu'il dépend de la nature des luminophores (perte de 10 à 20% de l'efficacité lumineuse du BAM : Eu^{2+} , la composante bleue et évolution négligeable pour les composantes rouge et verte).

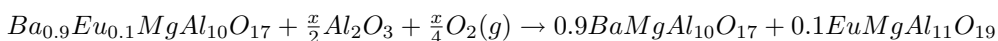
Les étapes qui concernent le conditionnement des luminophores dans la fabrication des écrans à plasma sont relativement peu nombreuses, essentiellement des procédés de sérigraphie (dépot des luminophores dans les cellules plasma). La sérigraphie implique, pour réaliser les dépôts, l'incorporation de composés organiques aux luminophores et impose en conséquence la mise en oeuvre de procédures de recuits sous air pour les éliminer (brulage). Ce sont les températures relativement élevées de ces recuits, de l'ordre de 500°C, qui entraînent la dégradation du rendement lumineux du BAM.

5.1.2 Travaux antérieurs

Les hypothèses proposées pour expliquer la dégradation du BAM durant les recuits mettent principalement en cause la stabilité du dopant.

Les premiers travaux ont été menés par Oshio et al. [1]. Ils ont montré que la dégradation du luminophore est très certainement causée par l'oxydation de l'euporium. La diminution du rendement lumineux du BAM serait donc liée à la disparition des centres Eu^{2+} .

L'étude se base sur l'évolution des spectres d'émission et des spectres XANES (X-ray adsorption Near Edge Structure) en fonction de la température de recuit sur des échantillons dopés en euporium divalent ($BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, $(Sr, Ba, Ca, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu^{2+}$ et $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$). Ces résultats sont opposés à ceux obtenus sur des luminophores dont le dopant n'est pas Eu^{2+} ($LaPO_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$, $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ et $Y_2O_3 : Eu^{3+}$). L'oxydation de l'euporium divalent entraînerait l'apparition progressive, lorsque la température de recuit augmente, d'une deuxième phase (similaire à $EuMgAl_{11}O_{19}$). Oshio et al. [1] ont proposé un mécanisme d'oxydation du $BaMgAl_{10}O_{17}$ tenant compte d'un excès de Al_2O_3 , pouvant exister dans le phosphore non stœchiométrique :



Cette hypothèse a été reprise, plus récemment, par Kim et al. [2].

Diaz et al. [3] ont étudié l'évolution de l'émission du BAM en lien avec la stoechiométrie du matériau, les résultats sont discutés en terme de phase BaO , MgO et Al_2O_3 . Ils font l'hypothèse de l'existence d'un site qui serait lié à un excès d'alumine dans le luminophore (évolution du rapport Al/Ba).

L'émission de l'euporium dans ce site serait décalée vers les basses énergies (515 nm). Ils relient l'instabilité de l'euporium à la présence de ce site et donc à la stoechiométrie du BAM : les recuits provoqueraient une délocalisation du dopant dans ce site, entraînant une déformation de l'émission vers les basses énergies et donc une diminution de l'intensité mesurée à 450 nm.

Yokota et al. [4] ont montré que la dégradation thermique du BAM serait liée à la délocalisation des ions oxygène dans le plan de conduction ionique. Ils établissent un parallèle entre la probabilité de délocalisation des ions oxygène et la stoechiométrie du matériau. Un matériau non stoechiométrique, essentiellement lié à un excès de la phase alumine, faciliterait les processus de dégradation. Ils ne proposent, par contre, aucune explication des mécanismes.

D'autres articles [5-7] font état de la dégradation du BAM durant les recuits sans y apporter d'explication.

5.2 Résultats expérimentaux

Pour étudier le comportement des luminophores durant les processus de fabrication des écrans à plasma, nous avons réalisé deux séries de recuit, sous air (pression atmosphérique) et sous atmosphère contrôlée d'argon/hydrogène (pression atmosphérique). Les températures de recuit s'échelonnent tous les 100°C de 300 à 1000°C. Les paramètres des recuits ont été choisis pour se rapprocher des conditions rencontrées en panneau. La procédure est identique dans les deux cas : montée en température contrôlée, rampe de 5°C par minute, durée de palier de 150 minutes, refroidissement laissé libre (convexion du four).

5.2.1 Recuit sous air

5.2.1.1 Diminution de la concentration en europium divalents

Evolution des spectres d'excitation. La figure 5.1 présente l'évolution des spectres d'excitation réalisés sur les échantillons recuits sous air. Les mesures ont été effectuées sur le dispositif expérimental VUV.

Du point de vue qualitatif, la structure des spectres d'excitation n'évolue pas avec l'augmentation de la température de recuit, seule l'intensité globale diminue. Ces spectres ont la même structure que celui du BAM : Eu^{2+} non recuit avec trois zones d'absorption distinctes :

- absorption via la matrice (120 à 190 nm)
- absorption directe du dopant (220 à 350 nm)
- absorption intermédiaire (190 à 220 nm)

On note une forte diminution de la luminescence du BAM au dessus d'une température de recuit de 500°C.

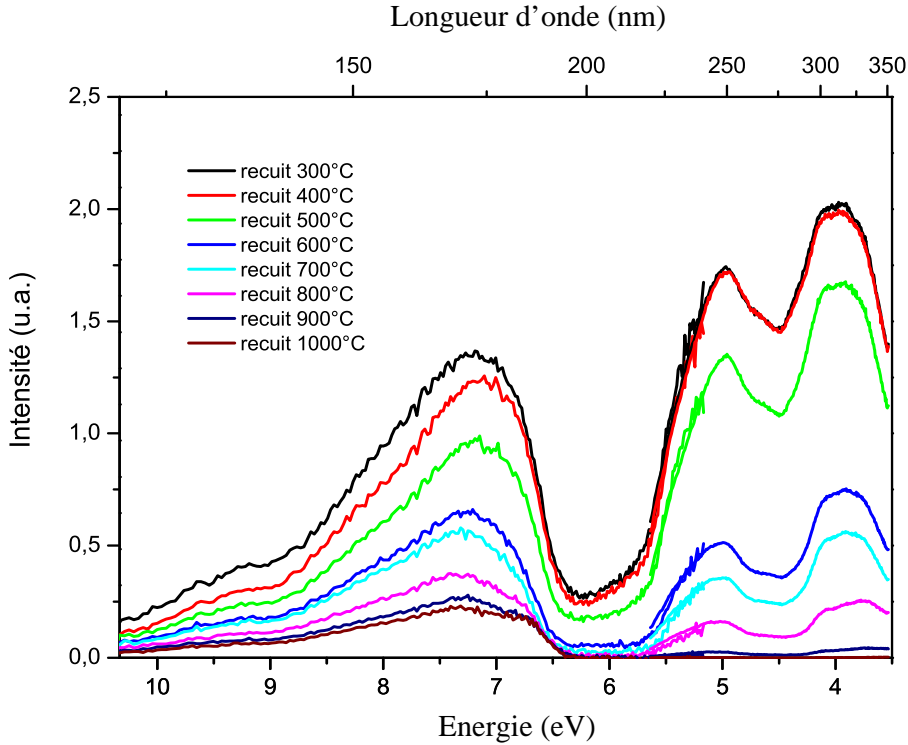


FIG. 5.1 – Evolution des spectres d'excitation du BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air

Pour quantifier ces évolutions, nous avons calculé la diminution relative de l'intensité de fluorescence pour chaque zone d'excitation : intégration des spectres d'excitation sur les trois zones d'absorption normée sur la valeur calculée pour l'échantillon recuit à 300°C. Les résultats sont présentés en fonction de la température de recuit sur la figure 5.2.

Ces résultats vérifient les évolutions décrites précédemment : diminution continue de la fluorescence en fonction de la température de recuit et ce pour les trois gammes d'excitation et l'existence d'une température critique au dessus de laquelle la dégradation s'accélère.

Par contre on remarque une différence dans les évolutions de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

- La dégradation est quasiment totale dans les cas de l'absorption directe du dopant ou celle intermédiaire (de l'ordre de 100% pour une température de recuit de 900°C).
- La dégradation reste limitée à 80% dans le cas de l'excitation via la matrice.

Cette différence est sans doute liée à la contribution dans la fluorescence, d'émissions dues aux impuretés (cf chapitre 4) lors d'une excitation via la matrice.

On observe également une dégradation plus importante de la fluorescence suite à l'ex-

citation dans la plage 193 à 220 nm. Dans cette gamme d'énergie, l'excitation se fait directement (pied de la bande 5*d*) mais surtout via les pièges correspondant à la bande d'absorption centrée à 205 nm. La diminution d'intensité est donc fonction de la dégradation de l'émission du dopant mais également de celle liée aux défauts. Ces émissions sont difficilement séparables de l'émission de l'euprémium divalent.

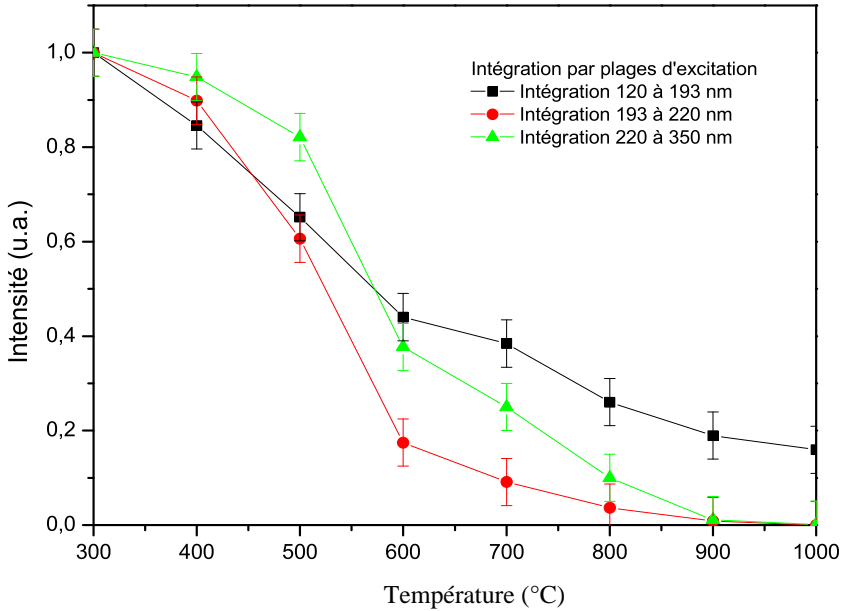


FIG. 5.2 – Evolution des valeurs intégrées sous les spectres d'excitation

Pour confirmer les résultats observés sur les spectres d'excitation, nous avons enregistré les spectres d'émission sur la même série d'échantillons.

Evolution des spectres d'émission. L'évolution des spectres en fonction de la température de recuit est présentée sur la figure 5.3. Les mesures ont été effectuées à l'aide de la caméra CCD (cf chapitre 3).

La structure des spectres d'émission est caractéristique de l'émission de l'euprémium divalent dans le BAM, bande large centrée à 450 nm.

L'évolution de ces spectres avec la température de recuit est similaire à celle observée sur les spectres d'excitation :

- diminution continue de l'intensité de fluorescence en fonction de la température de recuit.

- accélération de la dégradation au dessus d'une température critique, 500°C.

Nous n'observons pas de déplacement ni de déformation de la bande d'émission avec l'augmentation de la température de recuit. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par Diaz et al [3] : déformation des spectres d'émission vers les basses énergies suite à un recuit. L'excès d'alumine ne peut être considéré comme la cause principale de la dégradation du luminophore.

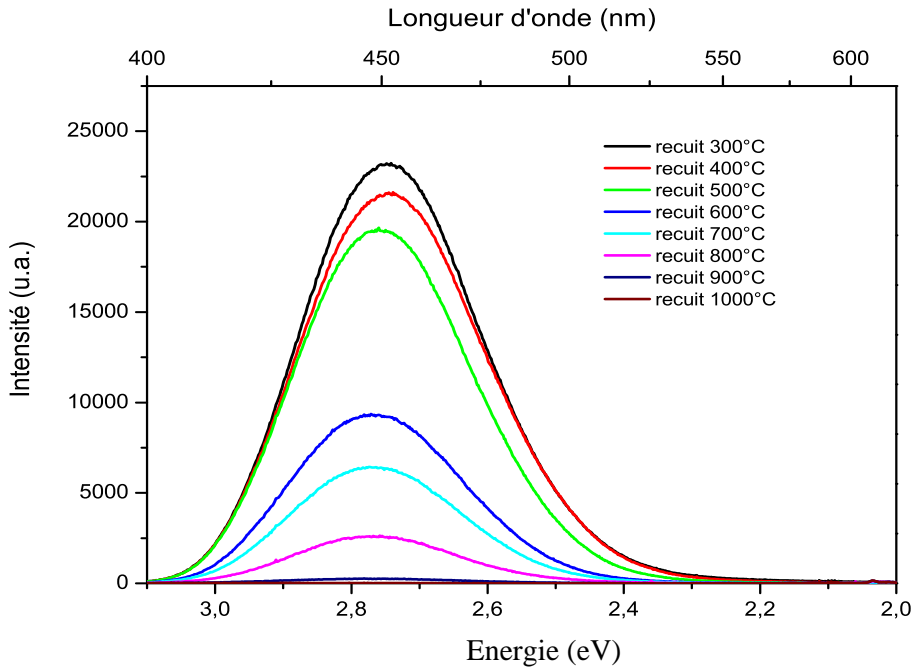


FIG. 5.3 – Evolution des spectres d'émission du BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air sous excitation à 305 nm

L'étude a été complétée par la mesure des spectres de réflexion diffuse sur la même série d'échantillons.

Evolution des spectres de réflexion. L'évolution des spectres de réflexion diffuse est présentée sur la figure 5.4. Les spectres ont été réalisés avec le dispositif VUV (cf chapitre 3).

Contrairement aux résultats obtenus sur les spectres d'excitation, on n'observe pas d'évolution des spectres de réflexion diffuse dans la gamme d'absorption de la matrice.

Ce résultat est important, il confirme que la dégradation de l'intensité de fluorescence est due à la perte des ions europium divalents dans le matériau et non à une diminution de

l'absorption.

L'évolution des courbes dans la zone d'absorption directe du dopant (augmentation de la réflexion) confirme que la concentration en europium diminue lorsque la température de recuit augmente.

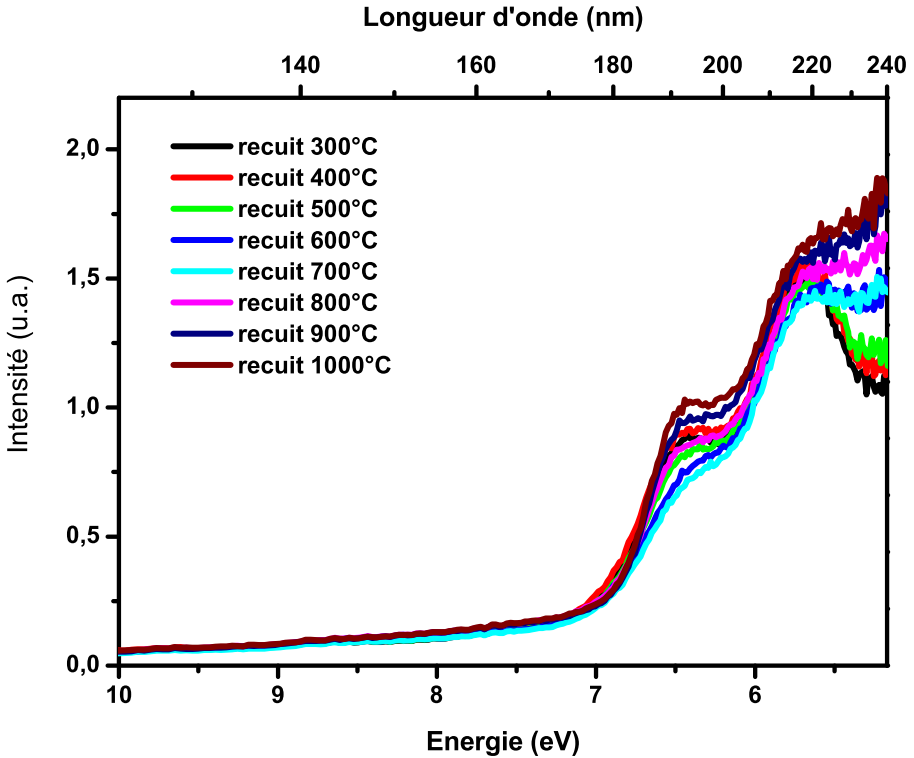


FIG. 5.4 – Evolution des spectres de réflexion du BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air

Pour finaliser l'hypothèse sur la dégradation du BAM liée à la perte progressive du dopant, nous avons mesuré, par résonance paramagnétique électronique (RPE), la concentration en dopant en fonction de la température de recuit.

Evolution des spectres de RPE. L'euporium divalent, configuration fondamentale $4f^7$ et $S = \frac{7}{2}$, est contrairement à l'euporium trivalent, un ion paramagnétique (électron non appa-

reillé). On peut donc, sous réserve de connaître sa réponse RPE dans le matériau, suivre les évolutions de la concentration en dopant en fonction de la température de recuit. Cette série a été réalisée au Laboratoire de Physique des Matériaux, université de Jussieu, par M. Van Berdeleben.

La figure 5.5 représente le signal RPE à température ambiante du BAM non recuit.

La structure, relativement complexe, est dominée par un signal au champ faible, inférieur à 1500 Gauss : deux pics centrés à 700 et 1200 Gauss. Pour confirmer que ce signal est majoritairement dû au dopant, nous avons simulé la réponse RPE de l'euporium divalent dans le BAM.

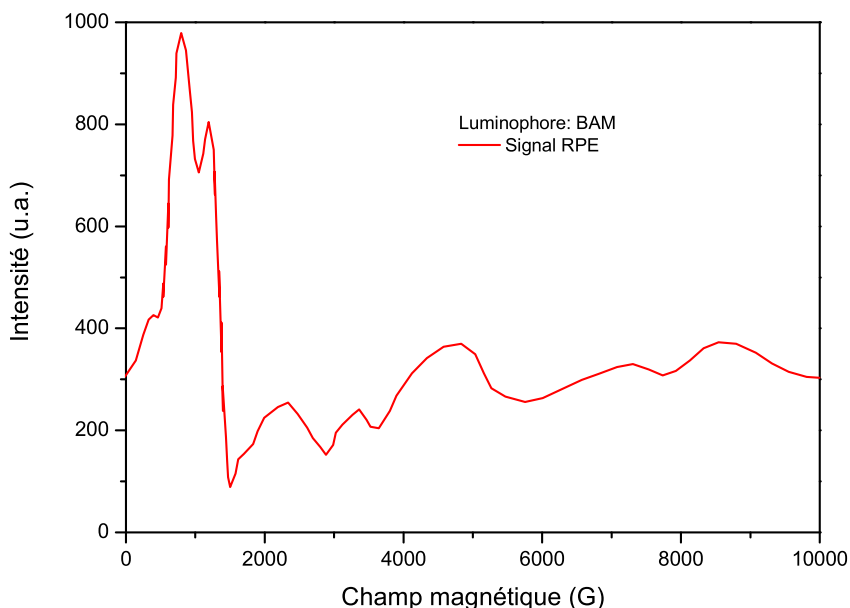


FIG. 5.5 – Réponse RPE du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ Nichia à température ambiante

Pour les paramètres de la simulation, nous tenons compte de la configuration fondamentale de l'euporium divalent, du nombre de sites possibles dans le matériau et de l'interaction de l'environnement sur les niveaux énergétiques de l'ion. Dans notre cas nous avons considéré le dopant uniquement dans son site préférentiel, position Breevers-Ross. Le résultat théorique comparé avec la réponse RPE du BAM est présenté sur la figure 5.6.

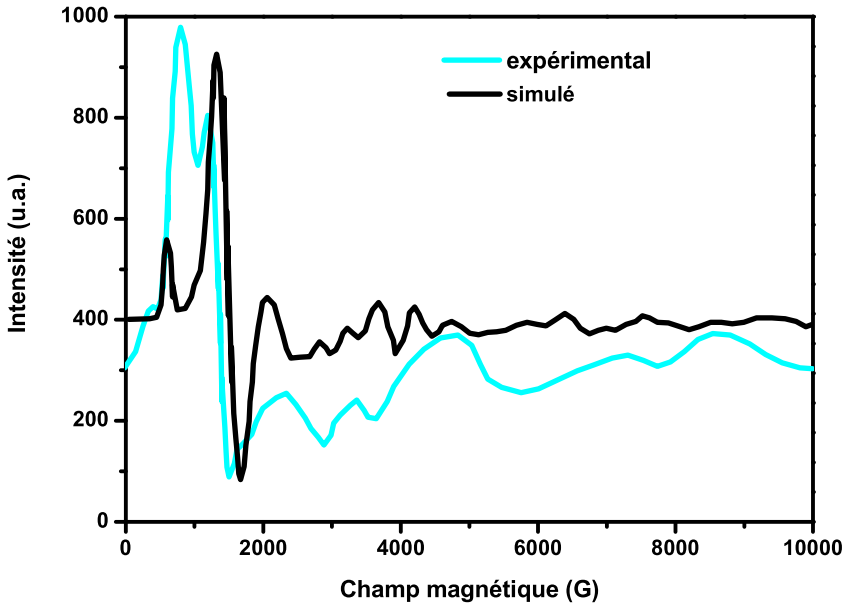


FIG. 5.6 – Comparaison du spectre RPE expérimental (température ambiante) et simulé

On peut considérer que l'accord simulation/expérience est bon. On retrouve la structure caractéristique aux champs magnétiques faibles, deux pics centrés à 700 et 1200 Gauss. Les désaccords sont probablement liés au modèle trop simple utilisé pour simuler la réponse de l'euporium : site unique et environnement.

Cependant il nous semble possible de suivre l'évolution de la concentration de l'euporium dans le BAM en fonction de la réponse RPE.

La figure 5.7 présente l'évolution du signal RPE mesuré (conditions expérimentales identiques) sur deux échantillons ayant subi un recuit sous air à 500 et 650°.

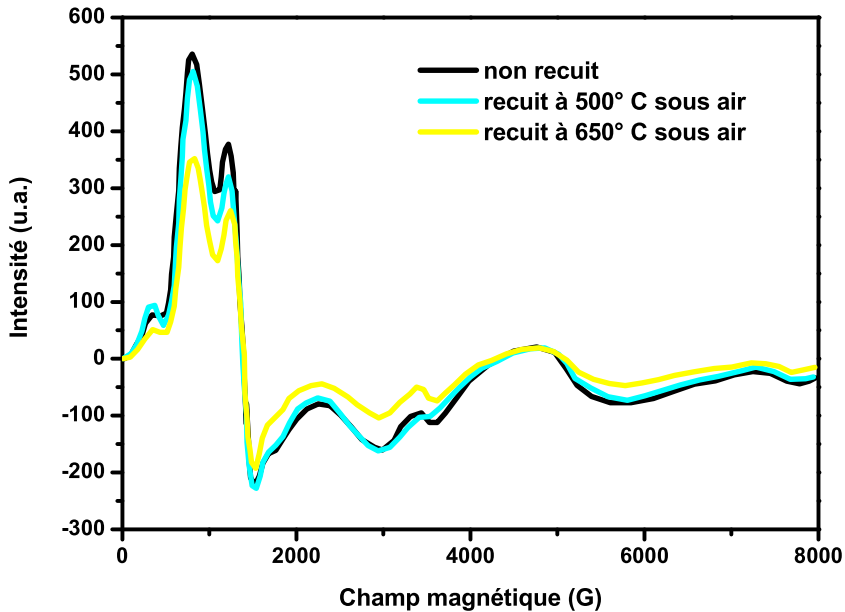


FIG. 5.7 – Evolution des spectres RPE du BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air

La structure des spectres RPE sur les échantillons recuits est similaire à celle du BAM non recuit.

Les résultats confortent notre hypothèse sur la dégradation du BAM liée aux recuits sous air, l'intensité des spectres diminue en fonction de la température des recuits. La dégradation est due à la disparition progressive du dopant lors des recuits sous air.

Si l'on se réfère aux travaux de Oshio et al. [1] nos résultats sont en accord avec l'hypothèse d'une oxydation des ions europium divalents. La disparition des ions Eu^{2+} doit forcément entraîner une augmentation de la concentration en ions Eu^{3+} . Nous avons donc mesuré l'émission des ions europium trivalents sur cette même série d'échantillons.

5.2.1.2 Augmentation de la concentration en europium trivalent

L'émission de l'europium trivalent correspond à un spectre de raies situé entre 570 à 700 nm. Nous avons enregistré les spectres d'émission des échantillons recuits dans la zone d'émission de l'europium trivalent. La procédure expérimentale est identique à celle décrite lors de la mesure des spectres d'émission de l'europium divalent (longueur d'onde d'excitation 305 nm).

Les spectres sont relativement complexes. On peut distinguer deux émissions :

- la première correspond au pied de la bande large de l'euprimum divalent. Elle s'étend sur la totalité du spectre et est visible principalement sur les échantillons non recuits.
- la deuxième, spectre de raies (maximum 612 nm), est, au contraire, quasiment indétectable pour les échantillons recuits à 300 et 400°C, faible pour le matériau recuit à 500°C devient prépondérante pour les températures supérieures.

Ce spectre correspond à l'émission de l'euprimum trivalent. On retrouve les transitions caractéristiques de la configuration $4f^6 : {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$.

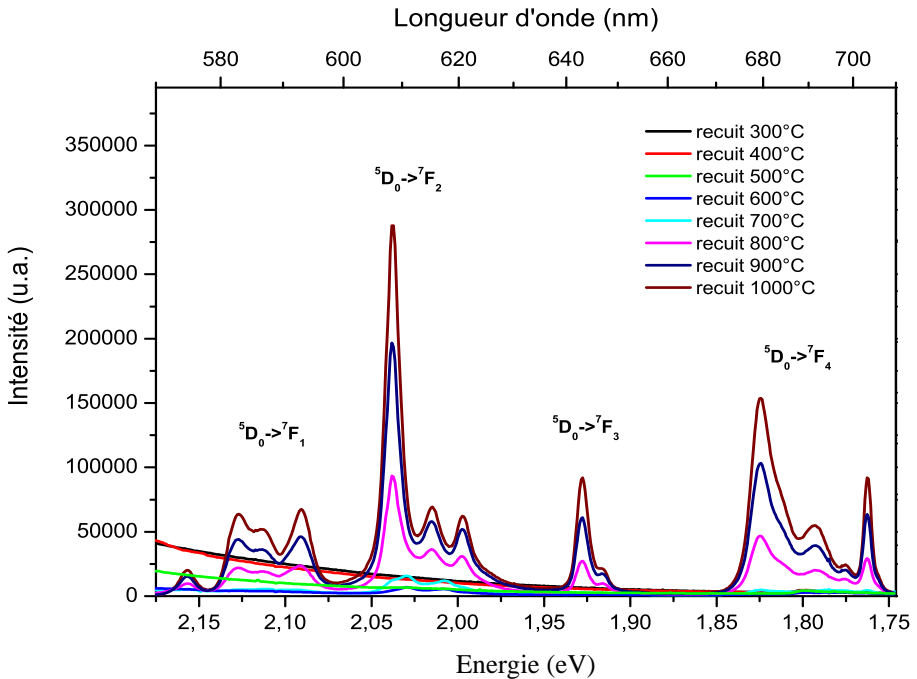


FIG. 5.8 – Evolution de l'émission de Eu^{3+} dans le BAM : Eu^{2+} Nichia (température ambiante) en fonction de la température de recuit sous air

Pour quantifier les évolutions de l'émission de l'euprimum trivalent, nous avons calculé l'aire intégrée sous les spectres d'émission en fonction de la température de recuit. Les spectres d'émission, après soustraction de la contribution de la bande de Eu^{2+} , sont intégrés de 570 à 710 nm et normés par la valeur obtenue sur l'échantillon recuit à 1000°C. Les résultats, comparés avec la décroissance observée sur l'évolution de l'aire intégrée de l'émission des ions euprimum divalents, sont présentés sur la figure 5.9.

On observe une corrélation très nette entre ces évolutions, la diminution de l'émission des ions europium divalents s'accompagne de l'augmentation de celle des ions europium trivalents.

Le mécanisme de dégradation du BAM en fonction de la température de recuit est bien lié à l'oxydation du dopant : $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$. Il faut, néanmoins, noter qu'il existe un décalage entre la diminution de l'émission des ions europium divalents et l'augmentation de celle des ions europium trivalents.

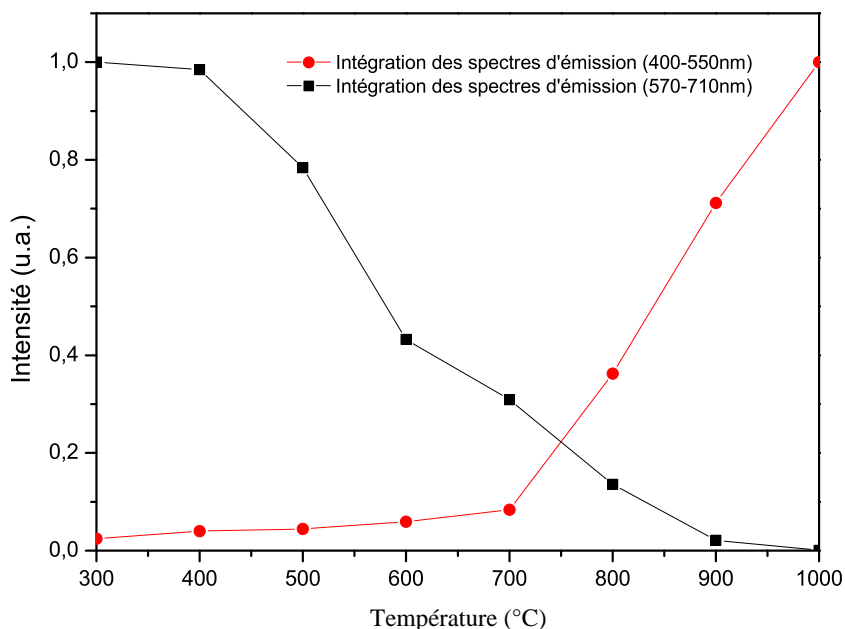


FIG. 5.9 – Evolution des émissions de l'europium divalent et trivalent en fonction de la température de recuit sous air

5.2.1.3 Evolution de la concentration en pièges

Cette série de mesures permet de suivre l'influence de la température de recuit sur les défauts du luminophore. Nous l'avons montré sur l'évolution des spectres d'excitation, la température de recuit semble jouer un rôle sur certains pièges.

Les spectres de thermoluminescence ont été mesurés sur les échantillons recuits à 300, 400, 500, 600, 800 et 1000°C sous air. Les mesures ont été réalisées avec le dispositif VUV, plage de température 120-700 K et également sous excitation X, plage de température 50-350 K, avec le deuxième dispositif de thermoluminescence décrit au chapitre 3.

Les deux sources d'excitation permettent de suivre les évolutions liées aux pièges situés en surface (excitation VUV) et celles dues à ceux situés en volume (irradiation X).

Excitation VUV Dans cette série de mesure, les échantillons sont irradiés à 193 nm ($100 \mu\text{J}$ par impulsion, fréquence 20 Hz) pendant 100 secondes. La rampe de chauffe est de 10°C par minute. Les résultats sont présentés sur la figure 5.10.

L'analyse des spectres est complexe. Pour les températures de recuits de 300 , 400 et 500°C , bien que l'intensité diminue, on retrouve la structure du spectre de thermoluminescence du BAM : Eu^{2+} non recuit. Pour les températures élevées l'intensité devient trop faible pour analyser les évolutions.

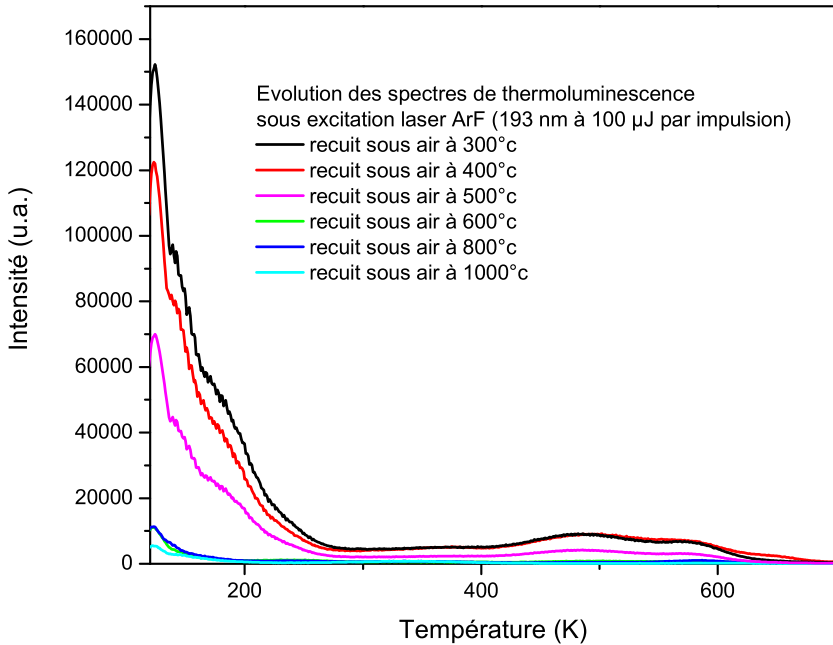


FIG. 5.10 – Spectres de thermoluminescence du BAM : Eu^{2+} Nichia en fonction de la température de recuit sous air : excitation VUV

S'il paraît difficile de tirer des conclusions directement de l'évolution des spectres de thermoluminescence, on peut néanmoins noter que les résultats obtenus ne sont pas en désaccord avec l'hypothèse de dégradation du BAM : Eu^{2+} .

En effet, si l'on simplifie à l'extrême le processus d'émission stimulée thermiquement, l'intensité et la structure des spectres sont directement reliées à la concentration en centres émetteurs (ici l'euporium divalent) et en centres pièges. Sans pour l'instant préjuger du comportement des centres pièges, nous avons montré dans les paragraphes précédents que la concentration en dopant diminue fortement lors des recuits sous air. Il n'est donc pas surprenant d'observer, aux températures de recuit élevées, une diminution nette de l'intensité de thermoluminescence.

Excitation X L'évolution des spectres de thermoluminescence enregistrés sous irradiation X est identique à celle observée sur les spectres obtenus sous excitation laser (figure 5.11).

Pour les températures de recuit de 300, 400 et 500°C, les spectres de thermoluminescence sont comparables à celui du matériau non recuit. Pour les températures de recuit supérieures l'intensité des spectres devient très faible.

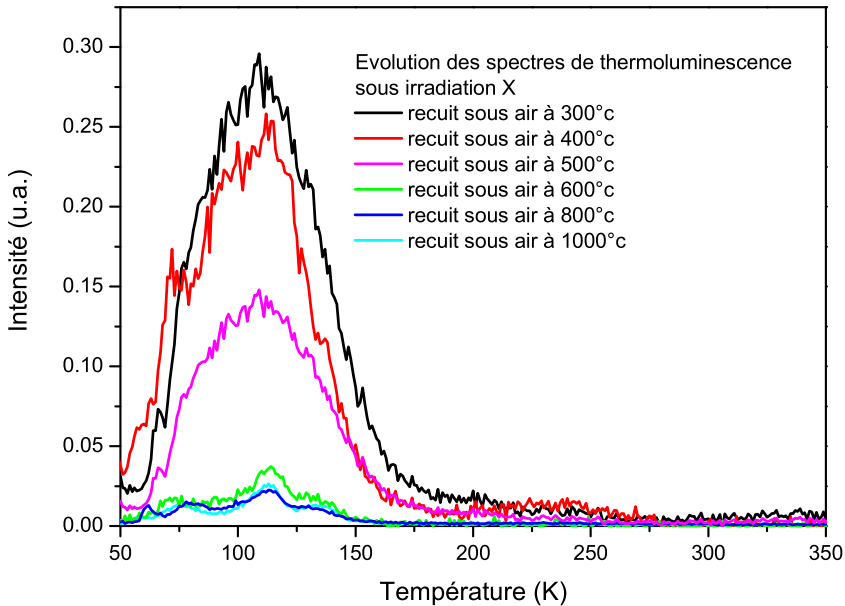


FIG. 5.11 – Spectres de thermoluminescence du BAM : Eu^{2+} Nichia en fonction de la température de recuit sous air : excitation X

Pour analyser plus précisément les évolutions des spectres de thermoluminescence, il faut séparer les contributions liées aux variations de concentration en ions dopants de celles en défauts.

En première approximation, on peut considérer que l'évolution de l'intensité des spectres est fonction uniquement de la concentration en dopant et en pièges. En intégrant les spectres de thermoluminescence sur toute la plage de température, on obtient donc une valeur représentative à la fois de l'évolution de la concentration en Eu^{2+} mais également de celle en défauts.

En comparant les valeurs, obtenues pour chaque température de recuit, à l'évolution de la concentration en dopant on peut avoir une idée de l'évolution de la concentration en défauts dans le matériau. Cette hypothèse est bien évidemment réductrice. Elle revient à considérer que tous les pièges du luminophore vont se comporter de manière identique lors des recuits et que leurs propriétés (probabilités de capture, de libération...) ne sont pas influencées.

La figure 5.12 présente les valeurs des intégrales des spectres de thermoluminescence sur toute la rampe de température en fonction de la température de recuit. Nous avons également

représenté l'évolution de l'intégrale des spectres d'émission de l'euporium qui est liée à celle de la concentration en dopant.

L'évolution des intégrales est indentique pour les spectres de thermoluminescence réalisés sous excitation laser et sous irradiation X. L'intensité diminue fortement pour les températures de recuit de 400 et 500°C pour atteindre une valeur stable (décroissances supérieures à 90%) pour les températures supérieures.

Si l'on compare les évolutions de l'intensité des spectres de thermoluminescence à celle de l'émission des ions Eu^{2+} , on peut faire deux observations :

- Pour les températures de recuit inférieures à 800°C, la diminution observée sur les spectres de thermoluminescence est toujours supérieure à celle de la concentration en dopant. L'écart tend à diminuer lorsque la température de recuit augmente.
- Pour les températures supérieures, l'intensité des spectres de thermoluminescence n'évolue plus alors que celle liée au dopant continue à décroître.

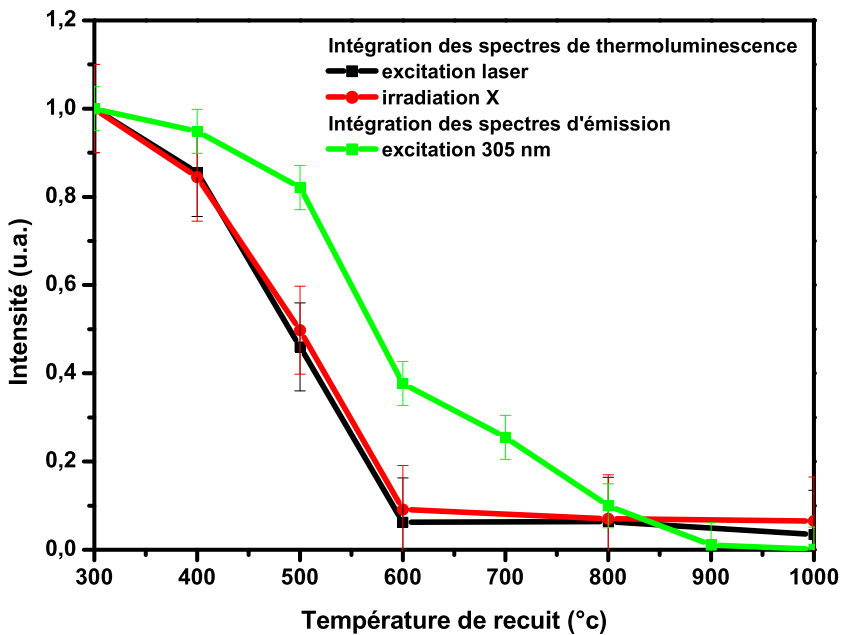


FIG. 5.12 – Evolution des valeurs intégrées sous les spectres de thermoluminescence en fonction de la température de recuit sous air

Il est surprenant que l'intensité des spectres de thermoluminescence à hautes température reste constante même lorsque l'émission des ions euporium continue à diminuer. Pour expliquer ce comportement, il faut remonter à notre hypothèse de départ sur les mécanismes de thermoluminescence.

Dans cette hypothèse nous avons considéré que les charges, électrons et trous, se recombinaient obligatoirement sur le dopant. Si cette hypothèse est correcte lorsque la concentration en Eu^{2+} est élevée, elle devient fautive lorsque la concentration en dopant diminue. D'autres centres de recombinaison, chrome europium trivalent et manganèse, rentrent en compétition dans les processus de capture des charges.

Pour les températures de recuits inférieures à $800^{\circ}C$, l'intensité de ces émissions est négligeable devant celle liée à l'europium divalent. Par contre, aux températures de recuit élevées, ces impuretés apportent une contribution supplémentaire à l'intensité des spectres de thermoluminescence.

Ces résultats montrent que la concentration en défauts est sensible aux recuits soit parce que :

- les défauts deviennent instables à haute température et disparaissent.
- les défauts font partie intégrante du mécanisme d'oxydation du dopant.

La deuxième hypothèse est vraisemblablement la plus probable. En effet, la température aurait tendance, non pas à faire diminuer la concentration en défauts, mais certainement à l'augmenter. L'agitation thermique entraîne sûrement une perturbation du réseau cristallin et par la même l'apparition de vacances d'oxygène et/ou d'aluminium ; ces vacances étant les précurseurs des centres F/F^{+} et $V/V^{-}/V^{-}$.

On peut, par contre, concevoir que les défauts jouent un rôle dans le mécanisme d'oxydation des ions europium. Les vacances favorisent l'adsorption en surface des atomes de la phase gazeuse. Ce mécanisme entraîne la disparition des vacances et donc des pièges en rapport.

Dans notre cas, sous air, le phénomène est vraisemblablement dû à l'adsorption d'atomes d'oxygène et donc à la passivation des centres F/F^{+} . Les atomes adsorbés provoqueraient l'oxydation des ions europium en capturant un électron pour se stabiliser dans un état de valence propre aux ions oxygènes du matériau.

Dans cette hypothèse, les évolutions identiques des spectres de thermoluminescence sous excitation laser et sous irradiation X, peuvent s'expliquer uniquement si les vacances disparaissent non seulement en surface mais également en volume. L'adsorption des atomes d'oxygène ne se faisant qu'en surface, un deuxième mécanisme doit être pris en compte, sans doute la diffusion des vacances en surface, entraînant la disparition des centres F/F^{+} dans la totalité du luminaire.

5.2.2 Recuit sous atmosphère d'argon/hydrogène

Il est maintenant clair que les mécanismes de dégradation liés aux recuits sous air sont dus à une oxydation du dopant. Dans le paragraphe précédent, nous avons émis l'hypothèse que ce processus est lié à l'adsorption des atomes d'oxygène de l'air à la surface du luminaire et donc si l'atmosphère de recuit ne comporte pas d'oxygène, le matériau ne devrait pas se dégrader.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des recuits sous atmosphère contrôlée d'argon/hydrogène. La cinétique des recuits est identique à celle décrite pour les recuits sous air.

La figure 5.13 présente l'évolution des spectres d'émission des échantillons recuits sous argon/hydrogène. La procédure expérimentale est similaire à celle utilisée lors de la mesure des spectres d'émission des échantillons recuits sous air.

Les évolutions des spectres d'émission confirment notre hypothèse. On n'observe aucune dégradation des luminophores même pour des températures de recuit de $1000^{\circ}C$.

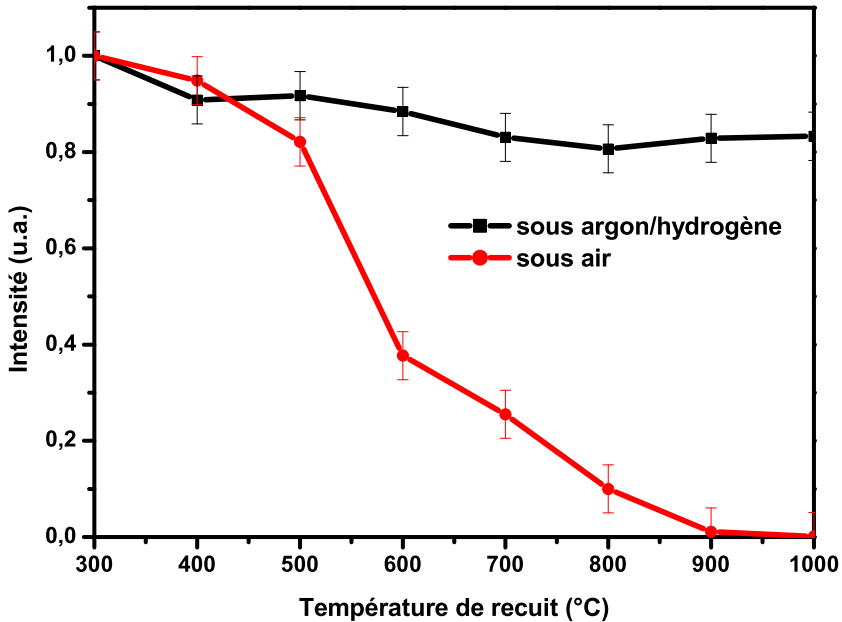


FIG. 5.13 – Evolution des spectres d'émission en fonction de la température de recuit sous atmosphère contrôlée : argon/hydrogène

5.3 Mécanisme de dégradation du BAM : Eu^{2+} lors de recuits sous air

5.3.1 Mécanisme de dégradation

Ce paragraphe résume l'ensemble des résultats obtenus sur les mécanismes de dégradation liés aux recuits.

Globalement le luminophore se comporte de deux manières différentes selon l'atmosphère des recuits :

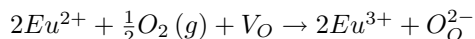
- dégradation du BAM, lors de recuit sous air.
- évolution négligeable sous atmosphère contrôlée d'argon/hydrogène.

Dans le cas d'un recuit sous air, la diminution du rendement lumineux est liée à la disparition progressive des ions europium divalents, comme le montrent les spectres d'excitation, d'émission, de réflexion diffuse et de RPE.

En parallèle, la diminution de la concentration en Eu^{2+} s'accompagne de la croissance de celle des europium trivalents, évolution des spectres d'émission de Eu^{3+} , montrant clairement le lien entre la dégradation et le processus d'oxydation du dopant.

Nous avons également montré que le processus d'oxydation entraîne une diminution du nombre de pièges dans le matériau, évolution des spectres de thermoluminescence. Cette évolution est probablement due à la disparition des vacances d'oxygène. Les atomes d'oxygène adsorbés en surface (préférentiellement sur les vacances d'oxygène) conduisent à la disparition des centres F/F^+ .

En regroupant, l'ensemble de ces paramètres, on peut proposer un mécanisme de réaction du processus d'oxydation du dopant :



avec $O_2(g)$ une molécule d'oxygène de l'air, V_O une vacance d'oxygène dans le matériau et O_O^{2-} un oxygène de la matrice.

5.3.2 Hypothèses sur la cinétique d'oxydation

Pour donner une hypothèse sur la cinétique du mécanisme d'oxydation, il faut pouvoir séparer les différents processus amenant à la dégradation du luminophore.

Le premier mécanisme prépondérant est consécutif à l'adsorption des atomes d'oxygène à la surface du matériau. Le problème a été traité par Langmuir (cf Annexe A). L'adsorption des atomes sur les vacances de surface est fonction de la pression du gaz, de la température et du bilan énergétique entre les atomes en phase gazeuse et adsorbés. A l'équilibre thermodynamique, le taux de molécules absorbées (nombre d'atomes adsorbés sur le nombre de sites vacants) est donné par les isothermes ou isobares de Langmuir. Ce taux, à pression fixe, décroît lorsque la température augmente. Plus la température est élevée, plus l'agitation thermique a tendance à arracher les atomes des pièges. Les résultats sont similaires si l'on fait intervenir les mécanismes de dissociation des molécules à la surface du matériau. Le mécanisme de dégradation ne peut donc pas uniquement être dû à l'oxydation des europium en surface du luminophore, suite à l'adsorption des atomes d'oxygène. L'oxydation serait moins importante aux températures élevées. Le mécanisme de dégradation est plus complexe qu'une simple adsorption en surface des oxygènes, amenant à l'oxydation.

Une explication possible ferait intervenir la diffusion des ions dans le matériau. La structure β -alumine est un bon conducteur cationique, diffusion interstitielle dans le plan de conduction ionique. La diffusion des ions europium en surface, entrainerait leur oxydation : un oxygène adsorbé, configuration neutre, nécessite la capture d'électrons (transfert d'un électron d'un europium divalent adjacent vers l'atome adsorbé) pour se stabiliser dans la matrice. Ce mécanisme est tout à fait possible. Ce processus pourrait expliquer, pour les températures élevées, la disparition de la quasi-totalité des ions Eu^{2+} . Par contre il est en contradiction avec les résultats de thermoluminescence. Les mesures sous excitation laser et sous irradiation X montrent une évolution équivalente des spectres et donc une disparition des vacances d'oxygène en surface mais également en volume. Les atomes d'oxygène étant uniquement adsorbés en surface, la diffusion de Eu^{2+} ne suffit pas à expliquer ces résultats. Le mécanisme doit donc tenir compte de la diffusion en surface des vacances d'oxygène.

La littérature est assez pauvre sur les mécanismes de diffusion des vacances à l'intérieur de ce type de matériau. Les données font état d'une probabilité de diffusion nettement inférieure à celle des cations (de 2 ou 3 ordre de grandeur). La forte différence de dynamique entre la diffusion des cations et celle des vacances aurait tendance à donner une oxydation à proximité

de la surface. Le temps passé par un atome d'oxygène adsorbé en surface est de fait important ; de plus, la probabilité qu'un ion europium diffuse en surface est comparativement élevée, son passage en surface est fréquent. Le processus d'oxydation est sans doute nettement plus probable en surface qu'en volume. La cinétique du mécanisme d'oxydation serait dès lors contrôlée par la diffusion en surface des vacances d'oxygène : création d'un équilibre entre les molécules de gaz, la concentration en oxygène adsorbés et la diffusion des vacances en surface. Si ce mécanisme est vérifié, la concentration en oxygène en surface devrait augmenter au cours de la dégradation.

Ce paramètre pourrait expliquer les observations de Oshio et al. et Kim et al.. La croissance d'une deuxième phase magnétoplombite en fonction de la température de recuit. La phase initiale, β -alumine, sous l'effet de l'augmentation de la concentration d'oxygène passerait en surface, dans une phase magnétoplombite par nature plus riche en oxygène. Cette phase aurait une concentration élevée en Eu^{3+} . Cette phase est formée plus efficacement à basse température, où la diffusion des ions est moins rapide et entraîne une probabilité élevée pour les ions europium trivalents de rester en surface à la fin des recuits. Ce mécanisme expliquerait le décalage observé entre l'évolution de l'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} sur la figure 5.8.

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons réalisé une simulation de l'oxydation de l'europium dans le BAM en tenant compte des trois mécanismes décrits précédemment : adsorption des atomes d'oxygène, diffusion des ions europium et diffusion des vacances d'oxygène.

5.3.3 Simulation

Ce paragraphe présente les résultats de la simulation. La première partie s'attache à décrire chaque étape de la simulation. Le deuxième présente les résultats de la simulation : évolution de la concentration en europium divalents en fonction de la température de recuit.

5.3.3.1 Paramètres

Matériau Le matériau n'est pas représenté dans son ensemble. Nous avons simulé les processus uniquement dans le plan de conduction du BAM.

Les mécanismes de diffusion dans la β -alumine, matériau parent du BAM, sont liés à la diffusion interstitielle des cations dans le plan de conduction : saut des sites Breevers-Ross vers les sites middle oxygen et anti Breevers-Ross [8].

De plus, la présence de vacances d'oxygène adjacentes aux ions europium [9-12] et donc dans le plan de conduction, est un facteur important dans notre hypothèse sur le mécanisme d'oxydation.

Le matériau est représenté, dans le plan de conduction, par un quadrillage de 400 mailles cristallographiques selon x et 400 selon y, équivalent à 200 nm de coté. La surface correspond à l'abscisse $y=0$. Les ions europium (concentration 5%) sont répartis aléatoirement dans le maillage. Les vacances, susceptibles d'adsorber un atome, sont distribuées aléatoirement selon x et avec une probabilité décroissante exponentiellement selon y. La quasi-totalité des vacances est située dans les premières mailles atomiques.

Adsorption La simulation des processus d'adsorption est basée sur la théorie de Langmuir décrite dans l'annexe A. La phase gazeuse est considérée comme un gaz parfait monoatomique. Cette hypothèse équivaut à négliger l'énergie d'interaction et de rotation des molécules d'oxygène en phase gazeuse et celle de vibration dans la phase adsorbée. Dans nos

conditions expérimentales, température située entre 0 et 1000°C et pression atmosphérique, ces hypothèses représentent un bon compromis. La phase gazeuse est suffisamment diluée pour négliger les interactions entre particules mais suffisamment élevée pour que les mécanismes d'adsorption entre un gaz monoatomique et diatomique soient considérés comme équivalents (cf annexe A).

Le taux d'adsorption, rapport entre le nombre de vacances occupées (atome adsorbé) et le nombre de vacances totales, est donné par la formule :

$$\eta = \frac{Na}{A} = \frac{1}{1 + e^{-\beta E_a} \frac{KT}{P} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2 mkT} \right)^{\frac{3}{2}}}$$

La figure 5.14 représente la variation du taux d'adsorption en fonction de la température et de la pression de la phase gazeuse. Le paramètre E_a est pris égal à 1.75 eV

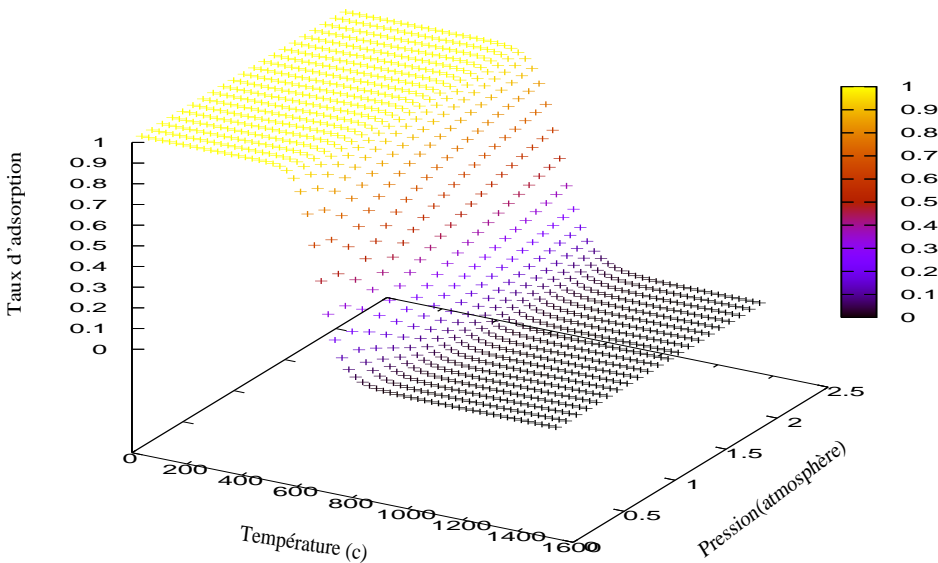


FIG. 5.14 – Taux d'adsorption en fonction de la température et de la pression de la phase gazeuse

Diffusion des europium trivalents La diffusion des ions europium est simulée par méthode Monté-Carlo. Chaque ion a une probabilité de se délocaliser sur un site adjacent. Cette probabilité est liée à l'interaction de l'environnement sur l'ion, à la distance entre le site de départ et d'arrivée a et à la température du système T : $P = e^{-\frac{E_b}{kT}}$ (avec E_b fonction de l'environnement et de la distance de saut). La simulation (méthode de Monté-Carlo)

consiste à réaliser un tirage aléatoire de nombre, répartition exponentielle dans l'intervalle $[0,1]$ et à comparer le résultat à la probabilité P de délocalisation de l'euporium. Si la valeur tirée est inférieure à la probabilité de délocalisation, l'ion se déplace. La direction du saut est également choisie par une méthode de Monté-Carlo : équiprobabilité dans les quatre directions, haut, bas, gauche et droite. Les tirages successifs reproduisent la diffusion des cations. Les conditions aux limites sont telles que si un euporium sort du maillage (gauche x inférieur à 0 ou droit x supérieur à 400), un autre entre sur le coté opposé (tirage aléatoire de la position selon y). La procédure est identique si l'euporium sort du maillage par le bas (y supérieur à 400), un euporium rentre (tirage aléatoire de x et $y=400$). Les ions ne peuvent diffuser en dehors de la surface ($y=0$), la diffusion dans ce cas ne peut se faire que dans les directions gauche, droit et bas.

Les paramètres physiques ont été choisis en se référant aux données de la littérature sur les mécanismes de diffusion dans la β -alumine [13] : diffusion des ions Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ et Tl^+ . Les valeurs du paramètre E_b pour ces ions sont comprises entre 0.12 et 0.8 eV Malheureusement aucune mesure n'a été effectuée sur les ions euporium. Dans tous les cas la diffusion est interstitielle : sites Breevers-Ross, sites middle oxygen et anti Breevers-Ross. Nous avons choisi de considérer la délocalisation des ions euporium par des sauts de sites anti Breevers-Ross en sites anti Breevers-Ross. Le saut de site Breever-Ross en anti Breevers-Ross ne change en rien la démarche, c'est le paramètre E_b qui diffère selon les cas. La valeur de E_b , n'étant pas connue pour les ions euporium, est laissée libre dans l'intervalle 0.12 et 0.8 eV

Diffusion des vacances d'oxygène La diffusion (self diffusion) des vacances d'oxygène dans la β -alumine est relativement faible. Les paramètres E_b donnés dans la littérature sont de l'ordre de 4 à 5 eV [14] [15]. Par contre la disparition des vacances en surface crée un gradient de concentration de ces vacances, facteur d'accélération de la diffusion. Le paramètre de diffusion lié au gradient en concentration est relativement difficile à simuler. Par contre ce processus montre qu'il existe une corrélation entre le taux d'adsorption et la diffusion des vacances d'oxygène. Nous avons émis l'hypothèse que le système se trouve rapidement dans un état d'équilibre. La disparition d'une vacance en surface est remplacée par une vacance du volume (accroissement de la diffusion induit par le gradient en concentration). Le taux de disparition et de diffusion en surface tendant à se compenser, le nombre de vacances reste constant.

Oxydation La simulation du mécanisme d'oxydation, transfert d'un électron de l'euporium vers l'oxygène adsorbé, est simpliste. Si le dopant se trouve proche d'un atome adsorbé (distance entre un atome adsorbé et un euporium inférieure à 0.7 fois le paramètre de maille), l'oxygène capte un électron de l'euporium.

Les principaux mécanismes énoncés précédemment sont représentés sur la figure 5.3.3.1.

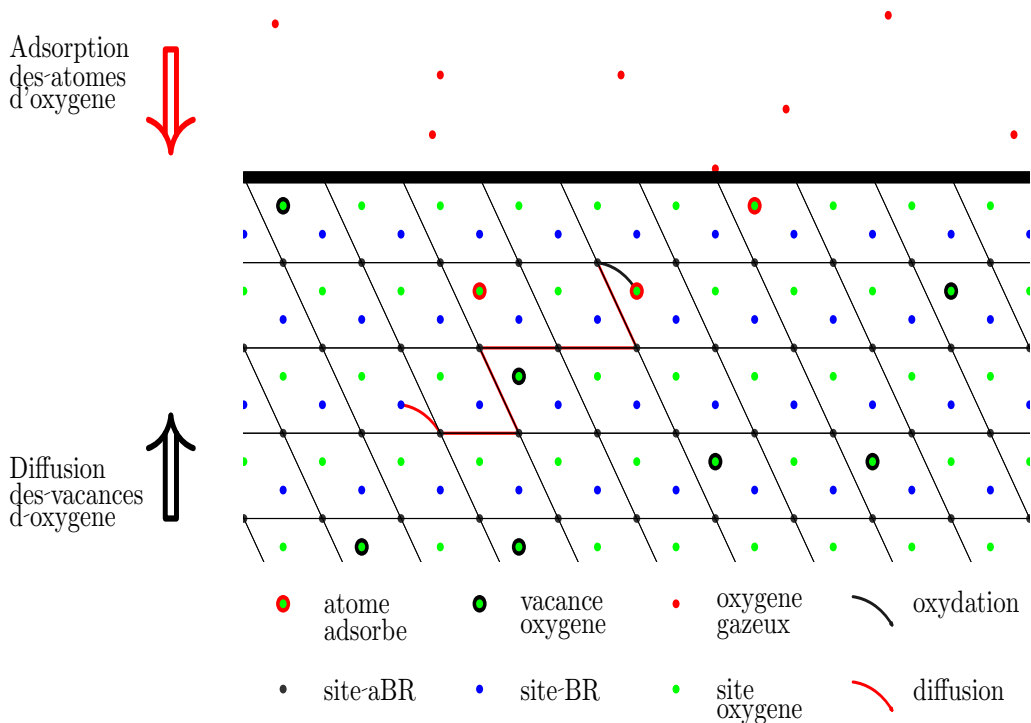


FIG. 5.15 – Hypothèse de cinétique du mécanisme d'oxydation dans le BAM : Eu^{2+}

5.3.3.2 Résultats

Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure 5.16. Le paramètre E_b a été choisi à 0.61 eV (ajustement par rapport aux résultats expérimentaux). Pour chaque valeur de température, nous avons calculé le nombre d'euprimum oxydés. Ces données nous permettent de tracer l'évolution de la concentration en euprimum divalent en fonction de la température de recuit. Les valeurs sont normées sur la concentration en euprimum à 300°C et comparées aux résultats calculés à partir des évolutions des spectres d'émission.

Malgré le nombre d'hypothèses important, les résultats de la simulation sont très proches

des données expérimentales. Ce résultat ne suffit pas à affirmer que le mécanisme d'oxydation correspond à celui décrit précédemment, mais il est intéressant de constater qu'une simulation même simple des mécanismes de diffusion et d'adsorption permet de reproduire le comportement durant les recuits du BAM.

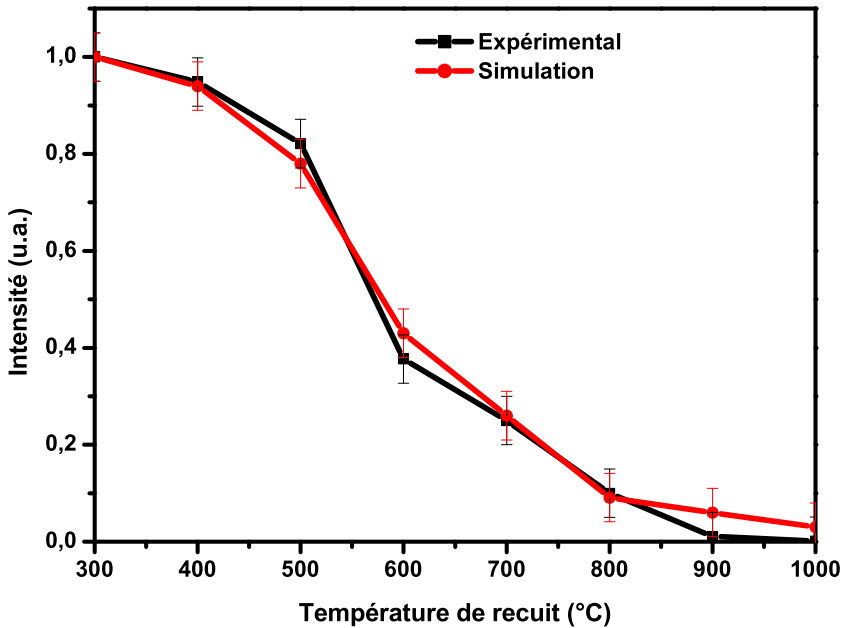


FIG. 5.16 – Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation

5.4 Production d'un BAM résistant aux recuits sous air

5.4.1 Principe

Résoudre le problème de dégradation du BAM lors des recuits revient à supprimer un des paramètres responsable de l'oxydation de l'euporium. S'il paraît difficile de jouer sur les caractéristiques intrinsèques de la matrice (vacances, diffusion), il semble par contre plus aisé de perturber voir annihiler les processus d'adsorption en surface du luminophore.

La première solution consiste à réaliser les recuits des panneaux sous atmosphère contrôlée. L'absence d'atmosphère oxydante limite notablement les dégradations du BAM durant le processus de fabrication (voir paragraphe précédent). Par contre ces changements, du point de vue industriel, sont difficilement envisageables. En plus du surcôt important dans le processus d'as-

semblage des dalles, ils impliqueraient une refonte de certains états de fabrication où l'oxygène (brulage de composés organiques) est nécessaire.

La deuxième solution ne s'applique pas nécessairement à empêcher les mécanismes d'adsorption, mais à diminuer leur impact sur le matériau. En jouant sur les états de surface du matériau, on peut limiter l'adsorption des atomes et par la même diminuer la diffusion des vacances d'oxygène en surface. Dans cette optique, nous avons effectué des essais en faisant varier les caractéristiques du BAM : Eu^{2+} en surface. Ce traitement est confidentiel et ne peut être présenté dans ce travail.

Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

5.4.2 Résultats

Le luminophore BAM : Eu^{2+} traité a subi la même procédure de recuit sous air que les échantillons bruts. La figure 5.17 présente les évolutions de la fluorescence intégrée (spectre d'émission, excitation à 305 nm) en fonction de la température de recuit sous air.

La dégradation des échantillons traités reste limitée. La décroissance, pour des recuits à 1000°C, est de l'ordre de 50% pour le BAM : Eu^{2+} traité alors qu'elle est pratiquement de 100% sur le luminophore brut.

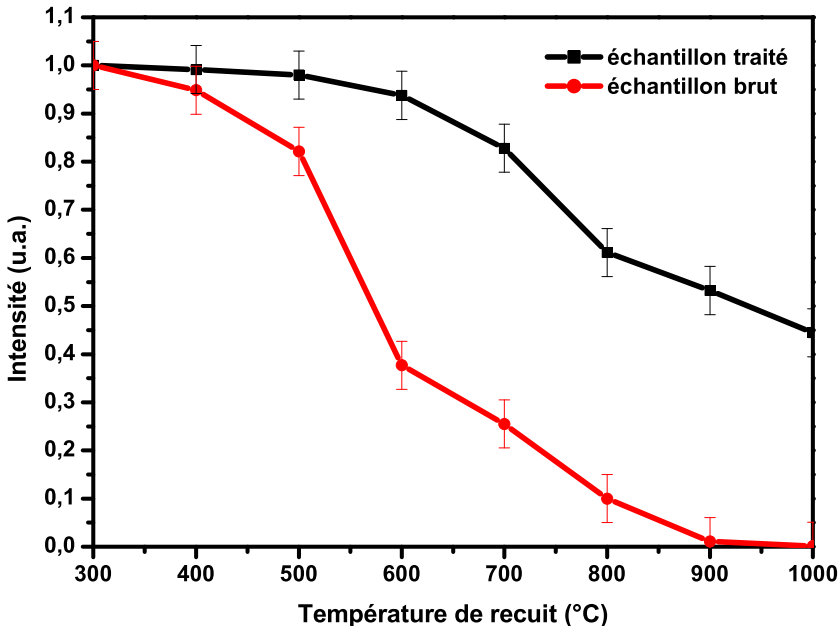


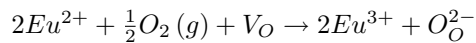
FIG. 5.17 – Evolution des spectres d'émission intégrés des échantillons traités

Si le traitement ne stoppe pas complètement la dégradation du BAM : Eu^{2+} , il apporte néanmoins un gain important de stabilité. En se plaçant dans une optique industrielle, où les recuits n'excèdent pas 600°C , le traitement permet de conserver au luminophore même après le processus de fabrication d'un panneau, le rendement lumineux du matériau brut.

5.5 Conclusion sur les mécanismes de dégradation liés aux recuits sous air

Ce chapitre regroupe les résultats obtenus sur l'étude des mécanismes de dégradation liés aux recuits. Cette étude nous a permis de mettre en évidence le processus de dégradation et de proposer des voies pour résoudre le problème :

Mécanisme de dégradation Le mécanisme de dégradation du BAM : Eu^{2+} induits par les recuits est dû à l'oxydation du dopant. Le mécanisme est lié à la structure même du matériau : une concentration sans doute importante en vacances d'oxygène et un environnement atomique favorable à la migration des ions et particulièrement celles des cations. La réaction d'oxydation est présentée ci-dessous :



avec $O_2(g)$ une molécule d'oxygène de l'air, V_O une vacance d'oxygène dans le matériau et O_O^{2-} un oxygène de la matrice.

Cinétique de dégradation La cinétique du mécanisme de dégradation est certainement liée à la diffusion des ions dans le plan de conduction ionique du matériau. Nous avons montré que la cinétique pouvait correspondre à une diffusion des ions europium en surface du matériau, où la concentration en vacances d'oxygène est sans doute la plus élevée. La disparition des vacances d'oxygène en surface pourrait être compensée par la migration de celles du volume en surface.

Production d'un BAM : Eu^{2+} résistant aux recuits sous air En se basant sur le mécanisme de réaction de l'oxydation et en jouant sur les états de surface du matériau, nous avons montré que l'on pouvait stabiliser le luminophore pour répondre aux attentes du milieu industriel.

Annexe A

Théorie de Langmuir

Les molécules d'un gaz sont souvent attirées par les matériaux avec lesquels elles sont en contact. Elles peuvent même rester piégées à la surface du solide : c'est le phénomène d'adsorption. Le solide s'appelle alors substrat, les molécules de gaz piégées la phase adsorbée.

Le modèle d'adsorption décrit ici, technique grand-canonique, tient compte de l'équilibre entre les molécules adsorbées et celles du gaz.

Molécule de gaz monoatomique

Modèle

Un récipient de volume V contient un gaz, supposé parfait, de particules monoatomiques de spin nul. Le gaz est en contact avec un substrat dont la surface présente A pièges, susceptibles d'adsorber chacun un atome, dans un état d'énergie $-\epsilon_0$. Le paramètre ϵ_0 représente l'énergie de liaison de l'atome dans le piège ($\epsilon_0 > 0$). L'ensemble est maintenu à la température T . Le nombre d'atomes (phase adsorbée et gaz) est supposé suffisamment important pour considérer la limite thermodynamique atteinte.

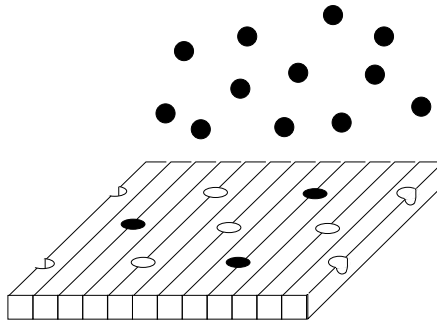


FIG. 5.18 – Représentation schématique du phénomène d'adsorption

Analyse grand-canonique

Si l'on considère le système constitué par les atomes adsorbés, son nombre de particules n'est pas fixé, il peut échanger des atomes avec le gaz environnant. Le gaz constitue un réservoir de particules et d'énergie. C'est le gaz qui impose au système sa température et son potentiel chimique μ .

Les propriétés du système sont déterminées dès que l'on connaît sa grande fonction de partition Γ . Les atomes étant indiscernables et indépendants, Γ se factorise, $\Gamma = \Psi^A$ avec Ψ la grande fonction de partition d'un piège. Ψ est donné par les états accessibles du piège : état vide ou état rempli :

$$\Psi = 1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}$$

avec $\beta = \frac{1}{kT}$

On en déduit le nombre moyen d'atomes adsorbés :

$$Na = kT \frac{d \ln \Gamma}{d \mu} = A \frac{e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}{1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}$$

qui donne la probabilité pour qu'un piège soit rempli :

$$\eta = \frac{Na}{A} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_0 + \mu)}}$$

Propriétés thermodynamiques

Les propriétés du système des particules adsorbées sont connues dès que la température et le potentiel chimique le sont. Ce dernier est fixé par le gaz qui sert de réservoir. Pour un gaz parfait monoatomique, μ est relié à la pression p et à la température par :

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{p}{kT} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{3}{2}}$$

En remplaçant μ par son expression dans les formules du paragraphe précédent, on obtient les propriétés du système en fonction des paramètres T et p .

Nous avons ainsi η qui, à pression constante, décroît quand la température augmente : plus la température est élevée plus l'agitation thermique a tendance à arracher les atomes des pièges pour les transférer dans le gaz. Ce résultat est important, il correspond précisément à nos conditions expérimentales.

$$\eta = \frac{Na}{A} = \frac{1}{1 + e^{-\beta E_a} \frac{kT}{p} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}}$$

Molécule de gaz diatomique

Condition d'équilibre

La différence essentielle avec le cas traité précédemment est que les particules de la phase gazeuse (M_2) ne sont plus les mêmes que celles de la phase adsorbée (M). Le potentiel chimique des deux phases ne peut donc plus être égalé.

Pour trouver la nouvelle condition d'équilibre, il faut considérer le système global gaz+atomes adsorbés. On se place soit dans un ensemble microcanonique soit canonique. On obtient la condition d'équilibre sur les potentiels chimiques des deux phases (gazeuse et adsorbée) : $\mu_{M_2} = 2\mu_M$.

Propriétés thermodynamiques

La différence essentielle dans le cas de l'adsorption de molécules diatomiques sur les propriétés thermodynamiques, se situe au niveau de la dépendance du taux d'adsorption en fonction de p : proportionnel à \sqrt{p} pour les molécules diatomiques et à p pour les molécules monoatomiques. Cette différence n'a que peu d'implication dans la gamme de pressions dans laquelle sont réalisées nos expériences.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] S.Oshio ; T.Matsuoka ; S.Tanaka et H.Kobayashi. *J. Electrochem. Soc.*, 145 :3903–07, 1998.
- [2] K.B.Kim ; K.W.Koo ; T.Y.Cho et H.G.Chun. *Mat. Chem. Phys.*, 80 :682–89, 2003.
- [3] A.L.Diaz ; C.F.Chenot et B.G.DeBoer. Technical report, Osram Sylvania Products, 1999.
- [4] K.Yokota ; S.X.Zhang ; K.Kimura et A.Sakamoto. *J. Lum.*, 92 :223–27, 2001.
- [5] C.Okazaki ; M.Shiiki ; M.Komatsu. In *IDW00*, pages 869–72, 2000.
- [6] M.Shiiki ; C.Okazaki ; M.Komatsu ; S.Iwanaga ; T.Furukawa ; T.Suzuki et K.Suzuki. In *IDW98*, pages 859–60, 1998.
- [7] S.Zhang et H.Uchiike. In *IDW02*, pages 689–92, 2002.
- [8] Y.Fang ; Y.Yao et J.T.Kummer. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 :2453–75, 1967.
- [9] D.Gourier ; T.Gbehi ; R.Visocekas ; J.Thery et D.Vivien. *Phys. Stat. Sol. B*, 152 :415–29, 1989.
- [10] T.Gbehi ; D.Gourier ; J.Thery et D.Vivien. *J. Sol. Stat. Chem.*, 83 :340–49, 1989.
- [11] D.Gourier ; F.Laville ; D.Vivien et C.Valladas. *J. Sol. Stat. Chem.*, 61 :67–80, 1986.
- [12] D.Gourier ; A.Wicker et D.Vivien. *Mat. Res. Bull.*, 17 :363–68, 1982.
- [13] R.Collongues ; D.Gourier ; A.Kahn ; J.P.Boilot ; P.Colomban et A.Wicker. *J. Phys. Chem. Sol.*, 45 :981–1013, 1984.
- [14] R.O.Ansell ; A.Gilmour et R.J.Cole. *J. Electroanal. Chem.*, 244 :123–31, 1988.
- [15] L.C.De Jonghe et A.Buechele. *J. Mat. Sci.*, 17 :885, 1982.

Chapitre 6

Etudes des mécanismes de dégradation du



Influence de l'excitation VUV

Sommaire

6.1	Dégradation en fonctionnement panneau	145
6.1.1	Description	145
6.1.1.1	Evolution de la luminance en panneau en fonction du temps de fonctionnement	145
6.1.1.2	Loi de Lehmann	146
6.1.2	Hypothèses	147
6.2	Excitation VUV	149
6.2.1	Vieillessement laser : Description	149
6.2.2	Comparaison des excitations plasma et laser	152
6.2.2.1	Luminance	152
6.2.2.2	Densité d'énergie d'excitation	155
6.2.3	Comparaison des mécanismes de vieillissement plasma/laser	157
6.2.3.1	Comparaison des spectres de réflexion	157
6.2.3.2	Comparaison des spectres d'excitation	159
6.2.4	Accélération et signatures des mécanismes de dégradation	161
6.3	Hypothèses sur les mécanismes de vieillissement sous excitation VUV	163
6.3.1	Ionisation du dopant	164
6.3.1.1	Hypothèse	164
6.3.2	Perturbation de l'émission du dopant	164
6.3.2.1	Hypothèses	164
6.3.2.2	Spectre d'émission	164

6.3.2.3	Déclin de fluorescence	165
6.3.3	Perturbation des mécanismes d'excitation du dopant par les impuretés chrome et manganèse (ou vanadium)	166
6.3.3.1	Hypothèses	166
6.3.3.2	Evolution sous excitation VUV	167
6.3.3.3	Evolution sous irradiation X	169
6.3.4	Perturbation des mécanismes d'excitation du dopant par les pièges du matériau	171
6.3.4.1	Hypothèses	171
6.3.4.2	Longueur d'onde d'excitation	172
6.3.4.3	Evolution des spectres de thermoluminescence	173
6.4	Influence des conditions expérimentales	176
6.4.1	Température	176
6.4.1.1	Vieillessement sous excitation laser en fonction de la température	176
6.4.1.2	blanchiment des pièges	177
6.4.1.3	Vieillessement lié à la température	179
6.4.2	Atmosphère	182
6.4.3	Densité d'excitation	184
6.5	Conclusion sur les mécanismes de dégradation liés à l'excitation plasma	186

6.1 Dégradation en fonctionnement panneau

Les dégradations issues du fonctionnement en panneau, contrairement à celles induites par les recuits, sont parfaitement mesurées et quantifiées. Ces évolutions sont reproductibles et irréversibles : décroissance continue de la luminance en fonction du temps de fonctionnement.

Le phénomène est important (dégradation supérieure à 50% en 5000 heures de fonctionnement) et commun à tous les constructeurs.

Ces mécanismes ne sont pas expliqués ni même identifiés. Peu de travaux ont été publiés et les causes principales de la dégradation sont encore sujet à discussion :

- bombardement ionique.
- bombardement électronique.
- bombardement de particules neutres.
- excitation VUV.

6.1.1 Description

6.1.1.1 Evolution de la luminance en panneau en fonction du temps de fonctionnement

Une procédure expérimentale de mesure de luminance a été mise en place par la société Thomson Plasma. Les écrans sont placés en fonctionnement. Après une période de 24 heures (correspondant à une période de *formation* du panneau), les luminances de chaque composante sont mesurées à intervalle de temps réguliers par un photomètre donnant directement la luminance en candéla par mètre carré (cd/m^2).

La figure 6.1 présente l'évolution de la luminance de la composante bleue en fonction du temps de fonctionnement (panneaux Thomson Plasma). Les données sont normées par la valeur mesurée initialement.

On observe une diminution non linéaire du rendement lumineux au cours du fonctionnement. La décroissance est supérieure à 60% après 6000 heures de fonctionnement.

La société Thomson Plasma a montré que les évolutions du rendement lumineux en panneau, quel que soit le fabricant, suivent une loi dite de Lehmann [1] [2] : $\frac{I}{I_0} \propto e^{-\frac{\sqrt{t}}{\tau}}$. Si cette loi n'apporte aucune explication du mécanisme de dégradation, elle permet de situer et évaluer rapidement la qualité d'un écran à plasma, aspect important d'un point de vue industriel. Le paramètre τ donne l'équivalent de la durée de vie d'un écran à plasma.

En effet, la dégradation lors du fonctionnement est un processus relativement lent. Dans un souci d'optimisation des panneaux, il est intéressant de pouvoir extrapoler le comportement d'un écran à partir de ses premières heures de fonctionnement. Cette loi permet de décrire le comportement à long terme des panneaux en se basant sur les premières heures de fonctionnement.

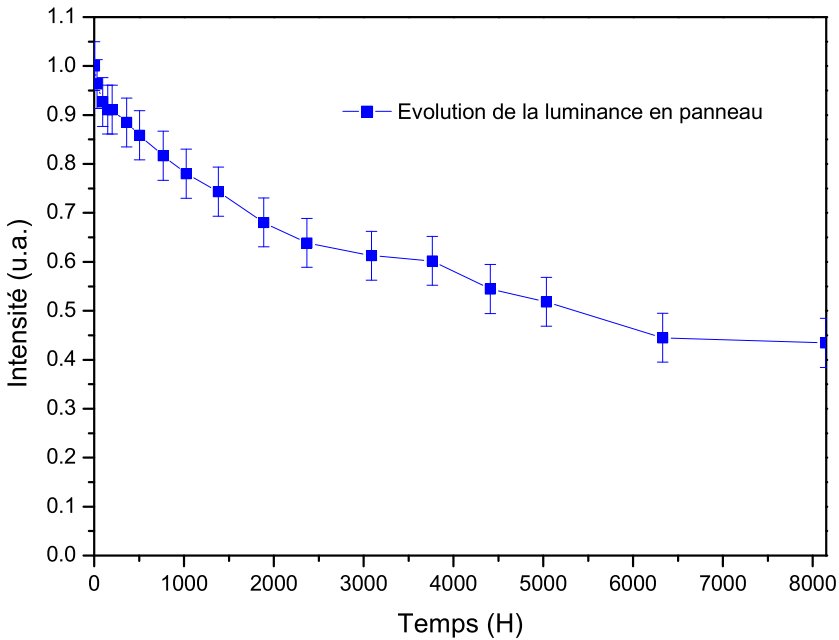


FIG. 6.1 – Evolution de la luminance du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ en panneau en fonction du temps de fonctionnement

6.1.1.2 Loi de Lehmann

La loi de Lehmann a été développée pour expliquer le comportement du rendement des luminophores dans les lampes. Elle décrit l'évolution de la luminance en fonction du temps : $e^{-\frac{\sqrt{t}}{\tau}}$. Selon Lehmann, cette évolution traduit la croissance d'une couche absorbante mais non luminescente en surface du matériau. La croissance de la couche est induite par le bombardement ionique et le réarrangement des atomes en surface. L'épaisseur de cette couche est fonction de \sqrt{t} , traduisant la diffusion de la zone amorphe dans le matériau (figure 6.2).

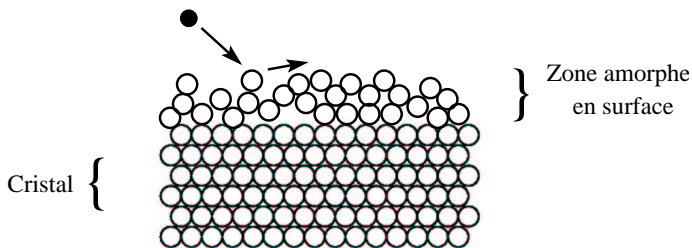


FIG. 6.2 – Création d'une surface amorphe

Dans la pratique, les évolutions sont présentées sous forme logarithmique en fonction de \sqrt{t} : $\ln(\frac{I}{I_0}) \propto \sqrt{t}$ (figure 6.3). Dans cette représentation la luminance évolue de manière linéaire. La valeur de la pente ($\frac{1}{\tau}$) reflète la qualité du panneau, plus τ est important plus la durée de vie de l'écran est élevée.

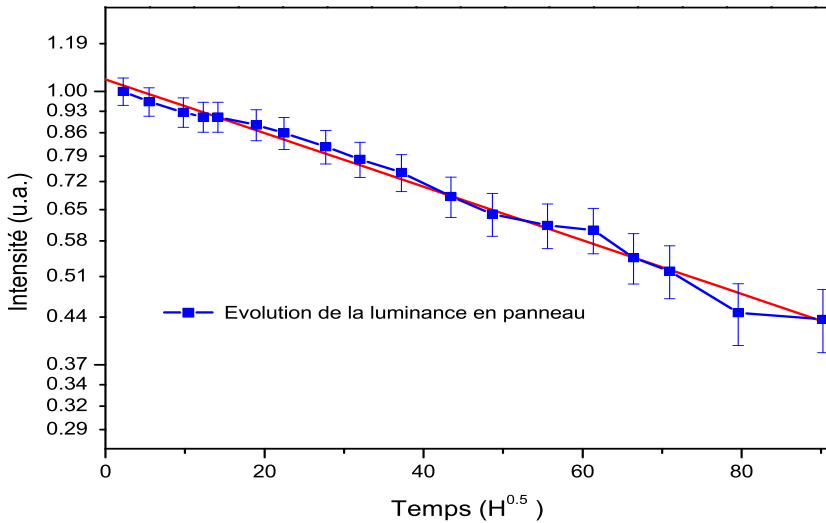


FIG. 6.3 – Evolution de la luminance en panneau en fonction du temps de fonctionnement : représentation de Lehmann

6.1.2 Hypothèses

L'analogie entre le comportement du rendement lumineux rencontré dans les écrans à plasma et les lampes n'implique pas automatiquement la correspondance des mécanismes de dégradation.

Au contraire, dans les écrans à plasma, des études préliminaires [3] sur les causes potentielles de dégradation du rendement lumineux en panneau, ont montré que les processus de bombardement (ionique, électronique et neutre), s'ils existent, restent négligeables.

Le milieu plasma est complexe et la détermination des valeurs énergétiques des particules présentes est un problème difficile. La société Thomson Plasma en collaboration avec le Centre de Physique des Plasmas et Applications de Toulouse a développé un modèle de la décharge plasma, permettant de donner une estimation de l'énergie des particules dans les cellules plasma [3].

La connaissance de ces valeurs a permis d'étudier le comportement des luminophores en

séparant l'influence de chaque type de bombardement. Les principaux résultats sont présentés ci-dessous.

Bombardement électronique Lors du fonctionnement panneau, la décharge plasma produit des électrons qui peuvent par rétrodiffusion interagir avec la surface des luminophores. Ces électrons ne sont ni très nombreux (structure coplanéaire de la cellule plasma) ni très énergétiques. Leur énergie moyenne a été estimée à moins de 30 eV (simulation numérique de la cinétique des particules présentes dans la décharge plasma).

Pour évaluer l'impact du bombardement électronique sur les propriétés du BAM : Eu^{2+} , le luminophore a été placé dans un bati de cathodoluminescence (société Thomson Tubes Electroniques) pendant deux heures. Si les résultats montrent une dégradation de la luminescence des échantillons, ce mécanisme n'est certainement pas celui rencontré en panneau :

- la cinétique de la dégradation est très éloignée de celle rencontrée en panneau (dégradation du type Lehmann)
- les caractéristiques du bombardement sont complètement différentes. Dans le bati, les électrons sont directement accélérés sur le luminophore, contrairement à la configuration plasma où la structure coplanéaire des électrodes limite fortement l'impact des électrons sur le luminophore. De plus, l'excitation cathodique produit des électrons plus énergétiques que l'excitation plasma et peut donc provoquer des mécanismes de dégradation spécifiques à cette excitation.

Bombardement ionique Le bombardement ionique, essentiellement des ions Xe^+ dans le panneau, sont plus enclin à dégrader le rendement lumineux des luminophores. Bien que leur énergie reste faible (valeur estimée par simulation numérique en moyenne 2.6 eV dans un domaine compris entre 0 et 40 eV), ces particules sont plus lourdes et ont donc un impact plus important sur la structure du luminophore.

Des échantillons BAM : Eu^{2+} ont subi, toujours dans un bati de cathodoluminescence, un bombardement ionique : ions Xe^+ de 310 eV pendant deux heures. La situation est proche de celle décrite pour le bombardement électronique. Les luminophores ayant subi le bombardement sont dégradés mais, comme précédemment et pour les mêmes raisons, ce mécanisme ne peut correspondre à celui rencontré dans les cellules plasma.

Bombardement des particules neutres L'énergie estimée de ces particules, quelques électrons-volts, est insuffisante pour provoquer une dégradation du luminophore (chocs inélastiques).

Si l'on retrouve une analogie entre le comportement du rendement lumineux rencontré dans les lampes et dans les écrans à plasma, les mécanismes impliqués sont nécessairement de nature différente. Le bombardement des particules chargées ou neutres qui existe en panneau ne peut être la cause principale de la dégradation. L'excitation VUV est probablement le facteur prépondérant de la dégradation des luminophores.

L'influence de l'excitation VUV sur les propriétés des luminophores est peu étudiée. Pourtant les spécificités de ce rayonnement en font un candidat potentiel intéressant dans les mécanismes de dégradation.

- les photons VUV sont relativement énergétiques (6.5 à 8 eV).
- l'absorption se fait à la surface du matériau (une centaine de nanomètres), entraînant une densité d'énergie absorbée élevée.

- l'excitation du dopant, contrairement aux mécanismes observés dans les lampes (excitation direct du dopant), se fait via la migration des paires électron/trou dans les bandes de valence et de conduction, multipliant les causes potentielles de dégradation du rendement lumineux.

C'est l'ensemble de ces caractéristiques qui nous ont poussé à étudier l'influence de l'excitation VUV sur le BAM : Eu^{2+} .

6.2 Excitation VUV

6.2.1 Vieillessement laser : Description

La figure 6.4 présente l'évolution de l'intensité de la fluorescence du BAM : Eu^{2+} Philips sous excitation laser en configuration ArF ($400 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz). L'échantillon est déposé, mélange luminophore/éthanol, sur le porte échantillon non chauffant. La mesure est enregistrée à température ambiante sous vide (10^{-7} torr). L'évolution est normée par la valeur à $t=0$.

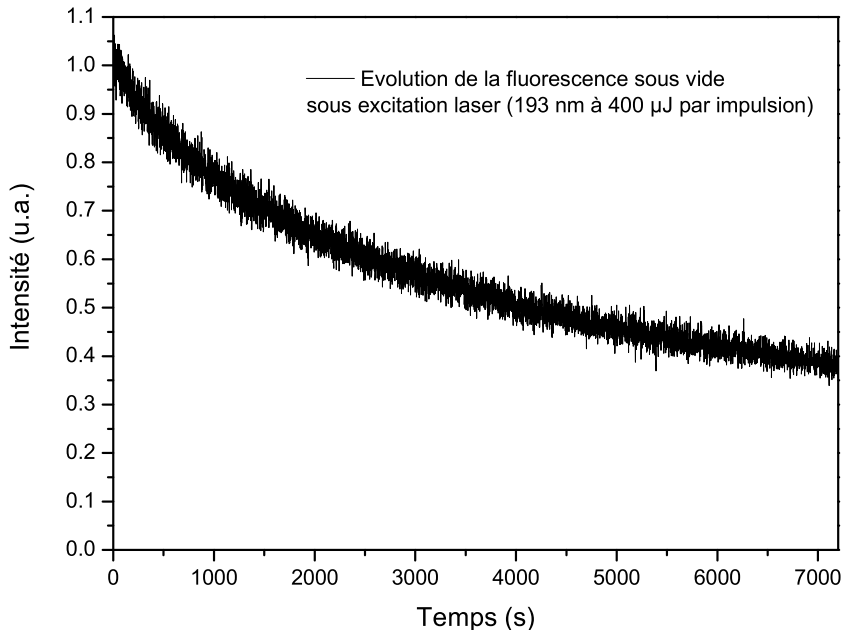


FIG. 6.4 – Evolution de la fluorescence en fonction du temps d'excitation laser : configuration ArF

On observe une diminution non linéaire et continue de la fluorescence au cours de l'excitation laser. La dégradation est supérieure à 60% après deux heures d'excitation.

La figure 6.5 représente également l'évolution de la fluorescence du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ en fonction du temps d'excitation laser, la longueur d'onde étant fixée à 157 nm (configuration F_2).

L'énergie des impulsions laser, dans cette configuration d'excitation, ne peut être directement mesurée. La valeur a été estimée à $50 \mu J$ par impulsion en tenant compte du rendement externe du matériau à 157 et 193 nm et des intensités de fluorescence mesurées à ces longueurs d'onde.

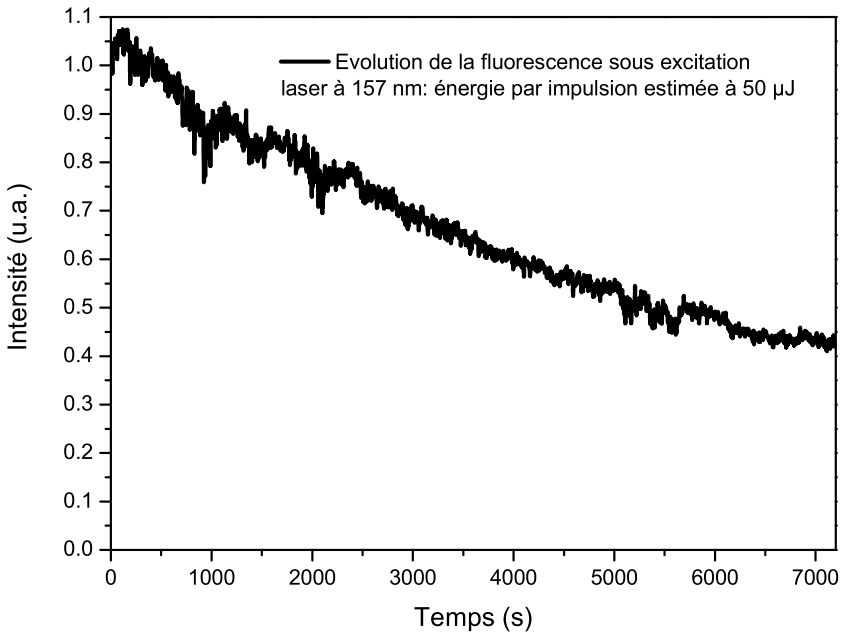


FIG. 6.5 – Evolution de la fluorescence en fonction du temps d'excitation laser : configuration F_2

Afin de comparer le comportement du rendement lumineux sous excitation laser et sous excitation plasma, nous avons représenté l'évolution de la fluorescence (représentation dite de Lehmann) sous forme logarithmique en fonction de \sqrt{t} (figures 6.6 et 6.7).

Dans cette représentation, les évolutions de la luminance sous excitation laser sont comparables à celle observée en panneau. La décroissance est principalement linéaire. On note néanmoins, pour les variations aux temps courts, un comportement qui s'écarte de la linéarité.

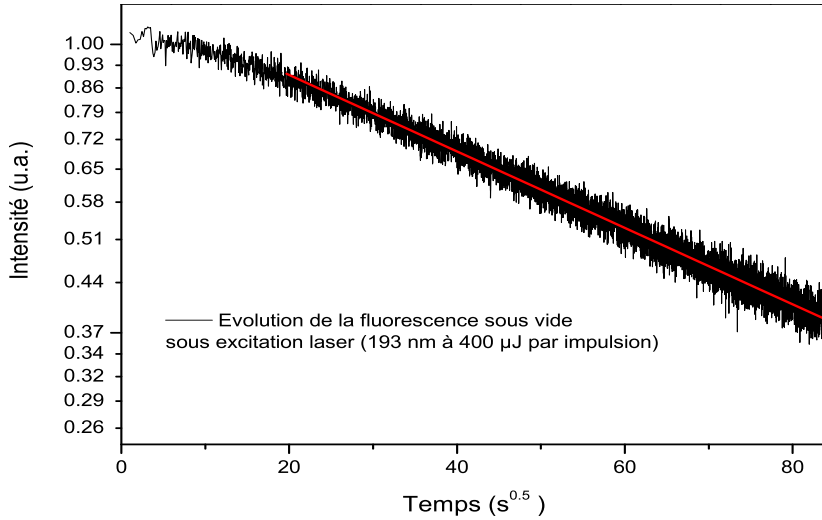


FIG. 6.6 – Evolution de la fluorescence en fonction du temps d'excitation laser : configuration *ArF* : représentation de Lehmann

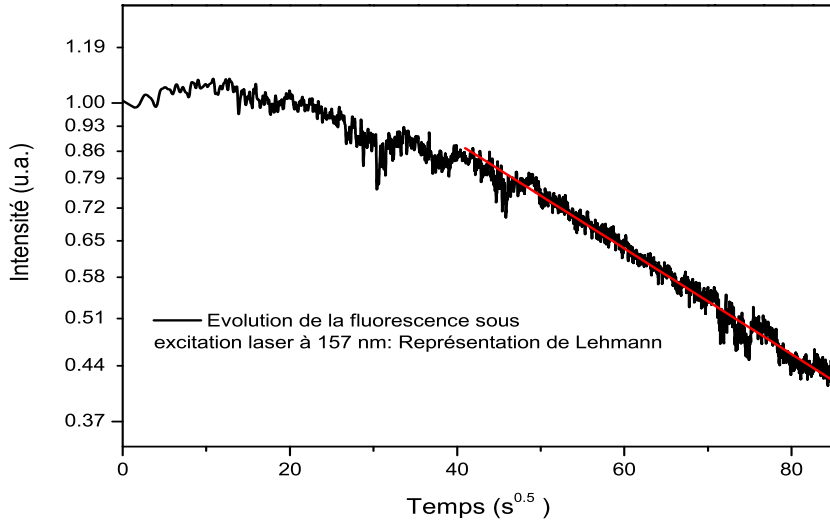


FIG. 6.7 – Evolution de la fluorescence en fonction du temps d'excitation laser : configuration *F₂* : représentation de Lehmann

Ces résultats sont importants. Ils démontrent, qu'en absence de tout autre interaction, les photons VUV peuvent dégrader le rendement du BAM : Eu^{2+} . Pour autant, ce résultat ne suffit pas à établir une analogie entre les mécanismes de dégradation rencontrés en panneau à ceux liés à l'excitation laser.

En effet, l'excitation laser, bien que choisie pour son domaine spectral proche de celui de la décharge plasma, est très éloignée du point de vue dynamique de l'excitation plasma. Les impulsions laser sont brèves (5ns) et énergétiques (3.5 mJ à quelques μJ) à des fréquences relativement faibles (entre 10 et 100 Hz). A l'opposé, la décharge plasma produit une excitation moins intense mais à une fréquence plus élevée (100 KHz).

Ces différences nous interpellent quant à la nature des mécanismes de dégradations liés à deux excitations si différentes. L'excitation laser pourrait provoquer des mécanismes spécifiques (effet de saturation, amorphisation de la surface, création de défauts et centres colorés...) entraînant la dégradation du luminophore mais peuvent être éloignés des mécanismes de vieillissement rencontrés en panneau.

Avant d'étudier les mécanismes de dégradation liés au fonctionnement, il fallait valider notre procédure de vieillissement et répondre aux deux questions fondamentales :

- La réponse du luminophore est-elle comparable dans les deux excitations ?
- Les mécanismes de dégradation sont-ils similaires ?

6.2.2 Comparaison des excitations plasma et laser

Il est relativement difficile de comparer la réponse du BAM : Eu^{2+} en panneau et sous excitation laser. Les mesures accessibles en panneau sur les caractéristiques des luminophores sont peu nombreuses. La seule donnée à laquelle nous ayons réellement accès est la luminance du matériau. Compte tenu de la différence des deux excitations, nous avons pris comme valeur étalon la luminance mesurée pour une puissance moyenne d'excitation donnée sous excitation laser et plasma.

6.2.2.1 Luminance

La difficulté consiste à réaliser les mesures dans des conditions expérimentales équivalentes et ce pour les deux configurations d'excitation ; du point de vue excitation, en ramenant les mesures à une même puissance moyenne et du point de vue de la détection, en utilisant le même dispositif expérimental de mesure puis en corrigeant les résultats obtenus du rendement externe du luminophore. La mesure est donc divisée en trois étapes :

- mesure des luminances obtenues sous excitation plasma et laser
- calcul de la puissance moyenne reçue par les luminophores dans les deux configurations d'excitation
- correction des luminances mesurées en tenant compte des rendements externes du luminophore à 170 nm (principale longueur d'onde d'excitation en panneau) et à 193 nm (longueur d'onde utilisée pour les excitations laser)

Les mesures ont donc été effectuées en utilisant dans les deux cas un photomètre. Les résultats sont donnés directement en candéla par mètre carré (cd/m^2).

La luminance en panneau (données Thomson Plasma) se situe en moyenne entre 45 et 75 cd/m^2 . Les mesures ont été effectuées sur un ensemble de panneaux suffisamment important pour donner des valeurs statistiquement représentatives.

Notre dispositif expérimental ne permettant pas une mesure précise de l'énergie des impulsions laser à 157 nm (F_2), nous avons utilisé le laser en configuration ArF (193 nm). De plus, l'énergie faible des impulsions laser à 157 nm aurait limité considérablement la plage de mesures.

Les mesures ont été réalisées en faisant varier l'énergie (0 à 800 μJ par impulsion) et la fréquence (10 à 100 Hz) des impulsions laser. A chaque valeur de la luminance correspond un couple d'énergie et de fréquence des impulsions (figure 6.9).

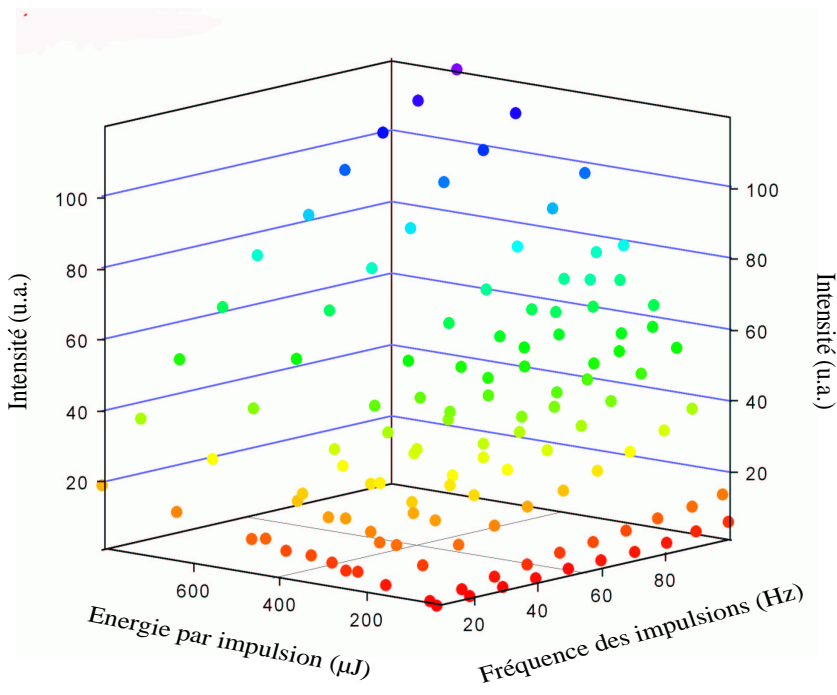


FIG. 6.8 – Evolution de la luminance en fonction de la puissance et la fréquence laser

Les mesures de luminance sous excitation laser donnent des valeurs, selon le couple énergie/fréquence des impulsions, situées entre 0 et 120 cd/m^2 . En fonction des conditions d'excitation laser, nous sommes donc en mesure de nous positionner dans un domaine de luminance équivalent à celui rencontré en panneau mais également en dessous et plus important au dessus.

Pour ramener ces valeurs de luminance à une même puissance moyenne d'excitation, nous avons calculé les puissances moyennes que reçoivent les luminophores dans les deux configurations d'excitation :

Calcul de la puissance moyenne reçue par les luminophores en panneau Il n'est pas simple de calculer la puissance réelle que reçoivent les luminophores en panneau. On est amené à faire certaines hypothèses sur les processus de transfert énergétique à l'intérieure de la cellule plasma. Deux méthodes de calcul sont possibles :

- La première méthode consiste à évaluer la puissance moyenne à partir de la puissance électrique consommée : 480 W. De cette puissance seuls 80% sont utilisés pour créer la décharge plasma (380 W), le reste est consommé par l'électronique du panneau. Le rendement de la décharge (conversion de l'énergie en photons VUV) est estimé à 10%. Des 480 W électriques de départ seuls 38 W sont convertis en photons VUV. Du point de vue géométrique, la moitié de ces photons va atteindre les luminophores. Si l'on ramène la valeur par unité de surface (surface des luminophore estimée à 0.25 m^2), on obtient une puissance moyenne de 8 mW/cm^2 .
- La deuxième méthode se base sur la luminance mesurée en panneau en fonctionnement dynamique dans le blanc, c'est à dire toute émission confondue. Cette luminance, 350 cd/m^2 , correspond aux contributions des émissions bleue, verte et rouge.

Dans les deux approches, les valeurs calculées sont équivalentes et l'on peut estimer, sans trop se tromper, la puissance moyenne reçue par le luminophore en panneau à 8 mW/cm^2 .

Calcul de la puissance moyenne reçue par les luminophores sous excitation laser Le calcul sous excitation laser est simple. Il correspond à la puissance moyenne délivrée par le laser :

$$P = \text{énergie par impulsion} * \text{fréquence des impulsions laser.}$$

Dans cette configuration d'excitation, la seule source d'erreur provient de l'estimation de la surface du luminophore excitée par le faisceau laser. La surface va dépendre des filtres (grilles de microscopie) utilisés pour atténuer l'intensité du faisceau laser. Ces grilles induisent, selon le pas de leur maillage, une divergence du faisceau laser. Pour limiter le processus nous avons diaphragmé le faisceau laser. La surface d'excitation du luminophore est ainsi constante quels que soient les filtres utilisés. Elle est estimée à 1 cm^2 .

Le calcul doit être effectué pour chaque couple d'énergie et de fréquence des impulsions laser.

Ramener la mesure de la luminance à une même puissance moyenne d'excitation n'est pas suffisante si l'on veut comparer les luminances obtenues sous excitation laser et plasma. Il faut également tenir compte du rendement externe du luminophore aux deux longueurs d'onde d'excitation. Ces rendements sont très éloignés si l'on se place à 193 nm (excitation laser) ou à 170 nm (excitation plasma). En se basant sur le spectre d'excitation du BAM : Eu^{2+} , on peut donner une estimation de l'intensité de fluorescence entre 0.3 et 0.4 à 193 nm et entre 1.2 et 1.3 à 170 nm.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des caractéristiques des excitations laser et plasma :

	Excitation	
	laser	plasma
Longueur d'onde d'excitation	193 nm	170 nm
Rendement externe	entre 0.3 et 0.4	entre 1.2 et 1.3
Energie par impulsion	30 à 800 μJ par cm^2	$2 \cdot 10^{-7}$ μJ par cm^2
Fréquence des impulsions	10 à 100 Hz	10^5 Hz
Luminance	10 à 120 cd/cm^2	45 à 75 cd/cm^2
Puissance moyenne	0.15 à 80 mW/cm^2	7 mW/cm^2

De fait, si l'on compare la puissance moyenne nécessaire pour obtenir une luminance de 60 cd/m^2 (valeur moyenne observée en panneau) sous excitation laser ou plasma, nous avons :

- sous excitation laser, une puissance moyenne de 8 mW/cm^2 , correspondant à une énergie de 400 μJ par impulsion à une fréquence de 20 Hz.
- sous excitation plasma, une puissance moyenne de 7 mW/cm^2 .

Les deux puissances moyennes sont équivalentes. Dans cette gamme d'énergie laser, les deux excitations sont comparables du point de vue de la luminance émise pour une puissance d'énergie d'excitation identique.

Pour étendre ce résultat à toute la plage d'énergie du laser, nous devons nous assurer que l'équivalence était vérifiée aux énergies et aux fréquences plus élevées. Autrement dit, si des processus de saturation liés aux fortes densités d'énergie reçues par le luminophore ne peuvent pas être à l'origine d'une modification des mécanismes de fluorescence.

6.2.2.2 Densité d'énergie d'excitation

La figure 6.9 représente l'évolution de la luminance ramenée par impulsion laser (luminance mesurée divisée par la fréquence laser) en fonction de l'énergie des impulsions.

Les résultats montrent clairement qu'il n'y a pas de mécanisme de saturation. Les évolutions sont linéaires et ce quelle que soit l'énergie ou la fréquence des impulsions laser.

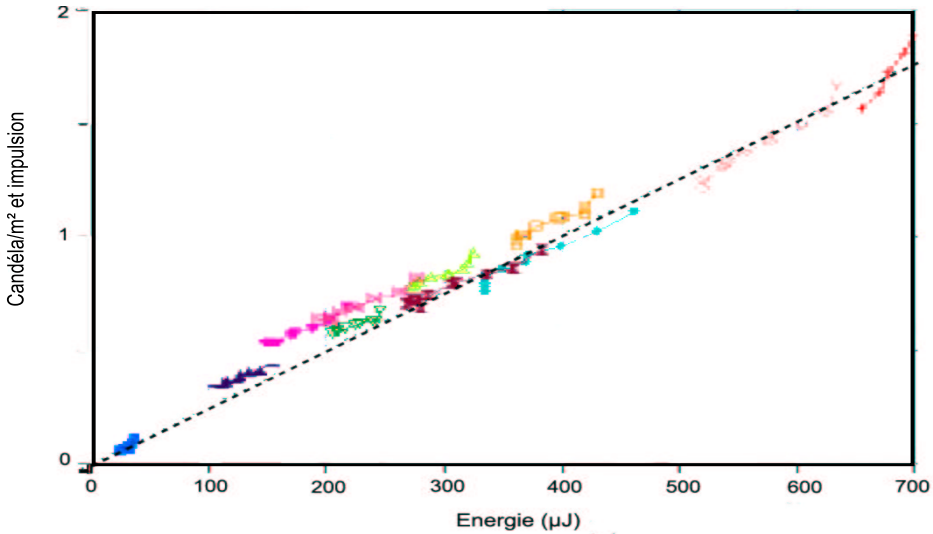


FIG. 6.9 – Evolution de la luminance normée sur chaque impulsion en fonction de l'énergie laser

Le calcul du nombre de photons par impulsion laser comparé au nombre d'ions europium présents dans la zone du matériau qui absorbe le rayonnement confirme que nous sommes relativement éloignés du régime de saturation.

- Le nombre de photons par impulsion laser est donné par le rapport entre l'énergie d'une impulsion et l'énergie d'un photon :

$$\text{nombre de photons par impulsion} = \frac{E_{impulsion}}{E_{photon}} = \frac{E_{impulsion}}{h\nu}$$

Pour une énergie par impulsion de $400 \mu J$, le nombre de photons est de l'ordre de 10^{15} .

- le nombre d'europium est proportionnel au rapport entre le volume du luminophore dans lequel est absorbé le rayonnement et celui d'une maille cristallographique :

$$\text{nombre d'europium} = \frac{V_{absorb}}{V_{maille}} \cdot 2 \cdot [Eu^{2+}]$$

avec $[Eu^{2+}]$ la concentration en europium dans le luminophore. Le facteur 2 provenant du

nombre de barium dans une maille cristallographique.

Le calcul va dépendre de plusieurs facteurs qui ne sont pas tous connus :

- la profondeur d'absorption est estimée à plusieurs centaines de nanomètres pour une excitation à 193 nm. Cette valeur est basée sur les travaux récents faits sur la mesure du coefficient d'absorption du BAM : Eu^{2+} à 160 nm : valeur d'absorption d'une centaine de nanomètre
- la concentration en europium du luminophore n'est pas précisément connue et dépend des fabricants. On peut l'estimer entre 5 et 10 % en pourcentage atomique.

Selon les valeurs utilisées, on obtient un nombre d'ions europium compris entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3} .

Ce résultat confirme que même sous irradiation laser, l'excitation ne sature pas le luminophore.

Si les excitations laser et plasma peuvent être considérées comme similaires du point de vue de la luminance mesurée pour une puissance moyenne fournie équivalente, cela ne suffit pas à conclure que les mécanismes de dégradation liés aux deux excitations sont identiques.

6.2.3 Comparaison des mécanismes de vieillissement plasma/laser

Il est bien entendu nullement question de comparer réellement les mécanismes de dégradation puisqu'ils ne sont pas connus. Mais de mettre en parallèle les évolutions des caractéristiques des luminophores avant et après vieillissement plasma et laser.

Pour identifier ces évolutions, nous avons enregistré les spectres de réflexion diffuse et d'excitation sur deux séries d'échantillons :

- la première correspond à deux échantillons, référence et vieilli, prélevés sur un écran à plasma. Une partie du panneau, échantillon vieilli, a fonctionné pendant 1500 heures (diminution de l'ordre de 20% de la fluorescence initiale), l'autre n'ayant subi que les étapes de fabrication, échantillon référence.
- la deuxième correspond à un luminophore brut et un luminophore après deux heures d'excitation laser ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz). La diminution du niveau de fluorescence, sur l'échantillon irradié, se situe entre 30 et 40% de l'intensité initiale.

6.2.3.1 Comparaison des spectres de réflexion

La figure 6.10 présente les deux spectres de réflexion réalisés sur les échantillons panneaux. La structure des deux spectres est équivalente à celle observée sur le luminophore brut. On

retrouve trois bandes d'absorption correspondant à :

- l'absorption directe du dopant pour les énergies inférieures à 5.6 eV.
- l'absorption, attribuée au centres F/F^+ , entre 5.6 et 6.5 eV.
- l'absorption de la matrice pour les énergies supérieures à 6.5 eV.

On observe par contre au niveau de l'intensité des bandes d'absorption, une évolution entre l'échantillon référence et celui vieilli.

Si dans le domaine d'absorption directe du dopant et de la matrice (absorption totale), les deux spectres sont identiques ; dans la gamme de réflexion liée aux centres F/F^+ , l'intensité diminue. Les mécanismes de dégradation sous excitation plasma provoquent donc un accroissement de l'absorption de ces défauts, ou dit autrement une augmentation de la concentration en centres F/F^+ .

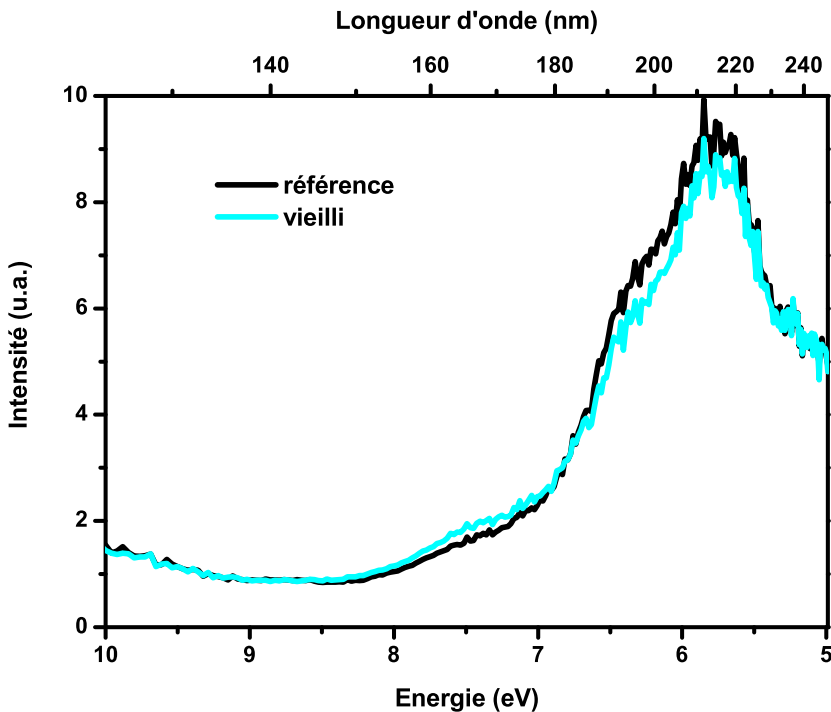


FIG. 6.10 – Spectres de réflexion : échantillon référence et échantillon vieilli sous excitation plasma

La figure 6.11 présente les mesures réalisées sur les luminophores avant et après excitation laser.

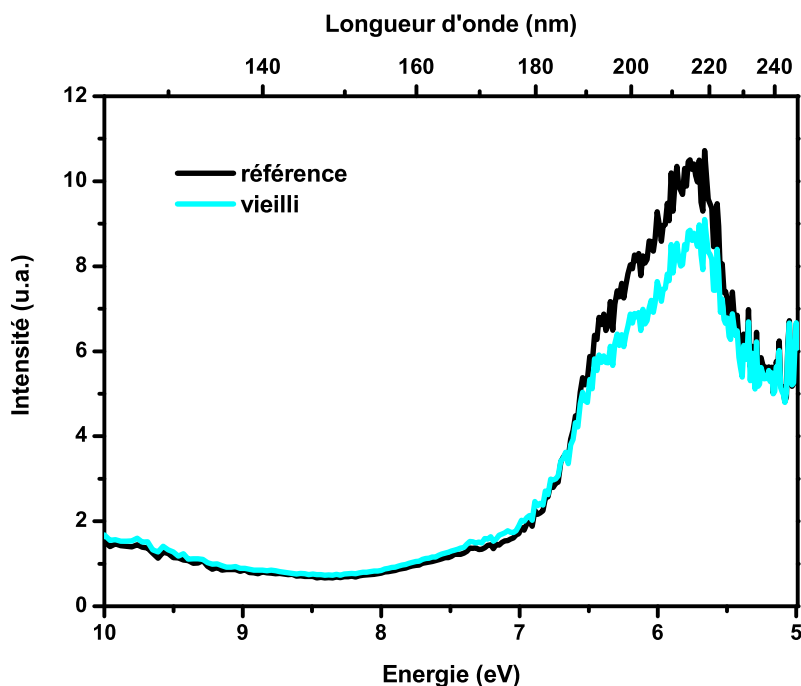


FIG. 6.11 – Spectres de réflexion : échantillon référence et échantillon vieilli sous excitation laser

Les évolutions des spectre de réflexion diffuse observées entre le luminophore brut et celui excité au laser sont comparables à celles décrites précédemment. On n'observe aucune variation des spectres dans les zones d'absorption directe du dopant ou via la matrice mais celle attribuée au centres F/F^+ augmente.

L'augmentation de l'absorption, même si elle est difficile à quantifier, est plus importante sur l'échantillon vieilli sous excitation laser que plasma. Ce résultat est logique si l'on considère les dégradations relatives des deux échantillons.

6.2.3.2 Comparaison des spectres d'excitation

Les figures 6.12 et 6.13 présentent les spectres d'excitation enregistrés respectivement sur les échantillons panneau et sur le luminophore brut référence et vieilli.

On retrouve globalement sur les mesures obtenues sur les échantillons panneau, la structure caractéristique des spectres d'excitation du BAM : Eu^{2+} : trois zones d'excitation.

Par contre les intensités des deux spectres, comparées à celle du luminophore brut (cf chapitre 4) sont légèrement différentes, essentiellement le rapport entre l'intensité des bandes d'excitation via la matrice et directe du dopant. Ces évolutions s'expliquent vraisemblablement par la composition des échantillons panneau qui comportent en plus des luminophores les autres constituants des cellules plasma (barrière d'alumine, magnésie...).

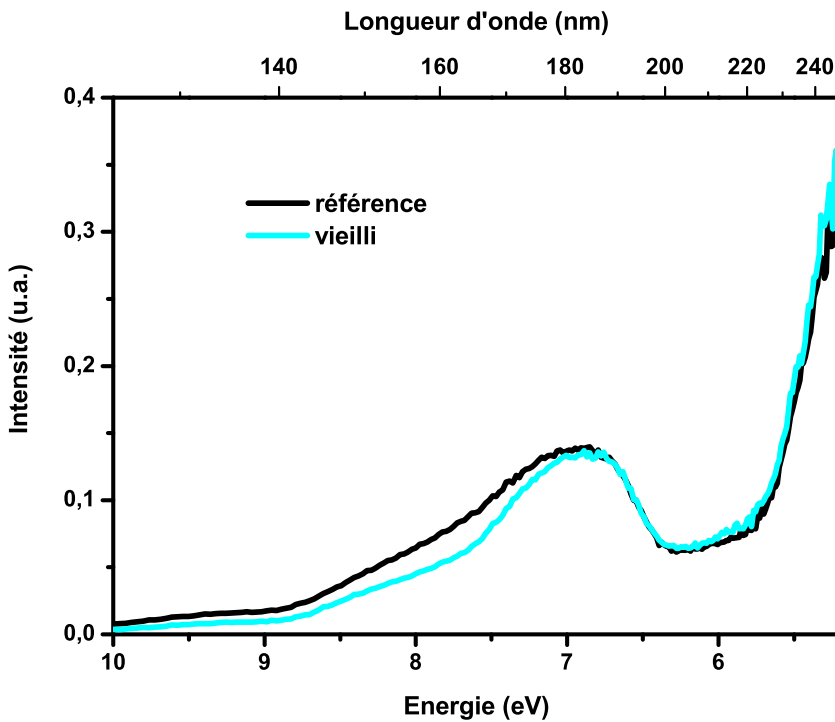


FIG. 6.12 – Evolution des spectres d'excitation : échantillon référence et échantillon vieilli sous excitation plasma

On retrouve les mêmes évolutions entre les mesures effectuées sur le luminophore référence et vieilli sous excitation laser (figure 6.13). La dégradation n'est observée que dans la plage d'excitation via la matrice.

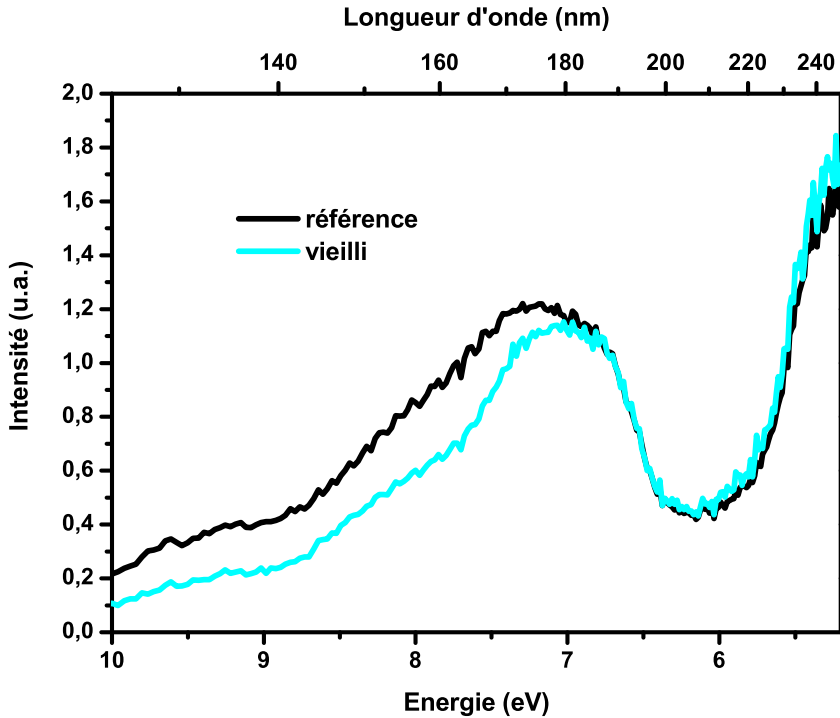


FIG. 6.13 – Evolution des spectres d'excitation : échantillon référence et échantillon vieilli sous excitation laser

Les évolutions observées entre le spectre référence et celui de l'échantillon vieilli présentent une deuxième conséquence des mécanismes de dégradation liés à l'excitation plasma. La dégradation est visible uniquement dans la zone d'absorption de la matrice. L'émission, qui reste constante pour les excitations directes du dopant et des centres F/F^+ , diminue lorsque l'excitation à lieu via la matrice.

6.2.4 Accélération et signatures des mécanismes de dégradation

Les résultats du paragraphe 6.2 sont importants. Dans un premier temps parce qu'ils ont confirmé que les mécanismes de dégradation induits sous excitation plasma et laser sont très certainement identiques, mais également parce qu'ils ont permis d'identifier deux conséquences directes du mécanisme de vieillissement.

Accélération des mécanismes de dégradation. L'ensemble des résultats permet maintenant de répondre aux deux questions posées précédemment :

- les mécanismes de fluorescence sont comparables sous excitation laser et plasma. La forte densité d'énergie induite par le laser n'entraîne pas de processus parasites.
- les mécanismes de dégradation dans les deux configurations sont similaires.

Ces deux conclusions permettent de valider notre dispositif expérimental de vieillissement des échantillons. La procédure autorise non seulement l'accélération des mécanismes de dégradation des luminophores mais permet également d'analyser le matériau au cours du vieillissement.

La figure 6.14 représente une comparaison entre les cinétiques de dégradation sous excitation plasma et laser ($400 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz). Dans cette configuration le facteur d'accélération est de 3600.

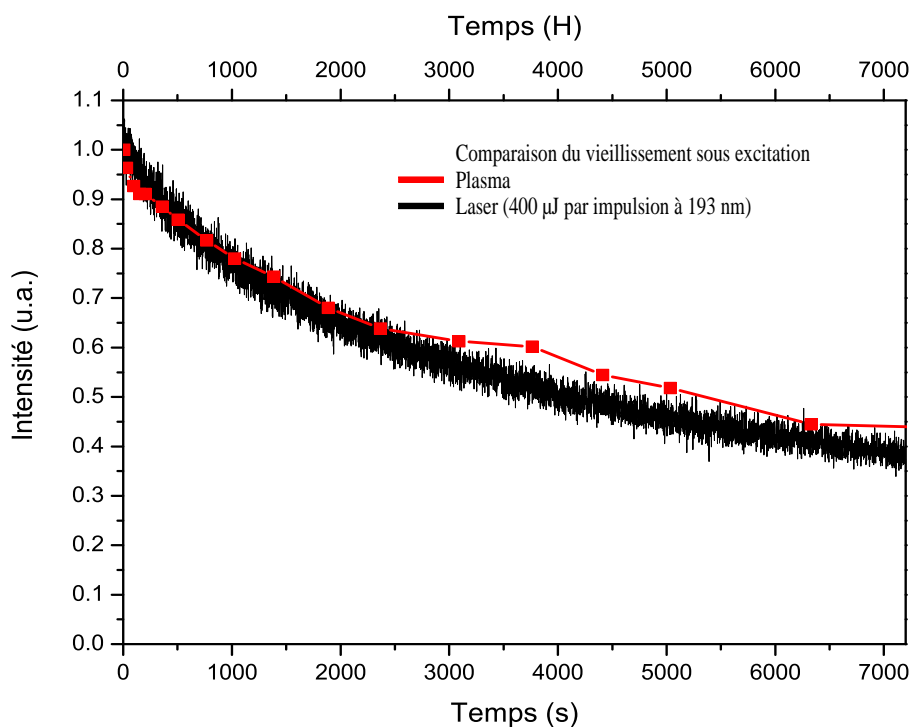


FIG. 6.14 – Comparaison de la dégradation liée à l'excitation plasma et laser

La puissance moyenne d'excitation étant comparable dans les deux configurations, ce résultat montre que le vieillissement dépend probablement plus de l'énergie crête de l'exci-

tation que de l'énergie moyenne.

Signatures des mécanismes de dégradation liés à l'excitation plasma. Ces résultats sont également très importants parce qu'ils permettent de dégager deux conséquences liées aux mécanismes de dégradations.

- la croissance de la concentration en centres F/F^+ .
- la diminution du rendement du luminophore pour les excitations via la matrice

Ces deux points amènent également deux remarques.

- Ces évolutions sont visibles dans les domaines d'absorption de la matrice et des centres F/F^+ , mais jamais dans celui d'absorption directe du dopant. De fait les mécanismes de dégradation, contrairement à ceux induits par les recuits sous air ne semblent pas directement liés au dopant.
- Si la concentration en pièges augmente (spectre de réflexion diffuse), l'émission liée à ces centres (spectre d'excitation) reste constante. Ce point est surprenant. Le nombre de défauts augmentant, le transfert énergétique des défauts vers le dopant devrait entraîner dans le même temps l'augmentation de l'intensité de fluorescence.

6.3 Hypothèses sur les mécanismes de vieillissement sous excitation VUV

Ce paragraphe s'efforce, parmi les différents processus participant aux mécanismes de fluorescence, de cerner les facteurs responsables du vieillissement.

En simplifiant, les mécanismes de fluorescence sous excitation VUV peuvent être séparés en deux étapes :

- une première, indépendante du dopant, qui correspond à l'absorption de l'énergie par le matériau et à la migration des paires électron/trou dans les bandes de valence et de conduction vers le dopant.
- une deuxième étape, dépendante du dopant, qui est associée à la capture de l'énergie et aux processus d'émission.

En s'appuyant sur ce schéma, nous avons élaboré les mécanismes possibles de dégradation du luminophore :

- les mécanismes indépendants du dopant. Ils correspondent, en grande partie à une perturbation de la migration de l'énergie dans les bandes de valence et de conduction : capture des électrons ou des trous par les pièges du matériau et/ou recombinaison des charges sur un autre centre luminescent (ion chrome, manganèse).
- les mécanismes dépendants du dopant. Ils peuvent être liés à la disparition du dopant (oxydation) et/ou à la perturbation des processus d'émission (décalage de l'émission suite à un changement de site du dopant, transfert non radiatif).

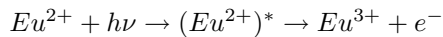
Nous commençons par l'étude des mécanismes de dégradation par les hypothèses liées à la perturbation du dopant. Nous avons abordé le problème au paragraphe précédent et montré que

si ces processus peuvent participer à la dégradation, ils ne sont sûrement pas les mécanismes principaux.

6.3.1 Ionisation du dopant

6.3.1.1 Hypothèse

Si le rayonnement VUV est absorbé en grande partie via la matrice (transitions de la bande de valence vers la bande de conduction), il peut, selon la position des niveaux des bandes $5d$ dans le gap, être absorbé par le dopant. A ces énergies, ces transitions correspondent au transfert d'un électron du niveau fondamental du dopant vers des niveaux $5d$ se trouvant dans la bande de conduction. Si le couplage entre les bandes $5d$ et la bande de conduction est suffisamment fort, l'électron peut se délocaliser dans la bande de conduction.



La dégradation du luminophore serait corrélée à la diminution de la concentration en ions europium divalents et l'augmentation de celle des ions europium trivalents.

Nous l'avons noté dans le paragraphe précédent, le processus n'est pas visible sur les spectres de réflexion diffuse (figures 6.10 et 6.11). Cela ne veut pas dire que le mécanisme n'existe pas mais qu'il est très certainement marginal dans la dégradation du BAM : Eu^{2+} .

6.3.2 Perturbation de l'émission du dopant

6.3.2.1 Hypothèses

Si la dégradation n'est pas directement reliée à la diminution de la concentration en ions europium, elle peut être due à une modification des propriétés du dopant liée à celle de son environnement :

- délocalisation du dopant vers un site de symétrie différente, entraînant une déformation du spectre d'émission.
- dépeuplement du niveau émetteur du dopant : transferts non radiatifs ou vers les défauts du matériau.

6.3.2.2 Spectre d'émission

La figure 6.15 représente l'évolution des spectres d'émission de l'europium au cours de l'excitation laser ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz). Les résultats ont été normés afin d'observer les déformations éventuelles de ces spectres.

On n'observe aucune déformation des spectres d'émission au cours du vieillissement.

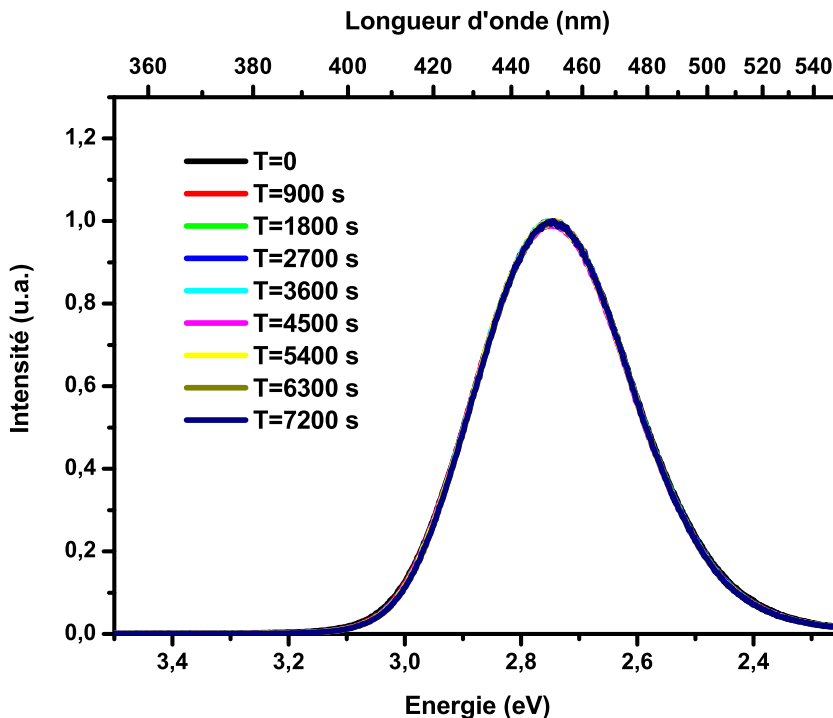


FIG. 6.15 – Evolution des spectres d'émission du luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ sous excitation VUV

6.3.2.3 Déclin de fluorescence

Les déclins de fluorescence de l'euporium ont également été enregistrés sous excitation laser ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz). La figure 6.16 compare les déclins obtenus avant et après irradiation. Les mesures sont normées.

Les déclins au cours de l'irradiation n'ont pas évolué. Le vieillissement ne provient pas d'un processus de transfert non radiatif depuis les niveaux $5d$ de l'euporium.

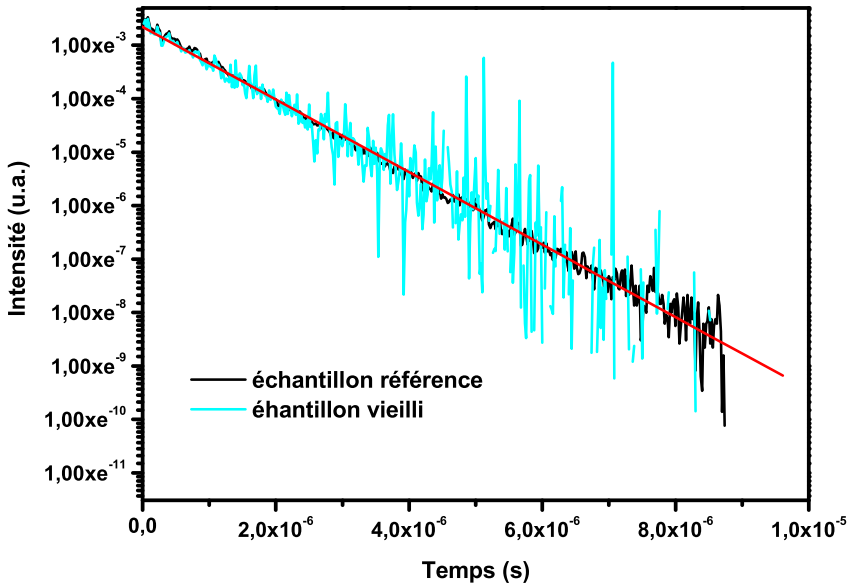


FIG. 6.16 – Evolution des déclin de fluorescence de l'euporium après une excitation VUV

Comme nous le pressentions, les mécanismes de dégradation ne peuvent être directement liés au dopant :

- la concentration en dopant reste constante.
- les propriétés spectroscopiques du dopant sont conservées.

Le vieillissement est plus certainement à relier à des mécanismes liés à la perturbation de la migration des paires électron/trou empêchant leur recombinaison sur le dopant.

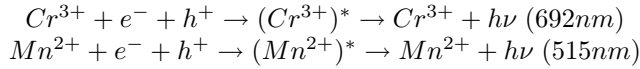
6.3.3 Perturbation des mécanismes d'excitation du dopant par les impuretés chrome et manganèse (ou vanadium)

6.3.3.1 Hypothèses

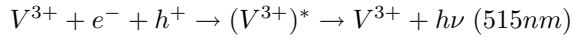
Les paires électron/trou, créées sous excitation VUV, migrent dans les bandes de valence et de conduction. C'est la recombinaison de ces charges sur le dopant qui provoque l'émission du BAM : Eu^{2+} .

Ce schéma est vérifié tant que l'on ne considère qu'un seul type de centre de recombinaison, l'euporium. Dans le cas, où plusieurs centres coexistent, il y a compétition entre eux pour la capture des charges libres.

Nous avons identifié, dans le BAM : Eu^{2+} , au moins deux autres centres qui se comportent comme l'euporium et participent à la capture des paires électron/trou, les ions chrome et manganèse (ou vanadium) :

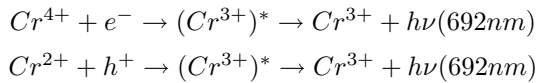


ou



Si ces centres perturbent la recombinaison des charges sur le dopant, ils ne suffisent pas à expliquer une dégradation continue du rendement du luminophore sous excitation plasma. Pour une concentration fixe de ces impuretés, l'intensité de fluorescence doit être constante et ne doit pas évoluer. Par contre, si la concentration en ions chrome et manganèse (ou vanadium) augmente, la recombinaison sur le dopant devient moins probable et le rendement du luminophore diminue.

Ce mécanisme est possible. Dans les matériaux, les impuretés peuvent se trouver sous différentes valences. Le rayonnement VUV pourrait alors entraîner le changement de valence de ces impuretés :



La dégradation du BAM : Eu^{2+} serait dans ce cas accompagnée d'une augmentation de l'émission des ions chrome trivalents (spectre de raies à 692 nm). Le processus est identique si l'on considère les ions manganèse ou vanadium.

6.3.3.2 Evolution sous excitation VUV

La figure 6.17 présente l'évolution des valeurs intégrées des spectres d'émission du chrome trivalent (600 à 800 nm) en fonction du temps d'excitation laser. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour l'émission des ions euporium. Les résultats sont normés par la valeur mesurée à $t=0$.

Le comportement des émissions des ions euporium et chrome est comparable. Dans les deux cas, l'émission décroît au cours de l'excitation VUV. La diminution relative est similaire, de l'ordre de 20%.

Ce comportement est identique pour les émissions attribuées aux ions manganèses (vanadium).

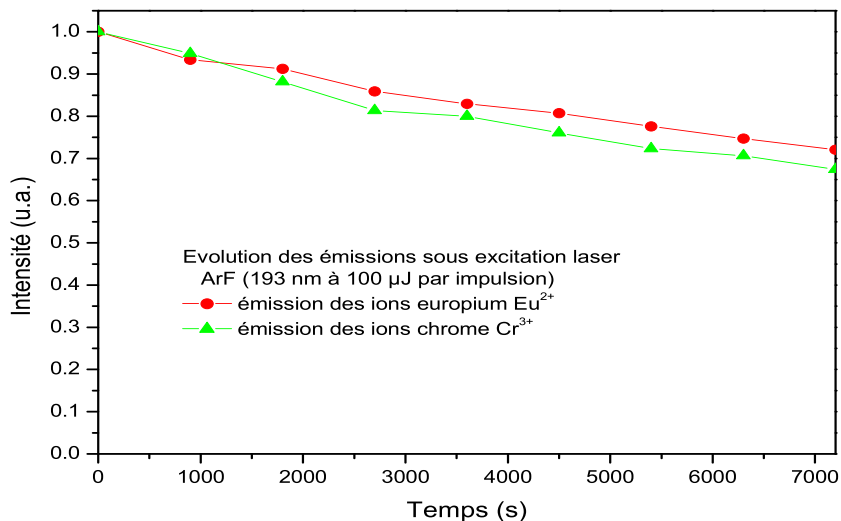


FIG. 6.17 – Evolution de l'émission des ions chrome sous excitation VUV

La figure 6.18 montre ces évolutions dans une représentation dite de Lehmann. On retrouve le caractère spécifique des dégradations liées à l'excitation plasma : linéarité de la décroissance.

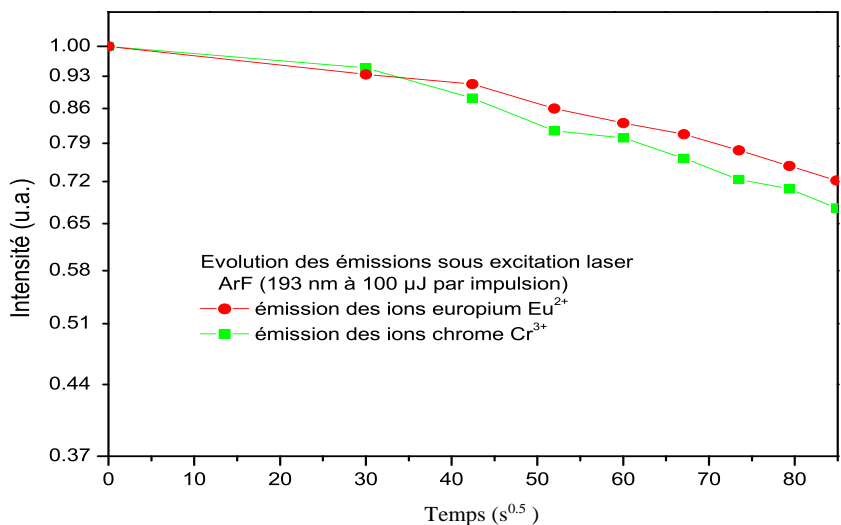


FIG. 6.18 – Evolution de l'émission des ions chrome sous excitation VUV : représentation de Lehmann

Bien que ces résultats montrent que ces impuretés ne jouent pas un rôle important dans la dégradation du BAM : Eu^{2+} sous excitation VUV, le mécanisme proposé existe sans doute mais est peu probable. Ce processus a été observé dans le BAM : Eu^{2+} sous irradiation X.

6.3.3.3 Evolution sous irradiation X

Nous avons enregistré les spectres d'émission des ions chrome trivalents sous irradiation X en fonction du temps d'exposition (dispositif expérimental décrit dans le paragraphe 4.2.2 du chapitre 4). Le temps entre chaque mesure est de 5 minutes (figure 6.19).

L'émission des ions Cr^{3+} augmente en fonction du temps d'irradiation.

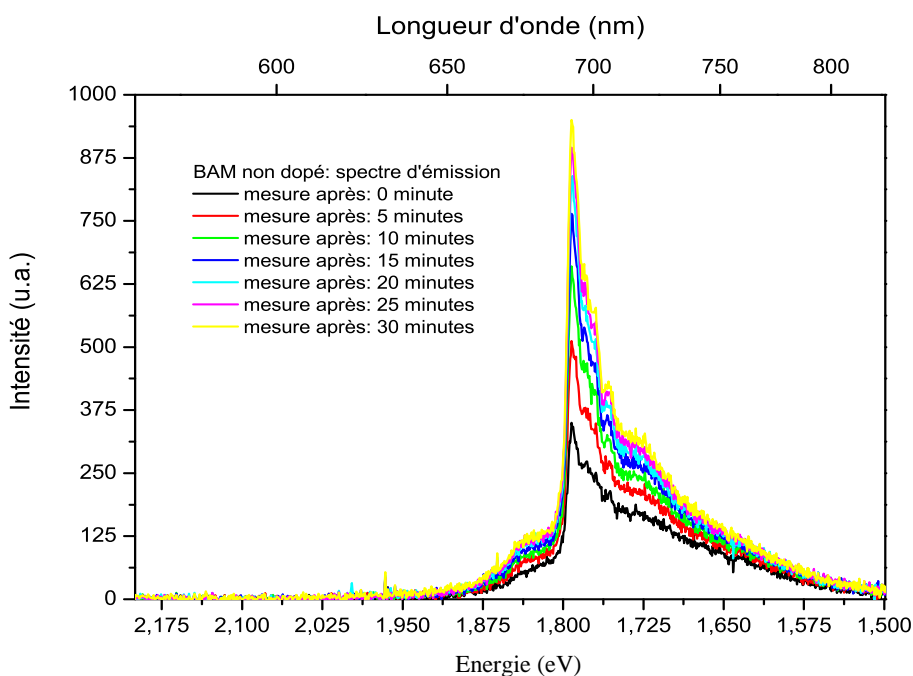


FIG. 6.19 – Evolution de l'émission des ions chrome sous irradiation X

Pour quantifier ces variations, nous avons représenté les valeurs intégrées des spectres d'émission (600 à 800 nm) en fonction du temps d'irradiation. Les résultats sont normés sur la valeur maximale obtenue après 30 minutes d'excitation (figure 6.20).

La croissance de l'émission des ions Cr^{3+} est forte dans les premières minutes ; elle ralentit après 15 minutes d'irradiation. Cette évolution correspond parfaitement au schéma attendu pour une conversion des ions Cr^{2+} et Cr^{4+} en Cr^{3+} :

- au temps court, la concentration en chrome divalents et tétravalents est relativement élevée, la conversion est donc très probable : forte augmentation de l'émission des ions chrome trivalents.
- après 15 minutes, la majorité des ions chrome divalents et quadrivalents a disparu, la conversion est moins probable et la croissance de l'émission des ions Cr^{3+} ralentit.
- pour les temps d'irradiation plus longs, l'émission des impuretés chrome trivalents doit certainement atteindre un palier, tous les ions divalents et tétravalents ayant changé de valence (saturation).

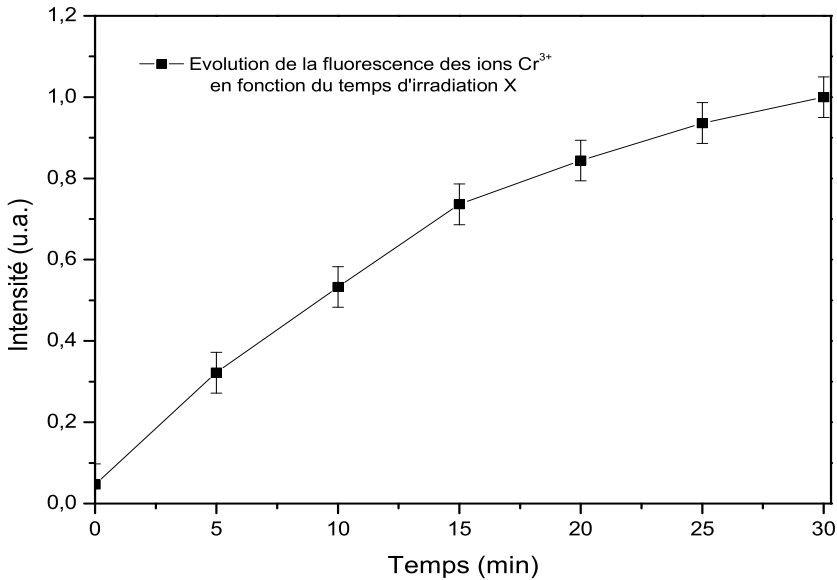


FIG. 6.20 – Evolution des valeurs intégrées de l'émission des ions chrome sous irradiation X

Il est intéressant de noter que le comportement sous excitation VUV est différent de celui observé sous irradiation X. Ces différences sont certainement liées aux caractéristiques des paires électron/trou créés dans les deux configurations d'excitation.

Sous irradiation X les paires sont très énergétiques et peuvent résulter de transitions entre des niveaux atomiques plus profonds que sous excitation VUV. Ces transitions sont vraisemblablement plus enclines à des transformations importantes du luminophore : l'absorption des photons X, comme celle des photons VUV, entraîne des transitions entre des niveaux d'énergie du haut de la bande de valence vers la bande de conduction, mais également des transitions depuis des

niveaux d'énergie plus profonds, multipliant le nombre de paires électron/trou créées.

Ces résultats permettent d'établir un premier bilan sur les mécanismes de dégradation :

- les mécanismes sont très certainement liés à une perturbation des processus de migration et de recombinaison des paires électron/trou sur le dopant.
- ces perturbations n'impliquent pas les impuretés du matériau. Au contraire, le vieillissement perturbe également les émissions de ces centres (Cr^{3+} et Mn^{2+}).

Une explication possible de ces évolutions pourrait impliquer, non plus un centre de recombinaison en compétition avec le dopant, mais le piègeage des paires électron/trou, avant qu'elles ne puissent se recombiner sur les différents centres.

6.3.4 Perturbation des mécanismes d'excitation du dopant par les pièges du matériau

6.3.4.1 Hypothèses

Les mécanismes de fluorescence du BAM : Eu^{2+} sous excitation VUV sont intimement liés à la création de paires électron/trou et à leur migration dans les bandes de valence et de conduction. Si ces charges sont piégées par les défauts du matériau, la recombinaison sur le dopant ne peut plus se faire, le rendement du luminophore se dégrade.

Sur toute la plage de température étudiée, les pics de thermoluminescence associés à ces pièges se répartissent en deux catégories :

- les pics, la majorité, situés en dessous de la température ambiante.
- les pics, deux principaux centrés à 480 et 580K, situés au dessus de la température ambiante.

S'il paraît peu probable que les défauts associés au premier groupe de pics puissent piéger l'énergie et ne pas la restituer, les centres stables à haute température sont susceptibles de capturer les électrons et/ou les trous et de ne plus les libérer à la température de fonctionnement des panneaux (de l'ordre de 400 K).

Ce mécanisme de dégradation est sûrement concevable, mais ne peut expliquer, à lui seul, le vieillissement du luminophore. La diminution continue du rendement du luminophore, dans cette hypothèse, doit s'accompagner de la création des défauts :

- si la concentration en pièges est fixe, le mécanisme devrait entraîner une dégradation dans les premiers instants de fonctionnement du panneau, à relier à la capture des charges par les défauts intrinsèques du matériau. Mais rapidement le processus atteindrait un état d'équilibre dans lequel les défauts seraient peuplés (équilibre entre les mécanismes de piègeage et de libération des charges).
- si la concentration en défauts augmente au cours du fonctionnement, création de nouveaux pièges sous excitation VUV, la cinétique du vieillissement s'expliquerait plus facilement : au temps court, la dégradation rapide tiendrait compte du peuplement des défauts préexistants dans le matériau et de ceux créés sous excitation VUV. Au temps long, seuls les pièges créés prendraient part à la dégradation, ralentissant le vieillissement.

Dans cette hypothèse, il y a deux points essentiels à vérifier :

- confirmer que les mécanismes de dégradation sont reliés aux processus de peuplement des pièges et donc à la création des paires électron/trou
- montrer que l'excitation VUV entraîne la formation de défauts.

6.3.4.2 Longueur d'onde d'excitation

Pour confirmer le rôle des transitions entre la bande de valence et celle de conduction, dans le vieillissement, nous avons irradié le luminophore dans deux configurations :

- excitation directe du dopant avec un laser excimère HCl ($250 \mu J$ par impulsion à 308 nm, fréquence 20 Hz).
- excitation via la matrice avec un laser excimère ArF ($250 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz).

La figure 6.21 présente les évolutions de l'intensité de fluorescence en fonction du temps dans les deux configurations d'excitation.

Sous excitation à 193 nm, on retrouve le comportement connu, l'intensité décroît au cours de l'irradiation (perte relative supérieure à 50% après deux heures d'excitation). Par contre sous excitation à 308 nm, la fluorescence reste stable.

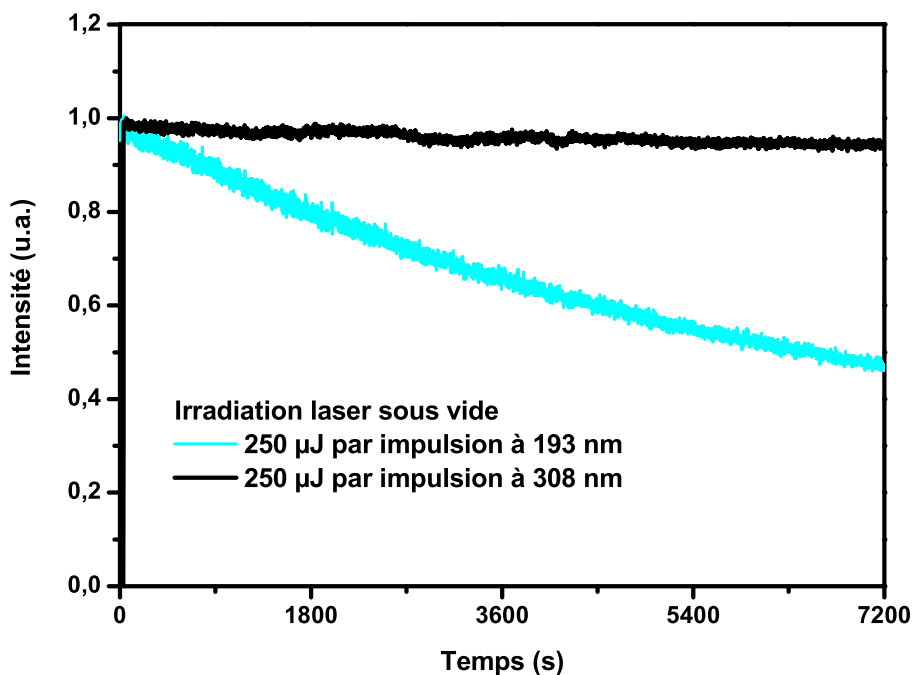


FIG. 6.21 – Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation

Ce résultat, à rapprocher de l'évolution des spectres d'excitation des échantillons vieillis, montre clairement que le mécanisme de dégradation est intimement lié à celui de création des

paires électron/trou et par la même très certainement aux processus de piègeage de l'énergie par les défauts du matériau.

6.3.4.3 Evolution des spectres de thermoluminescence

Les spectres de réflexion diffuse mesurés sur les échantillons vieillis sous excitation plasma ont mis en évidence une des conséquences de la dégradation : la croissance de la concentration des centres F/F^+ . Ce résultat autorise à lui seul à conclure que le rayonnement VUV crée des défauts dans le matériau.

Pour suivre l'évolution des pièges stables à haute température, nous avons au cours du vieillissement (excitation laser excimère F_2 , $50 \mu J$ par impulsion à 157 nm, fréquence 20 Hz) enregistré les spectres de thermoluminescence du BAM : Eu^{2+} (100 à 600 K).

La procédure expérimentale est relativement complexe mais permet d'évaluer l'évolution de la concentration en défauts dans le matériau en fonction du vieillissement. En effet, en conservant les mêmes conditions expérimentales (longueur d'onde, temps et énergie d'excitation), les seuls facteurs qui peuvent influencer les spectres de thermoluminescence sont liés aux défauts du matériau et donc en première approximation à leur concentration :

- le premier spectre est relié à la concentration en défauts du luminophore avant vieillissement. L'échantillon, après avoir subi une procédure de blanchiment des pièges à 700 K, est refroidi à 100 K. Il est excité 30 s par le laser. La rampe de température est lancée lorsque l'intensité issue de la libération des pièges observés à plus basse température est négligeable (inférieure à 5% de la valeur mesurée après l'arrêt du laser). A la fin du spectre de thermoluminescence, l'échantillon est irradié au laser à température ambiante pendant une heure.
- le deuxième spectre est relié à la concentration en défauts du luminophore après un vieillissement d'une heure. Le luminophore est de nouveau chauffé à 700 K pour libérer les charges piégées pendant l'excitation. La procédure de lancement du spectre de thermoluminescence reste identique. L'échantillon est ensuite excité pendant deux heures.
- le troisième spectre est relié à la concentration en défauts du luminophore après un vieillissement de trois heures. La procédure expérimentale est identique à celle des deux spectres précédents.

La figure 6.22 présente les trois spectres de thermoluminescence. On n'observe aucune déformation des spectres de thermoluminescence au cours du vieillissement du luminophore, la structure des spectres est comparable sur les trois courbes. Par contre, l'intensité de tous les pics augmente.

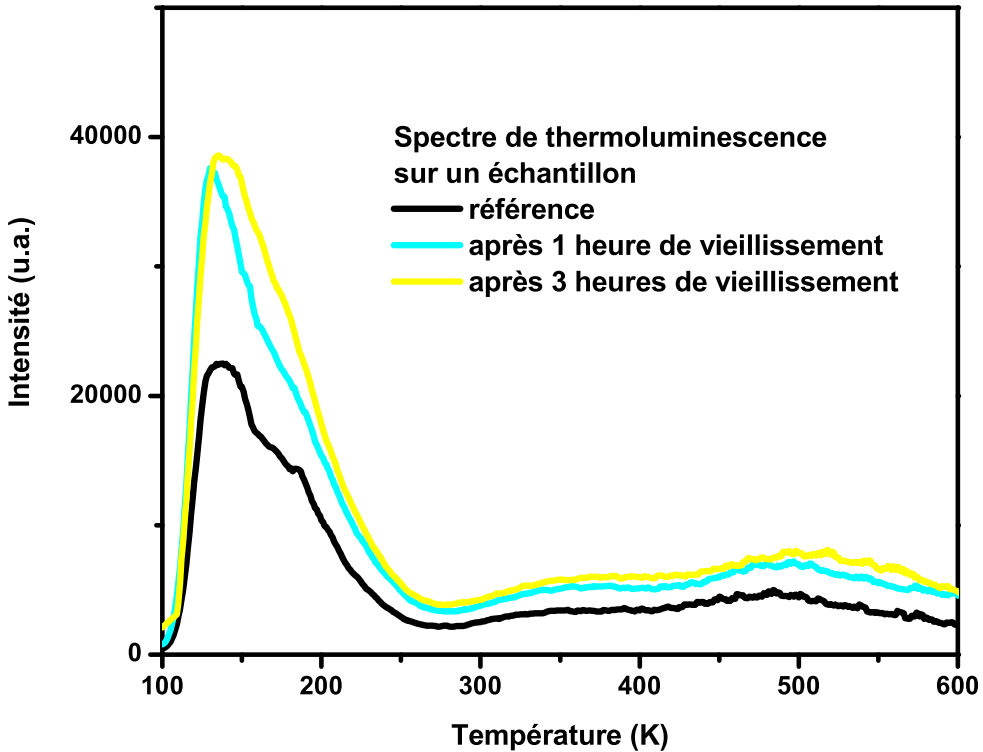


FIG. 6.22 – Evolution du spectre de thermoluminescence au cours du vieillissement : spectres enregistrés après une heure et trois heures de d’irradiation laser

Pour comparer l’évolution des pics de thermoluminescence aux basses et aux hautes température, nous avons calculé l’aire intégrée sous les spectres de thermoluminescence sur trois domaines de température (figure 6.23) :

- de 100 à 600 K, variation globale de la concentration en pièges.
- de 100 à 300 K, variation des pièges stables aux basses températures.
- de 300 à 600 K, variation des pièges stables aux températures élevées.

L’augmentation de l’intensité des spectres est similaires sur les trois domaines de température.

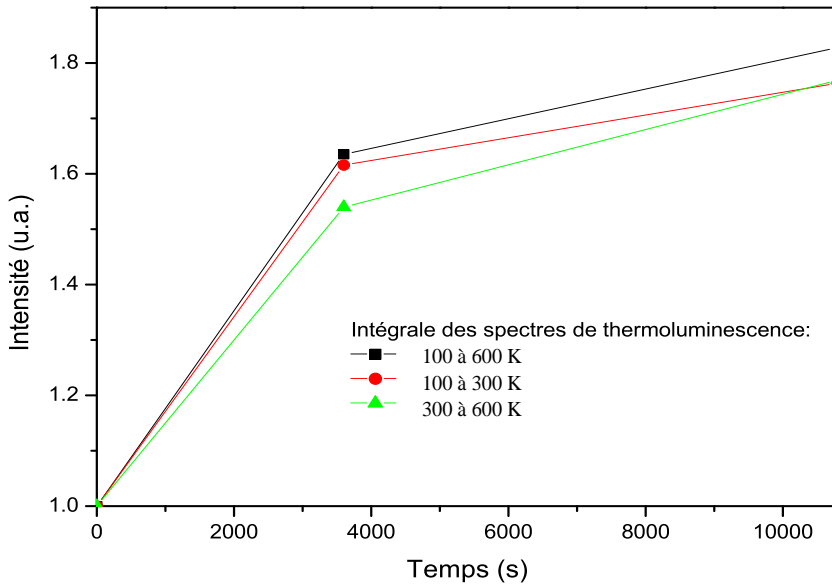


FIG. 6.23 – Evolution des valeurs intégrées des spectres de thermoluminescence en fonction du temps d'excitation

Ces derniers résultats permettent d'identifier certains des mécanismes de dégradation.

- Le vieillissement du BAM $:Eu^{2+}$ est lié au piègeage de l'énergie par les défauts du matériau, vraisemblablement les pièges stables au delà de la température ambiante.
- La dégradation est entretenue par la création de défauts dans le luminophore sous excitation VUV (évolution des spectres de réflexion et de l'intensité des spectres de thermoluminescence).
- La formation de ces pièges ne se limite pas un type de centres précis mais touche l'ensemble des pièges préexistants dans le matériau (augmentation globale de l'intensité des spectres de thermoluminescence). Par contre la dégradation ne crée aucun nouveau type de défauts dans la gamme de températures de nos mesures (structure des spectres de thermoluminescence identique).

6.4 Influence des conditions expérimentales

Après avoir mis en évidence le mécanisme probable de dégradation du BAM : Eu^{2+} , nous précisons dans cette partie les facteurs qui influencent ce processus de vieillissement.

6.4.1 Température

L'hypothèse d'une perturbation de la migration repose sur l'aptitude des défauts à piéger et à ne pas libérer les électrons et/ou les trous à température ambiante.

Si ce mécanisme est vérifié, la dégradation du luminophore doit être tributaire de la température à laquelle s'effectuent les irradiations VUV :

- aux températures élevées, la dégradation doit être moins importante.
- aux basses températures, la dégradation doit au contraire être amplifiée ou tout du moins accélérée.

6.4.1.1 Vieillissement sous excitation laser en fonction de la température

Nous avons effectué des vieillissements sous excitation laser ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz) à différentes températures.

La figure 6.24 regroupent les évolutions de l'intensité de fluorescence mesurée durant la procédure de vieillissement à différentes températures : 120, 300, 500 et 700 K.

Les évolutions globales des courbes sont identiques. Quelle que soit la température, l'intensité diminue au cours de l'irradiation. Les dégradations relatives en fonction de la température sont :

- dégradation de l'ordre de 30% à 120 K.
- dégradation entre 15 et 20% à 300 K.
- dégradation de l'ordre de 10% à 500 K.
- dégradation de l'ordre de 40% à 700 K.

Si les évolutions aux températures inférieures à 700 K correspondent effectivement aux variations attendues : diminution de la dégradation lorsque la température augmente. La dégradation du luminophore à 700 K, nettement plus élevée que sur les trois autres vieillissements, ne peut s'expliquer par le mécanisme de dégradation proposé.

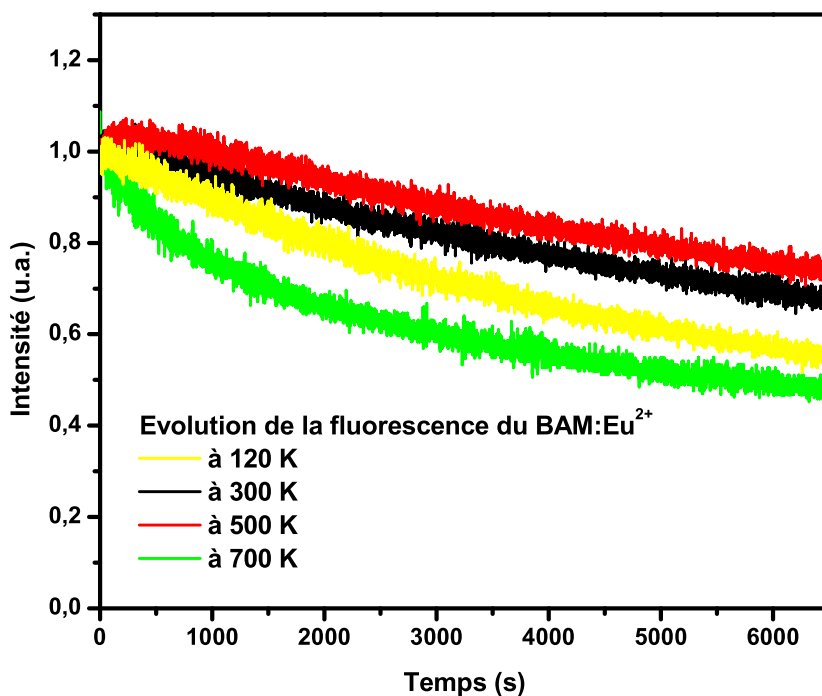


FIG. 6.24 – Evolution de l'intensité de fluorescence : vieillissement réalisé à 120, 300, 500 et 700 K

Ces évolutions ne remettent pas en cause notre hypothèse sur les mécanismes de dégradation du BAM : Eu^{2+} sous excitation VUV, mais permettent au contraire de les compléter.

Nous avons supposé qu'il n'y avait qu'un seul processus de dégradation, le peuplement et la formation de pièges stables aux températures élevées. Le mécanisme est certainement plus complexe et peut être dû à plusieurs facteurs dont au moins un serait dépendant de la température.

Pour essayer de discerner la part de la dégradation attribuée au piégeage de celle induite par d'autres mécanismes, nous avons réalisé des expériences de blanchiment des défauts. En chauffant le luminophore, après un vieillissement, la dégradation, liée à la capture des électrons et des trous, doit être en partie restaurée.

6.4.1.2 blanchiment des pièges

Le blanchiment des pièges a été effectué sur des échantillons excités par le laser pendant deux heures ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm). Les conditions de température et d'irradiation sont les

mêmes que dans l'expérience précédente.

Après le vieillissement, les échantillons sont chauffés à 700 K. Une fois les pièges vidés, les luminophores sont de nouveau refroidis à la température à laquelle a été réalisé le vieillissement et irradiés. On enregistre les trois valeurs :

- niveau de fluorescence avant l'irradiation.
- niveau de fluorescence en fin de vieillissement.
- niveau de fluorescence après le chauffage à 700 K et le retour à la température de travail.

Les résultats, normés par l'intensité de fluorescence avant irradiation, sont présentés sur la figure 6.25 et résumés dans le tableau ci dessous.

Température de travail	Niveaux		
	initial	après vieillissement	après blanchiment
120 K	100%	55%	90%
300 K	100%	65%	73%
500 K	100%	74%	72%
700 K	100%	45%	45%

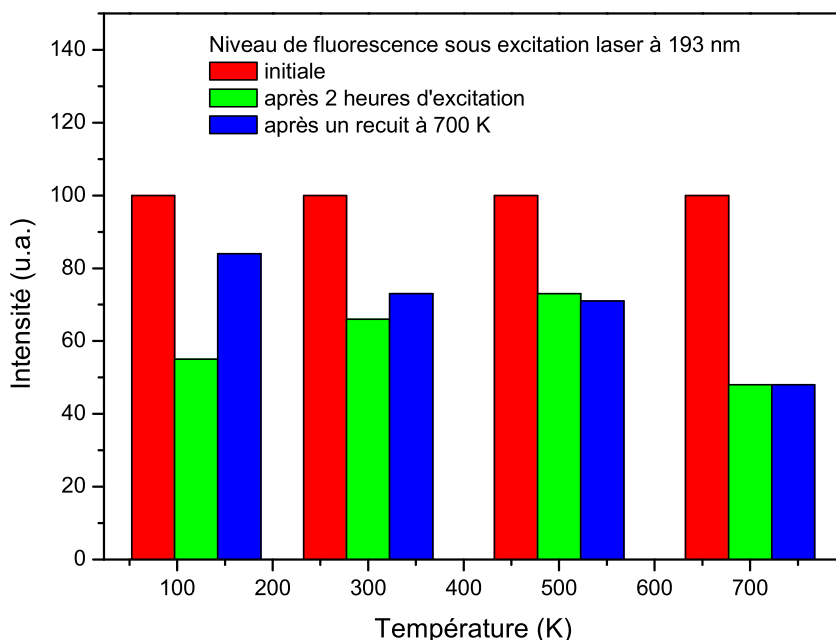


FIG. 6.25 – Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la température de l'échantillon : avant vieillissement, après deux heures d'excitation laser (ArF) et après blanchiment.

Pour interpréter ces résultats, il faut compléter le mécanisme de dégradation décrit précédemment :

- A 120 K, la dégradation est importante, mais le blanchiment restaure en quasi totalité l'intensité de fluorescence. Ce mécanisme est à rapprocher de celui décrit dans le chapitre 4 sur les évolutions du rendement lumineux à basse température sous excitation à 240 et 160 nm.

Le vieillissement est lié à la perte progressive en dopant induite par un processus d'auto-ionisation.

- A 120 K, les électrons délocalisés sont piégés par les défauts du matériau (dégradation de l'intensité de fluorescence au cours de l'excitation).
 - Après blanchiment, ces électrons sont libérés et se recombinaient sur le dopant (restauration de l'intensité de fluorescence).
 - L'excitation ne crée que peu de défauts (restauration quasi totale de l'intensité de fluorescence).
- A 700 K, la dégradation est très importante. Par contre, on n'observe aucune évolution de l'intensité de fluorescence après le blanchiment.

Le vieillissement n'est plus lié à la capture des électrons délocalisés lors de l'auto-ionisation. A ces températures, la durée de vie des électrons dans ces pièges est courte et ils sont rapidement libérés via la bande de conduction.

Ces évolutions s'expliquent par la création de défauts :

- l'excitation VUV à 700 K crée très efficacement des pièges.
 - ces défauts ne restituent pas les charges piégées.
- A 300 et 500 K, l'évolution de la fluorescence est liée à un mécanisme intermédiaire entre les deux processus précédents.

Ces résultats nous montrent que le mécanisme n'est pas directement lié au piégeage de l'énergie par les défauts du luminophore, mais certainement à un processus de désexcitation non radiative depuis ces niveaux pièges.

En fonction de la température, la durée de vie des charges sur les niveaux pièges est plus ou moins importante. Durant ce temps, les charges peuvent être transférées vers d'autres défauts du matériau (transfert non radiatif), aboutissant de proche en proche à une recombinaison non radiative. La dégradation de fluorescence est irréversible.

La dégradation est fonction de la concentration en défauts dans le luminophore et donc de la création en pièges.

Dans cette hypothèse, la température prend une part importante dans la création des défauts et pourrait à elle seule provoquer le vieillissement du luminophore.

6.4.1.3 Vieillissement lié à la température

Pour évaluer l'impact de la température sur le luminophore, les échantillons ont été chauffés pendant deux heures à 300, 500 et 700 K sous vide. La luminescence est enregistrée toutes les 15 minutes pendant 10 s sous excitation laser ($100 \mu J$ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz).

Les résultats montrent clairement que la température peut dégrader le BAM : Eu^{2+} . Si le vieillissement reste limité pour les températures de 300 et 500 K (de l'ordre de 5%), il devient

important pour les températures supérieures (supérieure à 15% à 700 K au bout de 2 heures).

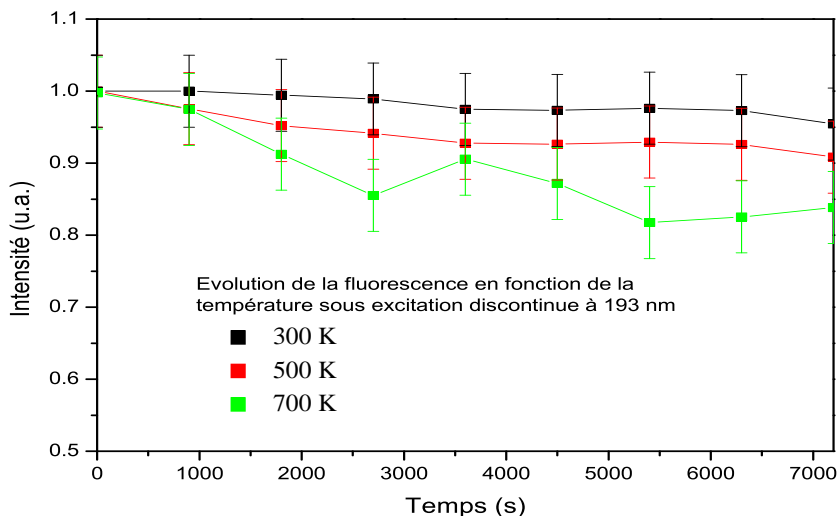


FIG. 6.26 – Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la température

La figure 6.27 donne ces évolutions dans une représentation de Lehmann. Le comportement est proche de celui observé sous excitation VUV. Pour toutes les températures les variations sont linéaires dans cette représentation.

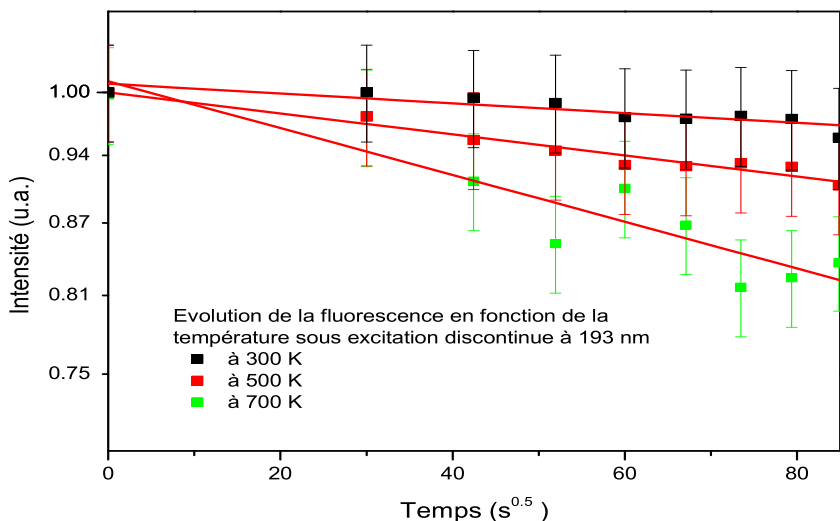


FIG. 6.27 – Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la température : représentation de Lehmann

Le comportement du luminophore en fonction de la température est à rapprocher des mécanismes de diffusion que nous avons étudiés dans le chapitre 4.

Dans notre cas, les luminophores sont recuits sous vide et il ne peut y avoir de processus d'adsorption à la surface du luminophore. Bien au contraire, les conditions (température élevée et faible pression) sont favorables aux mécanismes de désorption.

Ces remarques sont confirmées sur les spectres de réflexion diffuse des échantillons recuits sous vide à 700 K (figure 6.28) :

- la concentration en dopant est constante.
- la concentration en centres F/F^+ augmente.

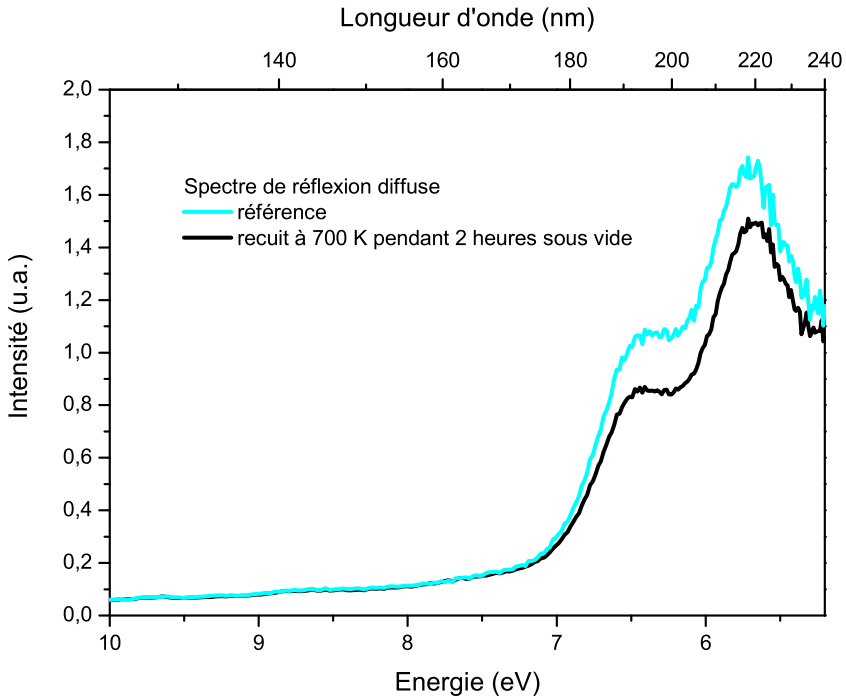


FIG. 6.28 – Evolution des spectres de réflexion diffuse : échantillon référence et échantillon après un recuit à 700 K sous vide

Le mécanisme de dégradation du BAM : Eu^{2+} en fonction de la température est très certainement dû à la désorption des ions oxygène du matériau, créant par la même les vacances

susceptibles de former des centres F/F^+ . La cinétique du processus est, comme dans le cas de la dégradation liée aux recuits, fonction de la diffusion des ions oxygènes en surface.

Ce résultat permet de proposer une hypothèse dans le mécanisme de formation des défauts sous excitation plasma ou laser. Les pièges créés sont également liés à la formation de lacunes d'oxygène, l'excitation VUV augmentant la probabilité de délocaliser les ions d'oxygène.

Ce mécanisme permet également d'expliquer l'analogie entre les mécanismes de dégradation observés dans les lampes et sous excitation VUV. Dans les deux cas, le vieillissement est à rattacher à des mécanismes de diffusion :

- dans les lampes, la diffusion d'une zone amorphe due au bombardement ionique.
- dans les écrans à plasma, la diffusion des vacances d'oxygène due à l'excitation VUV et à la température.

La formation d'une couche fortement concentrée en défauts à la surface du luminophore est un mécanisme possible. La structure du BAM $:Eu^{2+}$, nous l'avons rappelé dans le chapitre 4, se présente rarement dans une phase unique. Plusieurs auteurs mettent en avant l'existence dans le BAM $:Eu^{2+}$ d'une phase très désordonnée, appelée β' - alumine. L'excitation VUV pourrait entraîner un changement de phase β - alumine \rightarrow β' - alumine [4]et [5].

Pour valider cette hypothèse, nous avons effectué des vieillissements sous air. Si la dégradation est liée à la désorption des ions oxygènes à la surface du luminophore, le processus doit être sensible à la pression et à l'atmosphère de travail.

6.4.2 Atmosphère

La figure 6.29 compare les évolutions de la fluorescence, excitation laser (100 μJ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz), mesurées sous vide et sous pression atmosphérique (air) à température ambiante.

Les résultats sont les suivants :

- sous vide, la luminescence du luminophore se dégrade.
- sous pression atmosphérique (air), la luminescence du luminophore ne diminue plus et augmente même de quelques pourcents (de l'ordre de 5%).

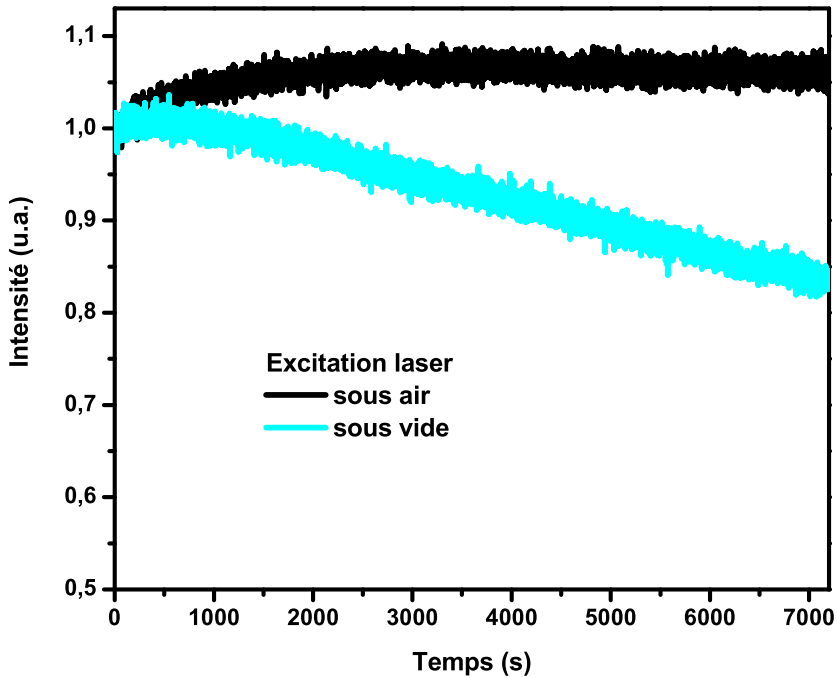


FIG. 6.29 – Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de l'atmosphère

Ces résultats renforcent l'hypothèse proposée sur le mécanisme de dégradation.

Le BAM : Eu^{2+} est, de part sa structure, sensible aux processus d'adsorption/désorption. Ces mécanismes sont dus aux états de surface du matériau, essentiellement la présence de vacances d'oxygène.

Selon la concentration de ces vacances, la pression et la température (cf théorie de Langmuir, annexe A chapitre 5), les mécanismes d'adsorption/désorption sont plus ou moins probables. Dans notre cas la concentration de départ en vacance et la température sont fixées, seule la pression change :

- sous de faibles pressions, les processus de désorption sont maximisés, provoquant la création de vacances et donc celle des centres F/F^+ entraînant la diminution du niveau de fluorescence.
- sous pression élevée, les processus d'adsorption sont favorisés, entraînant une disparition des vacances et des centres F/F^+ en surface et par conséquent l'augmentation du niveau de fluorescence.

Ces deux mécanismes sont fonction de la température mais également de l'excitation VUV.

C'est l'influence de cette dernière qui est prise en compte dans le paragraphe suivant.

6.4.3 Densité d'excitation

Pour cerner plus précisément le rôle de l'irradiation VUV sur les mécanismes de dégradation, nous avons fait varier la densité d'énergie d'excitation reçue par le luminophore.

La figure 6.30 représente les évolutions de l'intensité de fluorescence pour trois densités d'énergie d'excitation (25, 70 et 130 μJ par impulsion à 193 nm, fréquence 20 Hz) sous vide et à température ambiante.

La dégradation est manifeste sur les échantillons excités à 70 et 250 μJ par impulsion (de l'ordre de 20 et de 50%). L'évolution de l'intensité de fluorescence a peu évolué après deux heures d'excitation à 25 μJ par impulsion. La dégradation est beaucoup plus lente pour cette densité d'énergie d'excitation.

Il faut également noter que les évolutions ne sont pas proportionnelles à la densité d'énergie d'excitation.

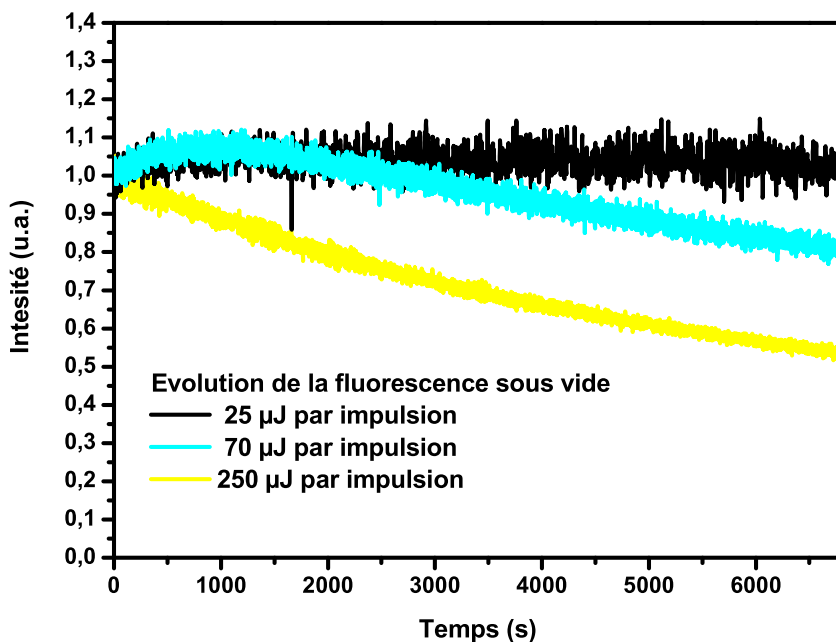


FIG. 6.30 – Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la densité d'énergie d'excitation

On confirme ces résultats en comparant les spectres de réflexion diffuse mesurés sur ces trois échantillons (figure 6.31). La croissance de la concentration en centres F/F^+ n'est sensible que sur les échantillons dégradés.

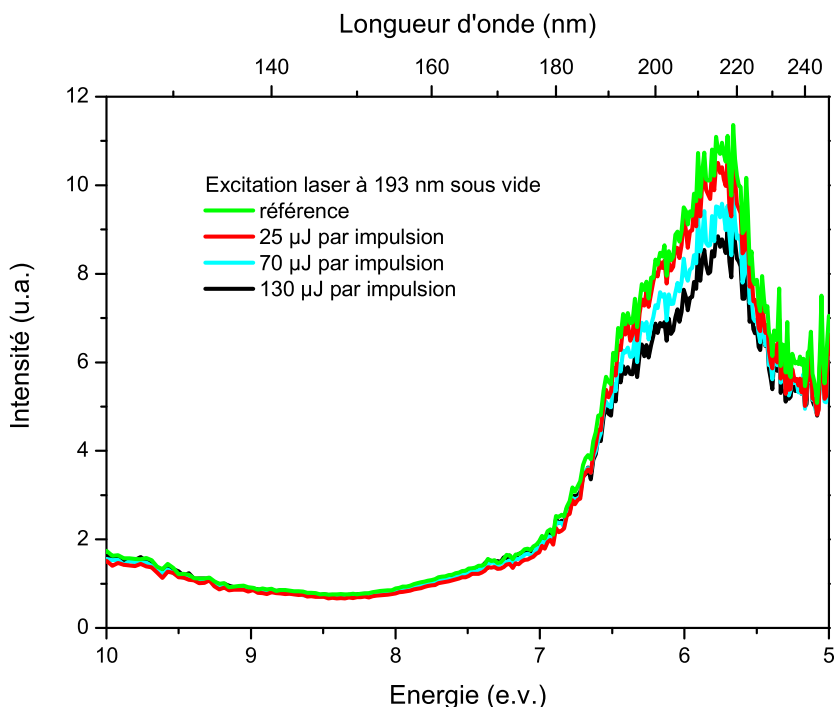


FIG. 6.31 – Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la densité d'énergie d'excitation

Ces observations montrent un nouveau facteur qui influence la dégradation du luminophore : la densité d'énergie d'excitation. Comme nous l'avions supposé en comparant les évolutions de luminance en panneau et sous excitation laser, le vieillissement n'est pas uniquement lié à l'énergie des photons VUV mais également à la densité d'énergie absorbée. Autrement dit, la délocalisation des ions oxygènes est sensible au flux de photons absorbés.

Nous savons que l'absorption des photons VUV correspond aux transitions entre la bande de valence et celle de conduction. A ces énergies (entre 6 et 9eV) ces transitions se font en grande partie depuis les niveaux du haut de la bande de valence, c'est à dire les orbitales $2p$ des ions oxygènes. L'absorption perturbe les ions oxygènes qui ne sont délocalisés que si le flux de photons est élevé :

- soit parce que la délocalisation est consécutive à l'absorption séquentielle de plusieurs photons.
- soit parce que la délocalisation est liée à la perturbation de plusieurs oxygènes voisins.

Le premier processus est certainement très peu probable. Nous avons réalisé une simulation numérique des mécanismes d'absorption qui a montré qu'après 30 minutes d'excitation à $500\mu J$ par impulsion laser, moins de 1% des atomes d'oxygène subissaient une absorption à plusieurs photons. Nous retiendrons le deuxième mécanisme.

6.5 Conclusion sur les mécanismes de dégradation liés à l'excitation plasma

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur les mécanismes de dégradation liés au fonctionnement panneau. Cette étude a permis d'apporter une nouvelle approche des problèmes de vieillissement sous excitation plasma.

Cause du vieillissement : Nous avons mis en évidence le rôle de l'excitation VUV dans les mécanismes de dégradation. C'est un point essentiel. Ce résultat a permis d'écarter tous les processus de détérioration pouvant être liés aux bombardements et de recentrer l'étude sur l'influence de ce seul paramètre.

Accélération du vieillissement : En mettant en cause l'excitation VUV dans le vieillissement, nous avons pu développer une procédure expérimentale pour accélérer la dégradation : excitation laser.

Ce dispositif est un atout important :

- Du point de vue industriel, en donnant un outil performant pour tester rapidement la stabilité des luminophores et extrapoler leur comportement en panneau.
- Du point de vue de l'étude des mécanismes, en autorisant à suivre les caractéristiques du luminophore au cours du vieillissement.

Mécanisme de dégradation lié à l'excitation VUV : Nous avons montré plusieurs points caractéristiques de ce vieillissement et nous en avons émis le mécanisme :

- Il n'est pas relié directement à une perturbation du dopant.
- Il est induit par la perturbation de la migration de l'énergie dans les bandes de valence et/ou de conduction.
- Il n'est pas dû à la présence d'impuretés dans le matériau, mais très certainement aux défauts de structure : centres F/F^+ et vacances d'oxygène.
- Il est lié à la création de ces défauts dans le luminophore. La formation de ces pièges est fonction de l'excitation VUV, mais également de la densité d'énergie d'excitation, de la température et de la pression.
- Il est rattaché à l'existence d'une voie de désexcitation non radiative via les niveaux pièges et donc à la concentration en défauts.

Bibliographie du chapitre 6

- [1] W.Lehmann ; F.M.Ryan ; A.S.Manocha et W.Mc Allister. *J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology*, 130 :171–174, 1983.
- [2] W.Lehmann. *J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology*, 130 :426–431, 1983.
- [3] Kéramzi. Rapport interne thomson plasma.
- [4] N.Iyi ; Y.Bando ; S.Takekawa ; Y.Kitami et S.Kimura. *J. Sol. Stat. Chem.*, 64 :220–24, 1986.
- [5] T.Gbehi ; D.Gourier ; J.They et D.Vivien. *J. Sol. Stat. Chem.*, 83 :340–49, 1989.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail était de comprendre globalement les mécanismes responsables des performances des luminophores utilisés dans les écrans à plasma ainsi que ceux à l'origine d'effets limitants comme le vieillissement et à terme d'augmenter leur fiabilité. Initialement le sujet était étendu à l'étude des trois composantes, rouge ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$), verte ($Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$) et bleue ($BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$). Vue l'ampleur du travail et de la complexité des phénomènes étudiés notre étude s'est rapidement limitée à la compréhension des mécanismes de dégradation du BAM : Eu^{2+} , le matériau le plus sensible au vieillissement.

L'étude n'en a pas été facilitée pour autant. La spécificité de l'excitation VUV et le peu de travaux antérieurs sur les mécanismes de vieillissement dans ce domaine d'énergie, nous ont obligé à mener en parallèle non seulement la recherche des causes potentielles de dégradation, mais également le développement d'un dispositif expérimental susceptible d'appuyer nos hypothèses.

Ce travail d'approche nous a permis de définir et de séparer, parmi les processus présents dans les écrans à plasma, les contributions principales au vieillissement :

- les recuits sous air durant la fabrication des panneaux.
- l'excitation VUV lors de leur fonctionnement.

Dans le but de faire un lien entre le vieillissement et ces deux paramètres, il nous a paru essentiel d'approfondir également la compréhension des mécanismes de fluorescence liés à l'excitation VUV. Ce travail s'est donc naturellement divisé en trois parties :

Étude des mécanismes de fluorescence Cette étude nous a permis de dégager deux caractéristiques importantes du BAM : Eu^{2+} , en rapport avec les processus de fluorescence et de dégradation du luminophore :

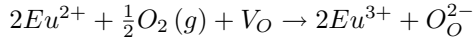
- La cartographie des défauts intrinsèques du luminophore. Essentiellement, la répartition énergétique de ces pièges, mais également certaines propriétés spectroscopiques des centres F/F^+ .
- Nous avons mis en évidence le rôle des centres F/F^+ dans les processus de fluorescence.

- A basse température, ces défauts peuvent piéger les électrons.
- A haute température, ces pièges peuvent perturber la migration des électrons dans la bande de conduction vers le dopant.

Étude des mécanismes de dégradation liés aux recuits sous air L'étude a permis d'expliquer le processus de dégradation et de proposer des voies pour résoudre le problème :

- Le mécanisme de dégradation du BAM : Eu^{2+} lié aux recuits est dû à l'oxydation du dopant. Le mécanisme est lié à la structure même du matériau :
 - une concentration importante en vacances d'oxygène.
 - un environnement atomique favorable à la migration des ions.

La réaction d'oxydation est résumée ci-dessous :



avec $O_2(g)$ une molécule d'oxygène de l'air, V_O une vacance d'oxygène dans le matériau et O_O^{2-} un oxygène de la matrice.

- La cinétique du mécanisme de dégradation est attribuée à la diffusion des ions dans le plan de conduction ionique du matériau. Nous avons montré que la cinétique pouvait correspondre à une diffusion des ions europium en surface du matériau, où la concentration en vacance d'oxygène est élevée. La disparition des vacances d'oxygène en surface est contrebalancée par la migration de celles du volume.
- En modifiant les états de surface du matériau, nous avons montré que l'on pouvait stabiliser le luminophore pour répondre aux attentes du milieu industriel.

Etude des mécanismes de dégradation liés à l'excitation VUV L'étude a montré que le processus de dégradation sous excitation VUV est lié à la perturbation de la migration de l'énergie dans les bandes de valence et de conduction par les pièges du luminophore :

- La dégradation est due à la création de défauts, certainement des vacances d'oxygène, dans le luminophore. La formation de ces pièges est fonction de l'excitation VUV, de la densité d'énergie d'excitation, de la température et de la pression.
- Le mécanisme est rattaché à l'existence d'une voie de désexcitation non radiative via les niveaux pièges et donc à la concentration en défauts.

La rareté d'études antérieures sur le BAM, nous a imposé un important travail exploratoire préalable à la compréhension des mécanismes de dégradation.

Ce mémoire présente donc un grand nombre de résultats issus de différentes approches expérimentales : spectroscopie VUV, thermoluminescence, traitements thermiques, traitements de surface...

Nous avons expliqué le phénomène de dégradation lié au recuit du matériau et suggéré des solutions pour y remédier.

Grâce à notre étude, le mécanisme de vieillissement lié spécifiquement à l'excitation VUV est maintenant bien compris. Réduire cet effet, dans le cas du BAM, passe par la synthèse d'un matériau dans lequel la présence de défauts sera réduite le plus possible.

Cependant, la création de pièges dus aux rayons VUV est très efficace dans le BAM en raison de sa structure. Il est donc prévisible que cette propriété intrinsèque à ce luminophore perdure même si les procédés de synthèse conduisent, en s'améliorant, à un matériau de grande qualité. Il nous semble donc important de poursuivre des recherches pour trouver un luminophore de substitution qui devra présenter des performances aussi bonnes que celles du BAM, mais être moins sensible au vieillissement.

Il nous semble important que cette étude soit poursuivie en particulier :

- pour affiner la compréhension des mécanismes de migration de l'énergie via les défauts du matériau.

- pour apporter des solutions au vieillissement sous excitation plasma. Différentes pistes sont en cours d'étude pour minimiser les effets liés d'une part à l'influence des recuits lors de la fabrication et d'autre part aux effets liés à l'excitation plasma.
- pour étendre l'étude des mécanismes de dégradation aux autres luminophores. Le dispositif mis en place dans ce travail permet maintenant une étude plus systématique des mécanismes mis en jeu sous excitation VUV. L'expertise acquise au cours de cette étude devrait permettre sa transposition à d'autres matériaux pour résoudre les problèmes spécifiques liés à ce domaine d'énergie d'excitation.

Résumé en français

Parmi les technologies d'avenir dans le domaine de l'affichage, celle des panneaux à plasma exige l'amélioration des performances des matériaux luminophores. L'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes responsables des performances des luminophores ainsi que ceux à l'origine d'effets limitants comme le vieillissement. L'étude porte sur le luminophore $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, la composante bleue qui est la plus sensible au vieillissement. Cette étude montre que le vieillissement est dû à la dégradation consécutive aux recuits que subissent les luminophores lors de la fabrication des panneaux et aux mécanismes d'altération photochimique induits par l'exposition au rayonnement ultra violet du vide produit par le plasma. La baisse des performances liée aux recuits est essentiellement due à l'oxydation du dopant. Dans le cas de l'excitation VUV, nos travaux, grâce à des mesures de spectroscopie VUV et de thermoluminescence, ont permis de mettre en évidence le rôle primordial joué par les pièges.

Titre en anglais

On $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ phosphor degradation mechanisms :
Vacuum Ultra Violet excitation and thermal treatment effects

Résumé en anglais

Among the most promising technologies for high definition television, the plasma display panels require improvement of phosphors performances. The aim of this work is to understand the mechanisms responsible for the limiting effects like ageing. The study relates to the phosphor $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, the blue component, which is the most sensitive to ageing. This study shows that ageing arises from degradations due to the baking process during the panel manufacture, and from photochemical deterioration induced by vacuum ultraviolet radiation under plasma excitation. The decrease of performances, related to annealing, is attributed to doping ions oxidation. In the case of plasma excitation, our work, using VUV spectroscopy and thermoluminescence measurements, highlights the role of traps in the ageing process.

Disciplines

Spectroscopie et Physico-Chimie des matériaux

Mots-clés

Luminescence, BAM, europium, vieillissement, VUV, oxydation, spectroscopie, thermoluminescence, défauts

Intitulé et adresse du laboratoire

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) UMR 5620
Domaine Scientifique de la Doua - Université Claude Bernard Lyon I
Bâtiment Alfred Kastler
10 rue A.M. Ampère
69622 VILLEURBANNE
