



Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+} .

Ludivine Pidot

► To cite this version:

Ludivine Pidot. Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+} . Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2004. English. NNT : . pastel-00001090

HAL Id: pastel-00001090

<https://pastel.hal.science/pastel-00001090>

Submitted on 22 Jun 2005

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

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

THESE de DOCTORAT
de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité : Chimie Inorganique

Présentée par

Ludivine PIDOL

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie – PARIS VI

**Scintillateurs denses et rapides pour la détection
de rayonnement gamma
Monocristaux à base de silicates de lutécium
dopés Ce³⁺**

Soutenue le 3 septembre 2004, devant le jury composé de :

Messieurs	C. Pédrini	Rapporteur
	A. Revcolevschi	Rapporteur
	P. Dorenbos	Examineur
	B. Ferrand	Examineur
	D. Gourier	Examineur
	B. Viana	Directeur de thèse
	B. Aléonard	Invité

	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
r (Å)	1,061	1,034	1,013	0,995	0,979	0,964	0,95	0,938	0,923	0,906	0,894	0,881	0,869	0,858	0,848
n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

r : rayons ioniques effectifs des lanthanides pour une coordination 6 [1], n : nombre d'électrons f à l'état fondamental.

	Ce ⁴⁺	Y ³⁺	Sc ³⁺	Ir ³⁺	Ir ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	O ²⁻
Coordination	6	6	6	6	6	6	6	6	4	4	6
r (Å)	0,8	0,892	0,73	0,73	0,63	0,72	1,0	0,72	0,39	0,26	1,4

r : rayons ioniques effectifs pour une coordination donnée [1].

	Groupe d'espace	Symétrie des sites du Lu (nombre de voisins)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Lu ₂ SiO ₅ LSO [2]	n°15, C2/c	1 site C ₁ (6+1 O) = Lu ₁ 1 site C ₁ (6 O) = Lu ₂	14,277	6,64	10,247	122,22	821,7
Lu ₂ Si ₂ O ₇ LPS [3]	n°12, C2/m	1 site C ₂ (6 O)	6,767	8,841	4,72	101,95	276,2

Caractéristiques structurales de LSO (OxyorthoSilicate de Lutécium) et LPS (PyroSilicate de Lutécium).

Matériaux	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ BGO	Gd ₂ SiO ₅ GSO:Ce	Lu ₂ SiO ₅ LSO:Ce	Lu _{2(1-x)} Y _{2x} SiO ₅ LYSO:Ce	LuAlO ₃ LuAP:Ce	Lu ₂ Si ₂ O ₇ LPS:Ce
T _{fusion} (°C)	1050	1950	2100	2050	1960	1900
ρ	7,1	6,7	7,4	7,1	8,3	6,2
Z_{eff}	75	59	66	65	65	64
Y (ph/MeV)	8 000	8 500	25 000	30 000-33 000	11 000	23 000-31 000
R (%)	>15	9-10	10-11	8-9,5	8-10	9-13,5
$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	480	430	420	420	365	385
Temps de vie (ns)	300	60+600	40 + afterglow	41 + afterglow	18	38

Propriétés physiques et de scintillation de matériaux à fort pouvoir d'absorption. Y : rendement de scintillation, R : énergie de résolution, ρ : densité, Z_{eff} : numéro atomique effectif. Pour LYSO, $x = 0,1$.

Vitesse de la lumière	c	$2,99792458.10^8 \text{ m s}^{-1}$	Magnéton de Bohr	β_e	$9,2740154.10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,6260755.10^{-34} \text{ J s}$	Nombre d'Avogadro	N_A	$6,00221367.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse de l'électron	m_0	$9,1093897.10^{-31} \text{ kg}$	Constante de Boltzmann	k_B	$1,380658.10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Facteur g de l'électron libre	g_e	2,002319304386	1 pouce = 2,540005 cm		1 eV = $1,60218.10^{-19} \text{ J}$

[1] Shannon R D and Prewitt C T 1969 *Acta Cryst. B* **25** 925

[2] Gustafsson T, Klintenberg M, Derenzo S E, Weber M J and Thomas J O 2001 *Acta Cryst. C* **57** 668

[3] Bretheau-Raynal F, Lance M and Charpin P 1981 *J. Appl. Cryst.* **14** 349

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide de l'ENSCP. Je remercie tout d'abord le *Professeur Didier Gourier* de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour sa participation au jury de cette thèse. Je lui suis également reconnaissante pour ses remarques toujours enrichissantes, notamment dans les méandres de la RPE.

Je remercie vivement Messieurs *Christian Pédrini*, Directeur de recherche au CNRS à Lyon (PCML), et *Alexandre Revcolevschi*, Professeur à Orsay (LPCES), pour avoir accepté d'examiner ce travail en qualité de rapporteurs. Merci également à Messieurs *Pieter Dorenbos* et *Bernard Ferrand* pour avoir bien voulu faire partie du jury.

J'adresse tous mes remerciements à *Bruno Viana* et *Andrée Kahn-Harari*, qui ont encadré ce travail. J'ai pu apprécier pendant ces quelques années leurs qualités, tant scientifiques qu'humaines. Bruno m'a fait profiter de toute sa science, qui recouvre aussi bien les aspects les plus subtils de la spectroscopie que la composition de la horchata de chufa. La disponibilité et l'enthousiasme d'Andrée, ainsi que sa maîtrise du monoclinique, n'ont jamais été mis en défaut. Je souhaite aussi les remercier pour la relecture attentive et efficace de ce manuscrit.

Ce projet n'aurait pu aboutir sans le soutien financier de Saint-Gobain Cristaux (Nemours). Je remercie *Bruno Aléonard*, qui m'a confié ce sujet de thèse et en a assuré le suivi. Je tiens à témoigner une reconnaissance toute particulière à *Eric Virey*, pour ses encouragements, ses conseils et tout le temps et l'énergie qu'il a consacrés à ce projet. Je n'oublie pas *Vladimir Ouspenski* et *Philippe Teixeira*, vétérans de la cristallogénèse, qui se sont efforcés de me transmettre leur expérience et leur savoir-faire. Merci à *Thierry*, *Damien* et *Jean-François*, qui m'ont prêté main forte pour faire avancer le schmilblick.

Ik wil graag professor *Carel van Eijk* bedanken voor het meerdere malen welkom heten binnen zijn groep. Ik wil graag mijn dankbaarheid uiten aan *Pieter Dorenbos* met wie de vruchtbare en stimulerende discussies een verrijking voor dit proefschrift zijn geweest. Dank aan *Johan de Haas* voor zijn assistentie en vakkundigheid. Ik ben alle mensen die ik door de jaren heen ontmoet heb, zeer dankbaar voor het aangenaam maken van mijn verblijven op IRI. Un grand merci aux français expatriés, *Aurélie* et *Nicolas*, qui m'ont fait découvrir Delft, ses canaux, son Université et ses bières.

Ce fut un plaisir de collaborer avec *Bernard Ferrand* et son équipe du LETI-CEA, où nombre de cristaux ont vu le jour. Merci à *Denis Pelenc* pour son acharnement à orienter certains cristaux.

Je souhaite saluer les échanges essentiels avec *Anouk Galtayries*, du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces de l'ENSCP, qui ont contribué à faire progresser ce travail.

Un grand merci ensuite à toutes les personnes du LCAES qui ont participé à ce travail, de près ou de loin, par de subtils conseils, des coups de mains appréciables, ou simplement par leur bonne humeur. *Daniel* bien sûr, qui m'a accueillie dans son bureau. Obscurs signaux de RPE et Hamiltoniens ne résistent pas à *OGN*. *Patrick*-aux-mains-d'argent : un geste et les lasers obéissent. *Danielle*, experte en débouchonnage. *Nicole*, redoutablement efficace pour la réalisation de mesures optiques. Fours capricieux et manips en panne ont trouvé leur maître avec *Jean-François*. *Isabelle* et *Hélène*, ou comment résoudre un problème administratif en deux temps trois mouvements. Je n'oublie pas les thésards, anciens et nouveaux : *Virginie*, avec qui j'ai partagé tant de pauses clopes et de galères RPE, *Yo* toujours en vadrouille, *Isabelle*, *Cécile*, *Mimine*, *Romain*, les gais lurons *Johan* et *Pascal*, *Audrey*, *Pauline*, *Géraldine*, *Cyril* et *Olivier*, le polyglotte. Une mention spéciale pour *Alban* et sa coupe de cheveux.

Merci enfin à *mes parents*, qui m'ont encouragée tout au long de ces longues études. Merci à toi, mon *Rémi*, pour ton oreille attentive, tes conseils avisés, et tout ce que je n'ose dire ici. Je dédie cette thèse à *mon grand-père*.

Sommaire

<i>Introduction générale.....</i>	3
 PARTIE A : Les cristaux scintillateurs : généralités et spécificités	6
<i>I. Matériaux scintillateurs.....</i>	7
I. A. Historique.....	7
I. B. Mécanismes de scintillation	8
I. C. Caractéristiques des matériaux scintillateurs	14
I. D. Applications des matériaux scintillateurs.....	21
I. E. Choix des matériaux étudiés.....	27
Références	30
<i>II. Cristallogénèse et techniques expérimentales.....</i>	34
II. A. Cristallogénèse.....	34
II. B. Caractérisation chimique et structurale.....	40
II. C. Spectroscopies optiques et de photoélectrons.....	42
II. D. Propriétés de scintillation	47
II. E. Mise en évidence de défauts et impuretés.....	54
Références	61
 PARTIE B : Monocristaux de silicates de lutécium pour la scintillation	63
<i>III. Propriétés structurales et physiques.....</i>	65
III. A. Propriétés structurales	65
III. B. Propriétés physiques	71
III. C. Incorporation du dopant Ce^{3+}	81
Conclusion	93
Références	94
<i>IV. Propriétés de scintillation</i>	97
IV. A. Propriétés optiques	97
IV. B. Rendement lumineux et énergie de résolution	102
IV. C. Propriétés temporelles	110
IV. D. Comportement en température	115
Conclusion	117
Références	117
<i>V. Mécanismes de scintillation</i>	120
V. A. Introduction	120
V. B. Propriétés spectroscopiques de LPS & LYSO.....	121
V. C. Phénomènes de désexcitations non radiatives	129
V. D. Positionnement des niveaux $4f$ par XPS.....	134
V. E. Niveaux d'énergie et mécanisme de scintillation	140
Conclusion	142
Références	143
<i>VI. Localisation des niveaux d'énergie des lanthanides dans la matrice LPS.....</i>	145

VI. A. Diagrammes predictifs des niveaux d'énergie des lanthanides divalents et trivalents.....	145
VI. B. Etude du transfert de charge.....	150
VI. C. Etude des transitions $f-d$	154
VI. D. Positionnement des niveaux $4f$ par XPS	160
Conclusion	166
Références	167
<i>Conclusions & perspectives de la Partie B.....</i>	169
 PARTIE C Confidentielle :	
Vers le développement industriel des cristaux de LPS et LYSO	172
<i>VII. Croissance de monocristaux de taille industrielle.....</i>	173
VII. A. Cristallogenèse de LPS	173
VII. B. Cristallogenèse de LYSO	181
Conclusion	187
Références	188
<i>VIII. Reproductibilité des performances de scintillation.....</i>	189
VIII. A. Mise en évidence de défauts.....	189
VIII. B. Pièges et mécanismes de scintillation.....	198
VIII. C. Optimisation des conditions d'élaboration	206
Conclusion	218
Références	219
<i>Conclusions & perspectives de la Partie C</i>	222
 Annexe I : Tables internationales de cristallographie	
	A1
Annexe II : Relation entre facteur g et fonction d'onde du Ce^{3+}	A3
Annexe III : Détermination d'indices de réfraction par la méthode du minimum de déviation	A9
Annexe IV : Diagramme de Dieke : niveaux d'énergie $4f^n$ des lanthanides trivalents	A14
Annexe V : Publications et communications	A15
Annexe VI : Fiche technique du produit PreLude™ 420, cristaux de LYSO:Ce produits par Saint-Gobain Cristaux	A16

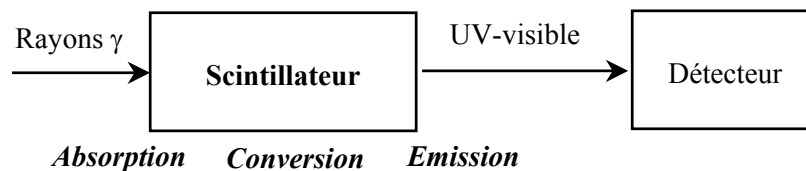
Introduction générale

En 1895, Röntgen découvre les rayons X grâce à la fluorescence visible de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ sur une plaque de verre. L'utilisation de ce nouveau rayonnement, indétectable à l'œil, trouve alors son essor grâce au développement de matériaux luminescents qui absorbent efficacement les rayons X. C'est le début des scintillateurs*.

Un scintillateur est capable de convertir en lumière visible, ou proche du visible, l'énergie reçue sous forme de radiations ionisantes de type rayons X ou γ par exemple. La lumière émise par le scintillateur peut ensuite être détectée par un photomultiplicateur ou des photodiodes et transformée en signal électrique. L'intensité de ce signal permet de quantifier l'énergie incidente absorbée par le scintillateur. Il existe essentiellement cinq types de scintillateurs : les scintillateurs liquides, les plastiques, les verres, les gaz inertes et les cristaux inorganiques. Leur choix dépend de l'application visée et dans le travail présenté, seuls les cristaux inorganiques sont envisagés.

Les matériaux scintillateurs sont utilisés dans de nombreux domaines, comme l'imagerie médicale, la physique des hautes énergies, l'exploration géophysique, la sécurité dans les aéroports... En particulier, la tomographie à émission de positons (TEP) est une technique d'imagerie médicale particulièrement intéressante car elle permet de suivre *in-vivo* un métabolisme par injection de produits radio-pharmaceutiques. Le développement récent des infrastructures et des radio-pharmaceutiques liés aux TEP a fortement dynamisé le secteur, qui devrait connaître une forte croissance ces prochaines années. Sachant qu'un appareil de TEP requiert environ $10\,000\text{ cm}^3$ de cristaux scintillateurs, la découverte et le développement de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements gamma constituent donc des enjeux économiques importants.

En tomographie, le matériau scintillateur est soumis à des irradiations γ ; plusieurs étapes consécutives vont ensuite conduire à l'émission finale. Le processus de scintillation peut être divisé en trois parties :



Ces trois étapes conditionnent quelques-uns des critères de choix d'un bon scintillateur : un fort pouvoir d'absorption du rayonnement, lié à la densité du matériau notamment, une réponse rapide et un rendement lumineux élevé.

* Le terme scintillateur vient du latin "scintilla" qui signifie "étincelle".

Les cristaux de BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), de GSO:Ce (Gd_2SiO_5) ou de NaI:Tl sont utilisés depuis plusieurs années en tomographie mais ils ont montré leurs limites. Le matériau LSO:Ce (Lu_2SiO_5) possède à la fois un pouvoir d'absorption élevé et de bonnes propriétés de scintillation. Cependant, il est fabriqué sous licence exclusive par la société CTI, qui est également concepteur et fabricant de TEP (Siemens).

Les autres fabricants de TEP sont donc demandeurs d'un nouveau matériau aux performances équivalentes pour la détection des rayonnements gamma. C'est dans ce contexte que se situent nos efforts de recherche.

Pour assurer une réponse rapide et un rendement lumineux élevé, nous avons privilégié dans ce travail des cristaux dopés par l'ion Ce^{3+} dont la transition $d-f$, permise de symétrie et de spin, induit généralement une émission intense et rapide. Le mécanisme de scintillation des composés dopés cérium repose sur l'incorporation de cet ion au sein d'une matrice optiquement neutre, c'est-à-dire non luminescente. Afin d'obtenir un pouvoir d'absorption élevé, nous nous sommes concentrés sur des matériaux oxydes à base de lutécium.

Le pyrosilicate de lutécium dopé cérium (LPS, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$), découvert dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide et l'Université Technologique de Delft, est, dans ce sens, un matériau scintillateur particulièrement prometteur. Des études préliminaires sur de petits monocristaux de LPS, élaborés par la technique de la fusion de zone au LCAES, avaient montré leur potentiel en scintillation.

Le composé mixte LYSO:Ce ($\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ dopé Ce^{3+}) est une alternative au matériau déjà connu LSO:Ce. La substitution d'un faible pourcentage de lutécium par l'yttrium affecte peu la densité, facilite l'élaboration et conduit à des performances de scintillation proches de celles du LSO:Ce.

La finalité de ce travail de thèse est d'amener ces deux matériaux, LPS –découvert au laboratoire– et LYSO –variante de LSO déjà connu–, de l'échelle du laboratoire à l'application industrielle. Ce développement ne peut se faire sans une cristallogénèse maîtrisée et une très bonne compréhension des mécanismes mis en jeu dans ces composés. Ces recherches sont le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (LCAES), l'Université Technologique de Delft (Radiation Technology Group), le LETI-CEA (Grenoble) et Saint-Gobain Cristaux (Nemours). Le savoir-faire et les compétences complémentaires des différents acteurs impliqués ont été mis à profit pour mener à bien ce projet.

Ce travail comporte trois parties. Dans la partie A, sont rappelées quelques propriétés et applications des matériaux scintillateurs et les raisons qui ont motivé le choix des composés étudiés (Chapitre I). Les méthodes de croissance cristalline et les diverses techniques

expérimentales qui ont permis de caractériser les cristaux obtenus sont ensuite présentées (Chapitre II).

La deuxième partie, partie B, est une étude approfondie des propriétés physiques, optiques et de scintillation des silicates de lutécium LPS et LYSO (Chapitres III à VI). Le Chapitre III présente les propriétés structurales et physiques des deux matériaux. Une attention toute particulière a été portée à l'influence de la structure des matériaux sur leurs diverses propriétés. Les propriétés de scintillation de cristaux de LPS et LYSO dopés cérium font l'objet du Chapitre IV. Dans le Chapitre V, nous nous intéressons aux propriétés optiques des cristaux dopés cérium afin de mieux comprendre les mécanismes de scintillation qui interviennent dans nos matériaux. Enfin, au Chapitre VI, plusieurs approches sont proposées pour positionner les niveaux d'énergie des ions lanthanides dopants par rapport à ceux de la matrice. Leurs positions relatives font partie des paramètres déterminants pour les performances des matériaux en scintillation et plus largement en optique.

L'optimisation des conditions de croissance par la méthode Czochralski, afin d'aboutir à des monocristaux de grande taille performants et de façon reproductible, fait l'objet de la troisième partie C, qui est confidentielle (Chapitres VII et VIII).

PARTIE A : Les cristaux scintillateurs : généralités et spécificités

Où sont rappelées les propriétés et applications des matériaux scintillateurs.

Où le choix de matériaux scintillateurs est motivé, commenté et décidé.

Où sont décrites les méthodes de croissance cristalline et les techniques expérimentales de caractérisation employées.

PARTIE A : Les cristaux scintillateurs : généralités et spécificités _____ 6

I. Matériaux scintillateurs.....	7
I. A. Historique.....	7
I. B. Mécanismes de scintillation	8
I. B. 1. Interactions rayonnement-matière	8
I. B. 2. Transfert d'énergie	10
I. B. 3. Luminescence.....	11
I. C. Caractéristiques des matériaux scintillateurs.....	14
I. C. 1. Rendement lumineux et résolution énergétique	14
I. C. 2. Propriétés temporelles	17
I. C. 3. Longueurs d'onde d'émission	19
I. C. 4. Pouvoir d'absorption	20
I. D. Applications des matériaux scintillateurs	21
I. D. 1. L'imagerie médicale	21
I. D. 2. L'exploration géophysique	25
I. E. Choix des matériaux étudiés	27
I. E. 1. Contexte	27
I. E. 2. Des scintillateurs denses et rapides	28
Références	30

II. Cristallogénèse et techniques expérimentales.....	34
II. A. Cristallogénèse	34
II. A. 1. Méthode de la zone fondue verticale	34
II. A. 2. Méthode Czochralski : tirage hors du bain fondu	36
II. B. Caractérisation chimique et structurale	40
II. B. 1. Analyses élémentaires.....	40
II. B. 2. Analyses structurales	41
II. C. Spectroscopies optiques et de photoélectrons.....	42
II. C. 1. Absorption optique	42
II. C. 2. Fluorescence et déclin sous excitation laser	43
II. C. 3. Emission et excitation sélective UV-visible	43
II. C. 4. Excitation et émission résolues en temps.....	44
II. C. 5. Emission sous excitation X	44
II. C. 6. XPS	45
II. D. Propriétés de scintillation.....	47
II. D. 1. Rendement de scintillation et résolution énergétique	47
II. D. 2. Rendement de scintillation en température.....	51
II. D. 3. Déclin de scintillation	52
II. D. 4. Résolution temporelle	53
II. D. 5. Afterglow	54
II. E. Mise en évidence de défauts et impuretés	54
II. E. 1. Thermoluminescence	54
II. E. 2. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	58
Références	61

I. Matériaux scintillateurs

I. A. HISTORIQUE

La découverte de matériaux scintillateurs peut se diviser en trois phases (Figure I 1) [1]. La première phase, avec l'utilisation de matériaux tels que CaWO_4 et ZnS , reposait sur la détection visuelle du phénomène de scintillation. Après la seconde guerre, le développement des photomultiplicateurs a mis fin à cette période. Lors des années qui suivirent, l'attention s'est notamment portée sur les halogénures alcalins purs ou dopés, avec en tête l'iodure de sodium dopé thallium NaI:Tl^+ [2,3]. Une troisième phase, correspondant aux deux dernières décennies, témoigne d'un véritable renouveau des matériaux scintillateurs, en terme de recherche et de développement. Ce renouveau est en partie lié à l'apparition de nouveaux domaines d'applications, tels que les calorimètres en physique des hautes énergies, ou à l'optimisation d'applications déjà existantes (imagerie médicale, géophysique...).

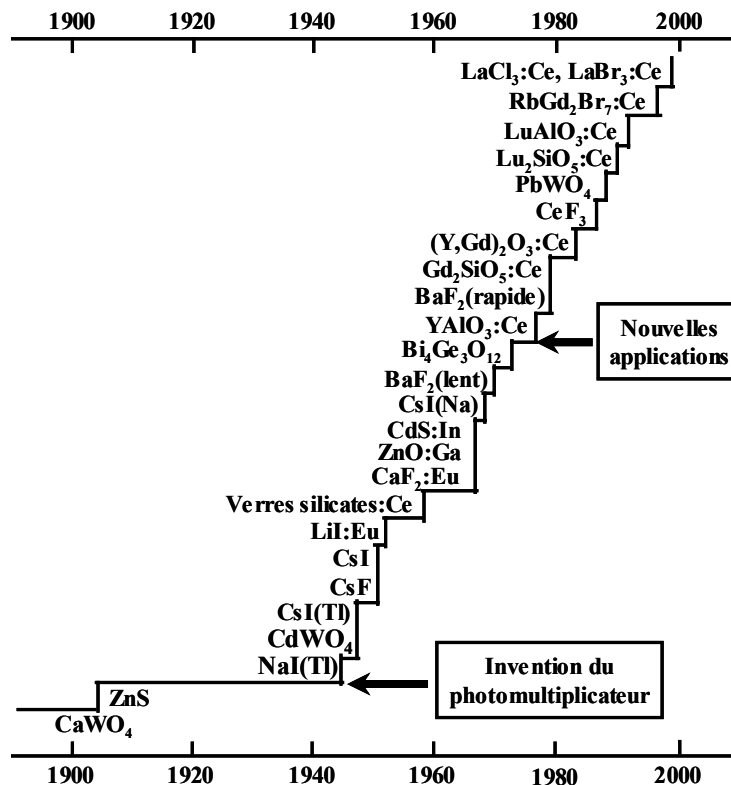


Figure I 1 : Chronologie de la découverte des principaux scintillateurs inorganiques [1].

Aujourd'hui, la recherche dans le domaine des scintillateurs comprend deux volets :

- i) La recherche de nouveaux matériaux scintillateurs avec comme exemple la famille des halogénures de lanthanide dopés cérium ($\text{LnX}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ln}=\text{La, Gd, Lu}$ et $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$) [4].

- ii) L'optimisation de matériaux déjà connus. Des scintillateurs, tels que PbWO_4 [5] ou Lu_2SiO_5 (LSO) dopé Ce^{3+} [6], font encore l'objet de nombreuses études théoriques afin de mieux comprendre leurs mécanismes de scintillation et ainsi améliorer leurs propriétés [7].

I. B. MECANISMES DE SCINTILLATION

Lorsqu'un matériau scintillateur est soumis à des irradiations, plusieurs étapes consécutives vont conduire à l'émission finale. Le processus de scintillation peut être divisé en trois parties :

- i) L'interaction du rayonnement incident avec le matériau scintillateur, ce qui conduit à la création de paires électron-trou primaires, puis à leur multiplication et leur relaxation.
- ii) Le transfert d'énergie des électrons et trous excités aux centres luminescents.
- iii) La luminescence.

I. B. 1. Interactions rayonnement-matière

La première étape du mécanisme de scintillation est l'absorption partielle ou complète de l'énergie apportée par le rayonnement incident. Dans le cas d'un rayonnement électromagnétique, cette interaction est essentiellement régie par : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires électron-positon (Figure I 2 et Figure I 3) [8,9].

Effet photoélectrique

A l'échelle de l'atome, dans le cas de l'effet photoélectrique, l'énergie du photon incident ($E=h\nu$) est absorbée provoquant l'éjection d'un électron, souvent un électron de la couche K . Cet électron possède une énergie cinétique E_C égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison E_B de l'électron de la couche K (Figure I 2a). Cette énergie E_B apparaît ensuite sous la forme d'électrons Auger* ou de rayonnements X lorsque la lacune de la couche K est comblée par réarrangement ou capture d'électrons. Lors d'un processus photoélectrique secondaire, il y a absorption de ces rayonnements X, ainsi toute l'énergie du rayonnement incident est-elle absorbée. La section efficace d'absorption par atome κ_{phel} est proportionnelle à :

$$\kappa_{phel} \propto \frac{Z^n}{E^k} \quad (\text{I-1})$$

avec n compris entre 4 et 5, k entre 3 et 4, Z le numéro atomique et E l'énergie du photon incident ($=h\nu$). Par conséquent, l'effet photoélectrique est dominant pour les photons de faible énergie et pour les atomes de numéro atomique Z élevé (Figure I 3).

* Le processus Auger fait intervenir trois niveaux électroniques : un électron d'une orbitale occupée vient combler le trou électronique initial. Le bénéfice énergétique provoque l'émission d'un électron Auger issu d'une troisième orbitale initialement peuplée.

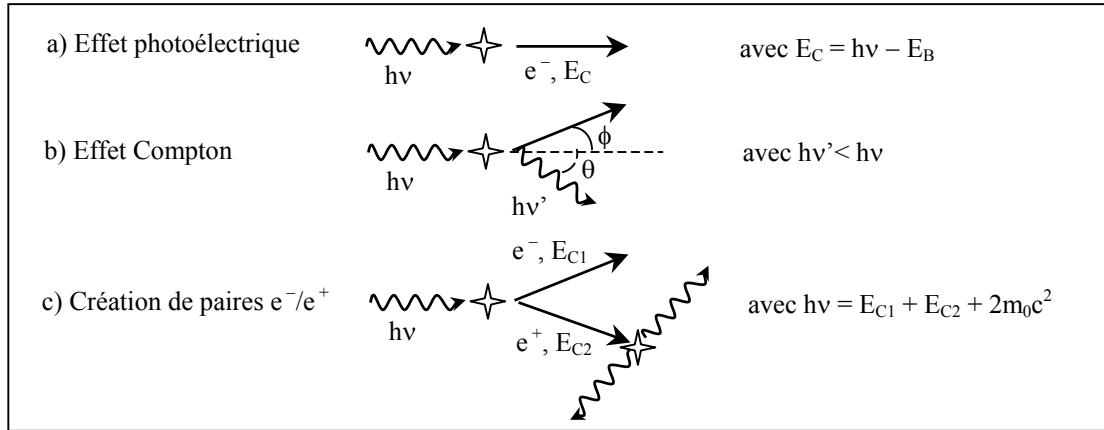


Figure I 2 : Principes des différentes interactions entre rayonnement et matière.

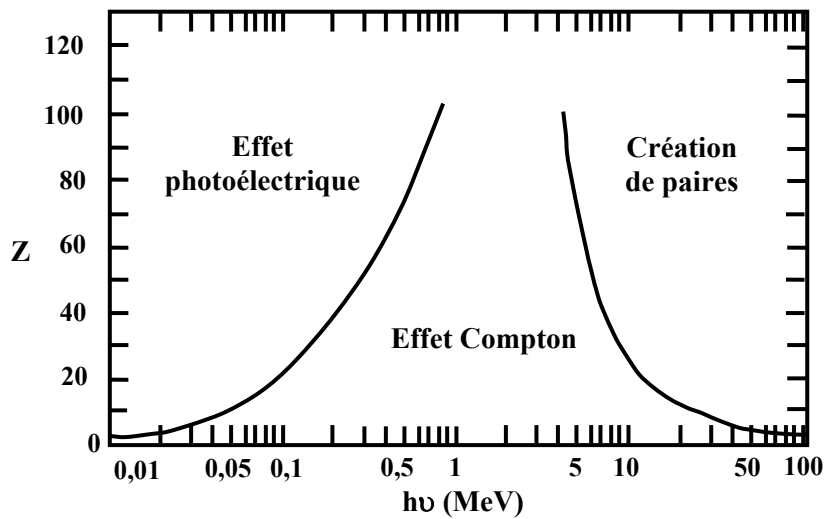


Figure I 3 : Interactions entre rayonnement et matière en fonction du numéro atomique Z et de l'énergie des photons.

Effet Compton

Les photons interagissent avec les électrons du milieu, auxquels ils transfèrent une partie de leur énergie (diffusion Compton) et des photons d'énergie inférieure sont ainsi créés (Figure I 2b). Ce processus est très important pour les faibles numéros atomiques (Figure I 3). Ici, la section efficace d'absorption est proportionnelle à Z/E .

Création de paires électron-positon

Ce processus est efficace seulement pour des rayonnements incidents très énergétiques, ($>1,022$ MeV, soit plus de deux fois l'énergie d'un électron). Ces photons de haute énergie donnent naissance à une paire électron-positon. 1,022 MeV sont nécessaires pour cette création, l'énergie restante est transmise sous forme d'énergie cinétique aux particules créées (Figure I 2c). Ici, la section efficace d'absorption est de la forme :

$$\kappa_{\text{paire}} \propto Z^2 \ln\left(\frac{2E}{m_0c^2}\right) \quad (\text{I-2})$$

où m_0c^2 est l'énergie d'un électron (511 keV).

Dans le cas des matériaux scintillateurs, l'effet photoélectrique est le processus à favoriser puisque l'énergie incidente est entièrement absorbée par le cristal. L'effet Compton est source d'erreur lors des mesures de scintillation car il engendre des photons d'énergie inférieure. Ces photons peuvent soit s'échapper du matériau, soit être absorbés par la suite ; cependant, cette réabsorption n'a pas lieu au même endroit que la première interaction, ce qui nuit à une bonne résolution spatiale. Il faut donc privilégier les matériaux constitués d'atomes à numéro atomique Z élevé et qui présentent une fraction photoélectrique élevée, la fraction photoélectrique étant la proportion de photons incidents qui interagissent avec le matériau suivant ce processus.

L'absorption du rayonnement électromagnétique par le matériau conduit à la création d'une paire électron-trou primaire [10]. Cette paire primaire possède une énergie importante et peut alors générer des électrons et trous secondaires par collisions. Cette avalanche continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus l'énergie suffisante pour créer d'autres paires électron-trou. Puis, l'étape de thermalisation commence. Les électrons relaxent vers le bas de la bande de conduction et les trous vers le haut de la bande de valence. La durée de ce processus est de l'ordre de la picoseconde. De nombreux modèles ont été proposés pour décrire ces processus complexes qui mènent à des pertes d'énergie [11,12]. Il apparaît que l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou après absorption d'un rayonnement est de l'ordre de 2 à 3 fois l'énergie de la bande interdite (E_{VC}^*) selon la nature du matériau (semi-conducteur, ionique, covalent...).

I. B. 2. Transfert d'énergie

Après thermalisation, les électrons et trous libres doivent transférer leur énergie aux centres luminescents. Le mécanisme alors mis en jeu dépend fortement de la nature du matériau : scintillateurs inorganiques intrinsèques (non dopés) tels que BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) et BaF_2 , scintillateurs dopés tels que les iodures de sodium ou césium activés par l'ion thallium ($\text{NaI}:\text{Tl}^+$, $\text{CsI}:\text{Tl}^+$), matériaux ioniques ou covalents... La situation la plus simple est la capture directe par le centre luminescent (migration de l'ordre de la nanoseconde). Dans ce cas, la scintillation et le temps de vie observés sont caractéristiques de l'émission du centre luminescent. Ce type de processus est privilégié pour des scintillateurs inorganiques tels que ceux activés par l'ion Ce^{3+} , car la réponse du matériau sera dominée par l'émission rapide du cérium (de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes).

Cependant, la présence de défauts, intrinsèques ou créés par irradiation, peut conduire au piégeage des électrons et trous au sein du réseau cristallin. Ce type de comportement est fréquemment observé pour des composés de type ionique, comme les halogénures. Dans de tels matériaux, un trou localisé près d'un ion halogénure X^- , peut former un défaut de type X^0 .

* Le terme E_{VC} représente la différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, explicité au Chapitre V, § V.B.1.

Après polarisation du réseau, ce défaut peut se lier à un autre ion halogénure, conduisant à l'entité X_2^- , aussi nommée centre V_k . Quand un tel centre capture un électron, un exciton "auto-piégé" (Self-Trapped Exciton [13] ou STE) est formé. Un électron peut également être piégé par une lacune anionique, conduisant à la formation d'un centre F (Figure I 4). Pour les matériaux oxydes, de tels défauts ont déjà été observés, mais de façon plus ponctuelle que dans les halogénures [13-15]. De plus, comme les lacunes anioniques au sein d'un oxyde sont liées aux ions O^{2-} , on parlera alors de centres F^+ .

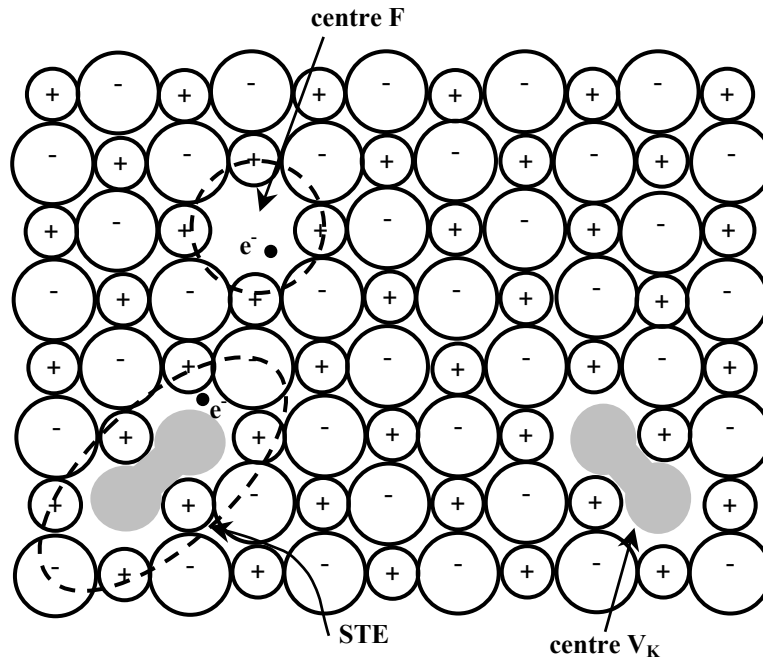


Figure I 4 : Schéma des porteurs de charges piégés dans un composé ionique [16]. Les centres formés à partir de trous piégés par un ion halogénure et liés à un autre ion halogénure voisin sont en gris. Les centres avec électrons piégés sont entourés en pointillés.

Tous ces types de porteurs de charge piégés peuvent transférer leur énergie aux centres luminescents ou perdre leur énergie de façon non radiative. La probabilité d'observer un de ces processus dépend de nombreux facteurs, tels que la température, la distance entre les porteurs de charge et les centres luminescents, liée à leur concentration respective. La complexité et la multiplicité de ces transferts rendent difficile la prévision de l'efficacité de cette étape de migration (notée S). Le temps nécessaire pour cette migration vers les centres luminescents peut varier de 10^{-12} à 10^{-3} secondes.

I. B. 3. Luminescence

La dernière étape du mécanisme de scintillation est l'émission radiative ou la désexcitation non radiative du centre luminescent. Il existe plusieurs types de luminescence, plus ou moins rapides et intenses, qui dépendent de la nature du centre luminescent (intrinsèque ou dopant) [17,18].

Les ions à configuration ns^2

Les ions à configuration ns^2 , tels que Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} ($6s^2$) présentent des transitions de type $s^1p^1-s^2$. La transition entre le premier niveau excité de configuration 3P_0 et le niveau fondamental (1S_0) est interdite ($\Delta J=0$ et $\Delta S \neq 0$), ce qui conduit à des temps de vie relativement longs (une centaine de nanosecondes). Au sein des matériaux présentant ce type de luminescence, deux catégories existent : les matériaux non dopés comme le BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$) et les dopés tels que $NaI:Tl^+$ et $CsI:Tl^+$.

Les mécanismes de transfert de charge

Le transfert de charge est observé généralement pour les complexes d'ions de transition à couche d vide (d^0). C'est le cas des tungstates de plomb ou cadmium ($PbWO_4$, $CdWO_4$) où les centres luminescents sont les groupements WO_4^{2-} et WO_3 si des lacunes anioniques existent. Un transfert de charge implique un fort décalage de Stokes et par conséquent, ce type de luminescence est souvent peu intense à température ambiante (rendement lumineux $< 1\ 000$ ph/MeV pour $PbWO_4$) mais relativement rapide (environ 10 ns) [5].

Luminescence de cœur ou “core-valence” luminescence (CVL)

Lorsqu'un électron est arraché d'un niveau de cœur (niveau à caractère cationique) vers la bande de conduction, le trou alors créé dans ce niveau de cœur peut se recombiner avec un électron de la bande de valence (à caractère anionique). Cette transition est observée si la différence d'énergie entre le niveau de cœur et la bande de valence (E_{CVL}) est inférieure à la bande interdite (E_{VC}) du matériau (Figure I 5). Dans le cas contraire, la matrice peut réabsorber cette émission.

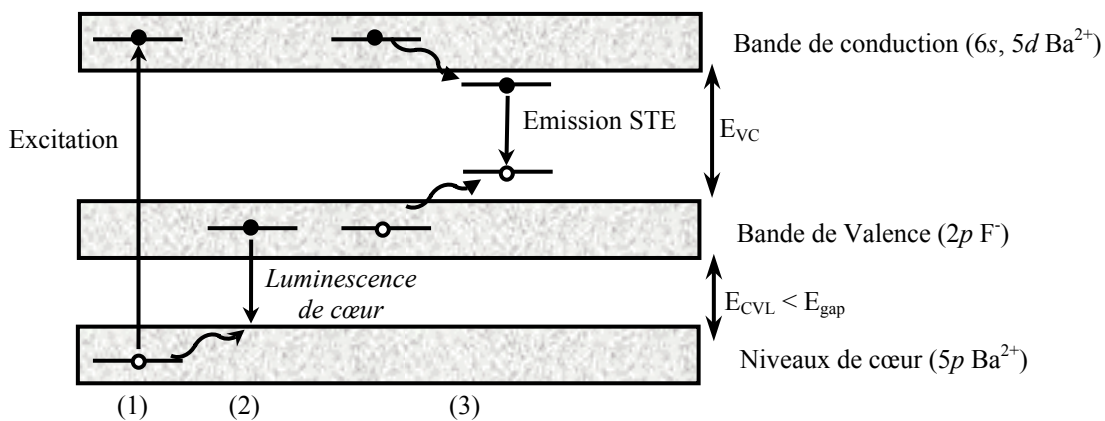


Figure I 5 : Schéma de la luminescence de cœur observée pour BaF_2 . (1) Excitation du matériau et création d'une paire électron-trou. (2) Recombinaison du trou créé dans un niveau de cœur avec un électron de la bande de valence, entraînant la luminescence de cœur. (3) Les porteurs de charge se recombinent *via* la formation d'un exciton auto-piégé (STE).

Cette émission, appelée luminescence de cœur ou “core-valence” luminescence (CVL)* est très rapide, son temps de vie est de l'ordre de la nanoseconde [19,20]. Elle a été observée

* L'émission de cœur ou “core-valence” luminescence est également appelée luminescence croisée (cross luminescence).

pour la première fois dans les années quatre-vingts pour BaF_2 [21,22]. Le rendement lumineux de ce type de luminescence est faible ($< 2\,000$ ph/MeV) et cette émission rapide est souvent accompagnée d'une émission plus lente, liée à la recombinaison de l'électron et du trou formés précédemment par formation d'un exciton auto-piégé (Figure I 5, étape (3)). Néanmoins, la présence de ces deux types d'émission peut être utilisée avantageusement pour distinguer des particules d'énergie différente telles que des neutrons et un rayonnement gamma [8,23].

Semi-conducteurs

La recombinaison directe électron-trou dans des matériaux semi-conducteurs, comme ZnO:Ga , CdS:In ou encore PbI_2 , donne lieu à une transition permise de spin et de symétrie et ne nécessite pas d'étape de transfert [24]. Par conséquent, elle est extrêmement rapide (de l'ordre de quelques centaines de picosecondes). A basse température ($T \ll 300$ K), le rendement lumineux de cette luminescence peut être plus intense que celui de la luminescence de cœur. Cependant, ces matériaux présentent une forte extinction thermique.

Transitions 5d-4f des lanthanides

Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement aux matériaux de cette dernière famille, et notamment ceux dopés par l'ion Ce^{3+} . Ils représentent un bon compromis entre réponse rapide et rendement lumineux élevé. Cet ion lanthanide possède un électron célibataire, qui, à l'état fondamental, se trouve dans le niveau $4f^1$ et, à l'état excité, dans le niveau $5d^1$ (Figure I 6a). Le couplage spin-orbite (SO) entraîne un éclatement de l'état fondamental $4f^1$ en deux niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$, séparés d'environ $2\,000\text{ cm}^{-1}$. Selon la symétrie du champ cristallin (Δ), la configuration $5d^1$ peut donner de deux à cinq niveaux 2D . Ces niveaux d'énergie se situent idéalement dans la bande interdite de la matrice hôte (Figure I 6b). Les photons émis par transition $5d^1 - 4f^1$, permise de spin et de symétrie, ne seront donc pas réabsorbés par le matériau. L'écart énergétique entre le niveau fondamental $4f^1$ et le premier niveau excité $5d^1$ étant supérieur à $2,5\text{ eV}$ [25], une émission non-radiative par relaxation multiphonon est très peu probable. Une efficacité lumineuse élevée est donc attendue.

Pour certains matériaux en revanche, la luminescence du cérium n'est pas observée. C'est le cas de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ ou encore $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$. Le premier état excité $5d^1$ de l'ion Ce^{3+} se situe au même niveau que le bas de la bande de conduction de la matrice (Figure I 6c), si bien que l'excitation de l'ion Ce^{3+} conduit à son auto-ionisation. L'électron excité est délocalisé dans la bande de conduction, il peut éventuellement être piégé par une impureté ou un défaut mais en aucun cas ne conduit à l'émission du Ce^{3+} . Ce phénomène de délocalisation de l'électron dans la bande de conduction a été mis en évidence par des mesures de photoconductivité [26]. Par conséquent, la position relative des niveaux $5d$ de l'ion Ce^{3+} par rapport à la bande interdite de la matrice est un paramètre important pour mieux comprendre les mécanismes de

scintillation et les propriétés qui en découlent. Cette position relative est liée à la largeur de la bande interdite E_{VC} de la matrice (Figure I 6c) et à l'écart énergétique entre le niveau fondamental $4f^l$ et le premier niveau excité $5d^l$ du cérium.

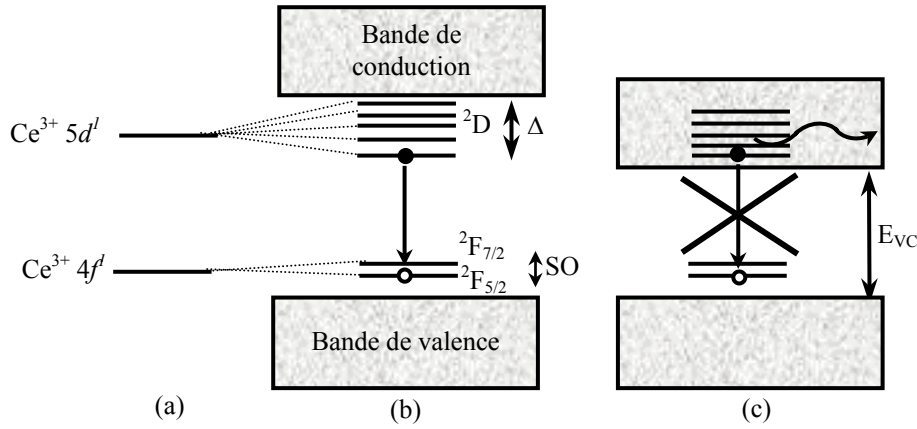


Figure I 6 : Schémas des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} (a) libre, (b) au sein d'une matrice à large bande interdite, (c) au sein d'une matrice à faible bande interdite.

I. C. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX SCINTILLATEURS

Un rendement de scintillation élevé, une faible énergie de résolution, un temps de vie rapide et un fort pouvoir d'absorption sont quelques-unes des principales qualités recherchées pour un matériau scintillateur qui sont détaillées dans ce paragraphe. D'autres propriétés sont également à considérer [1] : bonne qualité optique pour les cristaux, facilité à produire des échantillons de grande taille, bonne résistance aux effets d'irradiation [27], indice de réfraction proche de celui du verre ($n=1,5$) pour permettre un bon couplage du scintillateur avec le détecteur [28] et bien sûr un coût de production modéré.

I. C. 1. Rendement lumineux et résolution énergétique

Rendement de scintillation

Le rendement de scintillation est égal au nombre de photons émis par énergie absorbée, il s'exprime généralement en photons par MeV (ph/MeV). Sa valeur dépend des différentes étapes du mécanisme de scintillation décrites au paragraphe I. B. : la multiplication et la thermalisation des paires électron-trou (fonction de la valeur de la bande interdite E_{VC}), le transfert d'énergie (d'efficacité S) et l'émission du centre luminescent (d'efficacité Q). Le rendement lumineux Y , en ph/MeV, peut alors s'écrire :

$$Y = \frac{10^6 S Q}{\beta E_{VC}} \quad (\text{I-3})$$

avec E_{VC} exprimé en eV. Le terme βE_{VC} représente l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou, soit classiquement, deux à trois fois la valeur de la bande interdite [11]. Il apparaît que le rendement lumineux est inversement proportionnel à l'énergie de la bande

interdite et par conséquent, on s'attend à un rendement plus élevé pour les matériaux à faible gap.

La Figure I 7 présente les rendements de scintillation théoriques et mesurés de différents scintillateurs [29]. La courbe décrit la limite théorique du rendement lumineux pour des efficacités Q et S maximales de 1 et un coefficient β intermédiaire de 2,5. Les zones hachurées donnent l'ordre de grandeur des bandes interdites selon le type de matériau. Alors que les rendements de scintillation des bromures et chlorures sont proches de la limite théorique ($\text{LaCl}_3:\text{Ce}$, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$, $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$, $\text{RbGd}_2\text{Br}_7:\text{Ce}$), ceux des oxydes et fluorures en restent éloignés. Ce comportement pourrait trouver son origine dans la nature même du matériau. Dans le cas des fluorures par exemple, le niveau fondamental du Ce^{3+} est relativement éloigné en énergie de la bande de valence, ce qui peut nuire à une capture efficace des trous par le centre lumineux ($S \ll 1$) [10]. Comme nous l'avons vu, de nombreux phénomènes sont susceptibles de se produire lors de l'étape de migration d'énergie (paragraphe I. B. 2). Les connaître ne signifie pas que l'on peut évaluer leur efficacité. La valeur de S est difficile à prévoir et constitue la principale incertitude de l'équation (I-3).

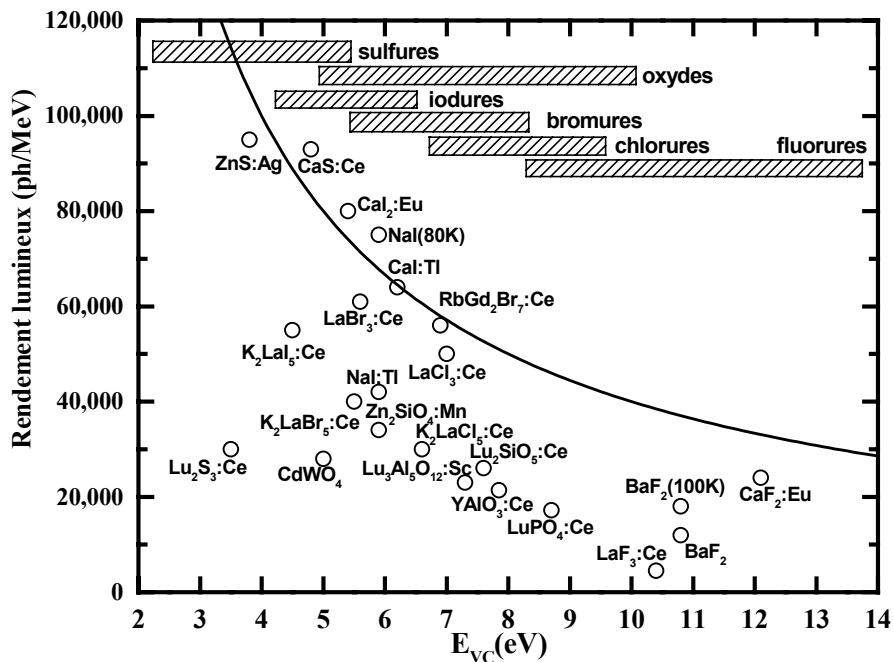


Figure I 7 : Rendements théoriques ($Y = 10^6 / 2,5 E_{VC}$) et expérimentaux, en ph/MeV, de différents scintillateurs et luminophores, en fonction de l'énergie de leur bande interdite E_{VC} [29].

Néanmoins, une recherche systématique basée sur la valeur de la bande interdite a déjà donné des résultats intéressants [30]. Pour les composés halogénures, la valeur de la bande interdite diminue lorsque l'on passe du composé fluorure au composé iodure (Tableau I 1). Dans la série $\text{K}_2\text{LaX}_5:\text{Ce}^{3+}$, une augmentation régulière du rendement de scintillation, prévue par l'équation (I-3), est effectivement observée. Cependant, pour la série $\text{LaX}_3:\text{Ce}^{3+}$, cette "loi du gap" n'est pas parfaitement suivie. Le fluorure de lanthane présente un rendement de scintillation inférieur à celui prévu, attribué à une faible efficacité de transfert ($S \ll 1$)

commune aux composés fluorures. Pour l'iodure de lanthane, la bande interdite est trop étroite et comme discuté au paragraphe I. B. 3, le premier niveau excité du cérium est très proche de la bande de conduction [31], ce qui entraîne une extinction de la luminescence du cérium ($Q \ll 1$).

	LaF₃	LaCl₃	LaBr₃	LaI₃
E_{VC} (eV)	10,4	7	5,6	3,4
Rendement lumineux observé (ph/MeV)	4 500 ($S \ll 1$)	40 000	60 000	≈ 0 ($Q \ll 1$)
	-	K₂LaCl₅	K₂LaBr₅	K₂LaI₅
E_{VC} (eV)	-	6,6	5,5	4,5
Rendement lumineux observé (ph/MeV)	-	30 000	40 000	55 000

Tableau I 1 : Influence du gap E_{VC} sur la valeur du rendement lumineux dans les séries de matériaux LaX₃ et K₂LaX₅ dopés Ce³⁺ [30-33].

Résolution énergétique

La résolution énergétique (R) est la capacité d'un scintillateur à distinguer des rayonnements d'énergie légèrement différente. Plus la résolution énergétique est faible, meilleur est le scintillateur. La résolution énergétique est fonction de quatre types de contributions [34,35] :

$$R^2 = R_{np}^2 + R_{inh}^2 + R_{tr}^2 + R_{lim}^2 \quad (\text{I-4})$$

- i) La “non-proportionnalité” du matériau scintillateur R_{np} . Pour certains matériaux, le nombre de photons émis par le scintillateur n'est pas proportionnel à l'énergie incidente. Les nombreux événements qui suivent l'interaction du rayonnement électromagnétique avec le matériau engendrent des électrons d'énergie différente (effet Compton, électrons Auger...). Pour un matériau “non-linéaire”, la présence de ces électrons secondaires va donc générer une distribution de rendements lumineux et par conséquent, la résolution énergétique en sera affectée [7,29].
- ii) Le terme R_{inh} est lié aux inhomogénéités présentes dans le cristal qui sont à l'origine de variations locales du rendement de scintillation. Un gradient en concentration des centres luminescents peut, par exemple, en être la cause. Le nombre de photons émis va alors dépendre du lieu exact du phénomène de scintillation dans le cristal.
- iii) R_{tr} est déterminé par l'efficacité du transfert des photons émis par le cristal vers le détecteur. Cela dépend donc directement du type de détecteur employé (photomultiplicateur, photodiodes à avalanche...) [36]. Pour un photomultiplicateur (PM), l'efficacité de collecte des photons dépend de la longueur d'onde du photon, du couplage optique entre le cristal et la fenêtre du PM (assuré par de la graisse optique), de l'efficacité du revêtement utilisé pour réfléchir les photons (classiquement du Téflon), de

l'angle d'incidence du photon sur la photocathode... Pour les photomultiplicateurs actuels, ce terme est négligé devant les autres contributions.

iv) R_{lim} est la résolution intrinsèque du détecteur. Elle est décrite par une loi de Poisson :

$$R_{lim} = 2,35 \sqrt{\frac{1 + \nu(pm)}{N_{phe}}} \quad (I-5)$$

où $\nu(pm)$ est la variance du gain du photomultiplicateur et N_{phe} le nombre de photoélectrons émis par la photocathode du PM. Le fonctionnement d'un PM est explicité au Chapitre II, § II.D.1.

Pour un scintillateur idéal, les contributions R_{np} et R_{inh} sont nulles et R_{tr} peut être négligé. La limite théorique de la résolution énergétique est donc donnée par l'équation (I-5). Le rendement lumineux Y , exprimé en photons par MeV, est lié au nombre de photoélectrons, N_{phe} , par l'équation :

$$Y = \frac{N_{phe}}{E \times k} \quad (I-6)$$

où E est l'énergie en MeV du rayonnement incident et k une constante liée à l'efficacité du transfert des photons émis par le cristal vers le détecteur. Par conséquent, les matériaux à rendement de scintillation élevé posséderont également une résolution énergétique plus faible (si seul le terme R_{lim} intervient). De même, la résolution énergétique sera plus faible pour les plus hautes énergies.

Classiquement, la résolution énergétique observée pour les scintillateurs inorganiques oscille entre 5 et 10% [29]. Certains matériaux, tels que $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ (LSO) ou NaI:Tl présentent des résolutions énergétiques largement plus élevées que la limite théorique donnée par l'équation (I-5). Ce comportement s'explique par une non-proportionnalité importante [35]. A l'inverse, la limite théorique est quasiment atteinte pour le YAP ($\text{YAlO}_3\text{:Ce}$), qui a l'avantage de ne pas être "non-linéaire" [37]. La découverte de nouveaux matériaux, avec un comportement "non-proportionnel" modéré et un haut rendement de scintillation, tels que $\text{RbGd}_2\text{Br}_7\text{:Ce}$ [38], $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$ [39,40] et $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ [41] a permis d'atteindre des résolutions en énergie encore jamais observées pour des scintillateurs inorganiques (2,9% pour le bromure de lanthane).

I. C. 2. Propriétés temporelles

Temps de vie de scintillation

Le temps de vie de scintillation est contrôlé par la rapidité du transfert d'énergie vers les centres luminescents et par le temps de vie propre aux centres luminescents. Lorsqu'un des processus est relativement rapide, le temps de vie global est donné par l'étape la plus lente. Il est difficile de prévoir la rapidité du transfert d'énergie ; en revanche, les conditions concernant les centres luminescents sont mieux connues. Pour obtenir un temps de vie court,

la transition optique doit être permise de symétrie et de spin. Trois types de transitions optiques répondent à ce critère : la luminescence de cœur (CVL), la recombinaison directe électron-trou dans des matériaux semi-conducteurs et les transitions $5d-4f$ des terres rares (paragraphe I. B. 3). En terme de rendement de scintillation, ce dernier processus est le plus efficace.

Les transitions permises de spin et de symétrie $4f^{n-1}5d^1-4f^n$ des lanthanides ont un temps de vie τ de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, fonction de la longueur d'onde λ d'émission et de l'indice de réfraction n du matériau [42] :

$$\tau \propto \frac{\lambda^2}{n(n^2 + 2)^2} \quad (\text{I-7})$$

Cette luminescence rapide peut être observée pour les ions Ce^{3+} , Pr^{3+} et Nd^{3+} [43]. En terme d'énergie, pour une même matrice, les transitions des ions Pr^{3+} et Nd^{3+} se situent à des énergies supérieures à celle du Ce^{3+} , avec des décalages respectifs de 1,5 et 2,8 eV [25]. Par conséquent, la longueur d'onde d'émission de la transition $4f^{n-1}5d^1-4f^n$ se décale du visible vers l'ultraviolet lointain lorsque l'on passe du Ce^{3+} , au Pr^{3+} puis au Nd^{3+} et le temps de vie devient plus court. Cependant, l'ion Ce^{3+} apparaît plus performant en terme de rendement lumineux et sa longueur d'onde d'émission (proche UV) convient mieux à la sensibilité des détecteurs.

Luminescence retardée ou “afterglow”

“Afterglow” est le terme employé pour une luminescence retardée, observée longtemps après le pulse d'excitation (temps de vie supérieur à la seconde). Ce phénomène est exploité notamment pour les luminophores d'acquisition [18]. Dans le cadre de ce travail, seuls les matériaux présentant un mécanisme de scintillation direct, c'est-à-dire un transfert direct des électrons et trous vers les centres luminescents, nous intéressent. Cependant, la présence d'impuretés, intrinsèques ou extrinsèques, peut entraîner un piégeage des électrons ou trous et retarder ainsi l'émission [17].

La Figure I 8 illustre ce phénomène d'afterglow. Dans le cas d'un matériau dopé Ce^{3+} , un transfert direct des électrons et trous créés après irradiation vers l'ion cérium est souhaité, ce qui conduit à l'émission du cérium. La présence de défauts, symbolisée ici par un piège à électrons, peut entraîner un retard de l'émission : au lieu de migrer vers l'ion cérium, l'électron se retrouve piégé par ce défaut. Le dépiégeage peut se faire par photo- ou thermo-stimulation. Le principe de la thermoluminescence est donné au Chapitre II, § II.E.1. Si ce piège est peu profond (proche de la bande de conduction), l'électron peut se dépiéger spontanément à température ambiante après un certain temps (Δt) et migrer vers le centre luminescent, *via* la bande de conduction, ce qui conduit à une émission retardée. En thermoluminescence, cela se traduit par un pic proche de la température ambiante.

Généralement, le temps d'intégration du photomultiplicateur est plus court que le temps de vie caractéristique de l'afterglow (de l'ordre de quelques microsecondes). Par conséquent,

chaque photoélectron associé à cette luminescence retardée est résolu de façon individuelle. Pour des taux de comptage bas, le résultat est une série de photoélectrons isolés qui suivent le pulse principal de scintillation. L'amplitude de ces événements est bien en dessous du seuil de mesure et ne perturbe donc pas l'acquisition. Cependant, pour certaines applications, où une sensibilité supérieure est nécessaire, l'influence de cet afterglow peut être significative. Pour des taux de comptage élevés, il peut y avoir chevauchement entre le pulse principal de scintillation et l'afterglow des pulses précédents, ce qui affecte la précision du résultat [28].

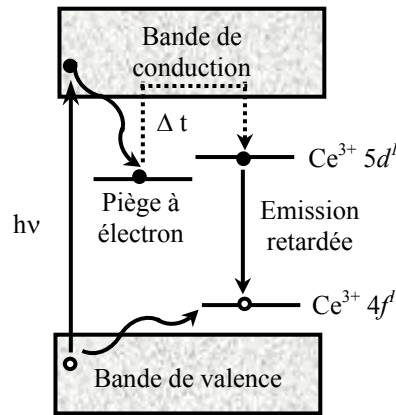


Figure I 8 : Schéma possible du phénomène d'afterglow pour un matériau dopé cérium.

Résolution temporelle

La résolution temporelle caractérise la capacité à définir de manière précise l'instant où le photon est absorbé par le scintillateur. Elle est proportionnelle à $\sqrt{\tau/N_{phe}}$, avec N_{phe} le nombre de photoélectrons émis par la photocathode du photomultiplicateur (équation (I-6)) et τ le temps de vie de scintillation. Il apparaît clairement que l'instant où le matériau absorbe est mieux défini si le temps de vie est rapide [44].

I. C. 3. Longueurs d'onde d'émission

Afin de recueillir la lumière de façon optimale, le matériau scintillateur doit être transparent à sa propre longueur d'onde d'émission [28]. Dans le cas contraire, les spectres d'émission et d'absorption se chevauchent, ce qui entraîne un phénomène de réabsorption. Les matériaux dopés sont donc à privilégier car l'émission du centre luminescent, dont les niveaux sont idéalement placés dans la bande interdite, ne peut être réabsorbée par la matrice. Néanmoins, certains scintillateurs non dopés, tels que le BGO [45], présentent un décalage de Stokes relativement important entre absorption et émission, ce qui minimise le phénomène de ré-absorption.

La longueur d'onde d'émission doit également être adaptée aux détecteurs employés. Les photomultiplicateurs à photocathode bi-alcaline et les photodiodes sont généralement utilisés. Les maxima de sensibilité sont environ de 25% entre 300 et 450 nm et de 80% entre 450 et 800 nm respectivement pour les deux types de détecteurs. Dans le cas des

photomultiplicateurs, le spectre de sensibilité dépend de la photocathode et de la fenêtre employées [28,46].

I. C. 4. Pouvoir d'absorption

Pour certaines applications, comme la tomographie à émission de positons (TEP), l'énergie incidente est relativement élevée (511 keV) et il faut privilégier les scintillateurs à fort pouvoir d'absorption. Pour un matériau donné, le coefficient d'absorption photoélectrique μ_{phel} , exprimé en cm^{-1} , est déterminé par la somme des sections efficaces d'absorption des atomes présents (équation (I-1)) et par le nombre d'atomes par unité de volume :

$$\mu_{phel} = \sum_i \kappa_{phel(i)} \frac{N_A \rho w_i}{A_i} \quad (\text{I-8})$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, ρ la densité, $\kappa_{phel(i)}$ la section efficace de l'atome i , A_i sa masse atomique et w_i sa fraction massique. En négligeant la dépendance en énergie, il apparaît que le coefficient d'absorption est proportionnel à :

$$\mu_{phel} \propto \rho \sum_i \frac{w_i Z_i^n}{A_i} \propto \rho \sum_i w_i Z_i^{n-1} \quad \text{avec } 4 \leq n \leq 5 \quad (\text{I-9})$$

en admettant que la masse atomique est proportionnelle au numéro atomique. L'expression suivante est alors obtenue :

$$\mu_{phel} \propto \rho Z_{eff}^{n-1} \quad \text{avec } Z_{eff} = \sqrt[n-1]{\sum_i w_i Z_i^{n-1}} \quad (\text{I-10})$$

Ceci revient à considérer que le matériau de densité ρ est constitué d'un seul type d'atomes de numéro atomique effectif Z_{eff} . La capacité d'un matériau à arrêter des rayonnements énergétiques peut également s'exprimer par la longueur d'atténuation. Le Tableau I 2 regroupe ces informations pour différents scintillateurs, la fraction photoélectrique* pour un rayonnement incident de 511 keV est également indiquée.

Matériaux	ρ	Z_{eff}	ρZ_{eff}^4 ($\times 10^6$)	Longueur d'atténuation (mm) à 511 keV	Fraction photoélectrique à 511 keV
NaI:Tl ⁺	3,7	51	24	29	-
LaBr ₃ :Ce ³⁺	5,3	47	26	22	14%
PbWO ₄	8,3	76	277	9	-
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7,1	75	225	11	43%
Gd ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺	6,7	59	81	14	26%
Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺	7,4	66	143	12	34%
LuAlO ₃ :Ce ³⁺	8,3	65	148	11	32%

Tableau I 2 : Densité ρ , numéro atomique effectif Z_{eff} , pouvoir d'absorption ρZ_{eff}^4 , longueur d'atténuation et fraction photoélectrique de quelques matériaux scintillateurs.

* La fraction photoélectrique est la proportion de photons incidents qui interagissent avec le matériau suivant ce processus.

Aucun matériau scintillateur ne réunit toutes les qualités désirées. Le scintillateur “idéal” posséderait les qualités de PbWO_4 (croissance et découpe aisées, faible coût : 2 €/cm³, pouvoir d’absorption élevé, bonne résistance aux irradiations) et celles de $\text{LaBr}_3\text{:Ce}^{3+}$ (rendement de scintillation élevé, très bonne résolution énergétique, temps de vie rapide). Le choix d’un scintillateur est donc un compromis, fonction de l’application visée.

I. D. APPLICATIONS DES MATERIAUX SCINTILLATEURS

Les matériaux scintillateurs sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l’imagerie médicale, la physique des hautes énergies, l’exploration géophysique, la sécurité dans les aéroports... L’application la plus spectaculaire est certainement la détection en physique des hautes énergies [47]. Le “Large Hadron Collider” (LHC), actuellement en construction au CERN, devrait permettre de recréer des conditions voisines du Big Bang [48]. En raison de leur taille, ces systèmes nécessitent des quantités considérables de matériaux scintillateurs : 72 000 cristaux de PbWO_4 sont en cours de production pour le CMS (Compact Muon Solenoid) [49], un des quatre détecteurs prévus pour le LHC, destiné à la recherche du boson de Higgs (Figure I 9) [50]. Etant donné l’énergie élevée mise en jeu dans ces systèmes, de l’ordre du GeV, le rendement de scintillation des matériaux employés peut être faible (200 ph/MeV suffit). En revanche, compte tenu des quantités nécessaires, le coût de production doit rester très limité.



Figure I 9 : Le calorimètre CMS en cours de construction au CERN (Genève, Suisse).

Les applications envisagées ici concernent la détection de rayonnements moins énergétiques (gamma ou X) et nécessitent donc des rendements de scintillation supérieurs. Il s’agit de l’imagerie médicale avec notamment la tomographie à émission de positons et de l’exploration géophysique.

I. D. 1. L’imagerie médicale

Les techniques d’imagerie médicale employant des matériaux scintillateurs sont nombreuses [51] et peuvent se diviser en deux grandes familles :

- i) Les mesures en continu [52]. La tomographie de rayons X en est un exemple, l'excitation se fait de façon continue.
- ii) Les techniques pulsées [8]. Le nombre d'événements générés par pulse d'excitation, tel un rayonnement gamma, est quantifié. Les gamma caméras et la tomographie à émission de positons (TEP) font partie de cette famille.

Tomographie de rayons X

Le tube de rayons X et le détecteur sont solidaires et tournent rapidement autour du patient (Figure I 10). Après avoir traversé le patient, le faisceau de rayons X, plus ou moins atténué, est détecté par le matériau scintillateur couplé à des photodiodes. Pour reconstruire une image de l'organe sondé, de nombreuses acquisitions sont effectuées en faisant varier l'orientation du dispositif. Selon la partie du corps, les rayonnements X peuvent être fortement atténués (cas des os) ou très peu (cas des tissus). Pour une bonne qualité d'image, c'est-à-dire un bon contraste, le matériau scintillateur doit être capable de différencier des rayonnements X d'énergies voisines et également d'énergies éloignées. C'est pourquoi un rendement de scintillation élevé est nécessaire ainsi qu'un faible "afterglow" pour ne pas perturber la mesure en continu, la durée de rotation autour du patient étant de l'ordre de la seconde. La longueur d'onde d'émission doit également être en accord avec la sensibilité des photodiodes utilisées comme détecteurs.

Les cristaux scintillateurs utilisés initialement, CdWO_4 , BGO ou encore CsI:Tl , ne répondaient pas toujours à ces critères (faible rendement pour BGO, afterglow pour CsI:Tl). Actuellement, des céramiques co-dopées sont employées [53], le co-dopage permettant de réduire l'afterglow ($(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ co-dopé Pr^{3+} , $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ co-dopé Ce^{3+} et F^-).

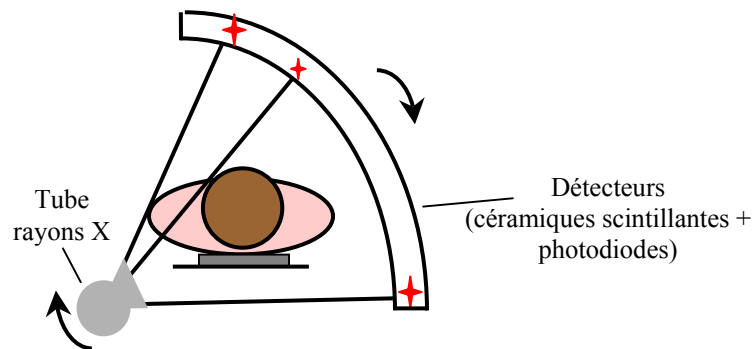


Figure I 10 : Principe de la tomographie de rayons X.

Gamma caméras

Des produits radio-pharmaceutiques "lourds" sont injectés au patient. Ces marqueurs émettent des rayonnements gamma (140 keV pour le $^{99\text{m}}\text{Tc}$ par exemple). Une gamma caméra, composée d'un cristal scintillateur et de photomultiplicateurs, va alors détecter les radiations émises hors du patient. Classiquement, une image en deux dimensions est obtenue. Lorsque la caméra tourne autour du patient ou que l'appareillage est composé de deux caméras en opposition, il est possible de construire une image en trois dimensions (Figure I

11). On parle alors de la tomographie d'émission monophotonique ou SPECT (single-photon emission computed tomography).

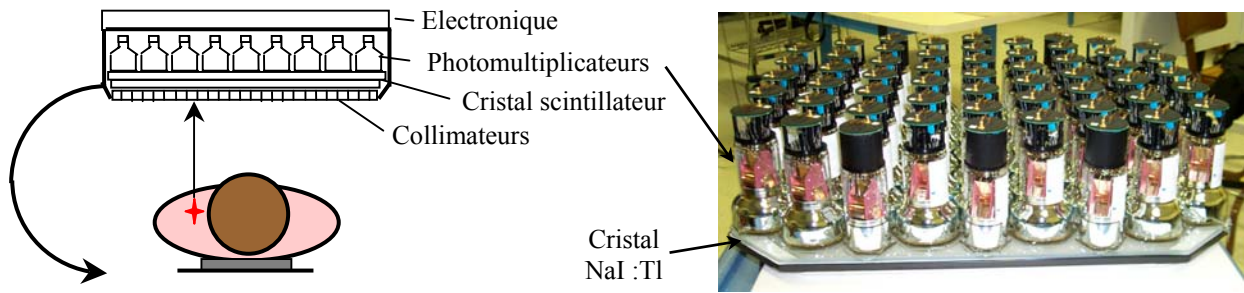


Figure I 11 : Principe de la tomographie d'émission monophotonique ou SPECT. Exemple d'un dispositif (Philips Medical Systems).

Les isotopes utilisés dans ce cas ont des durées de vie relativement longues (six heures pour le ^{99m}Tc), la présence d'un cyclotron à proximité du centre d'imagerie n'est donc pas nécessaire. Cependant, la qualité des images obtenus par SPECT est médiocre, la résolution spatiale est actuellement de l'ordre de 8 à 10 mm. Ceci est principalement dû à l'utilisation de collimateurs au niveau des détecteurs.

Les principales propriétés requises pour cette application sont un rendement de scintillation élevé ($> 35\,000\text{ ph/MeV}$) et une bonne résolution énergétique à 140 keV afin d'optimiser la résolution spatiale, un coût faible ($< 15\text{ €/cm}^3$) et une longueur d'onde en accord avec la sensibilité des photomultiplicateurs. L'obtention de monocristaux de grande taille est également nécessaire (Figure I 11). Dans cette gamme d'énergie, densité et numéro atomique effectif ne sont pas des paramètres critiques. Actuellement, des cristaux de NaI:TI sont utilisés, les halogénures de lanthane dopés cérium récemment découverts pourraient être envisagés par la suite [54].

Tomographie à émission de positons [55]

Les radio-pharmaceutiques injectés au patient sont ici des émetteurs de positons. Après leur annihilation au sein des tissus, deux photons de 511 keV sont émis simultanément dans des directions opposées. Le système de détection est constitué de plusieurs milliers de cristaux scintillateurs, appelés pixels*, disposés en forme de couronne autour du patient et couplés à des photomultiplicateurs (Figure I 12). La détection est dite simultanée si les deux photons sont enregistrés dans un intervalle de temps, ou fenêtre de coïncidence, déterminé par le système électronique (de l'ordre de 4 à 20 ns). La détection en coïncidence de ces deux photons indique théoriquement sur quelle droite, ou ligne de réponse (LOR), l'annihilation a eu lieu. Si le système de détection permet de mesurer la différence des temps d'arrivée des deux photons émis simultanément, ou temps de vol, on peut alors localiser la position de l'annihilation sur cette droite définie par les deux détecteurs [56]. La détection des

* Un pixel est ici un cristal parallélépipédique, ses dimensions varient selon la conception du TEP ($\approx 30 \times 4 \times 4\text{ mm}^3$).

nombreuses annihilations va conduire à une image en trois dimensions de l'organe où sont fixés les marqueurs.

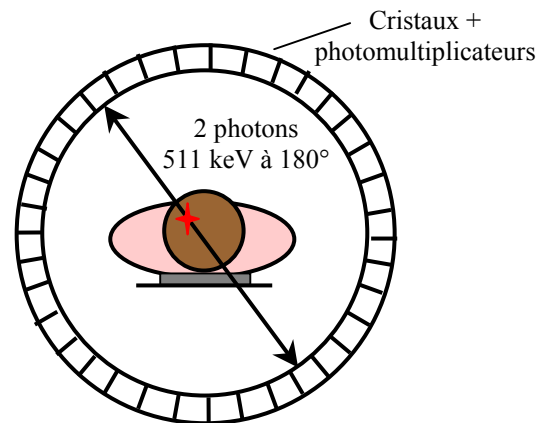


Figure I 12 : Principe de la tomographie à émission de positons (TEP).

L'avantage majeur de la tomographie à émission de positons est le suivi *in-vivo* d'une fonction physiologique. En effet, les émetteurs de positons (^{11}C , ^{15}O , ^{13}N , ^{18}F ...) sont incorporés à une molécule assimilable par l'organisme, ce qui va permettre de sonder directement un processus physiologique. Par exemple, dans le cas de dérivés du glucose ou de l'oxygène, le métabolisme du cerveau peut être étudié. Si certaines zones émettent peu de positons, cela signifie que leur consommation en glucose ou en oxygène est faible et qu'il y a un dysfonctionnement de certaines cellules (Figure I 13). La tomographie à émission de positons est un outil de recherche précieux dans le domaine de l'amnésie notamment [57]. A l'inverse, une émission de positons intense est corrélée à une suractivité de certaines cellules, ce qui est caractéristique de tumeurs par exemple.

La tomographie à émission de positons est environ cent fois plus sensible que la SPECT grâce à la suppression des collimateurs physiques et sa résolution est de l'ordre de 4 à 5 mm. L'attrait principal de cette technique reste bien sûr l'étude *in-vivo* de certains métabolismes et de ce fait, la détection précoce de comportements anormaux, avant même que les cellules ne soient détériorées. En cancérologie, la vitesse du métabolisme donne des informations sur les tissus infectés et également sur la réaction de ces tissus aux traitements. De plus, la dose reçue par le patient est faible car les émetteurs de positons ont une durée de vie brève, allant de quelques minutes à moins de deux heures. En revanche, la production des marqueurs nécessite la proximité d'un cyclotron, ce qui limite en pratique l'emploi de cette technique.

Afin d'obtenir une bonne résolution spatiale et une bonne efficacité de détection, le matériau scintillateur doit posséder un pouvoir d'absorption élevé pour arrêter le rayonnement gamma sur une faible épaisseur, une fraction photoélectrique importante, un temps de vie rapide pour minimiser les coïncidences aléatoires et un bon rendement de scintillation pour faciliter l'analyse des photons incidents. Son coût doit rester relativement modéré car environ $10\,000\text{ cm}^3$ de cristaux sont nécessaires pour un appareil de TEP, ce qui constitue environ 15 à 40% du prix de l'appareil. Selon le modèle, la nature et la quantité de cristaux, le nombre de

photomultiplicateurs et l'électronique, le prix d'un appareil de TEP varie entre 1 et 1,5 millions d'euros.

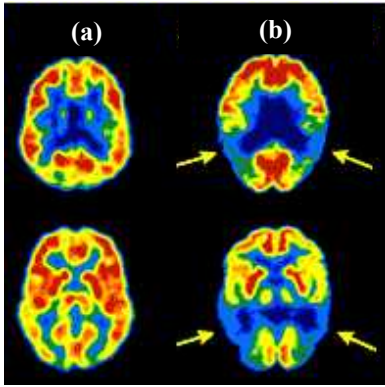


Figure I 13 : (a) cerveau normal, (b) cerveau atteint de la maladie d'Alzheimer. En bleu foncé : zones à faible consommation de glucose.



Figure I 14 : Production de cristaux de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ chez CTI (Knoxville, USA) en 2003 [6].

Actuellement, l'orthosilicate de lutécium LSO ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$) présente de bonnes propriétés pour la réalisation d'un tomographe à haute résolution et haute sensibilité [58]. Il équipe des appareils dédiés à l'imagerie du petit animal et à l'imagerie haute résolution du cerveau. Ce matériau, produit en exclusivité par CTI [59], devrait équiper la prochaine génération de tomographes chez Siemens (Figure I 14). Quant au bromure de lanthane ($\text{LaBr}_3:\text{Ce}$), ses excellentes propriétés temporelles (temps de vie et résolution temporelle) ainsi que ses propriétés de scintillation (rendement et résolution énergétique) font de lui un candidat potentiel pour les tomographes à temps de vol, malgré son faible pouvoir d'absorption [54,60]. Pour l'heure, les scintillateurs les plus utilisés commercialement sont le germanate de bismuth, BGO (chez General Electric notamment), l'oxyorthosilicate de gadolinium dopé cérium ($\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$) produit en exclusivité par Hitachi [61] et employé dans les appareils de Philips, et l'iodure de sodium dopé thallium $\text{NaI}:\text{Tl}^+$.

Enfin, il est également possible d'envisager le couplage de la tomographie à émission de positons avec d'autres techniques telles que l'imagerie par résonance magnétique (IRM). En effet, l'IRM a l'avantage d'une très bonne résolution spatiale (1 mm chez l'homme), mais cette technique fournit principalement des images "anatomiques" du patient et non des images "fonctionnelles" comme le TEP. Ces techniques sont donc complémentaires.

I. D. 2. L'exploration géophysique

L'exploration géophysique permet de localiser des couches d'hydrocarbures ou de gaz, d'en estimer la taille, de caractériser les roches voisines ou encore d'étudier la composition des planètes [62,63]. Une sonde, contenant des détecteurs (photomultiplicateurs et scintillateurs) est descendue vers les différentes formations géologiques (Figure I 15). Il existe trois types de mesures dans le domaine géophysique :

- i) La radioactivité naturelle, qui permet l'identification des roches. En l'absence de source, des rayonnements gamma naturels peuvent être détectés dans les couches argileuses,

intrinsèquement plus radioactives que les sols sableux ou calcaires. Ceci indique la proximité de pétrole ou de gaz. Les éléments ^{40}K , ^{232}Th et ^{238}U sont à l'origine de cette radioactivité naturelle.

- ii) L'irradiation par une source gamma (^{137}Cs , 662 keV) donne accès à la densité de la roche. Les radiations gamma réagissent avec la roche par effet Compton et effet photoélectrique, elles ne sont pas assez énergétiques pour conduire à la création de paires. Les détecteurs discriminent ensuite les photons produits par ces deux types d'interaction. La diffusion Compton dépend de la densité électronique et par calibration, on aboutit à une valeur approchée de la densité de la roche.
- iii) L'irradiation par une source de neutrons permet de déterminer des concentrations élémentaires. Ainsi, l'excitation par une source de neutrons de 14 MeV produit-elle, par collisions inélastiques, des rayonnements gamma de 4,4 et 6,1 MeV, caractéristiques du carbone et de l'oxygène, respectivement. L'intensité relative de ces rayonnements, détectés par le matériau scintillateur, conduit au rapport entre carbone et oxygène, ce qui permet d'en déduire la présence d'hydrocarbures. Il est également possible de connaître la porosité du sol et ainsi d'évaluer les conditions d'extraction des hydrocarbures ; une source de neutrons de 4,5 MeV est alors employée. Un taux d'hydrogène élevé entraîne une capture importante des neutrons. L'intensité détectée est alors faible, ce qui indique une porosité importante. Deux détecteurs sont souvent employés pour minimiser l'influence des conditions extérieures : un proche de la source et un autre éloigné ; c'est donc ce ratio d'intensité qui donnera l'information sur les concentrations élémentaires.

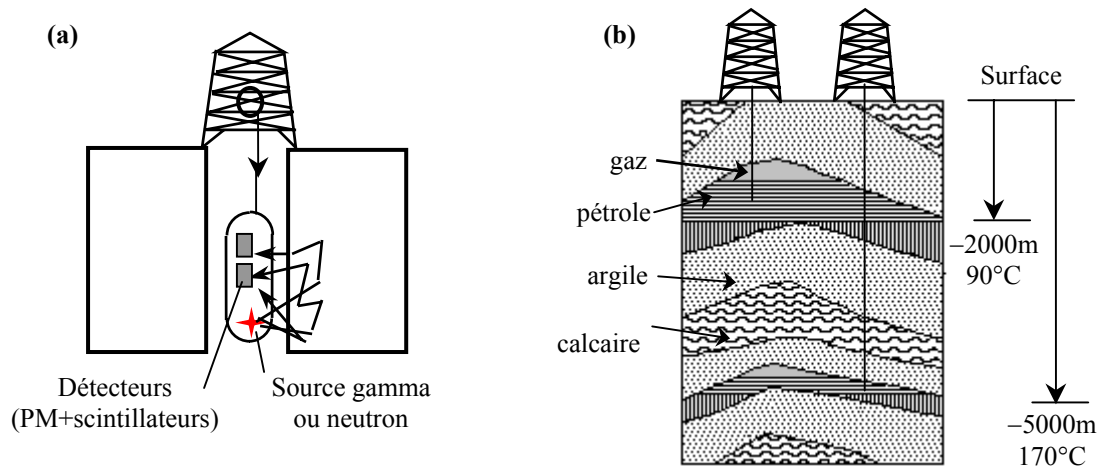


Figure I 15 : Principe de l'exploration géophysique (a) exemple de sonde, (b) coupe de l'écorce terrestre autour d'un gisement d'hydrocarbures.

Les conditions sévères inhérentes à l'exploration géophysique (haute température, forte pression, chocs, humidité, espace limité...) imposent de nombreuses contraintes sur les propriétés optiques et physiques du scintillateur [64,65]. Ainsi, la température varie-t-elle entre 0 et 200°C selon la profondeur (Figure I 15b). Il est donc nécessaire d'utiliser un matériau dont les propriétés de scintillation (rendement et temps de vie notamment) sont peu

sensibles aux variations thermiques. Malheureusement, rendement et temps de vie ont tendance à diminuer fortement lorsque la température augmente car la probabilité de désexcitation non radiative devient plus importante [64,66]. Dans ce cas, on peut placer le cristal au sein d'un système de refroidissement (dewar par exemple) mais ce type de dispositif est à éviter car l'espace est limité par le diamètre de la sonde (entre 1,5 et 3 pouces*). Le spectre d'émission du matériau doit également varier peu avec la température et être adapté à la sensibilité des photomultiplicateurs spécifiques à cette application [66,67]. En terme de propriétés physiques, les matériaux non hygroscopiques et résistants, c'est-à-dire sans clivage et de dureté élevée, sont à privilégier face aux chocs et vibrations existants. Dans le cas contraire, l'utilisation d'emballages supplémentaires serait un handicap en terme de volume et également d'efficacité de détection. Enfin, un fort pouvoir d'absorption est appréciable : la taille utile des cristaux sera moindre et l'efficacité de détection des rayonnements meilleure.

L'iodure de sodium dopé thallium (NaI:TI) est le cristal le plus couramment utilisé pour les applications géophysiques, en raison de son rendement de scintillation relativement élevé. Néanmoins, ses propriétés physiques médiocres, hygroscopie, fragilité et faible pouvoir d'absorption, imposent un conditionnement spécifique et des cristaux de grande dimension [65]. En raison de sa densité et de son numéro effectif élevés, le germanate de bismuth (BGO) est également employé, en dépit de ses propriétés optiques sensibles aux variations thermiques [68]. D'autres scintillateurs, tels que BaF₂, CdWO₄, Gd₂SiO₅:Ce et Lu₂SiO₅:Ce, ont été envisagés ; mais aucun ne répond aux nombreuses exigences de l'exploration géophysique [59,69-71]. Certains cristaux semi-conducteurs sont également des candidats potentiels pour cette application (Ge, CdTe, HgI₂...) [65,72].

I. E. CHOIX DES MATERIAUX ETUDIES

I. E. 1. Contexte

La tomographie à émission de positons (TEP) est une des rares techniques d'imagerie médicale qui permet de suivre *in-vivo* un métabolisme ; elle peut donc dépister de façon précoce des comportements anormaux. Son utilisation est restée jusque-là limitée car elle implique la proximité d'infrastructures adaptées pour la production des radio-pharmaceutiques injectés au patient. Cependant, l'apparition d'un dérivé du glucose, le fluorodeoxyglucose (FDG), avec l'isotope ¹⁸F du fluor comme émetteur de positons, a permis d'élargir le champ d'action de cette technique. Cette molécule conduit à la détection précoce de cancer car ce type de sucre se concentre au niveau des tumeurs malignes. Le temps de vie relativement long de l'isotope ¹⁸F (110 minutes) permet son transport depuis un cyclotron jusqu'aux hôpitaux voisins. Une autre approche est l'utilisation de camions équipés d'un TEP, qui se déplacent en fonction des besoins des hôpitaux [73]. D'autre part, quelques pays

* Un pouce équivaut à 2,54 cm. Cette unité est couramment employée dans le domaine des cristaux.

comme le Japon et les Etats-Unis ont intégré le remboursement de cet examen dans leur système médical. Ces différents facteurs ont fortement dynamisé le marché du TEP, qui devrait connaître une croissance annuelle moyenne de 35% jusqu'en 2005, avec notamment un fort potentiel de développement en France où seulement douze appareils sont disponibles à ce jour, contre quatre-vingts en Allemagne.

Le potentiel de la tomographie à émission de positons est tel que de nombreux industriels de l'imagerie médicale ont intensifié leur recherche dans ce domaine. Les performances d'un système dépendent essentiellement de deux facteurs : la conception du tomographe et les propriétés du matériau scintillateur employé. Les cristaux de BGO, de GSO:Ce ou de NaI:Tl sont utilisés depuis de nombreuses années et ont montré leurs limites.

Le développement d'un nouveau matériau permettrait aux fabricants de TEP d'en améliorer significativement les performances en terme de durée d'examen et de détection des lésions. Dans cette optique, l'accent peut être mis sur le pouvoir d'absorption (Tableau I 2). Pour ce faire, nous avons privilégié des matériaux à base de lutécium et plus précisément des oxydes, bénéficiant ainsi des fortes compétences du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (LCAES) dans ce domaine. De plus, afin d'assurer un temps de vie rapide et un rendement lumineux élevé, nous nous sommes intéressés aux scintillateurs dopés par l'ion Ce^{3+} . Comme nous l'avons vu, cet ion offre l'avantage d'une transition permise de symétrie et de spin entre son premier état excité $5d^1$ et son état fondamental $4f^1$, ce qui induit généralement une réponse intense et rapide (quelques dizaines de nanosecondes).

I. E. 2. Des scintillateurs denses et rapides

Le Tableau I 3 regroupe les propriétés physiques et de scintillation de matériaux oxydes, "denses et rapides".

Matériaux	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ BGO	$\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ GSO	$\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ LSO	$\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ LuAP	$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ LPS
$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	1050	1950	2100	1960	1900
ρ	7,1	6,7	7,4	8,3	6,2
Z_{eff}	75	59	66	65	64
Longueur d'atténuation (mm) à 511 keV	11	14	12	11	14
Fraction photoélectrique à 511 keV	43%	26%	34%	32%	30%
Rendement lumineux (ph/MeV)	8 000	8 500	25 000	11 000	26 000
$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	480	430	420	365	385
Temps de vie (ns)	300	60+600	40+afterglow	18	38

Tableau I 3 : Propriétés physiques et de scintillation de matériaux à fort pouvoir d'absorption.

Le GSO:Ce a été introduit par Hitachi dans les années quatre-vingts [61,74]. En terme de scintillation, ses performances sont relativement limitées (Tableau I 3). Cependant, une croissance cristalline de mieux en mieux maîtrisée [75] et l'absence de lutécium font de lui un matériau économiquement compétitif.

Le LuAP:Ce est particulièrement intéressant du point de vue de la densité et du temps de vie, mais son rendement de scintillation est modéré (Tableau I 3) [76,77]. De plus, la stabilité thermique de cette phase est faible (compétition entre la phase pervovsite LuAP, LuAlO_3 et la phase grenat LuAG, $\text{Lu}_5\text{Al}_3\text{O}_{12}$), ce qui rend délicats sa croissance et d'éventuels post-traitements [78]. Une substitution partielle du lutécium par l'yttrium a permis de stabiliser la phase perovskite, mais ceci au détriment de la densité et du temps de vie [79,80].

Actuellement, un seul scintillateur, le LSO:Ce (Lu_2SiO_5) possède à la fois un pouvoir d'absorption élevé et de bonnes propriétés de scintillation [81,82]. Cependant, ce matériau est fabriqué aux Etats-Unis sous licence exclusive par CTI [59], qui est également concepteur et fabricant de TEP (Siemens). Les autres fabricants de TEP sont donc demandeurs d'une seconde source de matériau aux performances équivalentes.

A ce titre, le pyrosilicate de lutécium dopé cérium, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ (LPS), est particulièrement intéressant. Ce matériau a été découvert dans le cadre d'une collaboration entre le LCAES et l'Université Technologique de Delft [83]. De petits monocristaux de LPS, élaborés par la technique de la fusion de zone, ont montré son potentiel en scintillation [84]. Nous nous sommes donc intéressés dans ce travail à l'élaboration de ce matériau à plus grande échelle, par la méthode Czochralski.

Néanmoins, la densité du LPS ($\rho = 6,2$) peut paraître un peu faible comparée au LSO (7,4). L'introduction du LYSO ($\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5\text{:Ce}$) a ouvert de nouvelles perspectives à ce travail [85,86]. Outre des avantages en termes de réduction de coûts et de température de fusion, ce composé mixte pourrait constituer une alternative commerciale au LSO:Ce. La substitution d'un faible pourcentage de lutécium par l'yttrium ($\leq 10\%$) affecte peu la densité ($\geq 7,1$) et conduit à des performances de scintillation analogues, voire supérieures à celles du LSO. Cette solution séduit les fabricants de TEP qui pourraient choisir leurs fournisseurs de cristaux car les licences de ce brevet ne sont pas exclusives [87].

Ce chapitre montre que le choix d'un matériau scintillateur dépend de l'application visée. Pour une application en tomographie à émission de positons (TEP), un pouvoir d'absorption élevé, un temps de vie rapide et un bon rendement de scintillation sont à privilégier. C'est pourquoi nous nous intéressons dans ce travail à des matériaux **oxydes à base de lutécium et dopés cérium**, tels que $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}^{3+}$ (LPS) et $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5\text{:Ce}^{3+}$ (LYSO).

Références

- [1] Weber M.J., **J. Lumin.**, 100 (2002) 35
Inorganic scintillators: today and tomorrow
- [2] Hofstadter R., **Phys. Rev.**, 74 (1948) 100
Alkali halide scintillation counters
- [3] Hofstadter R., **Phys. Rev.**, 75 (1949) 796
The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals
- [4] van Loef E.V.D., Thèse, University of Technology, Delft (2003)
Halide scintillators
- [5] Annenkov A.A., Korzhik M.V. and Lecoq P., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 490 (2002) 30
Lead tungstate scintillation material
- [6] Melcher C.L. & al., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 50, No. 4 (2003) 762
Advances in the scintillation performance of LSO:Ce single crystals
- [7] Moses W.W., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 487 (2002) 123
Current trends in scintillator detectors and materials
- [8] Blasse G. and Grabmaier B.C., *Luminescent materials*, Springer Verlag (1994) Ch.9
- [9] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.2&10
- [10] Pedrini C., Dujardin C., Gâcon J.C., Belsky A.N., Vasil'ev A.N. and Petrosyan A.G., **Rad. Eff. Def. Solids**, 154 (2001) 277
Cerium-doped fluorescent and scintillating ionic crystals
- [11] Rodnyi P.A., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **Phys. Stat. Sol.**, B187 (1995) 15
Energy loss in inorganic scintillators
- [12] Bartram R.H. and Lempicki A., **J. Lumin.**, 68 (1996) 225
Efficiency of electron-hole pair production in scintillators
- [13] Williams R.T. and Song K.S., **J. Phys. Chem. Solids**, 51, No. 7 (1990) 679
The Self-Trapped Exciton
- [14] Vakhidov S.A., Ibragimova E.M., Nuritdinov I., Rakov A.F. and Ikramov G.I., **Phys. Stat. Sol. (b)**, 106 (1981) 31
Self-trapped particles in complex oxide crystals
- [15] Harwig T., Kellendonk F. and Slappendel S., **J. Phys. Chem. Solids**, 39 (1978) 675
The ultraviolet luminescence of beta-galliumsesquioxide
- [16] Hayes W. and Stoneham A.M., *Defects and defect processes in nonmetallic solids*, J. Wiley & Sons (1985) Ch.5
- [17] Blasse G. and Grabmaier B.C., *Luminescent materials*, Springer Verlag (1994) Ch.3
- [18] Viana B., **Actualité chimique**, 3 (2002) 107
Matériaux scintillateurs pour rayons X et gamma
- [19] Rodnyi P.A., **Sov. Phys. - Solid state**, 34, No. 7 (1992) 1053
Core-valence band transitions in wide-gap ionic crystals
- [20] van Eijk C.W.E., **Rad. Eff. Def. Solids**, 119-121 (1991) 9
Fast scintillators and their applications
- [21] Laval M., Moszynski M., Allemand R., Cormoreche E., Guinet P., Odru R. and Vacher J., **Nucl. Instr. and Meth.**, 206, No. 1-2 (1983) 169
Barium fluoride - Inorganic scintillator for subnanosecond timing
- [22] Aleksandrov Y.M., Makhov V.N., Rodnyi P.A., Syreishchikova T.I. and Yakimenko M.N., **Sov. Phys. - Solid state**, 26, No. 9 (1984) 1734
Intrinsic luminescence of BaF₂ excited by synchrotron radiation pulses
- [23] Bessière A., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W. and Güdel H.U., **Nucl. Instr. and Meth. A**, sous presse (2004)
Luminescence and scintillation properties of Cs₂LiYCl₆:Ce³⁺ for gamma and neutron detection
- [24] Derenzo S.E., Weber M.J. and Klintonberg M.K., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 214
Temperature dependence of the fast, near-band-edge scintillation from CuI, HgI₂, PbI₂, ZnO:Ga, CdS:In
- [25] Dorenbos P., **J. Lumin.**, 91 (2000) 155
The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds
- [26] Yen W.M., Raukas M., Basun S.A., van Schaik W. and Happek U., **J. Lumin.**, 69 (1996) 287
Optical and photoconductive properties of cerium-doped crystalline solids
- [27] Zhu R.Y., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 413 (1998) 297
Radiation damage in scintillating crystals

- [28] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.8
- [29] Dorenbos P., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 208
Light output and energy resolution of Ce³⁺-doped scintillators
- [30] van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K. and Güdel H.U., **Nucl. Instr. and Meth. A**, sous presse (2004)
Scintillation properties of K₂LaX₅:Ce³⁺ (X=Cl, Br, I)
- [31] Bessière A., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U., de Mello Donega C. and Meijerink A., **Nucl. Instr. and Meth. A**, sous presse (2004)
Luminescence and scintillation properties of the small band gap compound LaI₃:Ce³⁺
- [32] van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K. and Güdel H.U., **Phys. Rev. B**, 68, No. 4 (2003) 045108
Influence of the anion on the spectroscopy and scintillation mechanism in pure and Ce³⁺-doped K₂LaX₅ and LaX₃ (X = Cl, Br, I)
- [33] Wojtowicz A.J., Balcerzyk M., Berman E. and Lempicki A., **Phys. Rev. B**, 49, No. 21 (1994) 14880
Optical spectroscopy and scintillation mechanisms of Ce_xLa_{1-x}F₃
- [34] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.4&10
- [35] Dorenbos P., de Haas J.T.M. and van Eijk C.W.E., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 42, No. 6 (1995) 2190
Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals
- [36] van Eijk C.W.E., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 471 (2001) 244
New inorganic scintillators - aspects of energy resolution
- [37] Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M. and Pawelke J., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 421 (1999) 610
A high-energy resolution observed from a YAP:Ce scintillator
- [38] Guillot-Noël O., van't Spijker J.C., de Haas J.T.M., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W. and Güdel H.U., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 46, No. 5 (1999) 1274
Scintillation properties of RbGd₂Br₇: Ce. Advantages and limitations
- [39] van Loef E.V., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K. and Güdel H.U., **Appl. Phys. Lett.**, 77, No. 10 (2000) 1467
High-energy resolution scintillator: Ce³⁺-activated LaCl₃
- [40] van Loef E.V.D., Mengesha W., Valentine J.D., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 50, No. 1 (2003) 155
Non-proportionality and energy resolution of a LaCl₃:10% Ce³⁺ scintillation crystal
- [41] van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K. and Güdel H.U., **Appl. Phys. Lett.**, 79, No. 10 (2001) 1573
High energy resolution scintillator: Ce³⁺ activated LaBr₃
- [42] Henderson B. and Imbusch G.F., *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Oxford Science Publications (1989) Ch.4
- [43] van Eijk C.W.E., Dorenbos P. and Visser R., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 41, No. 4 (1994) 738
Nd³⁺ and Pr³⁺ doped inorganic scintillators
- [44] Moszynski M., Ludziejewski T., Wolski D., Klamra W. and Avdeychikov V.V., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 372 (1996) 51
Timing properties of GSO, LSO and other Ce doped scintillators
- [45] Weber M.J. and Monchamp R.R., **J. Appl. Phys.**, 44, No. 12 (1973) 5495
Luminescence of Bi₄Ge₃O₁₂: spectral and decay properties
- [46] *Photomultiplier tubes: principles & applications*, Ch.1, Photonis (2002)
- [47] Novotny R., **Nucl. Instr. and Meth. A**, sous presse (2004)
Inorganic scintillators - a basic material for instrumentation in physics
- [48] Baruch J.O., **La Recherche**, 358 (2002) 68
LHC, un défi technologique sans précédent
- [49] Annenkov A. & al., **Nucl. Instr. and Meth. A**, sous presse (2004)
Large scale production of PWO scintillation elements for CMS ECAL
- [50] Colas P. and Tuchming B., **La Recherche**, 364 (2003) 30
Qui attrapera le Higgs?
- [51] van Eijk C.W.E., **Phys. Med. Biol.**, 47 (2002) R85
Inorganic scintillators in medical imaging
- [52] Blasse G. and Grabmaier B.C., *Luminescent materials*, Springer Verlag (1994) Ch.8
- [53] Rossner W. and Grabmaier B.C., **J. Lumin.**, 48&49 (1991) 29
Phosphors for X-ray detectors in computed tomography

- [54] Moses W.W. and Shah K.S., **Nucl. Instr. and Meth. A**, sous presse (2004)
Potential for $\text{RbGd}_2\text{Br}_7\text{:Ce}$, $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$, $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ and $\text{LuI}_3\text{:Ce}$ in nuclear medical imaging
- [55] Moses W.W., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 471 (2001) 209
Trends in PET imaging
- [56] Moses W.W., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 50, No. 5 (2003) 1325
Time of flight in PET revisited
- [57] Eustache F., Desgranges B. and Baron J.C., **La Recherche**, 344 (2001) 54
Amnésie: l'imagerie cérébrale lève le voile
- [58] Melcher C.L., **J. Nucl. Med.**, 41, No. 6 (2000) 1051
Scintillation crystals for PET
- [59] Melcher C.L., Brevet U.S. No.4958080 (1990)
Lutetium orthosilicate single crystal scintillator detector
- [60] Surti S., Karp J.S., Muehllehner G. and Raby P.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 50, No. 3 (2003) 348
Investigation of lanthanum scintillators for 3D PET
- [61] Takagi K. and Fukazawa T., Brevet U.S. No.4647781 (1987)
Gamma ray detector
- [62] Schweitzer J.S. and Ellis D.V., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 35, No. 1 (1988) 800
Review of nuclear techniques in subsurface geology
- [63] Kerr S.A. and Worthington P.F., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 35, No. 1 (1988) 794
Nuclear logging techniques for hydrocarbon, mineral and geological applications
- [64] Melcher C.L., **Nucl. Instr. and Meth. B**, 40-41, No. 2 (1989) 1214
Scintillators for well logging applications
- [65] Melcher C.L., Schweitzer J.S., Manente R.A. and Peterson C.A., **J. Crystal Growth**, 109 (1991) 37
Applications of single crystals in oil well logging
- [66] Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 35, No. 1 (1988) 876
Gamma-ray detector properties for hostile environments
- [67] *Photomultiplier Tubes and Environmental Conditions*, <http://usa.hamamatsu.com/cmp-detectors/pmts/handbook/>, Hamamatsu Photonics (1986)
- [68] Melcher C.L., Schweitzer J.S., Liberman A. and Simonetti J., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 32, No. 1 (1985) 529
Temperature dependence of fluorescence decay time and emission spectrum of bismuth germanate
- [69] Melcher C.L., Manente R.A. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 36, No. 1 (1989) 1188
Applicability of barium fluoride and cadmium tungstate scintillators for well logging
- [70] Melcher C.L., Schweitzer J.S., Manente R.A. and Peterson C.A., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 38, No. 2 (1991) 506
Applicability of GSO scintillators for well logging
- [71] Roscoe B.A., Grau J.A., Manente R.A., Melcher C.L., Peterson C.A., Schweitzer J.S. and Stoller C., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 39, No. 5 (1992) 1412
Use of GSO for inelastic gamma-ray spectroscopy measurements in the borehole
- [72] Schweitzer J.S. and Trombka J.I., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 428 (1999) 193
Room-temperature semiconductors and scintillators for planetary instruments
- [73] Martin G., **La Recherche**, 368 (2003) 90
Le TEP-scanner: il voit vivre nos cellules
- [74] Takagi K. and Fukazawa T., **Appl. Phys. Lett.**, 42 (1983) 43
Cerium-activated Gd_2SiO_5 single crystal scintillator
- [75] Kurashige K. & al., in **Proc. IEEE Medical Imaging Conference**, Portland, Oregon, USA, (2003)
Large GSO single crystals with a diameter of 100mm and their scintillation performance
- [76] Moses W.W., Derenzo S.E., Fyodorov A., Korzhik M., Gektin A., Minkov B. and Aslanov V., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 42, No. 4 (1995) 275
 $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$ - a high density, high speed scintillator for gamma detection
- [77] Lempicki A., Randles M.H., Wisniewski D., Balcerzyk M., Brecher C. and Wojtowicz A.J., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 42, No. 4 (1995) 280
 $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$ and other aluminate scintillators
- [78] Petrosyan A.G., Shirinyan G.O., Ovanesyan K.L., Pedrini C. and Dujardin C., **J. Crystal Growth**, 198-199 (1999) 492
Bridgman single crystal growth of Ce-doped $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)\text{AlO}_3$
- [79] Belsky A.N., Auffray E., Lecoq P., Dujardin C., Garnier N., Canibano H., Pedrini C. and Petrosyan A.G., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 48, No. 4 (2001) 1095
Progress in the development of LuAlO_3 -based scintillators

- [80] Kuntner C. & al., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 176
Scintillation properties and mechanism in $\text{Lu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{AlO}_3\text{:Ce}$
- [81] Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 39, No. 4 (1992) 502
Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator
- [82] Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 314 (1992) 212
A promising new scintillator: cerium-doped lutetium oxyorthosilicate
- [83] Pauwels D., Viana B., Kahn-Harari A., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., Brevet U.S. No.6437336 (2002)
Scintillator crystals and their applications and manufacturing process
- [84] Pauwels D., Lemasson N., Viana B., Kahn-Harari A., van Loef E.V.D., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 47, No. 6 (2000) 1787
A novel inorganic scintillator : $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}^{3+}$
- [85] Cooke D.W., McClellan K.J., Bennett B.L., Roper J.M., Whittaker M.T. and Muenchausen R.E., **J. Appl. Phys.**, 88, No. 12 (2000) 7360
Crystal growth and optical characterization of cerium-doped $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5$
- [86] Kimble T., Chou M. and Chai B.H.T., in **Proc. IEEE Nuclear Science Symposium**, Norfolk USA, (2002)
Scintillation properties of LYSO crystals
- [87] Chai B.H.T. and Yangyang J., Brevet U.S. No.6624420 (2003)
Lutetium yttrium orthosilicate single crystal scintillator detector

II. Cristallogenèse et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, sont décrites les méthodes de croissance cristalline et les techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse. Les propriétés structurales, optiques et de scintillation des cristaux, élaborés par la méthode Czochralski ou par la méthode de la zone fondue, ont été caractérisées par les techniques présentées ici.

II. A. CRISTALLOGENESE

Le pyrosilicate et l'oxyorthosilicate de lutécium (LPS et LSO/LYSO) sont des composés à fusion congruente (stables à la fusion). Ils sont donc, en principe, facilement élaborés par la méthode de croissance Czochralski (tirage hors du bain fondu) ou par la méthode de la zone fondue. Ces synthèses reposent sur le même principe : le composé est fondu, puis un refroidissement lent permet une germination homogène et un accroissement de la taille des grains ainsi formés. On obtient alors soit un composé polycristallin duquel on peut extraire quelques cristaux de taille variable, soit un monocristal. La méthode de la zone fondue est destinée aux études de faisabilité ou aux études spectroscopiques pour lesquelles des cristaux de petite taille suffisent. La technique Czochralski est un procédé industriel.

II. A. 1. Méthode de la zone fondue verticale

La méthode de la zone fondue verticale permet d'étudier la faisabilité d'un matériau sous forme de monocristal et ses propriétés potentielles. De petits cristaux peuvent être rapidement obtenus (une journée) et une première étude de leurs propriétés est alors possible. Un atout de cette technique est l'absence de creuset : en théorie, aucune pollution extérieure n'est possible.

Principe de la zone fondue

Le four à concentration de rayonnement* disponible au laboratoire est constitué d'une source d'énergie (lampe à xénon) et de deux miroirs elliptiques. La lampe se trouve au foyer du premier miroir et l'échantillon au foyer du second (Figure II 1). Deux barreaux frittés du composé à fondre sont placés l'un au-dessus de l'autre et mis en rotation. Le rayonnement lumineux est concentré sur la pointe des barreaux. Lorsque les deux extrémités sont fondues, elles sont mises en contact et forment la zone fondue verticale. L'ensemble des deux barreaux est alors translaté vers le bas, le barreau du haut servant de nourriture au cristal naissant. Les barreaux tournent en sens inverse pour homogénéiser la zone fondue. Lorsque la zone fondue sort du foyer, elle se refroidit et cristallise lentement.

* La technique de la zone fondue verticale est également appelée four à image ou four à concentration de rayonnement.

Les vitesses de tirage doivent être en général faibles de l'ordre de quelques millimètres par heure pour réduire le gradient thermique parfois très important que subit le barreau. Cette méthode de cristallogénèse permet d'obtenir un cristal de un à deux centimètres de long et de quelques millimètres de diamètre. Cependant, la qualité cristalline est limitée par le fort gradient thermique et la stabilité de la zone fondue.

Dans le cas d'une croissance sous atmosphère contrôlée, il est possible d'ajouter une enceinte en Pyrex. Cependant, comme la fusion du LPS et du LSO/LYSO ($>1900^{\circ}\text{C}$) nécessite une puissance de la lampe élevée, il a été conçu une enceinte de demi-hauteur permettant d'avoir un flux de gaz au niveau de la zone fondue, sans que le rayonnement incident soit absorbé par le tube de Pyrex (Figure II 1). Afin de favoriser la formation d'un monocristal, le barreau fritté inférieur peut être remplacé par un germe cristallin.

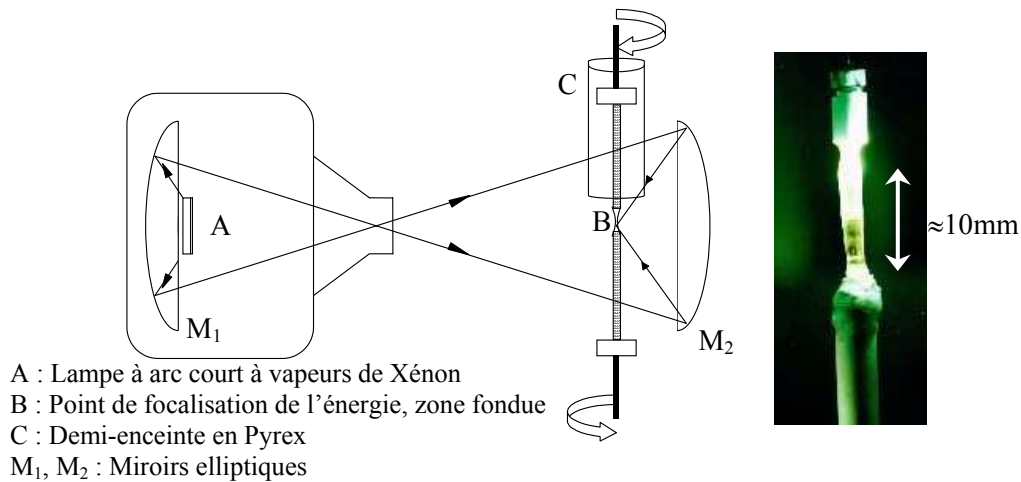


Figure II 1 : Schéma du four à concentration de rayonnement et photographie d'un cristal en cours de croissance.

Croissance de cristaux de LPS et LYSO par zone fondue

La croissance de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) par la méthode de la zone fondue avait déjà permis d'établir la structure de ce composé sur monocristal [1]. Dans notre cas, cette technique a tout d'abord démontré la faisabilité du matériau (fusion congruente confirmée) et le potentiel en scintillation du matériau dopé cérium [2,3]. Par la suite, cette méthode a essentiellement servi pour l'élaboration de compositions originales (essais avec divers dopants...). Nous avons également mis à profit le fait que ni montage thermique ni creuset ne soient employés pour cette technique : des tests de pollution "volontaire" ont été réalisés.

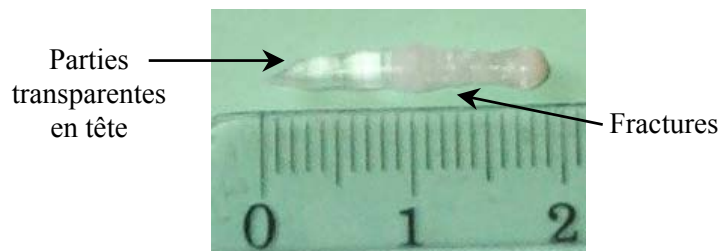


Figure II 2 : Cristal de LPS élaboré par la méthode de fusion de zone.

Outre la température de fusion élevée des composés étudiés, la difficulté liée à cette technique tient à la couleur blanche des barreaux frittés, ce qui les rend peu absorbants vis-à-vis du rayonnement de la lampe. La vitesse de tirage est relativement faible, de 2 à 3 mm/h afin de minimiser les fractures liées au fort gradient thermique (Figure II 2). Alors que la croissance du LPS par cette méthode est relativement bien maîtrisée, celle de LYSO est assez délicate. La tension superficielle de la zone fondue, liée à la densité du composé et à sa viscosité, est telle que la goutte a tendance à tomber, ce qui nécessite d'alimenter continuellement la zone fondue avec le barreau supérieur.

II. A. 2. Méthode Czochralski : tirage hors du bain fondu

La méthode Czochralski permet d'obtenir des monocristaux de grande taille. A l'échelle industrielle, de nombreux matériaux, souvent des oxydes, sont élaborés par ce procédé [4]. Citons par exemple le BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) et les grenats. Les tirages Czochralski ont eu lieu au LETI à Grenoble et chez Saint Gobain Cristaux à Gières et Nemours.

Principe d'un tirage Czochralski

Le composé, sous forme de poudre, est fondu dans un creuset (Figure II 3). Un germe monocristallin, ou à défaut une tige d'iridium métallique, est approché du centre de la surface du bain, formant un ménisque et créant une interface solide-liquide. L'orientation du monocristal est alors induite par le germe. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de cristallisation de l'ordre de 0,6 à 2,5 mm/h, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface [5].

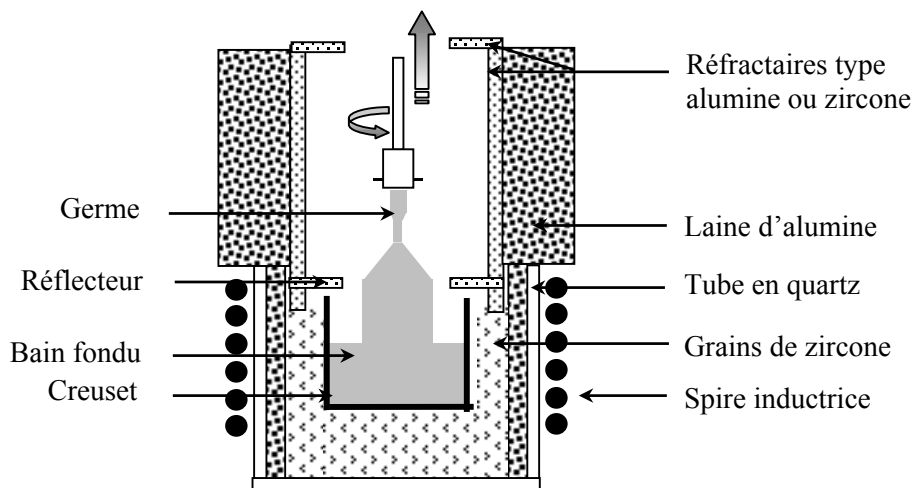


Figure II 3 : Schéma de principe d'un tirage Czochralski de silicates de lutécium.

La mise en œuvre d'un tirage Czochralski est assez coûteuse et délicate. Les températures de fusion de LPS et LYSO/LSO sont relativement élevées ($\geq 1900^\circ\text{C}$), ce qui implique l'utilisation d'un creuset à haut point de fusion, inerte vis-à-vis du composé fondu. Le métal employé est l'iridium ($T_f = 2446^\circ\text{C}$ [6]), il faut compter environ 4 000 € pour un creuset de

50 mm de diamètre et 50 mm de profondeur. Malheureusement, l'iridium s'oxyde fortement à l'air à haute température. Cela impose de réaliser la croissance dans une enceinte à l'abri de l'air, sous atmosphère inerte (azote ou argon). Cependant, la croissance d'oxydes tels que LPS et LYSO nécessite la présence de traces d'oxygène dans l'atmosphère, afin d'éviter les phénomènes de non stœchiométrie [4]. De ce fait, les creusets en iridium s'usent par oxydation au fil du tirage. Généralement, de petits éclats d'iridium se mélangent au bain et se déposent sur le cristal, dont la surface prend alors un aspect pailleté. Ces éclats sont facilement identifiables au microscope par leur forme triangulaire.

La seconde difficulté de cette méthode de croissance consiste à faire croître un cristal dont le profil soit le plus régulier possible. En effet, l'interface solide-liquide est souvent instable, si bien qu'une petite variation de température dans le bain induit aussitôt une migration de l'interface [5]. En migrant, celle-ci modifie le diamètre du cristal extrait en provoquant l'apparition de défauts et de contraintes dans la masse cristalline. Il est donc nécessaire d'exercer un contrôle constant sur le processus de cristallisation en jouant sur la température. La régulation thermique peut être mise en œuvre en mesurant la température du ménisque par pyrométrie optique ou bien en appréciant la taille dudit ménisque par vision directe [7,8]. Une solution efficace consiste à peser le cristal en cours de croissance [9,10]. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau. Il faut ajuster en conséquence la puissance calorifique délivrée au bain.

Déroulement d'un tirage Czochralski

Le chargement du creuset s'effectue de deux façons :

- i) Pour les premiers cristaux de LPS obtenus au LETI, le matériau de départ est un mélange des poudres constitutives, comprimé à l'aide d'une presse isostatique et fritté à 1600°C sous air. Le creuset est rempli et son contenu est amené à la fusion. Ce procédé est employé afin d'éviter l'évaporation possible de la silice, observée pour Y_2SiO_5 (YSO) [11].
- ii) Le matériau de départ est le mélange des poudres brutes, compacté à l'aide d'une presse isostatique puis concassé. Le creuset est rempli à chaud à l'aide d'un entonnoir en quartz. Le pressage permet de modifier la granulométrie de la poudre afin qu'elle ne colle pas aux parois de l'entonnoir. Le chargement à chaud est une opération délicate qui peut conduire à une pollution des cristaux par le montage thermique. Ce procédé, développé à l'échelle industrielle, a été employé pour tous les cristaux LYSO élaborés au LETI et chez Saint Gobain Cristaux, ainsi que pour les derniers cristaux de LPS.

Le germe en rotation est ensuite approché lentement de la surface du bain en fusion. Si la température du bain est adaptée, le germe reste en contact avec le bain sans rupture de ménisque (bain trop chaud) ni cristallisation rapide en surface (bain trop froid). Dans ce cas, le liquide monte autour du germe par capillarité et forme un ménisque. Le germe crée un point

froid sur lequel il y a germination puis cristallisation. La croissance du cristal se déroule alors en quatre étapes (Figure II 4) :

- i) L'affinage : l'affinage consiste à faire croître un cristal cylindrique de diamètre inférieur ou égal à celui du germe, de façon à éliminer les germes d'orientation différente qui peuvent apparaître lors de la mise en contact avec le bain liquide.
- ii) La tête : cette étape consiste à augmenter progressivement le diamètre du cristal pour atteindre la valeur du diamètre nominal. On obtient un tronçon conique.
- iii) Le corps : le diamètre est maintenu constant durant toute cette phase de croissance de façon à obtenir un cylindre duquel seront extraits les morceaux utiles.
- iv) L'arrêt du tirage : suivant sa sensibilité aux chocs thermiques, on peut soit relever rapidement le cristal, soit le relever plus lentement en réchauffant progressivement le bain afin de diminuer le diamètre du cristal jusqu'à rupture du contact avec le bain. La température du bain est ensuite abaissée progressivement jusqu'à la température ambiante (en 50 à 55 heures pour un cristal de 1 pouce* de LPS).



Figure II 4 : Cristal Czochralski de LPS:0,5%Ce d'un pouce de diamètre obtenu au LETI. Dimensions indiquées en mm.

Gradients thermiques

La complexité des phénomènes d'ordre thermique ou de transport de matière pouvant se produire dans le bain fondu, lors de la croissance d'un monocristal par la technique Czochralski, tient pour l'essentiel au mode de chauffage particulier mis en œuvre. Le creuset joue en effet le rôle d'élément chauffant du dispositif. Le liquide est nécessairement plus chaud au contact des parois du creuset que dans la partie centrale du bain. Ce dernier est donc le siège d'importants gradients thermiques, qui engendrent des courants de convection au sein du liquide.

Le comportement naturel du bain peut être schématisé de façon relativement simple. La partie chaude étant au contact du creuset, le mouvement convectif qui s'établit est le suivant : le liquide chaud remonte le long des parois du creuset, migre vers le centre où il se refroidit.

* Un pouce équivaut à 2,54 cm. Cette unité est couramment employée en cristallogénèse.

Au centre du creuset, le liquide froid, plus dense, retombe vers le fond, où il migre vers les parois latérales du creuset (Figure II 5a). Cette convection est parfaitement visible à la surface du bain. Ces mouvements, ainsi que les gradients thermiques qui les provoquent, sont très sensibles à l'isolation thermique du creuset et à sa position au sein de la spire inductrice.

L'isolation thermique, d'abord, joue un rôle sur les gradients radiaux. Si elle est insuffisante, une grande partie de la chaleur est évacuée vers l'extérieur du montage, et il est nécessaire de chauffer davantage le creuset pour maintenir le bain à l'état fondu. De ce fait, pour une même température au centre du creuset, celle des parois est d'autant plus élevée que l'isolation thermique est insuffisante. Dans le cas de matériaux à température de fusion élevée tels que LPS et LYSO, une mauvaise isolation thermique entraîne des points chauds au niveau du creuset en iridium, ce qui peut conduire à sa fusion. Un réflecteur en iridium ou zircone, placé au-dessus du creuset, améliore le confinement de la chaleur autour du cristal, par réflexion du rayonnement thermique du bain sur ce dernier (Figure II 3). Cela permet de réduire les gradients radiaux.

La position en hauteur du creuset dans la spire influe, quant à elle, sur les gradients longitudinaux du bain, notamment au voisinage de la surface. Si le creuset est trop bas dans la spire, les mouvements de convection disparaissent. L'expérience montre que la croissance devient alors délicate à réguler et conduit à des cristaux très facettés. A l'inverse, si le creuset est trop décalé vers le haut de la spire inductrice, les gradients thermiques peuvent être trop modérés, d'où un problème de cristallisation.

La rotation du cristal permet un contrôle direct du processus de cristallisation et de la thermique du bain. Sa première utilité est de s'affranchir des inévitables écarts à la symétrie de révolution de la thermique du système [12]. La symétrie de révolution du système s'en trouve donc renforcée et cela conduit à des cristaux de section circulaire. La seconde raison est que le cristal en rotation entraîne une partie du liquide dans son mouvement. Cela bouleverse localement les mouvements de convection naturels, ce qui a pour effet de considérablement modifier l'interface solide-liquide [13-15]. Il est clair que l'effet sera d'autant plus important que le diamètre du cristal sera grand et que la vitesse de rotation sera élevée.

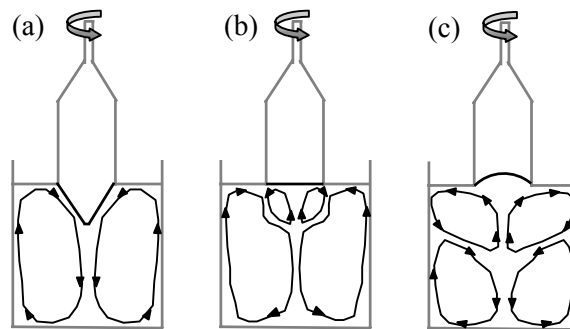


Figure II 5 : Interface de cristallisation pour différentes vitesses de rotation du cristal : (a) rotation lente, interface convexe ; (b) rotation critique, interface plane ; (c) rotation rapide, interface concave.

Raisonnons à diamètre de cristal constant. Lorsque la vitesse de rotation du cristal est faible, seuls les mouvements de convection sont présents dans le bain. La forme de l'interface qui en résulte est convexe (Figure II 5a). Une rotation plus rapide du cristal amorce un mouvement de succion du liquide situé sous le cristal à l'interface solide-liquide. Le liquide ainsi aspiré est éjecté tangentiellement à la surface du cristal. Cela va à l'encontre de la convection naturelle, avec pour résultat d'adoucir la forme de l'interface. Lorsque la vitesse de rotation s'accroît, ces mouvements forcés compensent parfaitement la convection naturelle : l'interface devient plane (Figure II 5b). Enfin, si la rotation s'accélère encore, les mouvements forcés deviennent prépondérants, l'interface se creuse (Figure II 5c).

L'obtention d'une interface plane permet de minimiser la formation de facettes et d'éviter la présence d'une âme centrale. Cela suppose de maîtriser les mouvements de convection naturels et forcés au sein du creuset. En fonction du diamètre du cristal, il est possible de déterminer une valeur critique de la vitesse de rotation du cristal pour laquelle l'interface de cristallisation devient plane [13].

II. B. CARACTERISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE

II. B. 1. Analyses élémentaires

Le dosage des éléments présents dans les cristaux s'est fait de plusieurs façons : par absorption atomique ICP (Inductively Coupled Plasma), par spectrométrie de masse GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry), par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) ou par microsonde de Castaing.

L'absorption atomique (**ICP**), effectuée par le service d'analyse du CNRS à Vernaison, consiste à dissoudre le composé dans une solution acide, puis à le nébuliser dans un fort champ électrique. Un plasma se forme dont les caractéristiques spectroscopiques dépendent des éléments présents dans l'échantillon : selon la nature de l'élément à doser, l'intensité lumineuse du plasma à certaines longueurs d'onde est mesurée. La comparaison avec des solutions étalons permet de connaître la concentration de l'élément dans l'échantillon. Cette technique donne accès aux teneurs des principaux cations présents dans le composé, l'oxygène n'étant pas dosé. L'incertitude sur les teneurs massiques est de 0,2% en théorie (>1% en réalité).

La spectrométrie de masse à plasma par décharge continue (**GDMS**) permet de quantifier les éléments présents sous forme de traces au sein du matériau. La limite de détection est de l'ordre de quelques ppm. A l'inverse de l'ICP, les échantillons sont analysés sous forme solide. Ils sont d'abord atomisés, puis les atomes créés sont ionisés. Ces ions sont alors séparés selon leur masse et quantifiés. Les mesures GDMS ont été réalisées par l'entreprise Shiva Technologies (Toulouse).

La composition des échantillons a également été déterminée par l'analyse des rayons X (**EDX**) émis sous l'impact du bombardement électronique du **MEB**. Ces rayons X correspondent à des photons émis lors des transitions de relaxation entre les couches électroniques internes des atomes excités par le faisceau d'électrons. Leur énergie est donc spécifique de l'élément émetteur, et leur intensité est reliée quantitativement aux éléments présents dans la poire d'analyse (zone émettant les rayons X) et à la composition du matériau analysé. Le microscope électronique à balayage utilisé est un appareil HITACHI S2500 muni d'un filament de tungstène. Les observations ont été réalisées sur des échantillons polis puis recouverts de graphite afin d'assurer l'évacuation des charges électriques. Le détecteur de rayons X associé au MEB est un semi-conducteur au germanium qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon. Le spectre en énergie ainsi obtenu est traité par un système de quantification de marque PGT-IMIX. La comparaison avec des spectres préenregistrés d'échantillons standards de composition connue (Lu_2O_3 par exemple) fournit la composition chimique du volume sondé (typiquement quelques μm^3). Cette technique a été employée pour étudier la composition chimique de zones précises, telles que les inclusions d'un cristal. Dans ce cas, la précision de mesure, environ 1% atomique, est limitée par la taille de la poire d'analyse, comparée à celle du défaut étudié.

De la même façon, la **microsonde de Castaing** donne accès à la composition chimique d'un volume donné. L'analyse est ici basée sur la dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy) et non sur la dispersion en énergie. Les photons X émis sont séparés par diffraction sur un cristal, plusieurs systèmes de détection sont généralement utilisés simultanément selon la longueur d'onde recherchée. Cette technique a permis de déterminer, à 1% atomique près environ, la composition chimique d'échantillons homogènes. Elle a également été mise à profit pour l'étude de défauts au sein de cristaux. Les analyses par microsonde ont été réalisées par le CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs) de l'INPG ou par Serma Technologies (Grenoble).

II. B. 2. Analyses structurales

La caractérisation structurale des matériaux s'est fait à deux échelles : par diffraction des rayons X, la structure "globale" des matériaux est obtenue, alors que la spectroscopie micro-Raman permet d'étudier la structure de zones précises, telles que les inclusions d'un cristal.

Les diagrammes de **diffraction des rayons X** sur poudre sont enregistrés sur un diffractomètre à deux cercles Siemens D5000 à monochromateur secondaire, en configuration de réflexion Bragg-Brentano. L'échantillon, broyé finement, est réparti de façon à former une surface plane. Les poudres sont éventuellement tamisées afin de limiter les orientations préférentielles. La source de rayons X est fixe et lorsque l'échantillon subit une rotation de θ , le détecteur tourne de 2θ , de façon à collecter l'intensité diffractée en position de Bragg (Figure II 6). La radiation émise provient d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}=1,78897 \text{ \AA}$). Le

diffractomètre est couplé à un ordinateur via un logiciel d'enregistrement et de traitement des données (Diffrac-AT). Les conditions habituelles d'acquisition des diagrammes sont un balayage pas à pas de $0,02^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 2,4 s (spectre rapide) ou de $0,01^\circ$ et 8 s (spectre lent).

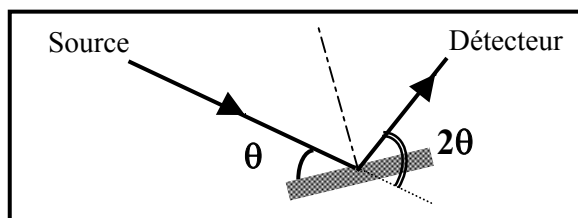


Figure II 6 : Schéma de principe du diffractomètre.

La **spectroscopie Raman** est une spectroscopie vibrationnelle. Le spectre correspond à des transitions d'énergie dans les niveaux de vibration du solide. A chaque niveau de vibration peuvent s'associer plusieurs niveaux de rotation. La spectroscopie Raman est contenue au 3^{ème} ordre du développement perturbatif et les règles de sélection mettent en jeu la symétrie du tenseur de polarisabilité α . Une vibration est active en Raman si une composante du tenseur de polarisabilité possède la même symétrie que la vibration. Les fréquences des raies Raman sont donc liées aux énergies de vibration dans le matériau et dépendent notamment des atomes mis en jeu, des constantes de force et donc des distances interatomiques des structures cristallines. Dans la configuration micro-Raman, le spectromètre est couplé à un microscope en mode confocal, ce qui permet d'étudier la structure de zones précises. Les analyses Raman ont été réalisées par Gilles Querel chez Saint Gobain Recherche (Aubervilliers).

II. C. SPECTROSCOPIES OPTIQUES ET DE PHOTOELECTRONS

II. C. 1. Absorption optique

Les spectres d'absorption des monocristaux ont été effectués en mode transmission. Plusieurs appareillages ont été utilisés.

Les transitions $4f^n-4f^{n-1}5d^1$ de certaines terres rares (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+}) ont été étudiées par absorption UV-visible. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible-IR double faisceau CARY 5 (Varian) travaillant dans la gamme 190-3200 nm (55 500 à 3150 cm^{-1}) grâce à des lampes au deutérium et à quartz-iode. En diminuant suffisamment la taille des fentes, la résolution peut atteindre $0,01\text{ nm}$ dans le visible et $0,04\text{ nm}$ dans le proche infrarouge. Le système à double faisceau permet de mesurer, à chaque longueur d'onde, l'intensité incidente et l'intensité transmise. Un cryostat CTI-Cryogenics à circulation fermée d'hélium, adapté au spectrophotomètre, permet d'enregistrer des spectres à des températures comprises entre 10 et 300 K.

L'étude des transitions intra-configurationnelles $4f^I-4f^I$ de l'ion Ce^{3+} s'est faite par absorption infrarouge haute résolution, entre 1 800 et 3 000 cm^{-1} et pour une température comprise entre 9 et 300 K. L'interféromètre à transformée de Fourier utilisé est un Bomem DA8, sa résolution est de 1 cm^{-1} dans la gamme 500–14 000 cm^{-1} . Les spectres d'absorption infrarouge haute résolution ont été réalisés par Rosanna Capelletti à l'Université de Parme (Italie), au sein du département de physique (INFM).

II. C. 2. Fluorescence et déclin sous excitation laser

L'excitation de l'ion Ce^{3+} a été réalisée à partir d'un laser pulsé YAG:Nd triplé émettant à 355 nm (10 Hz, Thomson laser, BMI). Pour certaines terres rares (Pr^{3+} et Eu^{3+} notamment), un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO) accordable entre 420 et 2500 nm, excité lui-même par le YAG:Nd triplé, a été utilisé (Figure II 7). Le signal émis est analysé par un monochromateur (HR 250, Jobin Yvon) puis détecté par une caméra ICCD (Intensify Charge Couple Device, Princeton Applied Research, Ropper Scientific) et enfin traité numériquement par le logiciel Winspec via un contrôleur ST133. La sensibilité en longueur d'onde de la caméra ICCD varie de 220 à 880 nm. Ce système permet l'enregistrement de spectres de fluorescence continue ou résolue dans le temps. Dans ce dernier cas, on impose un délai (pulse delay) entre le pulse laser d'excitation et l'enregistrement du spectre de fluorescence.

L'utilisation d'un cryostat CTI-Cryogenics à circulation fermée d'hélium ou d'un four adapté au montage permet de travailler dans une large gamme de température (10 à 650 K) avec une erreur de ± 2 K.

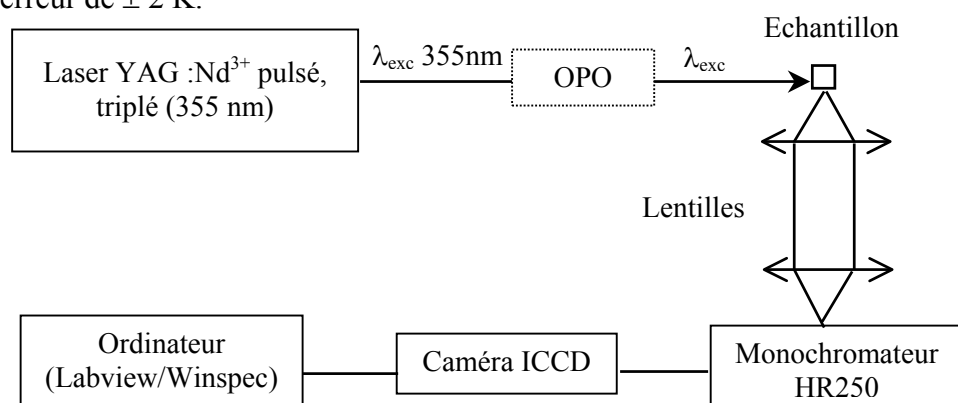


Figure II 7 : Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence et des déclin de fluorescence sous excitation laser.

II. C. 3. Emission et excitation sélective UV-visible

L'excitation est réalisée par une lampe Xénon, de type XBO 150, placée devant un double monochromateur Jobin-Yvon HD10 (Figure II 8). La fluorescence est analysée par un spectromètre Jobin-Yvon HR1000, équipé d'un réseau gravé de 1200 traits/mm et blazé à

500 nm. Un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R649 sert de détecteur. Les spectres d'émission et d'excitation sélective ont été réalisés à température ambiante et vers 15-20 K.*

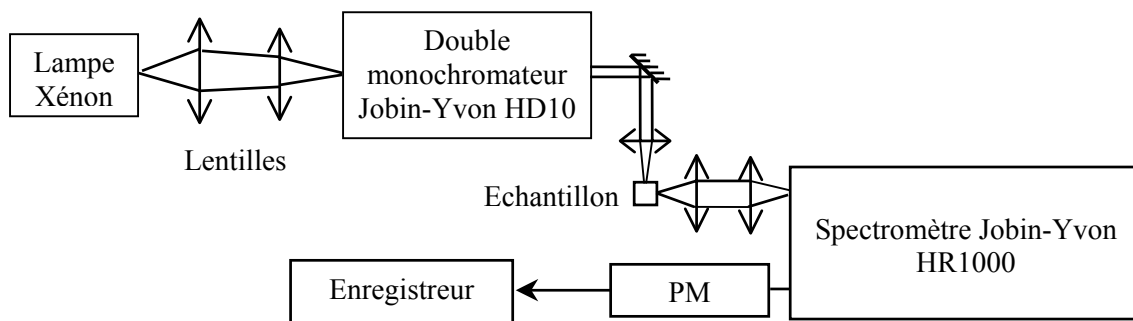


Figure II 8 : Dispositif expérimental d'acquisition des spectres d'émission et d'excitation sélective UV-visible.

II. C. 4. Excitation et émission résolues en temps

Les spectres d'émission et d'excitation résolues en temps ont été réalisés grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron, à la station SUPERLUMI du laboratoire HASYLAB (Synchrotron Strahlungslabor) au synchrotron de Hambourg en Allemagne (DESY : Deutsches Elektronen Synchrotron). Les caractéristiques de la station SUPERLUMI et de ce synchrotron sont données dans la référence [16]. Le signal émis est analysé dans un monochromateur ARC (Acton Research Company) Spectropro 300I (300 traits/mm et blazé à 300 nm) puis détecté par un photomultiplicateur Hamamatsu R6358. Les spectres d'excitation sont obtenus avec un monochromateur McPherson, équipé de deux réseaux interchangeables (1200 traits/mm et blazés à 150 ou 300 nm). La résolution varie entre 0,03 et 0,23 nm selon la fente utilisée. Trois modes d'intégration se font simultanément :

- i) un spectre "rapide" avec une fenêtre de comptage de 13 ns qui débute après le pulse d'excitation du synchrotron,
- ii) un spectre "lent" avec une fenêtre de comptage de 81 ns qui débute 80 s après le pulse d'excitation,
- iii) un spectre "global" avec une fenêtre de comptage de 200 ns environ qui débute après le pulse d'excitation du synchrotron.

Ceci permet de différencier les composantes rapides et lentes de la luminescence. Afin de tenir compte de la forme spectrale de la source d'excitation, le salicylate de sodium est utilisé comme référence pour les spectres d'excitation.

II. C. 5. Emission sous excitation X

La Figure II 9 représente le montage utilisé pour l'émission sous irradiation X à l'Université Technologique de Delft. Le tube de rayons X, avec une anticathode au cuivre, fonctionne sous une tension de 35 kV et un courant de 25 mA. Les rayons X excitent le cristal

* Ces mesures ont été réalisées par Nicole Gardant, que je souhaite remercier ici.

à travers une fenêtre de béryllium de 0,3 mm. La lumière émise est dispersée par un monochromateur ARC VM504 (1200 traits/mm et blazé à 300 nm) puis détectée par un photomultiplicateur Hamamatsu R943-02. Le vide est fait au niveau de l'échantillon et du monochromateur. La résolution est d'environ 1 nm. Les spectres présentés ici ont été corrigés pour tenir compte de la réponse en transmission du monochromateur et de l'efficacité quantique du photomultiplicateur [17]. Les mesures se font également en température, entre 80 et 400 K avec une erreur de ± 2 K.

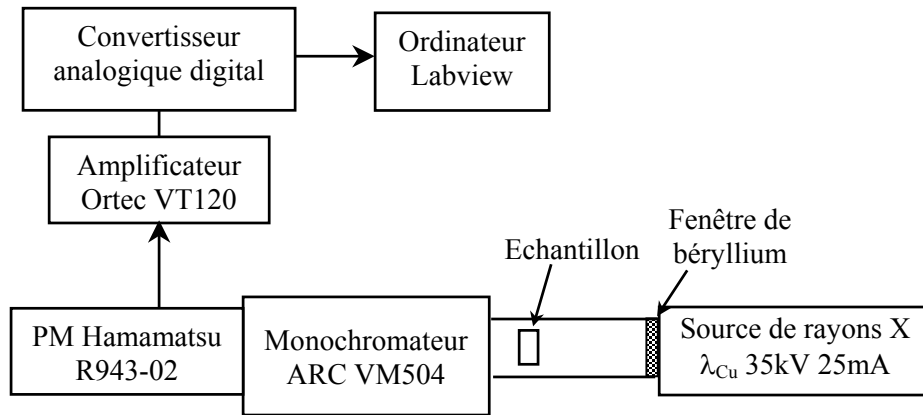


Figure II 9 : Schéma du montage utilisé pour l'émission sous irradiation X.

Avec ce montage, il est possible d'évaluer le rendement lumineux relatif d'un matériau par comparaison des intégrales des spectres du composé étudié et d'une référence. Un cristal de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ (LPS), dont le rendement absolu a été déterminé par mesure de "pulse height" sous excitation gamma (source ^{137}Cs), décrite au paragraphe suivant, est utilisé comme référence. En général, un cristal de YAP:Ce sert de référence car il a l'avantage d'un comportement "linéaire", c'est-à-dire un rendement de scintillation indépendant de l'énergie incidente, X ou gamma [18] (Chapitre I, § I.C.1.). Hormis l'erreur faite sur le rendement lumineux du cristal de référence, d'autres erreurs peuvent contribuer à accroître l'incertitude sur la valeur du rendement : l'efficacité de détection du système de mesure, la reproductibilité sur le positionnement de l'échantillon, l'état de surface du cristal... De plus, cette mesure se fait en continu alors qu'une fenêtre temporelle est imposée pour le "pulse height". Le spectre d'émission sous irradiation X ne fournit donc qu'une information qualitative sur le rendement lumineux du cristal. Enfin, comme les rayons X pénètrent la matière moins profondément que les rayons γ (quelques dizaines de micromètres), seules les propriétés de scintillation des couches supérieures du matériau sont étudiées [18].

II. C. 6. XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) consiste à irradier un échantillon au moyen d'un faisceau de rayons X. Le photon incident cède son énergie ($h\nu$) à un électron de l'échantillon qui se trouve alors éjecté avec une énergie cinétique E_C . C'est cette énergie cinétique qui est détectée par XPS, ce qui permet de remonter directement à

l'énergie de liaison de l'électron E_B , égale à $h\nu - E_C$. Cette technique donne une représentation de la densité d'état plein du solide, l'électron provenant soit d'un niveau de cœur, soit d'un niveau de la bande de valence du matériau.

Les mesures d'XPS ont été réalisées sur un appareil VG ESCALAB Mark, au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, UMR-CNRS 7045, à l'ENSCP*. Les échantillons isolants, sont déposés, sous forme de poudres, sur un film double face conducteur. Ils sont mis à dégazer dans la chambre de préparation, puis déplacés vers la chambre d'analyse (Figure II 10). La source utilisée est la raie K_α de l'aluminium ($h\nu=1486,7$ eV, soit $8,35$ Å), à une puissance de 600 W.

Les spectres des niveaux de cœur du silicium ($2p$), du cérium ($3d$), de l'oxygène ($1s$), du carbone ($1s$) et de la bande de valence ont été systématiquement enregistrés en haute résolution (bande passante de 20 eV), ainsi que le spectre global (bande passante de 100 eV). Les énergies de liaison sont données avec une erreur de 0,1 eV. Les satellites liés à la non-monochromaticité de la source sont soustraits par un programme commercial ECLIPSE (VG) utilisé pour le traitement des données. Le bruit de fond est assimilé à un fond dit "de Shirley" [19].

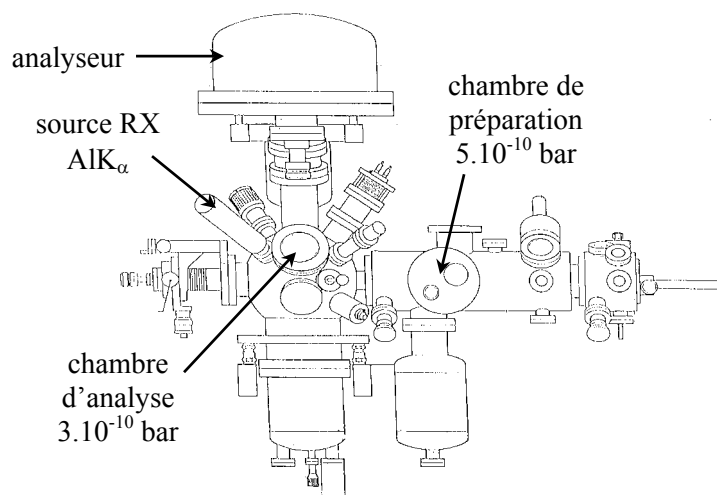


Figure II 10 : Schéma du dispositif expérimental d'XPS.

Une énergie de liaison E_B de 284,7 eV a été attribuée au pic du carbone $1s$, correspondant à une contamination de surface (carbone aliphatique). Ceci est utilisé comme référence interne pour corriger les effets de charge. En effet, au cours de l'irradiation sous rayons X, des électrons sont éjectés et il se crée alors en surface de l'échantillon des charges positives qui ne s'évacuent pas à cause du caractère isolant des matériaux. Ces charges vont induire une barrière de potentiel qui s'oppose au départ des électrons. Il faut donc fournir à ces électrons une énergie supplémentaire pour les extraire de l'échantillon, le spectre XPS est donc "translaté" et il convient de le recalibrer en énergie.

* Je tiens à remercier Anouk Galtayries pour la réalisation de ces mesures.

II. D. PROPRIETES DE SCINTILLATION

II. D. 1. Rendement de scintillation et résolution énergétique

Les rendements lumineux absolus ont été déterminés par l'expérience de "pulse height" [20] disponible à l'Université Technologique de Delft. Cette mesure permet de compter directement le nombre de photons émis par le cristal après interaction avec des rayons γ . La détection des photons est réalisée grâce à un photomultiplicateur.

Fonctionnement d'un photomultiplicateur

Les photons sont détectés par un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R1791 qui les convertit en signal électrique. Le photomultiplicateur [21] est fermé hermétiquement par une fenêtre en verre afin de préserver le vide à l'intérieur, ce qui permet l'accélération d'électrons de faible énergie par un champ électrique (Figure II 11). Les photons émis (N_{ph}) sont collectés au niveau de la photocathode et convertis en photoélectrons de faible énergie (N_{phe}). Comme la lumière est émise sous forme de pulse, les photoélectrons sont également sous forme d'un pulse de durée identique. Seulement quelques centaines de photoélectrons sont impliqués dans ce pulse, leur charge est trop faible pour générer un signal électrique au niveau de l'anode. Il est donc nécessaire d'augmenter leur nombre, c'est le rôle des dynodes. Les photoélectrons sont accélérés entre les dynodes par l'application d'un champ électrique. Quand un de ces électrons frappe une dynode, plusieurs électrons peuvent alors s'échapper de cette dynode. Ces électrons sont ensuite accélérés jusqu'à la dynode suivante, et ainsi de suite. De cette façon, 10^7 à 10^{10} électrons sont engendrés, ce qui se traduit par un signal à l'anode, d'intensité I . L'intensité du signal est proportionnel au nombre d'électrons, lui-même proportionnel au nombre de photoélectrons créés par la photocathode, lié au nombre de photons émis.

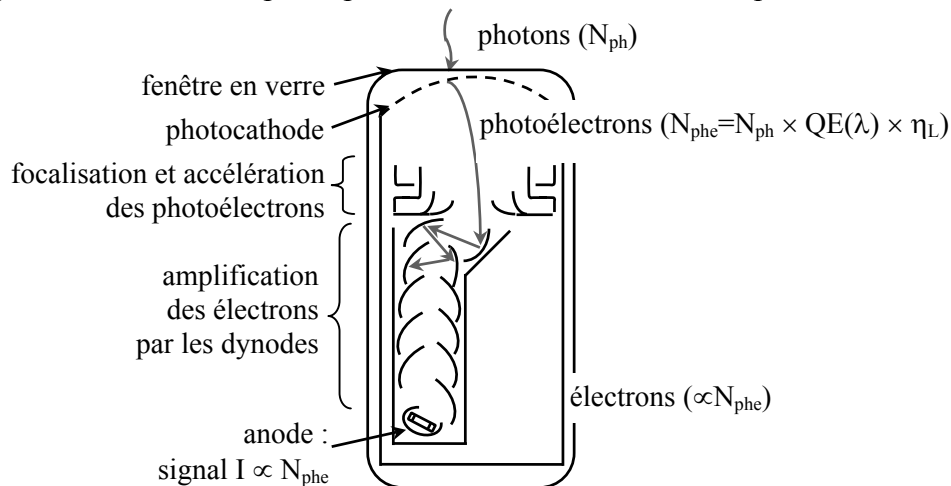


Figure II 11 : Schéma d'un photomultiplicateur [21].

Pour remonter aux nombres de photons créés par le scintillateur, il faut tenir compte de l'efficacité de détection de la lumière η_L et de l'efficacité quantique du photomultiplicateur

$QE(\lambda)$ (Figure II 11). L'efficacité de détection de la lumière dépend du couplage optique entre le cristal et le PM, du réflecteur utilisé, de l'indice de réfraction du matériau, de l'état de surface du cristal... Elle est évaluée à 0,9 pour le montage utilisé. L'efficacité quantique $QE(\lambda)$ est une caractéristique intrinsèque du PM, fournie par le fabricant. Elle est fonction de l'émission du matériau :

$$QE(\lambda) = \frac{\int qe(\lambda) \times em(\lambda) d\lambda}{\int em(\lambda) d\lambda} \quad (\text{II-1})$$

avec $em(\lambda)$ l'intensité de l'émission à la longueur d'onde λ , $qe(\lambda)$ l'efficacité lumineuse du photomultiplicateur à cette longueur d'onde.

Principe de la mesure de “pulse height”

Le montage utilisé est schématisé sur la Figure II 12. Le cristal, couplé optiquement avec de la graisse de silicone (General Electric, viscosité 60 000 cst) au photomultiplicateur et recouvert de douze couches de Teflon de 0,1 mm d'épaisseur, est excité par le rayonnement γ d'une source ^{137}Cs (662 keV). Les photons créés par le scintillateur sont détectés par le photomultiplicateur qui fournit en réponse un signal à l'anode. Ce pulse, noté (a), est intégré avec un pré-amplificateur, fabriqué à l'IRI de Delft. Le signal ainsi obtenu (b) est amplifié par un amplificateur Ortec et filtré en utilisant un profil gaussien (c).

Cet événement est comptabilisé comme un événement dans un canal de l'appareil de détection. Le numéro du canal dépend de l'intensité I du pulse à l'anode et par conséquent, du nombre de photoélectrons créés par la photocathode. Le nombre de canaux est un multiple de 512 (2048 pour le montage Saint Gobain, 15872 à l'IRI). Le spectre de “pulse height” est un histogramme : le nombre d'événements de même intensité I_p est comptabilisé au niveau du canal numéroté I_p (Figure II 13).

Interprétation du spectre de “pulse height”

Un exemple de spectre de “pulse height” est présenté sur la Figure II 14 pour un cristal de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ (LPS), excité par une source de ^{137}Cs (662 keV). Le nombre de photons créés par le scintillateur est proportionnel à l'énergie réellement absorbée (sauf cas de “non-proportionnalité” [18]) et comme nous l'avons vu, le canal de sortie est lié au nombre de photoélectrons créés par la photocathode, lui-même lié au nombre de photons émis. L'abscisse des événements en “pulse height” dépend donc de l'énergie réellement absorbée et donc du type d'interactions entre le rayonnement γ de 662 keV et le matériau.

Le pic au canal le plus élevé (Figure II 14a), dit “photopeak”, correspond à l'effet photoélectrique, pour lequel l'énergie γ incidente (662 keV) est totalement absorbée et donc pour lequel le maximum de photons est créé par le scintillateur. Si le rayonnement γ de la source interagit par effet Compton avec le matériau, il peut s'échapper du cristal sans avoir déposé toute son énergie. Le nombre de photons alors créés par le scintillateur est moindre et un événement, appelé “Compton edge” est observé à un canal inférieur (b). Le pic (c) est

attribué à l'absorption photoélectrique de rayons X issus du baryum (32 keV), provenant de la désintégration du césium ($\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + e^- (\beta) + \gamma$).

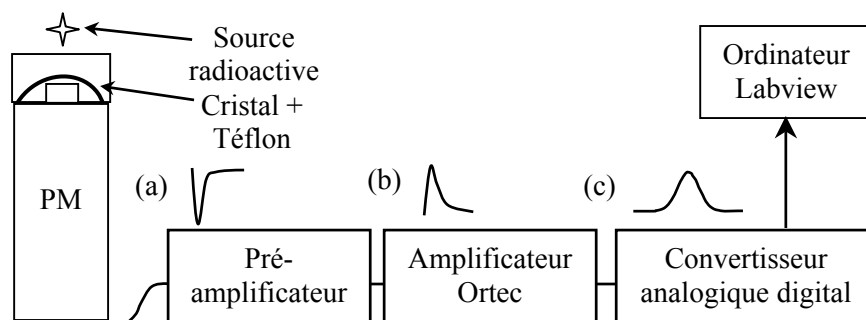


Figure II 12 : Schéma de l'appareillage de mesure de "pulse height".

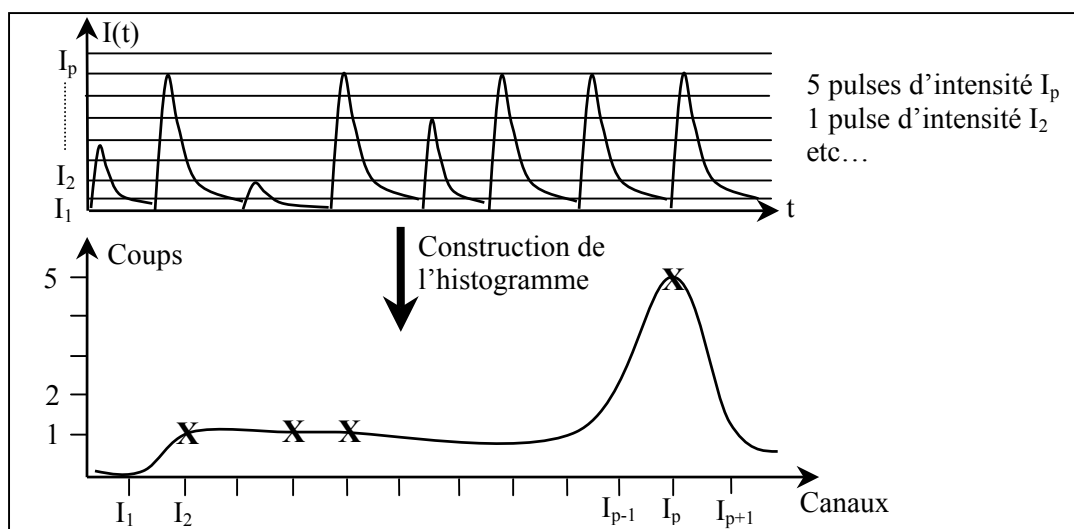


Figure II 13 : Construction du spectre de "pulse height".

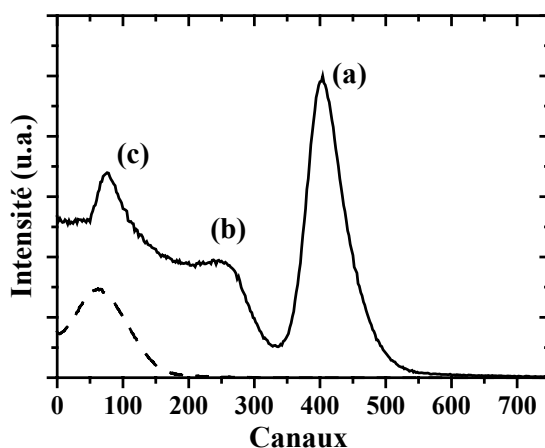


Figure II 14 : Spectre de "pulse height" d'un cristal de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ (LPS) excité par une source de ^{137}Cs (trait plein). Spectre du "single electron" enregistré sans source, avec un gain total 500 fois supérieur au spectre de "pulse height" (pointillés).

La fraction photoélectrique, c'est-à-dire la proportion de photons incidents qui interagissent avec le matériau suivant l'effet photoélectrique, est égale au rapport entre l'aire du "photopeak" et l'aire totale du spectre. Quant au nombre de coups par seconde, il permet d'évaluer l'efficacité de détection du matériau. La résolution en énergie R d'un scintillateur est définie comme la résolution du "photopeak", soit le rapport entre la largeur à mi-hauteur $FWHM$ (Full Width Half Maximum) et la position du pic (Ch_{pp}) :

$$R = \frac{FWHM}{Ch_{pp}} \quad (II-2)$$

Calculs du rendement lumineux absolu [22]

Pour l'instant, le spectre de "pulse height" obtenu ne permet pas de calculer le rendement lumineux absolu. Il est nécessaire de calibrer le nombre de photoélectrons par rapport au numéro du canal de sortie. Un spectre, appelé "single electron", est réalisé sans excitation externe (Figure II 14). Dans ces conditions, un photoélectron célibataire, créé dans la photocathode par excitation thermique, peut être observé. Ce photoélectron unique est amplifié par le photomultiplicateur et le pulse obtenu à l'anode sert de référence comme étant le pulse d'un photoélectron seul. Le nombre de photoélectrons N_{phe} , se calcule alors à partir de la position (c'est-à-dire le canal de sortie) du pic du "single electron", Ch_{se} , et du "photopeak", Ch_{pp} :

$$N_{phe} = \frac{Ch_{pp}}{Ch_{se}} \times \frac{A_{se}}{A_{pp}} \quad (II-3)$$

avec A_{se} et A_{pp} les amplifications choisies pour détecter le spectre du "single electron" et du "photopeak" (gain utilisé, valeur de la pré-amplification et de l'amplification compris). Le rendement lumineux, Y exprimé en photons par MeV, est lié au nombre de photoélectrons, N_{phe} , par l'équation :

$$Y = \frac{N_{ph}}{E} = \frac{N_{phe}}{E \times QE(\lambda) \times \eta_L} \quad (II-4)$$

où E est l'énergie en MeV du photon incident, $QE(\lambda)$ l'efficacité quantique moyenne fournie par le fabricant de PM et η_L l'efficacité de détection de la lumière ($\sim 0,9$). Le rendement lumineux peut également s'exprimer en photoélectrons par MeV, ce qui permet de s'affranchir des paramètres intrinsèques au montage.

Rendements lumineux relatifs

La calibration du nombre de photoélectrons par rapport au canal de sortie par la mesure du "single electron" est délicate. Chez Saint Gobain Cristaux, les mesures de rendements de scintillation se font de façon relative. La position du "photopeak" d'un matériau est comparée à celle d'une référence connue. Par rapport à la mesure sous excitation X en continu décrite au paragraphe II. C. 5, cette méthode pulsée est beaucoup plus fiable, elle permet également d'utiliser une source gamma (^{137}Cs). Néanmoins, pour que la comparaison entre deux cristaux soit possible, il est essentiel de travailler toujours dans les mêmes conditions. L'état de

surface, la géométrie du cristal, son couplage optique avec le photomultiplicateur, le réflecteur...doivent être, si possible, identiques entre référence et échantillon. Les mesures de scintillation comparatives pour les cristaux obtenus par fusion de zone (géométrie irrégulière, non poli...) sont par conséquent assez qualitatives.

Au début de ce travail, un cristal de BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), de rendement lumineux de 8 000 ph/MeV, était utilisé comme référence chez Saint Gobain Cristaux. Des rendements compris entre 5 et 5,5 fois le BGO ont été mesurés pour certains cristaux de LYSO:Ce ($\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$) par exemple, ce qui signifierait 40 000 à 48 000 ph/MeV ! Le rendement absolu de ces mêmes cristaux de LYSO:Ce a également été mesuré à l'IRI (Delft) dans des conditions similaires. Les valeurs obtenues sont plus réalistes, entre 30 000 et 32 000 ph/MeV. BGO ne semble donc pas constituer une référence fiable pour les mesures de scintillation de nos matériaux. Ceci peut s'expliquer par les différences de propriétés entre nos composés dopés cérium et le BGO, notamment en terme de temps de vie et de longueur d'onde d'émission. Finalement, des cristaux de LYSO:Ce calibrés à l'IRI sont employés en tant que référence, ce qui minimise l'erreur.

II. D. 2. Rendement de scintillation en température

Les rendements de scintillation sous excitation γ en fonction de la température ont été mesurés chez Saint Gobain Crystals à Newbury (USA), par Csaba Rozsa.

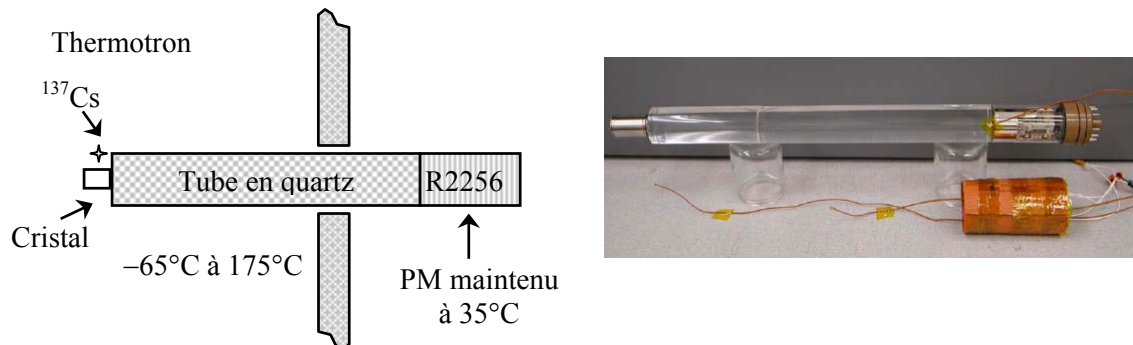


Figure II 15 : Schéma et photographie du montage employé pour les mesures de rendement de scintillation en température.

Le cristal est placé à une extrémité d'un tube en quartz ($\varnothing$: 2 pouces, longueur : 18 pouces) recouvert d'aluminium. Ce dernier guide les photons émis jusqu'à un photomultiplicateur Hamamatsu R2256 situé à son autre extrémité. La partie scintillateur se trouve dans une chambre de type Thermotron afin de contrôler la température du système. La partie PM est à l'extérieur et sa température est maintenue à 35°C. Les variations thermiques sont contrôlées par trois thermocouples : au niveau du cristal, au milieu du tube en quartz et au niveau de la photocathode du PM. La source utilisée est le ^{137}Cs (662 keV). Le temps d'intégration est de 12 μs . Le cristal est recouvert d'aluminium car les propriétés du Téflon se dégradent à haute température. Les mesures de rendement sont des mesures relatives. Le

rendement à température ambiante (25°C) est pris comme référence. Un cycle montée-descente est réalisé pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.

II. D. 3. Déclin de scintillation

Les déclin de scintillation sont enregistrés selon la méthode de “coïncidence retardée” décrite par Bollinger [23]. Le montage (Figure II 16) utilise un convertisseur temps-amplitude à “coups multiples” proposé par Moses [24].

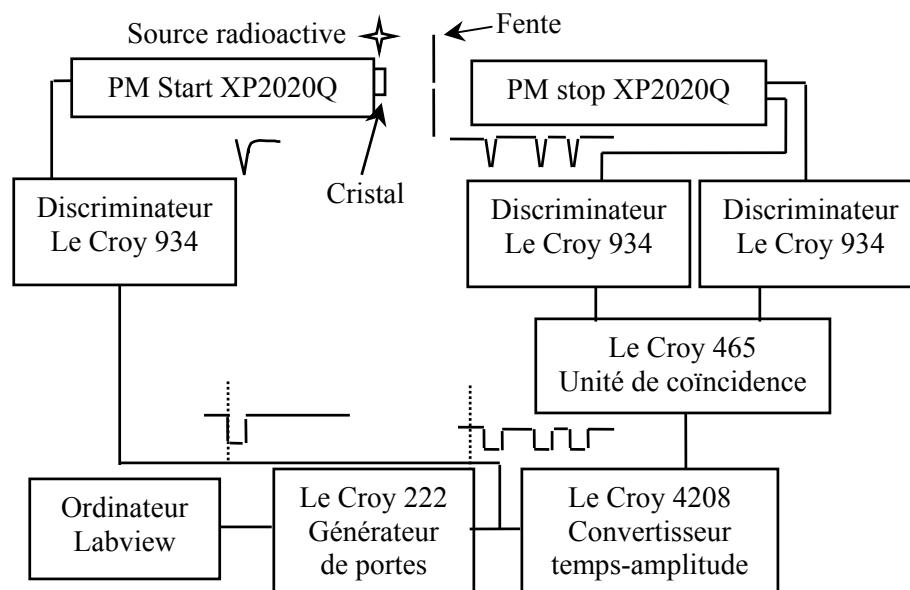


Figure II 16 : Schéma du montage utilisé pour les mesures de déclin de scintillation.

L'échantillon étudié est placé sur le photomultiplicateur “start” et il est excité par des rayons γ d'une source radioactive (^{137}Cs , 662 keV). Une fois que les rayons γ sont absorbés par le matériau, le premier pulse de scintillation obtenu est détecté par le photomultiplicateur “start”. Si l'intensité est suffisamment importante, un pulse “start” est alors généré par un discriminateur. Après ce signal, d'autres photons peuvent passer la fente et être détectés par le photomultiplicateur “stop”. La différence de temps entre un “start” et un “stop” est digitalisée par un convertisseur temps-amplitude (Figure II 17a) et enregistrée dans un histogramme (Figure II 17b), de façon similaire au spectre de “pulse height”. Afin d'enregistrer un déclin de scintillation exact, le nombre de “stops” par “start” doit être inférieur au nombre maximal que le convertisseur temps-amplitude puisse enregistrer. Le convertisseur employé peut détecter huit “stops” par “start” au maximum. Dans la pratique, une moyenne de 3,5 “stops” par “start” est préférable, la taille de fente permet de contrôler ce paramètre.

Lorsque le rendement lumineux du scintillateur est faible, peu de photoélectrons sont générés au niveau du photomultiplicateur “start”, ce qui peut être source d'erreurs (mauvais rapport signal/bruit). Un autre type de montage peut alors être envisagé. Dans ce cas, un cristal de BaF_2 ou CsF est placé au niveau du photomultiplicateur “start” et le cristal à mesurer se trouve entre la fente et le PM “start”. Une source ^{22}Na est alors utilisée : elle émet

deux photons de 511 keV à 180° l'un de l'autre, les deux cristaux sont alors excités simultanément. Grâce au phénomène de luminescence de cœur (CVL), les cristaux de BaF_2 ou CsF créent rapidement un pulse "start" intense (Chapitre I, § I.B.3.). L'autre photon de 511 keV interagit avec le matériau, ce qui conduit au pulse "stop". Dans notre cas, les rendements lumineux étaient suffisamment importants pour ne pas avoir à utiliser ce montage.

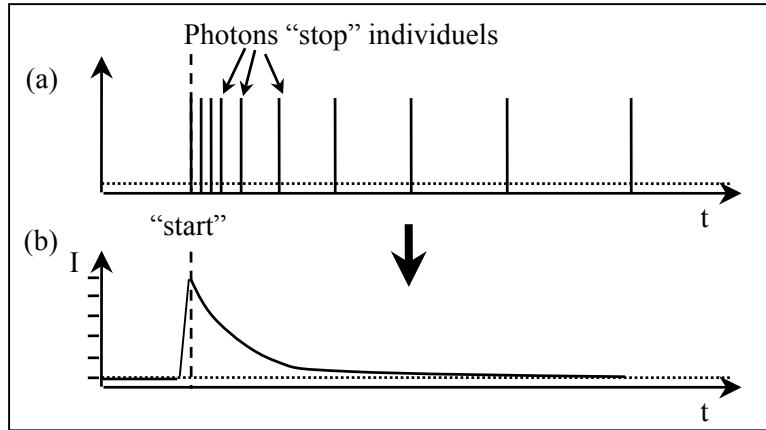


Figure II 17 : Construction du spectre de temps de vie : (a) temps d'arrivée des photons "stop" par rapport au photon "start", l'accumulation de plusieurs de ces spectres permet de construire le déclin de scintillation (b).

II. D. 4. Résolution temporelle

La résolution temporelle [25] est mesurée avec le même type de montage que le temps de vie. Deux options sont possibles : soit, comme pour le second montage, un cristal de BaF_2 est placé au niveau du photomultiplicateur "start" et le cristal à étudier au niveau du PM "stop", soit deux cristaux de même nature occupent les deux PM (notre cas). Une source ^{60}Co émet deux rayonnements gamma de 1,173 et 1,332 MeV en coïncidence. Le spectre de résolution temporelle représente la différence de temps (Δt) entre les moments de détection de ces rayonnements par les deux cristaux. Un seuil en énergie est imposé afin que seuls les événements correspondant à une énergie supérieure à 1 MeV soient enregistrés (effet photoélectrique). S'il n'y avait pas de délai entre les deux branches "start" et "stop" de détection, le pic serait centré vers zéro (coïncidence parfaite) et seulement sa deuxième moitié serait observée. Afin d'observer l'intégralité du pic de coïncidence, un délai est imposé à une des branches du système (Figure II 18).

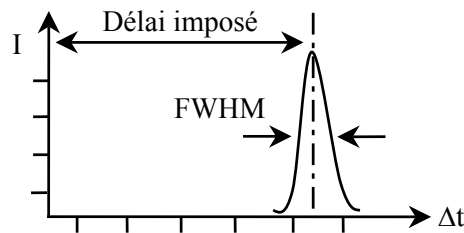


Figure II 18 : Principe du spectre de résolution temporelle.

La coïncidence temporelle est définie comme la largeur à mi-hauteur du pic observé (FWHM). Pour connaître la résolution temporelle, cette valeur est divisée par $\sqrt{2}$ pour le montage à deux cristaux identiques ou corrigée par la résolution temporelle du cristal de référence.

II. D. 5. Afterglow

Une expérience a été mise en place pour quantifier la luminescence retardée ou “afterglow” de certains matériaux (Chapitre I, § I.C.2). Elle s’appuie sur le montage utilisé pour l’émission sous irradiation X (Figure II 9). Afin de vider tous les pièges, les cristaux sont d’abord annihilés à 672 K pendant quelques minutes, puis ils sont exposés à des irradiations X pendant 50 s (λ_{Cu} , 35 kV et 25 mA). Ensuite, l’intensité d’émission est mesurée par un photomultiplicateur Hamamatsu R943-02 pendant plusieurs heures après irradiation. Le résultat est normalisé et ramené à la masse du cristal.

II. E. MISE EN EVIDENCE DE DEFAUTS ET IMPURETES

II. E. 1. Thermoluminescence

Principe de la thermoluminescence

La thermoluminescence [26,27] se définit comme la luminescence d’un matériau isolant ou semi-conducteur lorsque ce dernier est stimulé thermiquement, après irradiation. Lors du processus de migration des électrons et trous (Chapitre I, § I.B.2.), des défauts ponctuels ou des impuretés dans la matrice peuvent jouer le rôle de pièges (Figure I 8). Une stimulation optique ou thermique peut dépiéger ces électrons ou trous, qui vont migrer de nouveau dans la bande de conduction ou la bande de valence, jusqu’à rencontrer un centre luminescent. On parle de luminescence photostimulée (OSL) ou de thermoluminescence (TL) selon le type d’excitation employée. Les spectres de thermoluminescence représentent l’intensité d’émission en fonction de la température $I_{TL}(T)$. La position des pics donne des renseignements sur la profondeur des pièges au sein de la bande interdite (fonction de l’énergie de stimulation thermique $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann).

Soient des électrons piégés après irradiation au sein d’une matrice dopée cérium (Figure I 8), leur dépiégeage, induit par stimulation thermique, peut conduire à un transfert vers les centres luminescents suivi d’une émission ou à un nouveau piégeage de ces électrons. Si aucun électron n’est repiéagé, l’intensité de thermoluminescence est proportionnelle à la vitesse de libération des électrons, on parle alors d’une cinétique du premier ordre. Si la probabilité de repiéage est égale à la probabilité de transfert au centre luminescent, il s’agit alors d’une cinétique du deuxième ordre. Dans la majorité des cas, le processus de dépiégeage suit une cinétique plus complexe. Afin de connaître justement l’ordre de la cinétique, on peut

faire varier la dose d'irradiation. La cinétique est du premier ordre si le maximum du pic de thermoluminescence T_m est constant lorsque la dose varie (Figure II 19a). Nous nous intéressons ici à la cinétique du premier ordre, observée pour nos matériaux, qui est décrite par l'équation [28] :

$$I_{TL}(T) = n_0 \times s \times \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \times \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T'}\right) dT'\right] \quad (\text{II-5})$$

avec n_0 la concentration initiale en électrons piégés, s le facteur de fréquence, proche de la fréquence de relaxation vibrationnelle (entre 10^{12} et 10^{14} s^{-1} classiquement), ΔE la profondeur du piège, également appelée énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann, β la vitesse de chauffage et T_0 la température initiale.

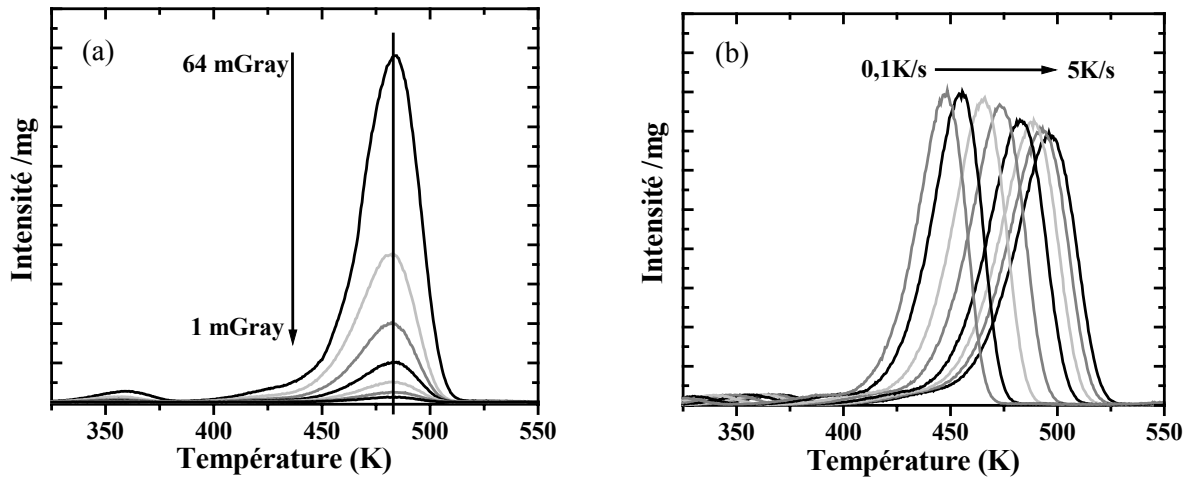


Figure II 19 : Courbes de thermoluminescence d'un cristal de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$: (a) pour différentes doses d'irradiation avec une vitesse de chauffage constante (2 K/s), (b) pour différentes vitesses de chauffage à dose constante (30 mGray).

Lorsque la vitesse de chauffage β augmente, le pic de thermoluminescence se déplace vers les hautes températures, son intensité diminue et sa largeur augmente, ce qui aboutit à une aire constante en théorie (Figure II 19b). Cependant, si l'aire sous la courbe diminue, cela signifie qu'il y a extinction thermique de la luminescence. Il apparaît donc nécessaire de corriger les courbes de thermoluminescence par ce phénomène d'extinction thermique comme cela est proposé pour $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ [29]. Pour ce matériau, le dépiégeage par stimulation thermique se fait *via* l'émission du cérium. Si l'extinction thermique de la luminescence du cérium est due à des transitions non-radiatives multi-phonons entre état excité et fondamental de l'ion Ce^{3+} , cette correction est justifiée. Par contre, si l'ionisation thermique du premier niveau $5d$ vers la bande de conduction est à l'origine de l'extinction, l'électron ionisé thermiquement dans la bande de conduction peut encore contribuer à la thermoluminescence par repiégeage. Dans ce cas, la correction des courbes de thermoluminescence par l'extinction thermique n'est pas appropriée [30].

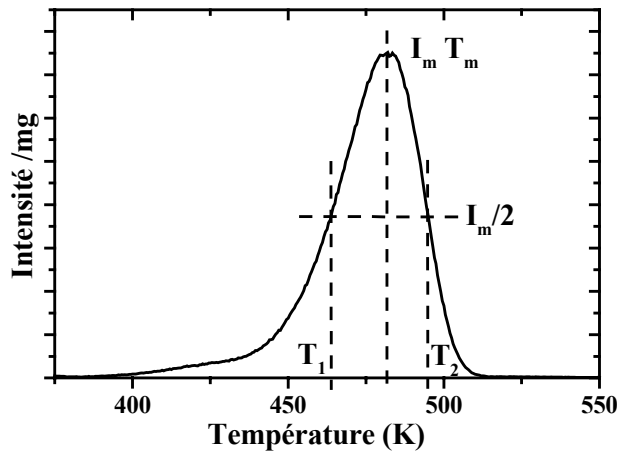
Différentes méthodes ont été proposées pour connaître le facteur de fréquence s et la profondeur de piège ΔE [31,32] ; quelques unes sont résumées ici :

- i) La méthode de la montée initiale. Lors de la montée du pic de thermoluminescence, l'intensité est principalement fonction de la première exponentielle de l'équation (II-5). Le tracé de $\ln(I_{TL})$ en fonction de $1/T$ conduit donc à une droite de pente $-\Delta E/k_B$. Cette méthode, rapide et simple, permet une première approximation de la profondeur de piège. Elle est indépendante de la cinétique mais ne peut être appliquée si deux pics se superposent ou s'il y a extinction thermique.
- ii) Les méthodes basées sur la vitesse de chauffage d'Urbach [33] et de Hoogenstraaten [34]. Urbach a tout d'abord proposé une formule empirique reliant la profondeur de piège à la température du maximum T_m : $\Delta E(\text{eV}) = T_m(\text{K})/500$ [33]. Ce calcul très simple, valable pour une vitesse de chauffage très faible, entraîne une erreur importante, allant jusqu'à un facteur deux. Hoogenstraaten a étudié l'évolution de la température du maximum T_m pour différentes vitesses de chauffage β [34]. La dérivée de l'intensité de thermoluminescence $I_{TL}(T)$ est nulle lorsque la température est égale à T_m , soit à partir de l'équation (II-5) :

$$\frac{\beta \Delta E}{k_B T_m^2} = s \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_m}\right) \quad (\text{II-6})$$

Le tracé de $\ln(T_m^2 / \beta)$ en fonction de $1/T_m$ aboutit à une droite de pente $\Delta E/k_B$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(\Delta E / s k_B)$. Cette méthode, présentée ici pour une cinétique du premier ordre, donne accès aux deux paramètres ΔE et s .

- iii) La méthode de la forme du pic, qui est fortement liée à la cinétique de dépiégeage, est une méthode simple et rapide pour connaître ΔE . Soit un pic de TL d'intensité maximale I_m pour la température T_m , on définit T_1 et T_2 comme les températures pour $I_m/2$ (Figure II 20). Pour un pic de TL du premier ordre, la profondeur de piège est égale à [35] :



$$\Delta E = \frac{2,52 \times k_B \times T_m^2}{T_2 - T_1} - 2k_B T_m \quad (\text{II-7})$$

ou $\Delta E = 0,976 \frac{k_B \times T_m^2}{T_2 - T_m}$

Figure II 20 : Application de la méthode de la forme du pic à une courbe de TL de LPS:Ce.

- iv) La simulation numérique d'un pic de thermoluminescence peut également être envisagée par informatique [36].

La détermination des paramètres ΔE et s est assez délicate, notamment lorsque deux pics de cinétique différente se superposent. Seule l'utilisation en parallèle de plusieurs méthodes permettra d'aboutir à des valeurs de ΔE et s fiables [37].

Mise en œuvre

Nous avons réalisé les mesures de thermoluminescence avec un appareil automatisé TL-DA-15, fabriqué par RISØ (Danemark) et disponible à l'Université Technologique de Delft (Figure II 21). L'élément chauffant, le thermocouple et un "ascenseur", permettant de positionner l'échantillon, se situent dans l'alignement du photomultiplicateur (PM). A l'intérieur de la chambre d'analyse, une table pivotante peut positionner l'échantillon soit au niveau de la source radioactive pour l'étape d'irradiation, soit entre l'élément chauffant et le PM pour les mesures de thermoluminescence. Avant chaque mesure, les cristaux, d'environ 1 mm d'épaisseur, sont annihilés quelques minutes à 672 K et conservés à l'abri de la lumière. Ils sont ensuite irradiés puis les courbes de thermoluminescence sont enregistrés sous flux d'azote, avec une vitesse de chauffage constante, entre 313 et 672 K. Les mesures à plus haute température sont rendues impossible par la radiation du corps noir*. Chaque courbe est normalisée par rapport à la masse de produit.

Pour réaliser une courbe de thermoluminescence classique, c'est-à-dire à deux dimensions $I_{TL}(T)$, il est important de connaître la longueur d'onde d'émission du matériau. Dans notre cas, l'émission qui nous intéresse est celle de l'ion cérium, entre 350 et 450 nm environ. Nous avons donc choisi des filtres adaptés (HA3 et 7-59) en entrée du photomultiplicateur. Pour des mesures quantitatives, l'irradiation se fait in-situ par une source β $^{90}\text{Sr} / ^{90}\text{Y}$, fournissant une dose de 3,6 Gray/h dans l'air. Les paramètres variables lors des mesures de TL sont la dose (temps d'irradiation) et la vitesse de chauffage (de 0,01 à 20 K/s).

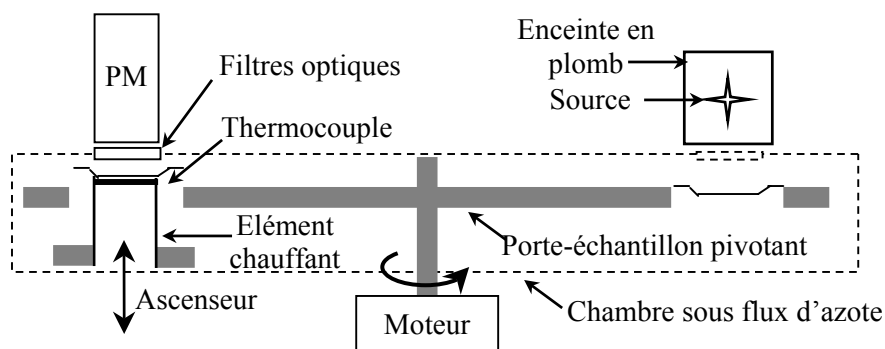


Figure II 21 : Schéma de l'appareil de thermoluminescence.

Il est également possible de substituer au PM et aux filtres une fibre optique reliée à un spectrophotomètre UV-visible (PC2000, Avantes). Le spectre d'émission est alors enregistré en même temps que la courbe de thermoluminescence, ce qui donne accès à une courbe en

* La lumière spontanément émise par une substance qui est chauffée de façon incandescente est appelée radiation du corps noir.

trois dimensions $I_{TL}(T, \lambda)$. Ainsi, peut-on savoir quel est le centre luminescent lorsqu'un piège précis est vidé. Le spectrophotomètre étant beaucoup moins sensible que le PM, la dose d'irradiation reçue par le matériau doit être plus importante afin d'augmenter le piégeage et ensuite l'intensité d'émission. Dans ce cas, l'irradiation se fait à l'extérieur de l'appareil, par une source gamma ^{60}Co (10^3 Gray/h) pendant une heure. Ces mesures sont donc qualitatives.

II. E. 2. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Principe de la mesure par RPE et notion de facteur g

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une spectroscopie dans laquelle une radiation de fréquence micro-onde (10^9 à 10^{11} Hz) est absorbée par des molécules, des ions ou des atomes possédant des électrons à spin non apparié. Les transitions observées en RPE sont de l'ordre du cm^{-1} (voire inférieures au cm^{-1}).

Supposons un système possédant un électron libre non apparié de spin électronique $S=1/2$. Lorsque ce système est soumis à un champ magnétique $\vec{B}_0$, la dégénérescence des deux états $m_s = \pm 1/2$ ($m_s = -1/2$ spin parallèle à $\vec{B}_0$, $m_s = +1/2$ spin anti-parallèle à $\vec{B}_0$) est levée. La différence d'énergie entre ces deux états est égale à $g_e \beta_e B_0$, où g_e est une valeur sans dimension appelée facteur g de l'électron libre, égale à 2,0023 dans ce cas, et β_e le magnéton de Bohr. Si l'on soumet le système à une radiation micro-onde $h\nu$, une transition entre ces deux états se produit lorsque la condition de résonance suivante est réalisée : $h\nu = g_e \beta_e B_0$. La Figure II 22 donne l'énergie de ces deux états en fonction du champ magnétique appliqué.

Dans le cas d'un ion isolé, le moment angulaire orbital $\vec{L}$ contribue aussi au paramagnétisme électronique, il peut coupler avec le moment angulaire de spin $\vec{S}$ pour donner un nouveau moment cinétique $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ (couplage spin-orbite). L'hamiltonien Zeeman électronique peut alors s'écrire : $H_{\text{Zeeman}} = \beta_e (g_s \vec{S} + g_L \vec{L}) \vec{B}$ ou $H_{\text{Zeeman}} = \beta_e g_J \vec{J} \vec{B}$, avec g_L , g_s les facteurs gyromagnétiques relatifs aux moments orbitaux et de spin respectivement et g_J le facteur de Landé donné par :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{II-8})$$

Dans un solide, l'atome n'est pas isolé et l'électron non apparié subit de la part des atomes voisins plusieurs champs électrostatiques dont la résultante est le champ cristallin. Ce champ électrostatique, en agissant sur le moment cinétique orbital $\vec{L}$ (dans le cas où L est non nul), va perturber le couplage spin-orbite. Même dans le cas des terres rares où le couplage spin-orbite est très fort devant les effets de champ cristallin, un "blocage" partiel du moment cinétique est observé, si bien que le modèle vectoriel du couplage spin-orbite n'est plus valable. Le facteur g_J perd donc sa signification physique et il est remplacé par un facteur spectroscopique appelé facteur de décomposition spectrale ou facteur g simplement. Le

facteur g va donc être sensible à l'environnement dans lequel se trouve l'atome et va refléter l'anisotropie du site dans lequel l'atome est placé. Le facteur g devient alors un tenseur noté $\tilde{g}$, de dimension 3×3 . Dans la pratique, on ne connaît pas *a priori* le trièdre des axes principaux du tenseur $\tilde{g}$ mais plutôt un trièdre particulier correspondant à des caractéristiques physiques du matériau : par exemple le trièdre direct formé par les axes diélectriques du matériau (axes de polarisation de la lumière) ou lorsque la structure le permet les axes cristallographiques. La difficulté de l'étude du tenseur $\tilde{g}$ réside donc dans la connaissance d'un trièdre direct de référence et l'expression des variations de g (ou de g^2) dans ce trièdre. Pour réaliser ces variations angulaires, l'échantillon, d'orientation connue, est placé dans la cavité RPE sur un support que l'on fait tourner autour d'un axe défini par pas de 5° ou 10° (Figure II 23). A chaque pas est enregistré un spectre RPE et le facteur g du signal est mesuré par :

$$g = \frac{0,714484\nu}{B_0} \quad (\text{II-9})$$

avec la fréquence ν exprimée en MHz et le champ B_0 exprimé en Gauss ($1\,000\text{ G} = 100\text{ mT}$).

La RPE est une spectroscopie très sensible, de l'ordre de 100 ppm. Il est donc possible d'étudier la présence d'impuretés paramagnétiques au sein d'un matériau. L'étude d'échantillons avant et après irradiation peut permettre de suivre la création ou la disparition d'espèces paramagnétiques induites par irradiation. Les irradiations ont été effectuées à température ambiante, par excitation X (λ_{Cu} , 35 kV et 25 mA) ou gamma (^{137}Cs , 662 keV).

La RPE est également une technique de choix pour l'étude du caractère multi-site d'un ion. Si un ion se trouve dans plusieurs sites ou environnements différents, le spectre RPE associé à cet ion présentera pour chaque type de site une ou plusieurs transitions distinctes.

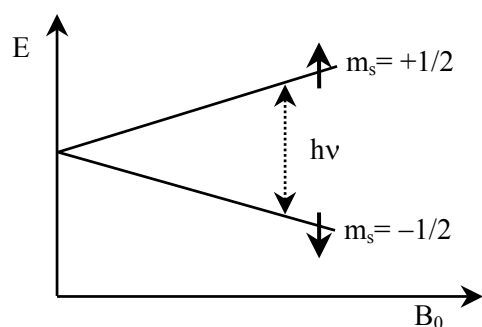


Figure II 22 : Energie des deux états de spin en fonction du champ magnétique B_0 appliqué.

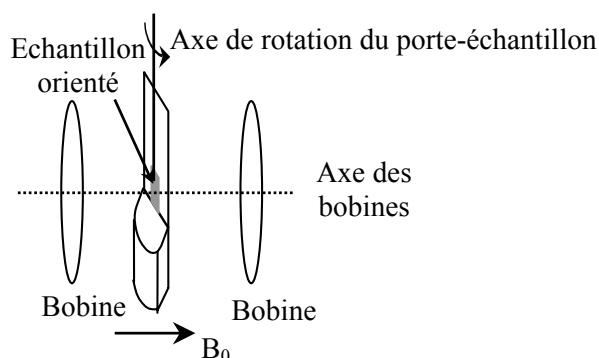


Figure II 23 : Dispositif expérimental du spectromètre RPE dans le cas de variations angulaires du champ magnétique.

Fonctionnement d'un spectromètre RPE

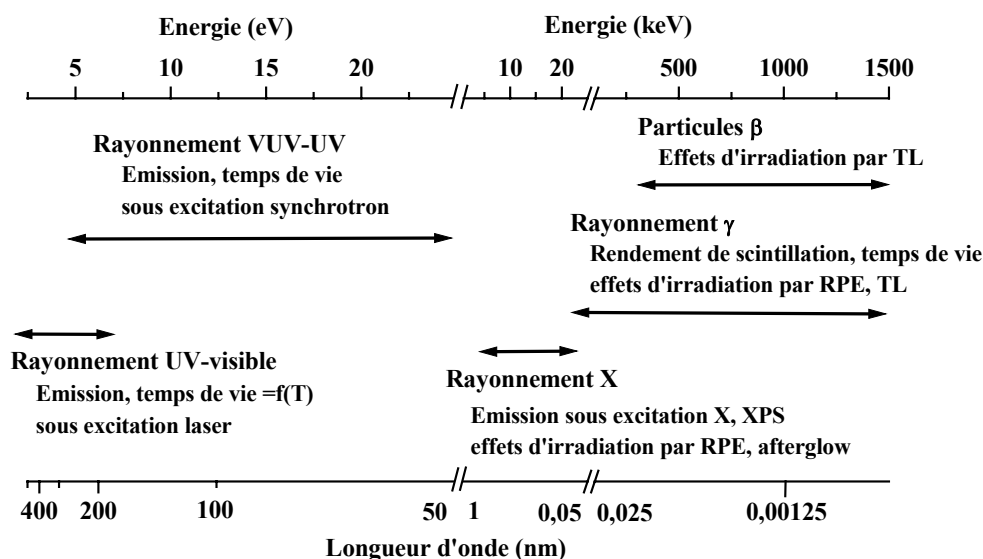
Dans la pratique, les spectres RPE sont enregistrés à fréquence ν constante et l'on mesure la puissance absorbée par l'échantillon en faisant varier le champ magnétique B_0 . Le

maximum d'absorption se produit lorsque la condition de résonance est réalisée (accord entre l'énergie $h\nu$ du rayonnement incident et l'éclatement Zeeman des niveaux de spin).

Le rayonnement électromagnétique, de fréquence fixée, est produit par un générateur de type klystron (ou sur les appareils récents, par une diode Gunn). L'intensité du rayonnement peut être ajustée grâce à un atténuateur placé après le générateur. Ce rayonnement est véhiculé par un guide d'onde jusqu'à une cavité résonante qui contient l'échantillon à étudier. Cette cavité est placée dans l'entrefer d'un électroaimant qui produit le champ magnétique $\vec{B}_0$ (Figure II 23). Lorsqu'une transition RPE se produit dans l'échantillon, cela provoque un changement de son impédance et une variation de la quantité d'énergie électromagnétique réfléchiée par la cavité. Cette énergie électromagnétique est détectée par une diode qui transforme le rayonnement électromagnétique en tension électrique.

Les spectres RPE ont été enregistrés au LCAES à l'aide d'un spectromètre Bruker ESP 300E travaillant en bande X, c'est-à-dire dans un domaine de fréquences centré à environ 9,5 GHz avec une plage de champ magnétique accessible comprise entre 100 et 9100 G. Le spectromètre peut être équipé d'un accessoire Oxford Instrument à hélium perdu, permettant de travailler dans une gamme de température allant de 4 à 300 K. Les basses températures sont intéressantes en particulier pour l'enregistrement des spectres des lanthanides. Le fort couplage spin-orbite des ions lanthanides (excepté pour les ions de configuration $4f^7$) entraîne une relaxation des spins très rapide. Ceci implique, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, des largeurs de raie si importantes à température ambiante que les lanthanides ne sont alors pas visibles en RPE. Pour faire apparaître les transitions RPE, on abaisse donc la température afin de ralentir la relaxation électron-phonon et donc affiner les transitions RPE. La fréquence micro-onde est mesurée par un compteur Systron Donner avec une précision de 10^{-5} GHz. Typiquement, la fréquence de modulation utilisée est de 100 kHz et l'amplitude de modulation est choisie inférieure au tiers de la largeur de raie (dans notre cas, de 3 à 10 G) afin d'éviter les risques de déformation des signaux (surmodulation).

① Domaines d'énergie / longueur d'onde des différentes techniques expérimentales mises en œuvre



Références

- [1] Bretheau-Raynal F., Lance M. and Charpin P., **J. Appl. Cryst.**, 14 (1981) 349
Crystal data for $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
- [2] Pauwels D., DEA de Chimie Inorganique de Paris VI (2000)
Recherche de cristaux scintillateurs pour l'imagerie médicale
- [3] Pauwels D., Lemasson N., Viana B., Kahn-Harari A., van Loef E.V.D., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 47, No. 6 (2000) 1787
A novel inorganic scintillator : $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}$
- [4] Brandle C.D., **J. Crystal Growth**, 264 (2004) 593
Czochralski growth of oxides
- [5] Hurle D.J.T., *Crystal pulling from the melt*, Springer Verlag (1993) Ch. 5
- [6] *Handbook of Chemistry & Physics*, 78th ed., CRC Press (1997)
- [7] Gärtner K.J., Rittinghaus K.F., Seeger A. and Uelhoff W., **J. Crystal Growth**, 13-14 (1972) 619
An electronic device including a TV-system for controlling the crystal diameter during Czochralski growth
- [8] O'Kane D.F., Kwap T.W., Gulitz L. and Bednowitz A.L., **J. Crystal Growth**, 13-14 (1972) 624
Infrared TV system of computer controlled Czochralski crystal growth
- [9] Bardsley W., Green G.W., Holliday C.H. and Hurle D.J.T., **J. Crystal Growth**, 16 (1972) 277
Automatic control of Czochralski crystal growth
- [10] Joyce G.C., Hurle D.T.J. and Vaughan Q.A.E., **J. Crystal Growth**, 132 (1993) 1
Novel development of the weighing method for automatic Czochralski crystal growth of semi-conductors
- [11] Shoudou Z., Siting W., Xingda S., Haobing W., Heyu Z., Shunxing Z. and Jun X., **J. Crystal Growth**, 197 (1999) 901
Czochralski growth of rare-earth orthosilicates- Y_2SiO_5 single crystals
- [12] Hurle D.J.T., *Crystal pulling from the melt*, Springer Verlag (1993) Ch. 8
- [13] Berkowski M., Iliev K., Nikolov V., Peshev P. and Piekarczyk W., **J. Crystal Growth**, 83 (1987) 507
On the conditions of formation of a flat crystal / melt interface during czochralski growth of single crystals
- [14] Hurle D.J.T., *Crystal pulling from the melt*, Springer Verlag (1993) Ch. 4
- [15] Brandle C.D., **J. Crystal Growth**, 42 (1977) 400

- Simulation of fluid flow in $Gd_3Ga_5O_{12}$ melts*
- [16] Zimmer G., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 308 (1991) 178
Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB
- [17] de Haas J.T.M., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **Nucl. Instr. and Meth. A**, submitted (2004)
Measuring the absolute light yield of scintillators
- [18] Dorenbos P., de Haas J.T.M. and van Eijk C.W.E., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 42, No. 6 (1995) 2190
Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals
- [19] Shirley D.A., **Phys. Rev. B**, 5, No. 12 (1972) 4709
High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold
- [20] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.4&18
- [21] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.9
- [22] Moszynski M., Kapusta M., Mayhugh M., Wolski D. and Flyckt S.O., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 44, No. 3 (1997) 1052
Absolute light output of scintillators
- [23] Bollinger L.M. and Thomas G.E., **Rev. Sci. Instrum.**, 32, No. 9 (1961) 1044
Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method
- [24] Moses W.W., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 336 (1993) 253
A method to increase optical timing spectra measurement rates using a multi-hit TDC
- [25] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.17
- [26] McKeever S.W.S., *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press (1985)
- [27] Bos A.J.J., **Nucl. Instr. and Meth. B**, 184 (2001) 3
High sensitivity thermoluminescence dosimetry
- [28] Randall J.T. and Wilkins M.H.F., **Proc. Roy. Soc. of London**, 184 (1945) 365
Phosphorescence and electron traps. I. Trap distribution
- [29] Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Bos A.J.J. and Melcher C.L., **J. Phys.: Condens. Matter**, 6 (1994) 4167
Afterglow and thermoluminescence properties of LSO: Ce scintillation crystals
- [30] Kappers L.A., Bartram R.H., Hamilton D.S., Lempicki A. and Glodo J., **J. Lumin.**, 102-103 (2003) 162
Thermal quenching and electron traps in LSO
- [31] McKeever S.W.S., *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press (1985) Ch.3
- [32] Chen R., **J. Electrostat.**, 3 (1977) 15
On the analysis of thermally simulated processes
- [33] Urbach F., **Sitzb. Akad. Wiss. Wien**, 139 (1930) 363
Luminescence of the alkali halides. II. Methods of measurement-first results-theory of thermoluminescence
- [34] Hoogenstraaten W., **Philips Research Reports**, 13 (1958) 515
Electron traps in zinc sulfide phosphors
- [35] Chen R., **J. Appl. Phys.**, 40, No. 2 (1969) 570
On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves
- [36] Mohan N.S. and Chen R., **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 3 (1970) 243
Numerical curve fitting for calculating glow parameters
- [37] McKeever S.W.S., Rhodes J.F., Mathur V.K., Chen R., Brown M.D. and Bull R.K., **Phys. Rev. B**, 32, No. 6 (1985) 3835
Numerical solutions to the rate equations governing the simultaneous release of electrons and holes during thermoluminescence and isothermal decay

PARTIE B :

Monocristaux de silicates de lutécium

pour la scintillation

Où l'on se rend compte qu'un silicate de lutécium peut en cacher un autre et que pyro- et oxyortho-, ce n'est pas la même chose.

Où sont caractérisées les propriétés de scintillation de monocristaux.

Où les niveaux d'énergie des lanthanides sont situés par rapport à ceux des matrices étudiées et des mécanismes de scintillation proposés.

PARTIE B : Monocristaux de silicates de lutécium pour la scintillation _____ 63

III. Propriétés structurales et physiques..... 65

III. A. Propriétés structurales..... 65

III. A. 1. Diagramme de phase $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 65

III. A. 2. Description structurale des composés de type TR_2SiO_5 66

III. A. 3. Description structurale des composés de type $\text{TR}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 69

III. B. Propriétés physiques 71

III. B. 1. Dureté 71

III. B. 2. Dilatation thermique 75

III. B. 3. Conductivité thermique 78

III. B. 4. Indices de réfraction 78

III. C. Incorporation du dopant Ce^{3+} 81

III. C. 1. Coefficients de ségrégation 81

III. C. 2. Etude RPE de l'ion Ce^{3+} dans LPS et LSO..... 84

III. C. 3. Relaxation spin-réseau..... 89

Conclusion _____ 93

Références _____ 94

IV. Propriétés de scintillation 97

IV. A. Propriétés optiques..... 97

IV. A. 1. Absorption et émission..... 97

IV. A. 2. Phénomène d'auto-absorption..... 99

IV. B. Rendement lumineux et résolution en énergie 102

IV. B. 1. Rendement lumineux et résolution énergétique sous excitation γ 102

IV. B. 2. Comparaison des propriétés observées et théoriques 106

IV. C. Propriétés temporelles..... 110

IV. C. 1. Temps de vie du Ce^{3+} 110

IV. C. 2. Luminescence retardée ou "afterglow" 111

IV. C. 3. Résolution temporelle..... 114

IV. D. Comportement en température..... 115

IV. D. 1. Propriétés de scintillation en fonction de la température 115

IV. D. 2. Application potentielle du LPS:Ce à l'exploration géophysique 116

Conclusion _____ 117

Références _____ 117

V. Mécanismes de scintillation 120

V. A. Introduction..... 120

V. B. Propriétés spectroscopiques de LPS & LYSO..... 121

V. B. 1. Propriétés spectroscopiques des matrices non dopées 121

V. B. 2. Propriétés spectroscopiques des matrices dopées Ce^{3+} 123

V. C. Phénomènes de désexcitations non radiatives 129

V. C. 1. Influence de la température sur les relaxations non radiatives 129

V. C. 2. Mécanismes d'extinction thermique..... 133

V. D. Positionnement des niveaux 4f par XPS 135

V. D. 1. Etude XPS des niveaux 4f du Ce^{3+} 135

V. D. 2. Etude XPS des niveaux 3d du Ce^{3+} 137

V. E. Niveaux d'énergie et mécanisme de scintillation	140
V. E. 1. Schémas des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} dans LPS et LYSO	140
V. E. 2. Compréhension des mécanismes de scintillation	141
Conclusion	142
Références	143
 VI. Localisation des niveaux d'énergie des lanthanides dans la matrice LPS.....	 146
VI. A. Diagrammes prédictifs des niveaux d'énergie des lanthanides divalents et trivalents. 146	
VI. A. 1. Les ions lanthanides Ln^{2+}	147
VI. A. 2. Les ions lanthanides Ln^{3+}	148
VI. B. Etude du transfert de charge	151
VI. B. 1. Rappel des propriétés spectroscopiques de la matrice LPS	151
VI. B. 2. Etude du transfert de charge pour les ions Eu^{3+} , Yb^{3+} et Sm^{3+}	152
VI. C. Etude des transitions $f-d$	155
VI. C. 1. Propriétés de scintillation du LPS dopé Ce^{3+} , Pr^{3+} et Nd^{3+}	156
VI. C. 2. Propriétés spectroscopiques et relation avec la scintillation.....	157
VI. D. Positionnement des niveaux $4f$ par XPS	162
VI. D. 1. Détermination du haut de la bande de valence du LPS	163
VI. D. 2. Détermination de l'énergie de liaison des niveaux $4f$	164
VI. D. 3. Comparaison avec le "modèle des 3 paramètres"	166
Conclusion	167
Références	168
 Conclusions & perspectives de la Partie B.....	 170

III. Propriétés structurales et physiques

Le choix des compositions $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) et $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ (LYSO) n'est pas anodin : il relève d'une volonté de trouver un matériau avec des propriétés proches de celles de Lu_2SiO_5 (LSO) mais avec une température de fusion moins élevée. Ce chapitre présente tout d'abord la démarche suivie pour ce choix ainsi que les propriétés structurales des deux matériaux. En raison de leurs différences structurales, le comportement de ces composés n'est pas identique du point de vue de l'incorporation de l'ion dopant Ce^{3+} ou des propriétés physiques. L'influence de propriétés telles que la dureté ou la dilatation thermique sur la croissance et la découpe des cristaux est présentée. La substitution de l'ion Ce^{3+} a également fait l'objet d'une étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

III. A. PROPRIETES STRUCTURALES

III. A. 1. Diagramme de phase $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Le composé LSO dopé cérium (Lu_2SiO_5) possède à la fois un fort pouvoir d'absorption et de bonnes propriétés de scintillation [1,2]. Cependant, sa température de fusion élevée, voisine de 2100°C , fragilise le montage thermique et le creuset en iridium, utilisés lors de sa cristallogenèse par la méthode Czochralski (Chapitre II, § II.A.2.). L'idée directrice de ce travail était de diminuer la quantité de lutécium afin d'abaisser le point de fusion et aussi le prix du matériau. Deux solutions ont été envisagées : la substitution du lutécium au sein de la phase LSO (paragraphe suivant) ou l'existence d'une phase moins riche en lutécium.

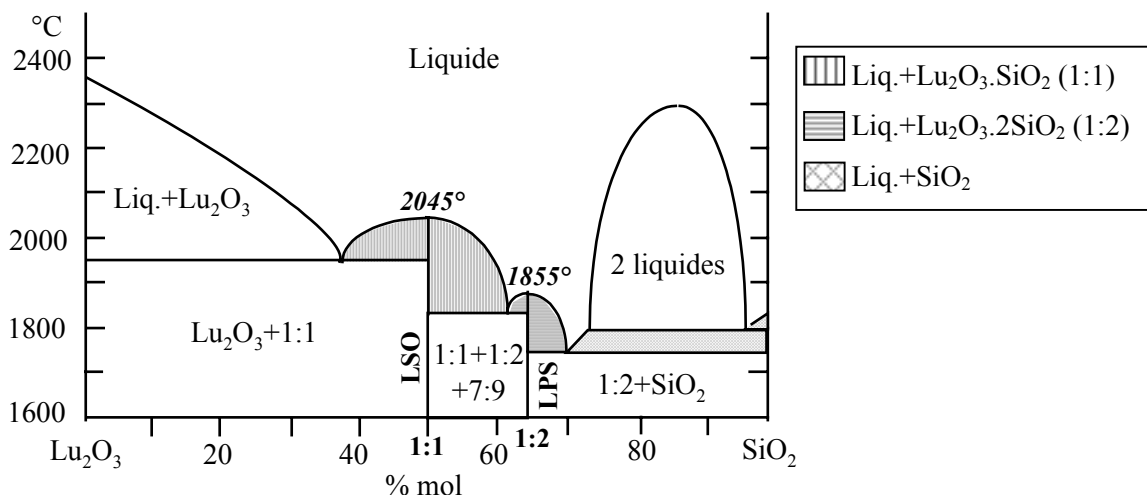


Figure III 1 : Diagramme de phase supposé $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, d'après celui de $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [3,4].

Le diagramme de phase $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ n'existe pas dans la littérature. Néanmoins, par sa taille, l'ion Yb^{3+} est très proche du Lu^{3+} et les silicates observés pour ces deux ions possèdent

les mêmes structures [4]. Le diagramme de phase $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ peut donc être extrapolé à partir de celui de $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Figure III 1). Les diverses températures de changement de phase seront légèrement supérieures pour le lutécium. Par mesure au pyromètre optique [5,6], la température de fusion du composé (1:1) passe de 1975°C à 2045°C entre l'ytterbium et le lutécium et de 1845 à 1855°C pour la composition (1:2). L'étude de ce diagramme révèle l'existence d'une phase (1:2), le pyrosilicate de lutécium $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, à fusion congruente. Moins riche en lutécium que le composé (1:1), Lu_2SiO_5 , sa température de fusion est inférieure de 150 à 200°C.

III. A. 2. Description structurale des composés de type TR_2SiO_5

Famille des oxyorthosilicates TR_2SiO_5

Selon la terre rare mise en jeu, deux types de structures ont été identifiés pour les composés de type TR_2SiO_5 .

Si le rayon ionique de la terre rare est inférieur ou égal à celui de l'ion Dy^{3+} , la structure cristalline est monoclinique, avec un groupe d'espace C2/c (n°15). Les composés à base de lutécium, d'yttrium et de scandium font, entre autres, partie de cette famille. Pour les terres rares de rayon ionique plus élevé, soient les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} , la structure monoclinique appartient alors au groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$. Certains auteurs incluent également les lanthanides de rayon ionique supérieur, tels que La^{3+} , Ce^{3+} ... [4,7] Cependant, des essais de synthèse du matériau Ce_2SiO_5 , effectués au laboratoire, ont abouti à sa décomposition en $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et CeO_2 . De la même façon, la cristallogénèse de TR_2SiO_5 (TR : de La à Eu) n'a pas abouti aux composés attendus [5,8].

Le mécanisme de scintillation des composés dopés cérium repose sur l'incorporation de cet ion au sein d'une matrice optiquement neutre, c'est-à-dire non luminescente. Afin de diminuer la température de fusion de Lu_2SiO_5 , l'ion lutécium peut être remplacé par une autre terre rare, de rayon ionique voisin. En raison de leur structure électronique, les ions Gd^{3+} et Y^{3+} n'interfèrent pas, ou peu, dans le processus de scintillation avec l'ion Ce^{3+} . L'incorporation de gadolinium doit néanmoins être limitée car, comme nous l'avons vu, la phase Gd_2SiO_5 (GSO) ne présente pas la même structure que Lu_2SiO_5 (LSO). L'étude de la composition mixte LGSO ($\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Gd}_{2x}\text{SiO}_5$) a montré que la structure C2/c est conservée jusqu'à 50% de gadolinium [9] ; en théorie cette valeur peut être étendue à 64%. En terme de scintillation, les cristaux de LGSO:Ce présentent des propriétés intermédiaires entre celles du GSO:Ce et du LSO:Ce [10,11]. Ceci est lié à des processus de transfert entre les ions Gd^{3+} et Ce^{3+} [12].

L'incorporation d'yttrium est, quant à elle, illimitée en théorie car les deux matériaux Lu_2SiO_5 (LSO) et Y_2SiO_5 (YSO) ont même structure (solution solide continue). Dans la pratique, elle ne dépassera pas 10% pour l'application en scintillation, afin de ne pas trop

réduire la densité du matériau. Cette substitution permet tout de même un gain d'environ 50°C sur la température de fusion. De plus, l'yttrium aurait un impact positif sur la viscosité du bain fondu, ce qui faciliterait la cristallogenèse et réduirait le nombre de défauts au sein des monocristaux de $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5\text{:Ce}$ (LYSO) [13].

Structure du composé TR_2SiO_5 ($\text{TR} = \text{Lu}$ et/ou Y)

TR_2SiO_5 ($\text{TR} = \text{Lu}$ et/ou Y) cristallise dans le groupe d'espace C2/c , décrit dans l'Annexe I. Cette structure présente cinq types d'oxygène (Figure III 2). Quatre d'entre eux, de O_1 à O_4 , constituent les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ alors que le cinquième, O_5 , n'est pas lié au silicium et participe aux tétraèdres distordus $[\text{OTR}_4]$. C'est pourquoi ce type de matériau, appelé oxyorthosilicate, est généralement écrit $\text{TR}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$. **La terre rare occupe deux types de site** (Figure III 2) : TR_2 entouré de six atomes d'oxygène et TR_1 avec six atomes d'oxygène proches et un plus éloigné (noté 6+1). Dans le cas du site TR_2 , les distances $\text{TR}_2\text{-O}$ varient peu, entre 2,16 et 2,26 Å pour le lutécium ; c'est pourquoi le septième oxygène situé à plus de 3 Å n'est pas considéré comme lié. Par contre, la variation est plus importante pour le site TR_1 , entre 2,16 et 2,34 Å ; le septième oxygène situé à 2,61 Å peut être pris en compte. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le lutécium ou l'yttrium est substitué par une terre rare de rayon plus élevé comme le cérium. Les polyèdres de coordination de TR_1 et TR_2 , de basse symétrie C_1 , sont rassemblés en chaînes compactes qui s'allongent selon l'axe c . Elles sont liées entre elles par des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ ainsi que par le partage d'arêtes entre polyèdres de coordination de la terre rare.

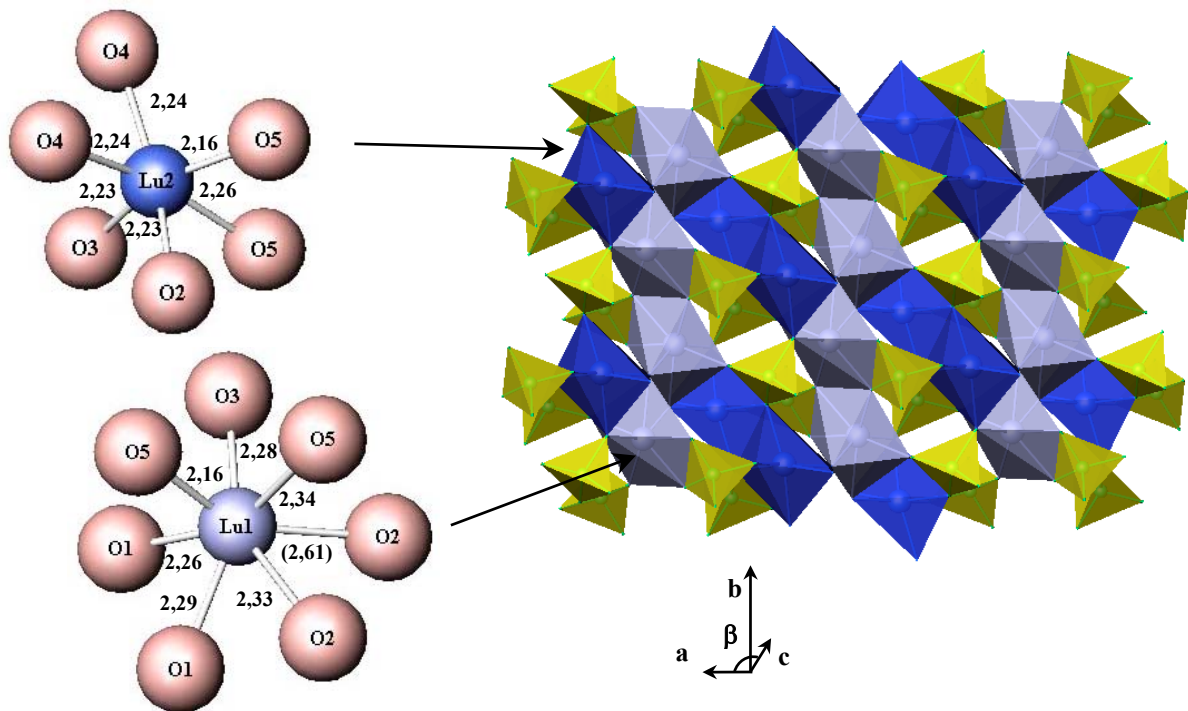


Figure III 2 : Structure de Lu_2SiO_5 (LSO) et environnement des ions Lu^{3+} de type Lu_1 et Lu_2 . Distances en Angströms.

Les paramètres de la maille cristalline de $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ (LYSO), mesurés sur des cristaux broyés, sont donnés dans le Tableau III 1. La substitution de l'ion Lu^{3+} par l'ion Y^{3+} , de rayon ionique supérieur (0,848 et 0,892 Å respectivement [14]), induit une augmentation des paramètres de maille par rapport au composé LSO. La Figure III 3 donne la variation du volume de la maille cristalline des échantillons en fonction du taux de substitution en yttrium. Cette variation de volume suit une loi de Vegard : le volume augmente linéairement avec la teneur en yttrium.

	Groupe d'espace*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Lu_2SiO_5 LSO [15]	n°15, C2/c	14,2774	6,6398	10,2465	122,224	821,74
$\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5$		14,2735 (8)	6,6487 (4)	10,2653 (7)	122,191 (4)	824,4 (2)
$\text{Lu}_{1,4}\text{Y}_{0,6}\text{SiO}_5$		14,3001 (7)	6,6638 (4)	10,3008 (6)	122,194 (4)	830,7 (2)
Y_2SiO_5 YSO [16]		14,442	6,721	10,410	122,36	853,523

Tableau III 1 : Paramètres structuraux de LSO, YSO et LYSO (10 et 30%Y). Les paramètres déterminés par cette étude ont été obtenus par diffraction sur cristaux broyés.

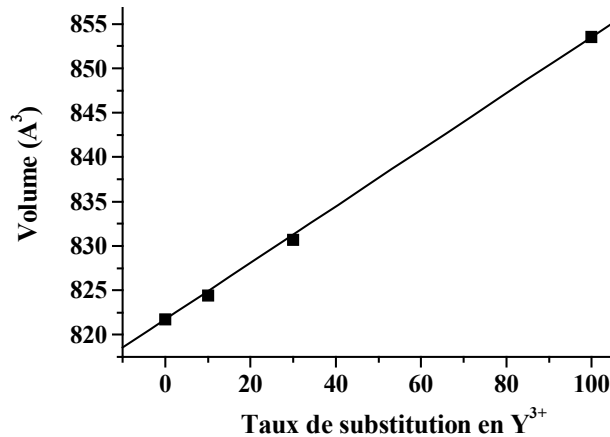


Figure III 3 : Volume de la maille cristalline de $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ en fonction du taux de substitution en Y^{3+} (% atomique) (■) suivant une loi de Vegard.

De plus, pour essayer de connaître la répartition de l'yttrium dans les deux sites du lutécium, un affinement structural par la méthode Rietveld a été effectué sur le diffractogramme d'un cristal broyé de LYSO contenant 30% d'yttrium. Le taux d'occupation X d'un site est défini par :

$$X = \frac{\sum_i Z_i x_i}{Z_{\text{Lu}}} \quad (\text{III-1})$$

où Z_i est le nombre d'électrons de l'élément i et x_i son taux de substitution. Z_i est égal à 71 et 39 pour le lutécium et l'yttrium, respectivement. Pour le matériaux à 30% d'yttrium, le taux moyen d'occupation est donc de 0,863. Si la substitution en yttrium se fait préférentiellement sur le site TR_1 , par exemple, le taux d'occupation de TR_1 sera alors inférieur à ce taux moyen

* Les tables internationales de cristallographie des groupes d'espace C2/c et C2/m sont données en Annexe I.

et celui de TR_2 y sera supérieur. La moyenne des taux d'occupation des sites TR_1 et TR_2 restera égale au taux d'occupation moyen défini précédemment.

Les résultats de l'affinement structural du composé à 30% d'yttrium sont présentés Figure III 4. Le taux d'occupation de TR_2 est égal à 0,90, ce qui signifie que la population de ce site est constituée à 78,5% de lutécium et 21,5% d'yttrium. Pour TR_1 , il est de 0,83 ; soient 61,5% de lutécium et 38,5% d'yttrium. Par conséquent, l'yttrium substitue préférentiellement le lutécium dans le site TR_1 , c'est-à-dire le site le plus "large" avec 6+1 atomes d'oxygène voisins. Le site TR_1 accueille donc environ 2 fois plus d'yttrium que le site TR_2 .

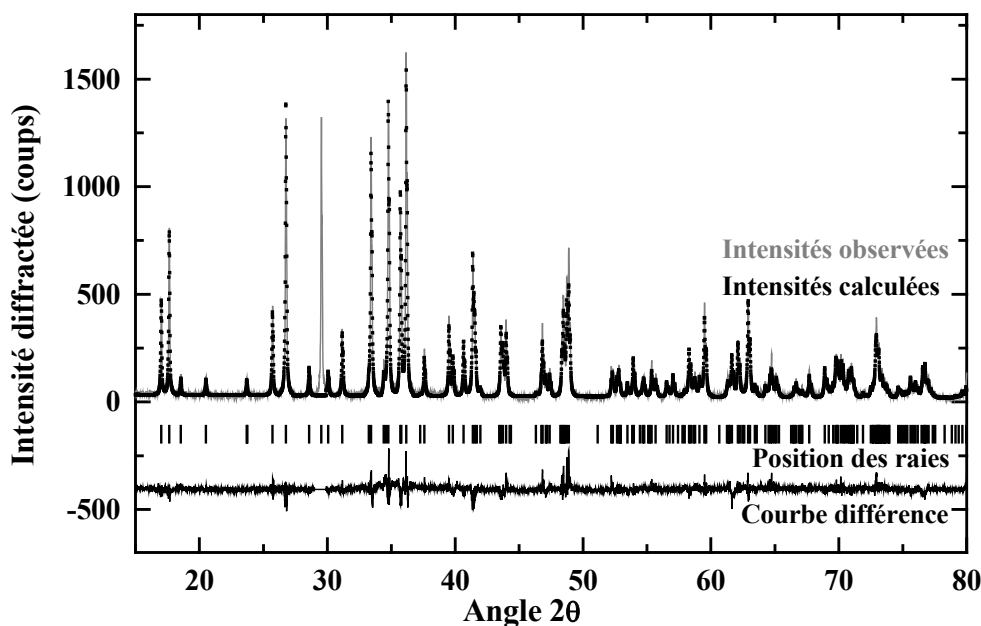


Figure III 4 : Affinement Rietveld du diffractogramme sur cristal broyé de $Lu_{1,4}Y_{0,6}SiO_5$ (LYSO avec 30% d'yttrium). $\lambda_{K\alpha C0}$; $\chi^2=2,4$; facteur de Bragg : $R_B=9,2$.

III. A. 3. Description structurale des composés de type $TR_2Si_2O_7$

Famille des pyrosilicates $TR_2Si_2O_7$

Selon la terre rare mise en jeu et la température d'élaboration, sept types structuraux ont été identifiés pour les composés de formule $TR_2Si_2O_7$ (Figure III 5).

Si le rayon ionique de la terre rare est supérieur ou égal à celui de l'ion Er^{3+} , des phases "basse température" et "haute température" coexistent. Pour les petites terres rares, telles que les ions Sc^{3+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} et Tm^{3+} , quelle que soit la température, la structure est monoclinique, de groupe d'espace $C2/m$. Ce comportement est important lorsque l'on envisage l'obtention de monocristaux. Au cours du refroidissement, le cristal ne subira pas de transition de phase. Pour le composé $Lu_2Si_2O_7$, le refroidissement qui suit la fusion aboutit à une seule forme allotropique, ce qui permet d'obtenir aisément la phase.

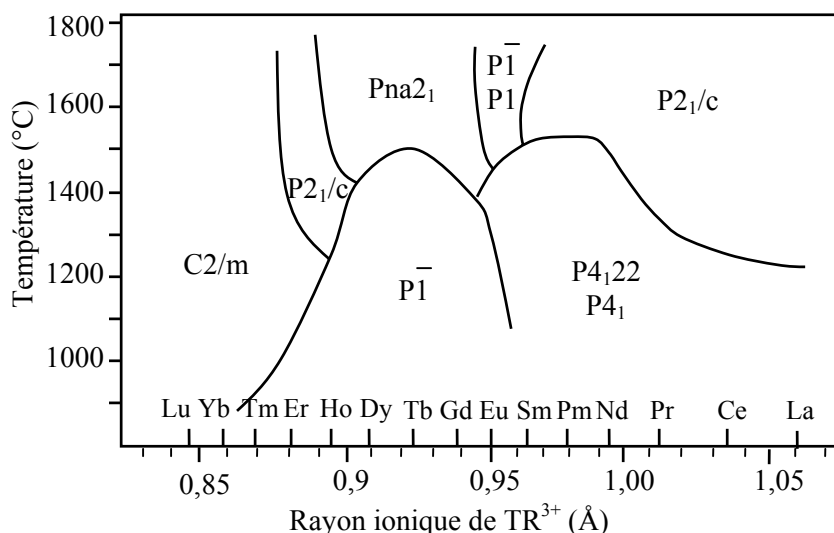


Figure III 5 : Structures des composés (1:2) $TR_2Si_2O_7$ en fonction de la terre rare et de la température d'élaboration. D'après [4,17,18].

Structure du composé $Lu_2Si_2O_7$

$Lu_2Si_2O_7$ est un pyrosilicate de lutécium de symétrie monoclinique (groupe d'espace n°12, $C2/m$, décrit dans l'Annexe I), de structure identique au minéral naturel thortveitite ($Sc_2Si_2O_7$). **La terre rare occupe un seul type de site** pseudo octaédrique de symétrie axiale C_2 . Cette structure peut se décrire comme un empilement de couches parallèles (001), constituées alternativement d'octaèdres LuO_6 et de groupements pyrosilicates $[Si_2O_7]$ (Figure III 6). Sur les trois types d'oxygène de cette structure, deux, notés O_2 et O_3 , constituent les atomes d'oxygène terminaux du groupement $[Si_2O_7]$ et sont également liés au lutécium. L'oxygène O_1 est pontant entre les deux ions silicium de $[Si_2O_7]$ et n'est pas lié au lutécium.

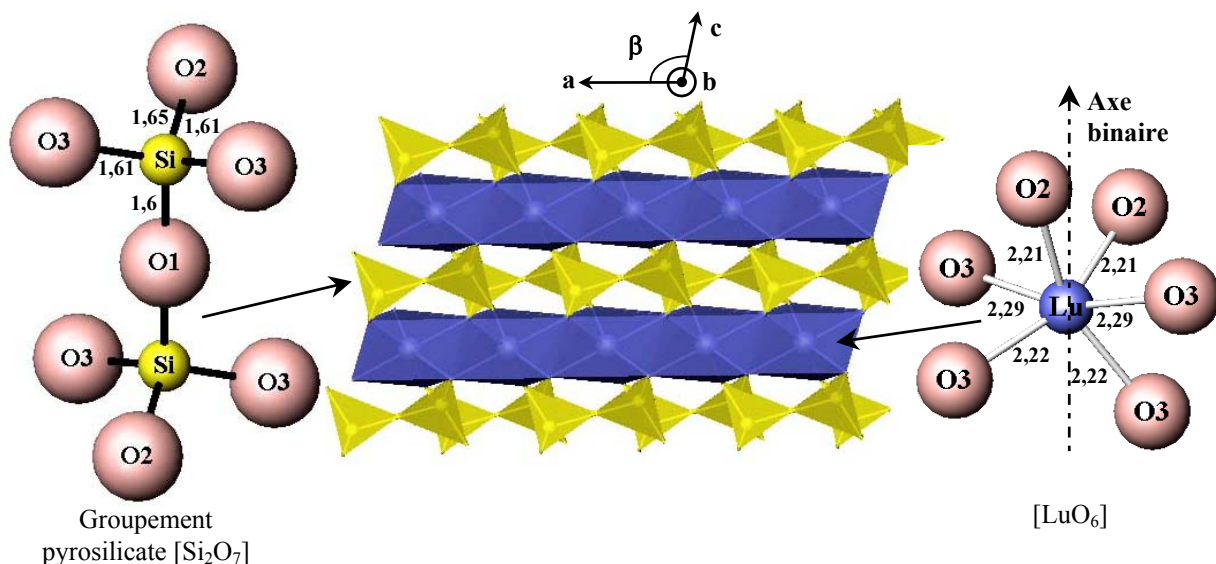


Figure III 6 : Structure de $Lu_2Si_2O_7$ (LPS). Distances en Angströms.

Les paramètres cristallins, déterminés sur cristal broyé et dopé avec 0,5% de cérium, sont donnés dans le Tableau III 2. L'incorporation de l'ion Ce^{3+} , de rayon ionique supérieur au

Lu^{3+} , devrait entraîner une légère augmentation des paramètres cristallins. Cependant, les valeurs trouvées sont légèrement inférieures à celles de la maille de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pur [19]. Ces écarts, très faibles, seraient plutôt liés à des conditions expérimentales différents (mesures sur cristal ou sur poudre...).

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [19]	n°12, C2/m	6,7665	8,8407	4,7195	101,95	276,20
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0,5%Ce		6,7617 (8)	8,833 (1)	4,7127 (6)	101,98 (1)	275,3 (8)

Tableau III 2 : Paramètres structuraux de LPS. Les paramètres déterminés par cette étude ont été obtenus par diffraction sur un cristal broyé.

Comme évoqué plus haut, pour abaisser le point de fusion du LSO (Lu_2SiO_5), deux solutions peuvent être envisagées : la substitution du lutécium par l'yttrium (LYSO : $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$) et la formation d'une phase moins riche en lutécium telle que $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS). L'étude de LPS et LSO a mis en évidence d'importantes différences structurales entre les matériaux LPS et LSO (Figure III 2 et Figure III 6). Ceci entraînera des comportements différents pour ces deux matériaux, en terme de propriétés physiques.

III. B. PROPRIETES PHYSIQUES

L'anisotropie de certaines propriétés physiques, telles que la dilatation, la conductivité thermique ou la dureté, a un fort impact sur la croissance et la découpe des cristaux. De plus, pour une application industrielle telle que la géophysique, des matériaux non hygroscopiques et résistants sont à privilégier. Enfin, en vue d'applications en scintillation, l'efficacité de détection de la lumière dépend de l'indice de réfraction du matériau. C'est pourquoi nous avons caractérisé ces propriétés physiques, en fonction de l'orientation des cristaux de LPS et LYSO.

III. B. 1. Dureté

Mesures de dureté par la méthode Knoop

La dureté d'un matériau reflète la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration d'un autre matériau plus dur. Les mesures de microdureté présentent l'avantage de ne pas être véritablement destructives puisqu'elles n'endommagent qu'une petite surface de l'échantillon. Comme les oxydes sont des matériaux fragiles*, nous avons choisi le procédé Knoop, où la pièce pénétrante est un diamant en forme de losange très allongé. L'empreinte étant

* Un matériau fragile est tel que, sous une contrainte, il se déforme de manière élastique jusqu'à la rupture. En revanche, pour les matériaux ductiles, on observe avant la rupture une phase de déformation plastique.

unidirectionnelle, il est possible de détecter une anisotropie éventuelle dans le plan étudié. La dureté de Knoop HK (kg mm^{-2}) est donnée par l'expression :

$$HK = 14230 \times \frac{p}{L^2} \quad (\text{III-2})$$

où L est la grande diagonale du losange en μm et p la masse de la charge appliquée en gramme.

L'appareil utilisé est un microduromètre Durimet (Leitz). Les échantillons étudiés sont des lames monocristallines orientées et polies de manière à explorer les plans (001), (010) et (100) pour LPS et (001), (010) pour LYSO. Une masse de 100 g est appliquée pendant 10 secondes. Pour un plan donné, nous effectuons trois mesures tous les 20° , en balayant sur plus de 180° . La précision des mesures d'empreintes est d'environ $1 \mu\text{m}$, soit 5% de la valeur de la dureté. Les empreintes sont relativement bien définies. Cependant, pour les cristaux de LPS, elles sont souvent fissurées et entourées d'auréoles irisées. Ce phénomène est lié au caractère fragile du matériau et provient probablement de clivages ou décollements de plans sous-jacents après relâchement des contraintes. Les variations de la dureté de Knoop dans les différents plans sont regroupées Figure III 7 et Figure III 8, pour LPS et LYSO respectivement.

La dureté moyenne des deux matériaux se situe aux alentours de $980\text{-}1000 \text{ kg mm}^{-2}$, soit environ 7-7,5 Mohs. Ce résultat est légèrement supérieur aux valeurs indiquées par Anan'eva [5,6], entre 6 et 6,5 Mohs. Il est cohérent avec les valeurs trouvées pour des matériaux silicatés : 7 Mohs pour le quartz SiO_2 , 7,5 pour l'andalousite Al_2OSiO_4 , 7,5 pour le zircon ZrSiO_4 ou encore 7,8 pour le béryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ [20].

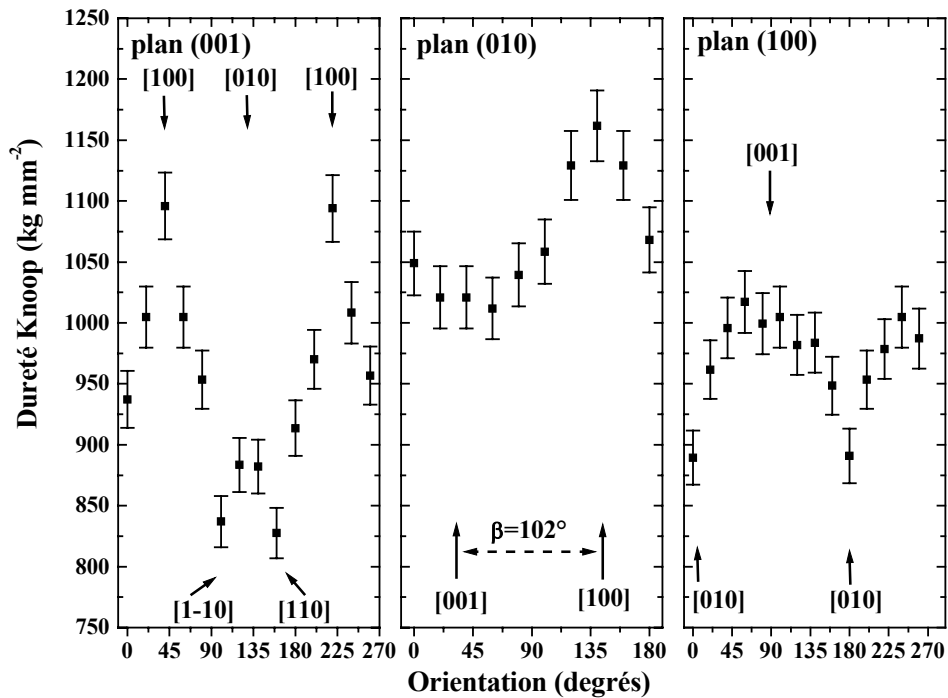


Figure III 7 : Variation angulaire de la dureté de Knoop dans les plans (001), (010) et (100) pour des cristaux de LPS. Les directions cristallographiques sont entre crochets.

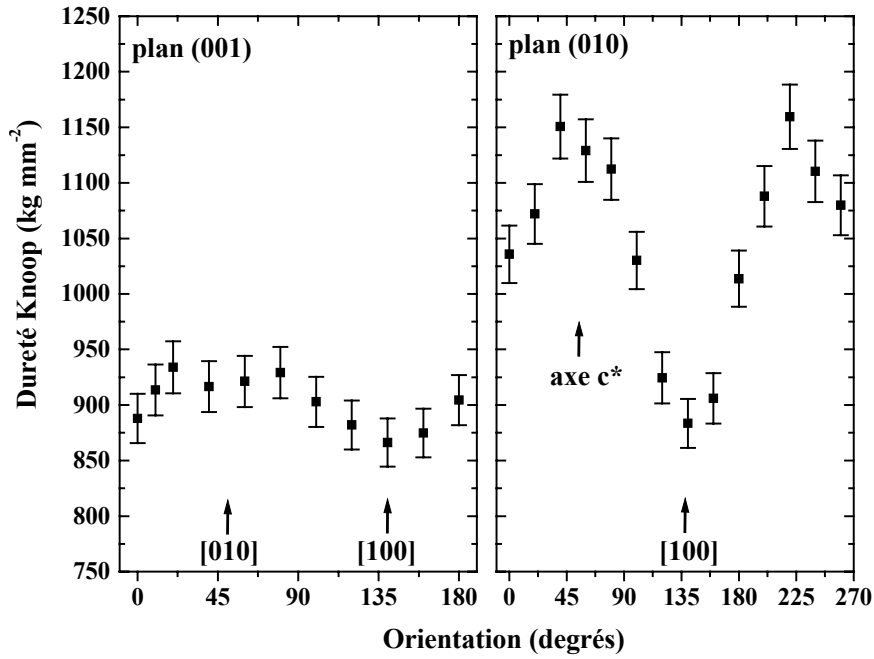


Figure III 8 : Variation angulaire de la dureté de Knoop dans les plans (001) et (010) pour des cristaux de LYSO à 5,6% en yttrium. Les directions cristallographiques sont entre crochets.

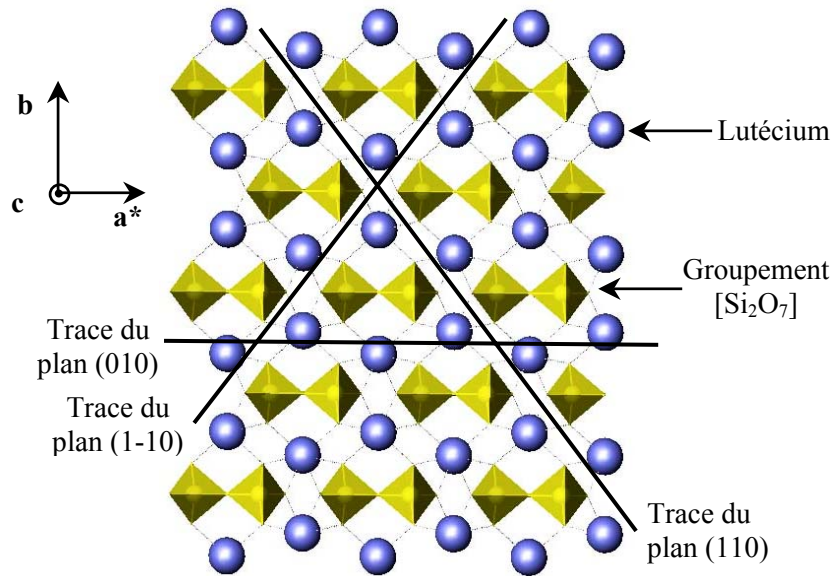


Figure III 9 : Mise en évidence des plans de clivage dans la structure $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS). Projection selon le plan (001).

L'anisotropie de dureté peut être évaluée en calculant le rapport entre les valeurs extrêmes de la dureté dans un même plan. Pour LYSO, l'anisotropie est faible dans le plan (010) avec une valeur de 1,3 et quasi inexistante dans le plan (001) avec une valeur de 1,08.

L'anisotropie est légèrement plus marquée pour le LPS avec un coefficient de 1,15 dans les plans (100) et (010) et de 1,33 dans le plan (001). Pour les cristaux de LPS, la dureté est minimale selon les directions [110] et [1-10] (830 kg mm^{-2}). Les plans (110) et (1-10) sont des plans de clivage "facile". Selon la direction [010], la dureté est également faible

(890 kg mm⁻²), le plan correspondant (010) est un plan de clivage qui apparaît seulement sous certaines contraintes.

Les liaisons Si-O (1,6 Å) sont plus courtes que les liaisons Lu-O (2,2 Å) et sont donc plus difficiles à rompre. Dans la structure LPS, les directions [110] et [1-10] liées au clivage ne contiennent pas de liaisons Si-O (Figure III 9), ce qui explique les clivages observés. À l'inverse, le maximum de dureté est observé selon l'axe **a**. Cette direction [100] présente des enchaînements de tétraèdres de silicium et donc des liaisons Si-O difficiles à rompre.

Influence sur la croissance et la découpe des cristaux

Sous l'effet de contraintes thermiques, pendant la croissance ou le refroidissement, les cristaux de LPS se fracturent selon les plans de clivage (110) et (1-10) principalement (Figure III 10a). Afin de limiter ces contraintes, il convient de restreindre les gradients thermiques radiaux subis par le cristal. Or, l'existence d'un gradient radial est inévitable comme nous l'avons vu au Chapitre II, § II.A.2. Cet effet est cependant limité pour des cristaux de petits diamètres [21]. Mais il n'est pas envisageable de limiter la taille des cristaux pour une application industrielle. Une autre solution consiste à allonger la **zone d'affinage**. En effet, l'interface entre le germe et le nouveau cristal est source de contraintes et de dislocations. Prolonger l'affinage permet donc de limiter le nombre de fractures qui pourront se propager dans le corps du cristal. Dans le cas de LPS, un affinage de 8 à 15 mm environ pour les cristaux de 1 pouce de diamètre minimise les fractures.

L'**orientation du germe** permet également de limiter les effets des contraintes thermiques. Une croissance orientée parallèlement au plan de clivage est à privilégier.

La dernière manière de limiter les contraintes d'origine thermique consiste à **refroidir très lentement** le cristal à l'issue de la croissance. Ce refroidissement, d'une durée de 50 à 55 heures pour les cristaux de 1 pouce, permet la migration des dislocations vers la surface du cristal et le relâchement des contraintes.

L'optimisation de ces conditions de croissance a permis d'obtenir des cristaux de LPS de 1 pouce de diamètre **non fracturés et de forme régulière** (Figure III 10b)

L'existence des plans de clivage rend la découpe des cristaux de LPS délicate. Lorsque la coupe se fait perpendiculairement au clivage, des fissures ont tendance à apparaître au niveau des arêtes. La découpe parallèle au plan de clivage conduit aussi à de petites fractures. Un comportement similaire lors de la croissance et de la découpe avait été noté pour les cristaux de Gd₂SiO₅ (GSO) avec un plan de clivage (100) [8]. Aujourd'hui, des cristaux de 4 pouces de diamètre sont obtenus par la méthode Czochralski et ce matériau équipe de nombreux appareils de tomographie [22]. Ce problème n'est donc pas insurmontable. Pour le résoudre, il faut parfaitement connaître l'orientation de croissance du cristal et adapter la découpe en fonction. Un **recuit** peut aussi permettre de relâcher les contraintes thermiques. L'influence de la **vitesse de rotation** sur les fractures a également été démontrée pour des cristaux de

GSO [21]. Kurata *et al.* ont proposé une vitesse de rotation rapide en tête du cristal, de 40 à 100 rpm (rotations par minute), puis une diminution de cette vitesse jusqu'au corps, à 20-30 rpm [23].

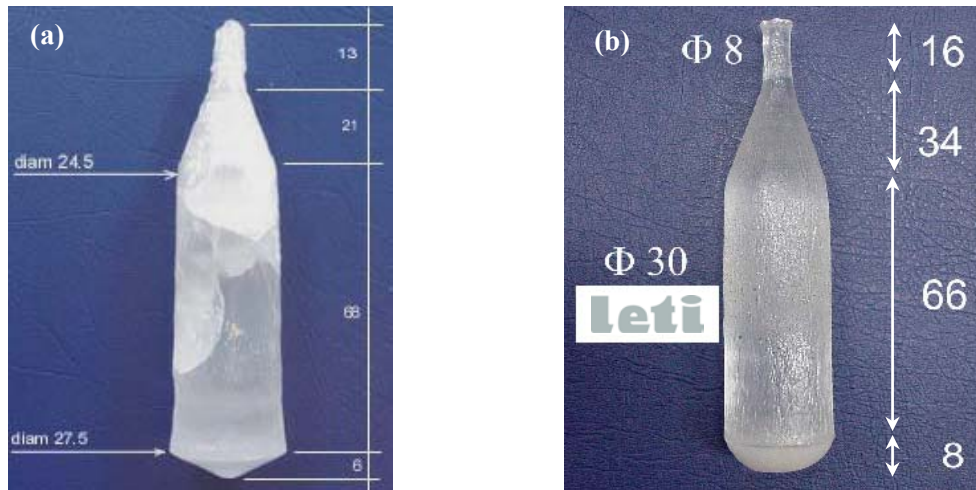


Figure III 10 : Cristaux de 1 pouce de diamètre de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (a) fracturé, (b) bien régulé, après optimisation.

A l'inverse, les cristaux de LYSO présentent peu de problèmes de fractures lors de leur croissance ou découpe. Aucun plan de clivage marqué n'a été observé. Ceci peut être corrélé à des valeurs de dureté légèrement supérieures à celles du LPS et une anisotropie plus modérée (Figure III 8).

Enfin, du point de vue de l'application en géophysique, les matériaux LYSO et LPS sont globalement résistants, avec une dureté de 7 à 7,5 Mohs. Au vu des chocs et vibrations existants, il faudrait cependant tenir compte de l'existence du plan de clivage (110) pour les cristaux de LPS.

III. B. 2. Dilatation thermique

Mesures de dilatation thermique

L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température permet d'avoir accès à l'évolution des paramètres de maille d'un solide cristallin avec la température, autrement dit, à ses coefficients de dilatation thermique dans la direction de ses axes cristallographiques. Les mesures ont été faites sur des monocristaux broyés obtenus par la technique Czochralski*. Une résistance électrique placée sous le porte échantillon permet de chauffer la poudre cristalline déposée à sa surface jusqu'à environ 1 000°C. Un diffractogramme à température ambiante est réalisé au début et à la fin de la série de mesures

* Je tiens à remercier Jean-Paul Souron et Gilles Wallez pour la réalisation de ces mesures au laboratoire de Cristallographie du Solide de l'Université Paris VI (UPMC).

pour tenir compte d'éventuels artefacts expérimentaux tels que la distorsion du porte-échantillon sous l'effet de la chaleur et s'assurer de la cohérence des résultats.

Les diffractogrammes du LPS présentent les pics de la phase ainsi que les pics de l'iridium métallique, provenant du creuset Czochralski. Dans le cas de LYSO, seules les raies du produit sont observées mais leurs intensités relatives varient d'un diagramme à l'autre. Ce problème a aussi été rencontré lors de mesures à température ambiante : pour un même échantillon de LYSO, les intensités pouvaient beaucoup varier d'une mesure à l'autre. Nous savons également que la détermination de la structure LSO n'a pu se faire à partir de la diffraction de rayons X sur monocristal et a nécessité l'emploi de la diffraction de neutrons [15]. Ce problème récurrent au LSO/LYSO pourrait s'expliquer par une forte absorption des rayons X.

Les paramètres de maille sont obtenus par affinement par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme U-fit. Les dilatations thermiques selon les axes cristallographiques sont présentées Figure III 11a et Figure III 12a pour LPS et LYSO respectivement. Le coefficient de dilatation thermique selon la direction cristallographique L, notée α_L , est donnée par la formule :

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad \text{(III-3)}$$

Par ailleurs, la dilatation thermique "macroscopique" de ces deux matériaux a été mesurée sur monocristaux orientés selon les directions cristallographiques **a**, **b** et **c** (Figure III 11b et Figure III 12b)*. Les échantillons ont été chauffés jusque 600°C pour LPS et 950°C pour LYSO à 300 et 150°C h⁻¹ respectivement.

Les coefficients de dilatation obtenus par ces deux méthodes, donnés dans le Tableau III 3, sont cohérents. Les résultats obtenus pour LYSO sont proches de ceux observés pour des cristaux de Y₂SiO₅ (YSO), soient 1,1.10⁻⁶, 7,5.10⁻⁶ et 9,5.10⁻⁶ K⁻¹ selon les axes **a**, **b** et **c** respectivement [24]. Le coefficient de dilatation thermique est plus grand selon les directions **b** et **c** que suivant **a**. La valeur selon l'axe **a** reste à confirmer par des mesures sur monocristal.

La dilatation thermique de LPS est globalement plus faible que celle de LYSO. Une anisotropie est également observée : le coefficient selon **c** est inférieur à ceux selon **a** et **b**.

Influence sur la croissance

Afin de minimiser les effets d'anisotropie lors de la croissance Czochralski, il est préférable d'avoir des coefficients de dilatation assez homogènes dans le plan radial. Par conséquent, les germes de LPS doivent être orientés selon une direction proche de **c**. Pour les cristaux de LPS, un germe orienté selon **c** [001], direction parallèle au plan de clivage (110), peut satisfaire à la fois les exigences de la dureté et de la dilatation.

* Les mesures de dilatation thermique sur monocristaux ont été réalisées par Serma Technologies, Belfort.

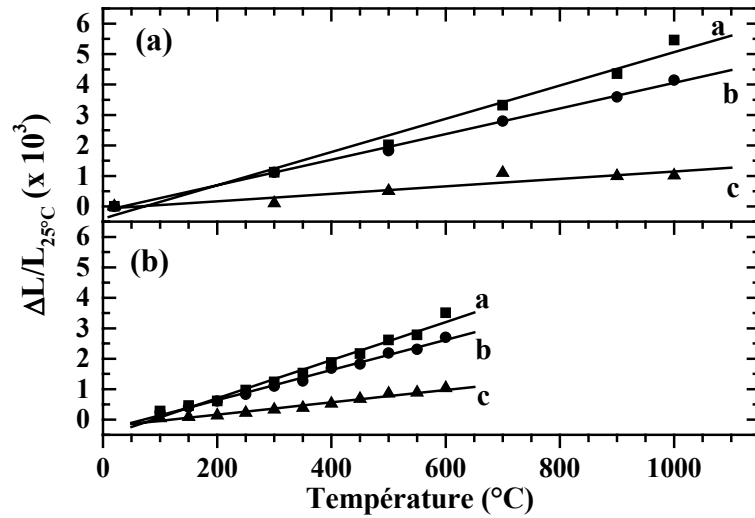


Figure III 11 : Dilatation thermique de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) selon les directions a (■), b (●), c (▲) obtenue par diffraction des rayons X (a) et par mesures sur monocristal (b).

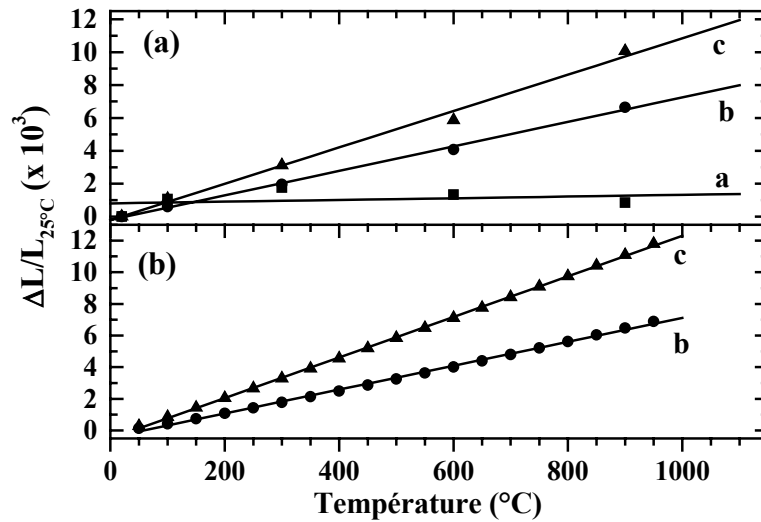


Figure III 12 : Dilatation thermique de $\text{Lu}_{1,888}\text{Y}_{0,112}\text{SiO}_5$ (LYSO:5,6% Y) selon les directions a (■), b (●), c (▲) obtenue par diffraction des rayons X (a) et par mesures sur monocristal (b).

Matériau	Coefficient de dilatation	Dilatométrie sur monocristal (K^{-1})	Diffraction des rayons X (K^{-1})
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS)	α_a	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	α_b	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
	α_c	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
	α_V	-	$10,8 \cdot 10^{-6}$
$\text{Lu}_{1,888}\text{Y}_{0,112}\text{SiO}_5$ (LYSO 5,6% Y)	α_a	-	$0,5 \cdot 10^{-6}$
	α_b	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
	α_c	$12,8 \cdot 10^{-6}$	$11,1 \cdot 10^{-6}$
	α_V	-	$14,8 \cdot 10^{-6}$

Tableau III 3 : Coefficients de dilatation thermique de LPS et LYSO (5,6% Y).

Pour les applications en géophysique, la température de travail varie entre 0 et 200°C selon la profondeur. Vu les faibles valeurs trouvées pour la dilatation thermique de LPS, ces variations thermiques ne devraient pas avoir d'impact sur les cristaux.

III. B. 3. Conductivité thermique

Lors de l'élaboration, le cristal est soumis à de forts gradients thermiques. Sa propension à conduire la chaleur sous l'effet d'un gradient de température va énormément influencer le bon déroulement de la cristallogenèse et la formation de défauts au sein du cristal. Nous avons donc cherché à connaître les conductivités et capacités thermiques de nos cristaux.

L'approximation de Neumann-Kopp, présentée en annexe de la thèse de Romain Gaumé [25], permet de calculer les valeurs théoriques des capacités thermiques c_p . La capacité thermique d'un composé solide est la somme des capacités thermiques des éléments qui le composent, en tenant compte de leur proportions relatives. Dans le cas du LYSO par exemple, la relation de Neumann-Kopp donne :

$$\begin{aligned} c_p(\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5) &= (1-x) \times c_p(\text{Lu}_2\text{O}_3) + x \times c_p(\text{Y}_2\text{O}_3) + c_p(\text{SiO}_2) \\ \text{avec } c_p(\text{Lu}_2\text{O}_3) &= 97,53 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} [20] \\ c_p(\text{Y}_2\text{O}_3) &= 108,72 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ c_p(\text{SiO}_2) &= 44,48 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned} \quad \text{(III-4)}$$

Ceci conduit à une valeur comprise entre 142 et 153,2 J mol⁻¹K⁻¹ pour LYSO, selon sa composition, et 186,5 J mol⁻¹K⁻¹ pour le LPS.

Quant à la conductivité thermique, elle a été mesurée pour un cristal de LYSO (10% Y) à 5,48 ± 0,5 W m⁻¹K⁻¹ à température ambiante. Cette valeur est obtenue par une technique photothermique, reposant sur la réflectance d'une surface chauffée par un laser [25]*. Cette méthode donne aussi accès à la capacité thermique du matériau, estimée à 142 J mol⁻¹K⁻¹, ce qui est cohérent avec la valeur théorique de Neumann-Kopp. La conductivité thermique de cristaux orientés de LYSO (5% Y) a également été mesurée à 1 000°C[#] : 1,83 et 2 W m⁻¹K⁻¹ selon **b** et **c** respectivement. D'autres mesures sont en cours pour connaître la conductivité thermique de nos matériaux selon l'orientation.

III. B. 4. Indices de réfraction

La propagation d'une onde lumineuse dans un cristal est affectée par la symétrie de ce cristal. Le LPS est un matériau biaxe négatif (groupe III) car il est de symétrie monoclinique (se reporter à l'Annexe II). Il possède par conséquent trois indices optiques, n_X , n_Y et n_Z , formant un trièdre orthogonal direct. L'orientation relative des repères cristallographiques (**a,b,c**) et cristallographiques (**X,Y,Z**) a pu être précisée et est présentée Figure III 13 [26].

* Je tiens à remercier Johan Petit du LCAES pour la réalisation de ces mesures de conductivité thermique au Laboratoire d'Optique Physique de l'ESPCI.

[#] Les mesures de conductivité thermique à 1 000°C ont été réalisées par Serma Technologies.

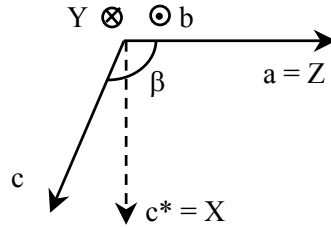


Figure III 13 : Orientation relative des trièdres cristallographiques et cristallographiques dans LPS.

Mesures des indices de réfraction du LPS

Les indices de réfraction du LPS ont été mesurés par la méthode du minimum de déviation décrite en Annexe II, avec une précision de 2.10^{-4} . La variation des indices en fonction des longueurs d'onde (ou courbe de dispersion) est modélisée par l'équation de Sellmeier:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (\text{III-5})$$

pour laquelle les longueurs d'onde λ sont exprimées en micromètres. Les coefficients A , B , C et D sont calculés sur la base des résultats expérimentaux pour chaque direction cristallographique. Le Tableau III 4 regroupe ces mesures pour les trois indices de réfraction ainsi que les indices calculés par régression polynomiale suivant l'équation de Sellmeier. Les indices pour la longueur d'onde d'émission de l'ion Ce^{3+} dans le LPS (soit 380 nm environ) peuvent être obtenus par extrapolation. Les coefficients de l'équation de Sellmeier sont donnés dans le Tableau III 5, d'après les courbes de dispersion de la Figure III 14. La biréfringence maximale ($n_z - n_x$) est en moyenne de 0,054.

Influence des indices de réfraction en scintillation

Par la méthode d'immersion dans des liquides d'indices, Anan'eva *et al.* ont mesuré les indices de différents oxyorthosilicates et pyrosilicates de terres rares [6]. Les conditions expérimentales n'étant pas explicitées, nous pouvons supposer que les mesures ont été réalisées sur des lames cristallines très fines et orientées, en utilisant une lampe au sodium (0,589 μm). Les indices de cristaux silicates employés en scintillation sont regroupés dans le Tableau III 6. Les cristaux d'oxyorthosilicates sont biaxes positifs.

Comparés au BGO ($n=2,15$), les indices de réfraction des silicates sont relativement proches de l'indice du verre ($n=1,5$) ce qui permet un couplage satisfaisant du scintillateur avec le détecteur [27].

Les cristaux de LPS présentent une biréfringence légèrement plus marquée que les oxyorthosilicates. La vitesse V de la lumière dans un milieu d'indice n est égale à c/n ($c = 3.10^8 \text{ m s}^{-1}$). Pour traverser un cristal de 30 mm de long, les photons mettront seulement 6 ps de plus selon l'axe cristallographique Z que selon l'axe X. La résolution temporelle étant de l'ordre de quelques centaines de picosecondes (Chapitre IV, § IV.C.3.), l'anisotropie des

indices de réfraction ne devrait donc pas avoir de conséquence sur la qualité des mesures de scintillation.

λ (μm)	n_x		n_y		n_z	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0,380	-	1,7418	-	1,7813	-	1,7987
0,4047	1,7362	1,7362	1,7751	1,7751	1,7924	1,7923
0,4358	1,7306	1,7306	1,7688	1,7689	1,7860	1,7858
0,46782	1,7259	1,7259	1,7639	1,7638	1,7805	1,7805
0,47999	1,7244	1,7244	1,7622	1,7621	1,7789	1,7787
0,50858	1,7213	1,7213	1,7588	1,7587	1,7752	1,7751
0,5461	1,7180	1,7179	1,7548	1,7550	1,7713	1,7712
0,5770	1,7156	1,7156	1,7522	1,7524	1,7687	1,7686
0,5890	1,7148	1,7148	1,7515	1,7515	1,7678	1,7677
0,64385	1,7117	1,7117	1,7483	1,7481	1,7643	1,7641

Tableau III 4 : Mesures des indices de réfraction d'un cristal de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pour différentes longueurs d'onde dans le visible. Comparaison avec les valeurs théoriques de l'équation de Sellmeier.

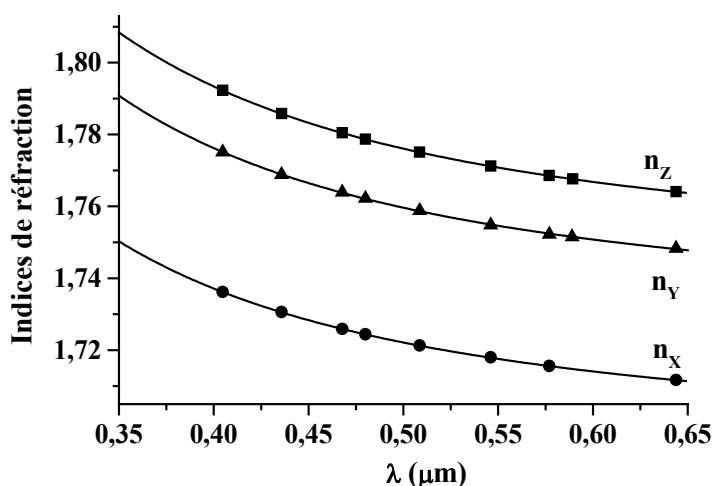


Figure III 14 : Courbes de dispersion des indices de réfraction d'un cristal de LPS non dopé, comparées avec la loi de Sellmeier (III-5) pour les coefficients du Tableau III 5.

	n_x	n_y	n_z
A	2,8821	3,0028	3,0503
B	0,02059	0,02280	0,02548
C	0,00953	0,01140	0,00680
D	0,00712	0,00821	0,00158

Tableau III 5 : Coefficients de Sellmeier des indices de réfraction de LPS, suivant les axes X, Y et Z.

	n_x	n_y	n_z
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1,713	1,754	1,765
Lu_2SiO_5	1,797	1,803	1,825
Y_2SiO_5	1,78	1,784	1,811
Gd_2SiO_5	1,871	1,884	1,91

Tableau III 6 : Indices de réfraction de cristaux scintillateurs, mesurés par [6].

III. C. INCORPORATION DU DOPANT Ce^{3+}

A première vue, l'incorporation de l'ion Ce^{3+} au sein des matrices LPS et LSO doit se faire *via* la substitution de l'ion Lu^{3+} . La comparaison des rayons ioniques du Ce^{3+} (1,034 Å) et des cations Lu^{3+} et Si^{4+} (0,848 et 0,26 Å, respectivement) indique que les sites du lutécium offrent la meilleure position [14]. Cependant, la différence entre les rayons ioniques de Lu^{3+} et Ce^{3+} peut rendre difficile l'incorporation du cérium, conduisant à une concentration réelle en cérium inférieure à celle souhaitée. Nous avons donc étudié la ségrégation du cérium entre le bain fondu et le cristal lors de l'élaboration par la technique Czochralski. La distribution de l'yttrium dans LYSO est aussi présentée.

D'autre part, la description structurale de LPS et LSO/LYSO a mis en évidence d'importantes différences structurales entre les matériaux LPS et LSO/LYSO, notamment pour les sites de la terre rare (Figure III 2 et Figure III 6). Cette observation a motivé une étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) de l'ion Ce^{3+} , de configuration $4f^1$, dans ces deux matrices. La RPE est une technique de choix pour l'étude du caractère multi-site d'un ion dans la mesure où le facteur g , en reflétant l'anisotropie du site dans lequel l'ion est situé, est directement lié à la fonction d'onde du niveau que l'on sonde et cette fonction d'onde est déterminée par le champ cristallin ressenti par cet ion. Si un ion se trouve dans plusieurs sites ou environnements différents, le spectre RPE associé à cet ion présentera pour chaque type de site une ou plusieurs transitions distinctes.

III. C. 1. Coefficients de ségrégation

La ségrégation de l'ion dopant est un phénomène connu lors de la croissance de cristaux. L'ion introduit dans la matrice a une affinité plus ou moins marquée pour le cristal ou la zone fondue. Pour cela, un coefficient de ségrégation est défini par :

$$k = \frac{C_s}{C_l} \quad (\text{III-6})$$

où C_s et C_l sont les concentrations en "dopant" dans le solide et le liquide, respectivement.

Lorsque $k < 1$, la concentration du dopant dans le solide est plus faible qu'attendue et le dopant se concentre dans le liquide. Au fil de la croissance, le liquide s'enrichit ainsi en dopant. Par suite, le solide qui se forme s'en trouve enrichi également : tout au long du cristal, la concentration en dopant va augmenter. Ceci est quantifié par l'équation suivante [28] :

$$C_s = kC_0(1 - f_c)^{k-1} \quad (\text{III-7})$$

avec C_0 , la concentration initiale du bain et f_c , la fraction de liquide cristallisée.

La ségrégation est d'autant plus dommageable que la fraction cristallisée est grande (Figure III 15). Si ce gradient est trop important, la composition de certaines parties du cristal sera trop éloignée de la composition optimale.

① Concentrations en Cérium, Ce^{3+} et Ce^{4+}

Nous résumons ici les méthodes de caractérisation donnant accès aux diverses concentrations en cérium (teneur totale en cérium, en Ce^{3+} , en Ce^{4+}).

La concentration totale en cérium est déterminée par des **analyses GDMS, ICP ou microsonde**. Les concentrations en Ce^{3+} et Ce^{4+} sont difficilement accessibles.

La **spectroscopie d'absorption** fournit quelques informations sur les concentrations relatives en Ce^{3+} et Ce^{4+} . La présence d'ions Ce^{3+} se traduit par des bandes d'absorption intenses, correspondant aux transitions entre le niveau fondamental $4f^1$ ($^2F_{5/2}$) et les niveaux excités $5d^1$ du Ce^{3+} . Un front d'absorption, au-delà de 300 nm, est caractéristique du transfert de charge $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. La comparaison des spectres d'absorption de différents cristaux permet donc de connaître l'évolution des concentrations relatives en Ce^{3+} et Ce^{4+} . Pour la plupart des cristaux étudiés, la bande de transfert de charge est quasi inexistante. L'intensité des bandes d'absorption de l'ion Ce^{3+} dans divers cristaux suit la même évolution que la concentration en cérium totale. Le cérium est donc incorporé majoritairement sous forme Ce^{3+} dans les matrices LPS et LYSO/LSO.

L'ion Ce^{3+} , de configuration $4f^1$, est observable par **Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)**. Pour accéder à la concentration en espèces paramagnétiques, il est possible, en théorie, de comparer l'intensité du signal RPE étudié avec celle d'une référence de concentration connue, telle que le DPPH (DiPhénylPicrylHydrazyl). Cependant, dans notre cas, les mesures se font sur monocristaux et l'intensité du signal RPE de l'ion Ce^{3+} est fonction de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique. Nous n'avons donc pas quantifié la concentration en Ce^{3+} par cette méthode.

Par **spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)**, les niveaux de cœur $3d$ du cérium présentent des spectres de structure très différente selon le degré d'oxydation de l'ion cérium. Lors de l'étude XPS du composé LPS dopé avec 8% de cérium initialement (Chapitre V, § V.D.2.), seule la structure caractéristique de l'ion Ce^{3+} a été observée, ce qui confirme l'incorporation majoritaire du cérium sous forme trivalente.

La spectroscopie d'absorption **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure) du seuil L_{III} du cérium permettrait de quantifier directement les ions Ce^{3+} et Ce^{4+} , par comparaison avec des échantillons de référence (nitrate de Ce(III) et oxyde de Ce(IV)). Des premières mesures effectuées sur des cristaux de LSO et LYSO dopés cérium ont montré que le cérium est quasi exclusivement sous forme trivalente dans ces matériaux [29].

Enfin, dans ce manuscrit, le terme “concentration initiale” ou “concentration dans le bain” se rapporte à la quantité de dopant que nous avons volontairement incorporée au début de la synthèse. La “concentration finale” ou “concentration réelle” dans le cristal correspond à la quantité de dopant réellement présente au sein du cristal après son élaboration.

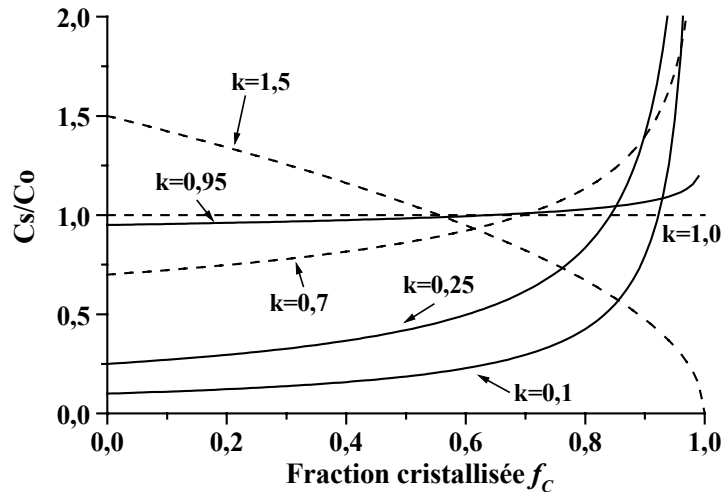


Figure III 15 : Evolution théorique de la concentration en dopant dans un cristal au cours de la croissance, selon l'équation (III-7). En traits plein, exemples de l'yttrium dans LSO ($k_{Y/LSO} = 0,95$), du cérium dans LPS ($k_{Ce/LPS} = 0,1$) et $Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO_5$ ($k_{Ce/LYSO-10} = 0,25$).

Composition initiale (% atomique)	Composition réelle (% at.)		Coefficient de ségrégation k
	Tête ($f_c \approx 0,02$)	Pied ($0,4 \leq f_c \leq 0,7$)	
LPS:0,05% Ce	0,005% Ce	0,01% Ce	$k_{Ce/LPS} \approx 0,1$
LPS:0,25% Ce	0,024% Ce	0,039% Ce	
LPS:0,35% Ce	0,033% Ce	0,071% Ce	
LPS:0,5% Ce	0,068% Ce	0,1224% Ce	
LYSO : 0,11% Ce et 10% Y	0,027% Ce et 9,5% Y	0,05% Ce et 10,2% Y	$k_{Ce/LYSO-10}=0,25$ $k_{Y/LSO}=0,95$
LYSO : 0,11% Ce et 5,6% Y	0,025% Ce, 5,3% Y	0,058% Ce, 5,9% Y	$k_{Ce/LYSO-5,6}=0,23$ $k_{Y/LSO}=0,95$
LYSO : 0,2% Ce et 5,6% Y	0,046% Ce, 5,3% Y	-	

Tableau III 7 : Incorporation du cérium et de l'yttrium dans les matrices $Lu_2Si_2O_7$ et Lu_2SiO_5 . f_c est la fraction de bain cristallisée. Une concentration de 0,5% atomique en cérium correspond à $7,24 \cdot 10^{19}$ atomes cm^{-3} dans LPS et 0,2% at. dans LYSO (5,6% yttrium) équivaut à $1,94 \cdot 10^{19}$ atomes cm^{-3} .

Le Tableau III 7 rassemble les résultats des analyses GDMS, ICP et/ou microsonde effectuées sur différents échantillons, prélevés en tête et pied de cristaux de LYSO et LPS.

Au sein des cristaux de **LYSO**, l'incorporation de l'**yttrium** se fait de façon homogène grâce à un coefficient de ségrégation proche de 1 ($k_{Y/LSO}=0,95$). Ceci est à relier aux dimensions voisines des ions Y^{3+} et Lu^{3+} et à leur charge identique.

La concentration en **cérium** varie du simple au double entre tête et pied d'un cristal de **LYSO** avec un coefficient de ségrégation $k_{Ce/LYSO-10}$ de 0,25 pour le composé à 10 % en yttrium et de 0,23 pour le composé à 5,6 % ($k_{Ce/LYSO-5,6}$). Les coefficients de ségrégation du Ce^{3+} dans LSO et YSO sont de 0,22 et 0,34 respectivement [30]. De LSO à LYSO, puis de LYSO à YSO, la taille moyenne de l'ion que substitue le cérium augmente. Il est donc logique que le coefficient de ségrégation augmente également, ce qui est observé.

Pour les cristaux de **LPS**, le coefficient de ségrégation du **cérium** est plus faible, de l'ordre de 0,1 (Tableau III 7). Cette valeur peut être reliée à la taille du site d'accueil du cérium. Nous avons vu que la structure LPS présente un seul site pour la terre rare hexacoordinée, alors que deux sites peuvent accueillir l'ion cérium dans la structure LSO. La comparaison des distances lutécium-oxygène pour ces différents sites (Figure III 2 et Figure III 6) met en évidence la taille supérieure du site TR₁ dans LSO avec 6+1 voisins. L'existence de ce site "large" peut donc expliquer la meilleure substitution du cérium dans LSO. Enfin, il semblerait qu'au-delà d'une certaine concentration initiale en cérium (0,5%) l'incorporation du dopant dans LPS ne suive plus la tendance donnée par l'équation (III-7). Un phénomène de saturation en cérium pourrait expliquer ce comportement, ceci pourrait induire la formation de clusters de cérium ou la présence d'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium n'a jamais été observé au sein des cristaux ou dans le bain cristallisé après croissance. Cependant, la diffraction des rayons X a une sensibilité limitée pour la détection d'une éventuelle phase parasite, avec un seuil de l'ordre de 3%. Pour éviter toute formation de clusters ou de phases parasites, des concentrations modérées en ion cérium doivent être envisagées pour les cristaux de LPS.

Les concentrations en yttrium et cérium ne suivent pas rigoureusement la loi donnée par l'équation (III-7). Ceci peut s'expliquer par l'influence des paramètres de croissance sur le phénomène de ségrégation. La rotation du cristal lors de sa croissance a pour effet de créer au voisinage de l'interface solide-liquide une couche de diffusion thermique et de matière [28]. Dans ces conditions, le coefficient de ségrégation effectif est différent de la valeur thermodynamique donnée par l'équation (III-7) et dépend des vitesses de rotation et de cristallisation.

Que ce soit pour LPS ou LYSO, la concentration en cérium varie de façon significative entre tête et pied d'un même cristal. Dans l'optique d'un développement industriel, il est important que l'intégralité du cristal soit exploitable, il faut donc éviter les écarts trop importants de composition. Une étude des propriétés de scintillation en fonction de la concentration sera présentée au Chapitre IV.

III. C. 2. Etude RPE de l'ion Ce³⁺ dans LPS et LSO

L'étude RPE porte sur des cristaux orientés* de LPS et LSO dopés respectivement avec 0,5 et 0,25% de cérium dans le bain initial. Le principe de la RPE de l'ion Ce³⁺ est rappelé dans l'Annexe III. Pour résumer, à basse température, l'ion Ce³⁺ se comporte du point de vue de la RPE comme un système de spin effectif $\tilde{S} = \tilde{I} / 2$. De plus, quel que soit l'isotope, le spin nucléaire I est nul, ce qui entraîne l'absence de couplage hyperfin. Par conséquent, pour

* Merci à Denis Pelenc (CEA-LETI) pour son acharnement à orienter ces cristaux.

un site donné, le signal RPE du Ce^{3+} sera composé d'une unique raie lorsque les positions sont magnétiquement équivalentes.

Attribution des signaux RPE

Le spectre RPE de l'ion Ce^{3+} dans un cristal de LPS, enregistré à 12 K pour une orientation donnée, est représenté sur la Figure III 16. Ce signal, constitué d'une unique raie, n'est pas observé pour un cristal non dopé. Il peut donc être attribué à l'ion Ce^{3+} . De plus, si cet ion se trouvait en position interstitielle, il occuperait plusieurs sites de symétrie différente (légères distorsions), ce qui conduirait à plusieurs raies RPE. Cette raie unique indique donc que l'ion Ce^{3+} substitue l'ion Lu^{3+} dans son seul site de symétrie C_2 (Figure III 6), comme c'était le cas pour l'ion Nd^{3+} au sein de la matrice LPS [31].

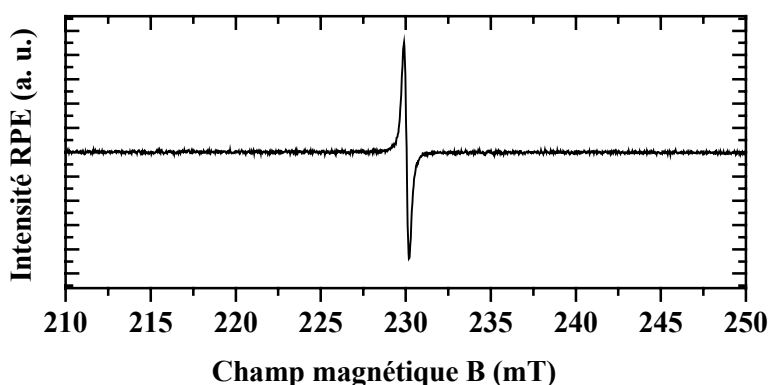


Figure III 16 : Spectres RPE à 12K de l'ion Ce^{3+} dans LPS tel que le champ magnétique $\vec{B}_0$ soit parallèle à l'axe a $[100]$ ($\pm 5^\circ$). Puissance : 20 mW ; amplitude de modulation : 0,3 mT ; fréquence de modulation : 100 kHz ; constante de temps : 20 ms et fréquence : 9,5 GHz.

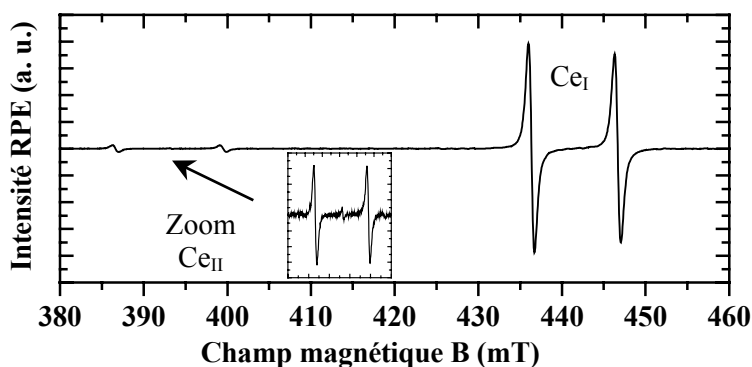


Figure III 17 : Spectres RPE à 12K de l'ion Ce^{3+} dans LSO tel que le champ magnétique $\vec{B}_0$ soit parallèle à l'axe a $[100]$ ($\pm 5^\circ$). Puissance : 20 mW ; amplitude de modulation : 0,3 mT ; fréquence de modulation : 100 kHz ; constante de temps : 20 ms et fréquence : 9,5 GHz.

Le spectre RPE du cérium au sein de LSO, enregistré dans les mêmes conditions, est constitué de deux doublets (Figure III 17). La structure LSO présente deux sites pour la terre rare, de symétrie C_1 (Figure III 2). Si l'insertion du cérium se fait seulement par substitution du lutécium sur ces deux sites, deux raies RPE sont prévues. L'aspect du spectre RPE s'explique par l'existence de deux positions magnétiquement inéquivalentes pour chacun des

sites. Ce comportement a également été noté pour l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice YSO (Y_2SiO_5), de même structure que LSO [32]. Les doublets intense et faible sont notés Ce_I et Ce_{II} respectivement (Figure III 17). La présence de ces seuls doublets ne laisse pas de doute sur leur attribution : les ions Ce^{3+} se substituent au lutécium dans ses deux sites. L'hypothèse du cérium en position interstitielle est écartée [33].

En terme de propriétés optiques, deux types de spectres d'émission et d'excitation sont également observés pour l'ion Ce^{3+} dans la matrice LSO [34]. Comme en RPE, un type de cérium présente des spectres d'émission et d'excitation beaucoup plus intenses que l'autre. Par analogie, les spectres intenses en spectroscopie optique correspondent au signal intense en RPE, soit Ce_I dans notre étude ; et inversement, les spectres peu intenses sont ceux du cérium Ce_{II} .

La concentration relative en Ce^{3+} , mesurée par double intégration des signaux, est égale à 95% de Ce_I et 5% de Ce_{II} , à $\pm 1\%$ près, soit 19 fois plus de cérium de type Ce_I . Ce calcul, effectué pour une dizaine d'orientations différentes, donne une très bonne estimation du peuplement relatif des deux sites car l'intensité des signaux RPE à basse température est directement liée à la concentration en espèces paramagnétiques.

Analyses des variations angulaires

Pour le cérium au sein de la matrice **LPS**, la variation angulaire, donnant accès aux valeurs du facteur g^2 en fonction de l'orientation du champ $\vec{B}_0$, est représentée en Figure III 18. Quelle que soit l'orientation du champ magnétique, une seule raie intense est observée et selon certaines directions, notamment dans le plan (100), aucun signal RPE n'est détecté car la gamme de champ magnétique de l'appareil n'est pas suffisamment étendue (bande X).

Pour la matrice **LSO**, les variations angulaires sont présentées Figure III 19. Pour une orientation quelconque du champ magnétique, deux raies RPE sont observées pour chacun des sites du Ce^{3+} (Ce_I et Ce_{II}). Dans les plans (001) et (100), ces deux raies se superposent lorsque le champ magnétique $\vec{B}_0$ est parallèle aux axes **a**, **b** ou **c**. Cela signifie que ces deux tenseurs g deviennent magnétiquement équivalents selon ces orientations. De la même façon, dans le plan (010), ces deux raies sont quasiment toujours superposées, le léger décalage est lié à une petite désorientation du cristal par rapport au champ magnétique. La précision sur l'orientation est évaluée à $\pm 5^\circ$.

Les rotations ont été réalisées dans les plans (001), (010) et (100), qui ne sont pas orthogonaux dans une structure monoclinique. Par conséquent, la méthode présentée dans l'Annexe III ne peut être appliquée et la matrice représentant le tenseur g n'a pu être obtenue. Néanmoins, pour un site de symétrie C_2 , ce qui est le cas du **LPS**, un des axes principaux du tenseur g est parallèle à l'axe de quantification C_2 , c'est-à-dire à l'axe **b**. De plus, un extremum est "observé" selon l'axe **c** ($g_{cc} \approx 0$). Cela signifie que cette orientation correspond

également à une direction principale du tenseur g . Ces considérations permettent de conclure que g_x , g_y et g_z coïncident avec les axes $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$. Alors que g_z , valeur la plus élevée, est selon l'axe $\mathbf{a}^*$, il n'est pas possible de déterminer si g_x ou g_y sont selon les axes $\mathbf{b}$ ou $\mathbf{c}$. Deux jeux de solutions sont donc obtenus pour les valeurs principales du tenseur g : $|g_x| = 0,74$, $|g_y| \approx 0$, $|g_z| = 2,98$ ou $|g_x| \approx 0$, $|g_y| = 0,74$, $|g_z| = 2,98$. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau III 8, elles sont déduites de la simulation des points expérimentaux de la Figure III 18. Les expressions détaillées de ces simulations sont données dans l'Annexe III, Tableau AIII 1.

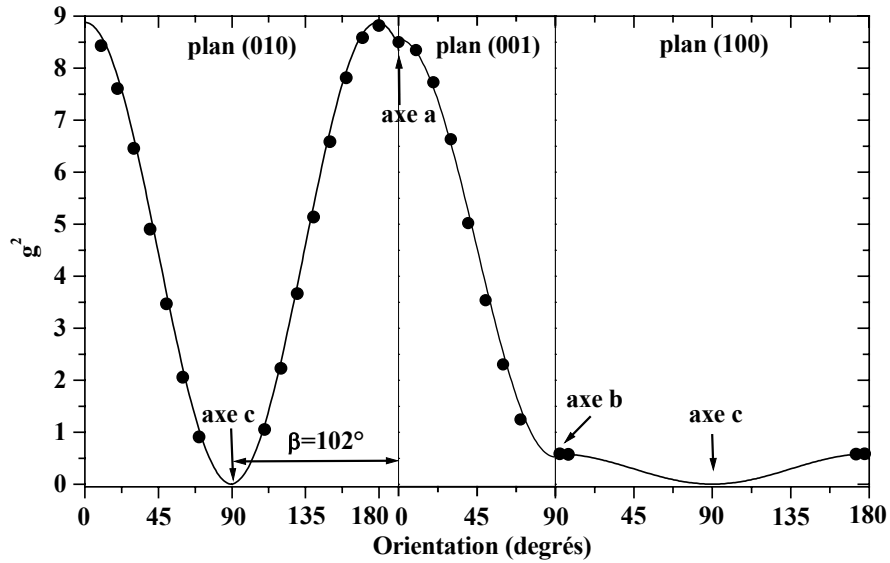


Figure III 18 : Variation angulaire du facteur g^2 dans les plans (100), (010) et (001) pour l'ion Ce^{3+} dans la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS). Les expressions utilisées pour simuler ces variations sont données dans l'Annexe III, Tableau AIII 1.

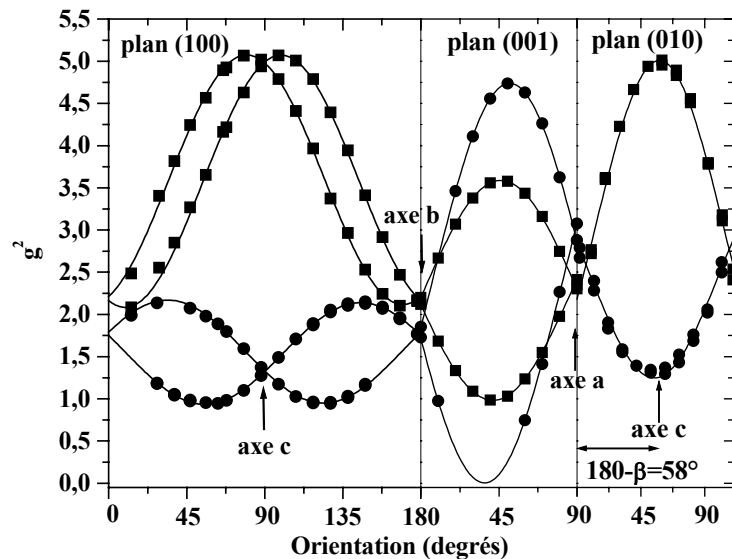


Figure III 19 : Variation angulaire du facteur g^2 dans les plans (100), (010) et (001) pour le Ce^{3+} , Ce_I (■) et Ce_{II} (●), dans la matrice Lu_2SiO_5 (LSO). Les expressions utilisées pour simuler ces variations sont données dans l'Annexe III, Tableau AIII 1.

LPS Ce	LSO Ce _I	LSO Ce _{II}
$ g_{a^*a^*} = g_z = 2,98$	$ g_{\max} = 2,25$	$ g_{\max} = 2,18$
$ g_{aa} = 2,93$	$ g_{\min} = 0,99$	$g_{\min} \approx 0$
$ g_{bb} = 0,74$	$ g_{aa} = 1,53$	$ g_{aa} = 1,71$
$g_{cc} \approx 0$	$ g_{bb} = 1,47$	$ g_{bb} = 1,33$
	$ g_{cc} = 2,23$	$ g_{cc} = 1,15$

Tableau III 8 : Valeurs du tenseur g de l'ion Ce^{3+} selon certaines orientations spécifiques dans les matrices $Lu_2Si_2O_7$ (LPS) et Lu_2SiO_5 (LSO).

Pour le **LSO**, l'ion Ce^{3+} est dans des sites de très basse symétrie C_1 , pour lesquels les directions principales du tenseur g ne coïncident pas nécessairement avec les axes cristallographiques. Les valeurs principales du tenseur g ne peuvent donc pas être déterminées. Les valeurs maximales et minimales de g , ainsi que les valeurs selon les axes cristallographiques sont données dans le Tableau III 8. Une valeur nulle de g est néanmoins observée pour le cérium Ce_{II} dans le plan (001), avec le champ magnétique parallèle à la direction $\mathbf{a} \pm 52^\circ$. Ceci permet d'en déduire que cette direction spécifique correspond à un des axes du tenseur g de ce site.

Fonction d'onde du niveau fondamental de l'ion Ce^{3+} dans le LPS

Le niveau fondamental de l'ion Ce^{3+} , représenté par le doublet de Kramers $|5/2, \tilde{1}/2\rangle$, est une combinaison linéaire d'états $|J, M_J\rangle$, tels que $|M_J| = 5/2, 3/2$ et $1/2$. Le site de l'ion Ce^{3+} dans la matrice LPS est de symétrie C_2 , avec l'axe C_2 parallèle à l'axe cristallographique **b**. L'Hamiltonien de champ cristallin est invariant par les opérations de symétrie de ce groupe et des conditions sont donc imposées sur cette combinaison linéaire (Annexe III). Au total, en symétrie C_2 pour un doublet de Kramers purement $^2F_{5/2}$, une seule combinaison linéaire est possible [35,36] :

$$\left| \frac{5}{2}, \pm \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = p \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle + q \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + r \left| \frac{5}{2}, \mp \frac{3}{2} \right\rangle \quad (\text{III-8})$$

où p , q et r sont les fractions de chaque composante du niveau fondamental, avec la condition de normalisation $p^2 + q^2 + r^2 = 1$. Cette combinaison linéaire conduit aux valeurs de g suivantes :

$$\begin{aligned} g_x &= \pm(6/7)(2\sqrt{5}pr + 4\sqrt{2}qr + 3q^2) \\ g_y &= \pm(6/7)(2\sqrt{5}pr - 4\sqrt{2}qr + 3q^2) \\ g_z &= \pm(6/7)(5p^2 + q^2 - 3r^2) \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

Deux problèmes se posent quant à la résolution de ces équations. Tout d'abord, le signe de chacune des valeurs de g est inconnu car la RPE donne accès à g^2 . De plus, comme nous l'avons noté précédemment, deux jeux de valeurs sont possibles pour $|g_x|$ et $|g_y|$. Ces indéterminations sont source de 8 solutions possibles. En tenant compte de la condition de normalisation, le nombre de solutions est réduit à 4, présentées dans le Tableau III 9. En effet,

quatre solutions donnent $p^2+q^2+r^2 < 1$, ce qui peut s'expliquer par une légère contribution de l'état excité $^2F_{7/2}$. Par contre, les solutions telles que $p^2+q^2+r^2 > 1$ n'ont pas de sens physique et sont écartées. Les solutions 1 et 2 peuvent être retenues car la somme $p^2+q^2+r^2$ est proche de 1 et les valeurs de g qui en découlent sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Ces deux solutions reflètent une contribution prépondérante de l'état $|M_J|=5/2$ (64%) à l'état fondamental du Ce^{3+} dans LPS, alors que les états $|M_J|=1/2$ et $3/2$ contribuent seulement à 31 et 2%, respectivement.

		Solution 1		Solution 2		Solution 3		Solution 4	
A partir des variations angulaires	g_x	0,74		0		-0,74		0	
	g_y	0		0,74		0		-0,74	
	g_z	2,98		2,98		2,98		2,98	
	p	0,8031	-0,8031	0,8031	-0,8031	0,8353	-0,8353	0,8353	-0,8353
	q	-0,5553	0,5553	0,5553	-0,5553	0,3539	-0,3539	-0,3539	0,3539
	r	-0,1372	0,1372	-0,1372	0,1372	-0,2159	0,2159	-0,2159	0,2159
	norm	0,986		0,986		0,9328		0,9328	
Calculés avec les valeurs de p, q, r	g_x	0,76		0		-0,85		0	
	g_y	0		0,76		0		-0,85	
	g_z	3,07		3,07		3,42		3,42	

Tableau III 9 : Détermination à partir de l'équation (III-8) de la fonction d'onde du niveau fondamental de l'ion Ce^{3+} dans LPS. Les premières valeurs de g sont les valeurs expérimentales, les secondes sont calculées à partir des valeurs de p, q et r selon l'équation (III-9).

L'Annexe III regroupe les combinaisons linéaires permises pour n'importe quelle symétrie ponctuelle, ainsi que les valeurs de g correspondantes. Dans le cas du LSO, les valeurs principales du tenseur g n'ont pu être déterminées. De plus, comme le montre l'Annexe III, la symétrie C_1 des sites du cérium est trop basse pour conduire à une combinaison linéaire du niveau fondamental. Il n'est donc pas possible de connaître la fonction d'onde du niveau fondamental du Ce^{3+} dans cette symétrie.

III. C. 3. Relaxation spin-réseau

Etude RPE de l'ion Ce^{3+} en température

Lorsque la température augmente, les raies RPE de l'ion Ce^{3+} s'élargissent jusqu'à disparaître. Ce phénomène est dû à la relaxation spin-réseau [37]. Les signaux RPE du Ce^{3+} sont observés jusqu'à 70 et 110 K environ pour les matrices LSO et LPS, respectivement. La détection de signaux RPE à de telles températures est inhabituelle pour un ion dont l'état fondamental n'est pas un état S, soit Gd^{3+} ou Eu^{2+} . Généralement, le signal du Ce^{3+} disparaît au-delà de 60 K (Tableau III 10). Seules quelques matrices, dont $YAl_3(BO_3)_4$, ont montré des températures de disparition du signal du cérium plus élevées [38,39].

Matrice	Symétrie	T _{dis} (K)	Processus	Δ (cm ⁻¹)	Références
Lu ₂ Si ₂ O ₇	Monoclinique C ₂	110	Orbach	220< Δ E<340	Ce travail
Lu ₂ SiO ₅	Monoclinique C ₁	70	Orbach	165< Δ E<242	Ce travail
LiYF ₄	Tetragonal S ₄	50	Orbach	175	[40]
LaNbO ₄	Monoclinique	50	Orbach-Raman	113	[41]
CaYAlO ₄	Tetragonal S ₄	50	Orbach	150	[42]
BaLiF ₃	Tetragonal (T ₁ , T ₂) Orthorhombique (R ₁ , R ₂)	≤ 25	Orbach-Raman	T ₁ :30, T ₂ :134 R ₁ :38, R ₂ :40	[43]
YAl ₃ (BO ₃) ₄	Hexagonal D _{3h}	70	Orbach	270	[38]
LiCaAlF ₆	Trigonal S ₆	50	Orbach	210	[44]
LiSrAlF ₆	Trigonal S ₆	60	Orbach	149	[45]

Tableau III 10 : Energie d'activation Δ et température de disparition T_{dis} des signaux RPE du Ce³⁺ dans différents matériaux. La symétrie du site et le mécanisme de relaxation sont indiqués.

Deux contributions participent à la largeur de raie en RPE : l'élargissement inhomogène et l'élargissement homogène. La première, indépendante de la température, trouve son origine dans l'inhomogénéité des sites de substitution ou les défauts macroscopiques du matériau. La seconde regroupe plusieurs mécanismes liés à la relaxation des spins : processus à un phonon, processus à deux phonons de type Raman (relaxation via des états excités virtuels) et processus à deux phonons de type Orbach (relaxation via des états excités réels). Ces processus sont dépendants de la température et de la distance énergétique entre doublets de Kramers proches en énergie. La température et la largeur de raie Γ sont liées par la relation [46] :

$$\Gamma(T) = A + CT + DT^n + F\Delta^3 \exp(-\Delta/k_B T) \quad (\text{III-10})$$

où Δ est la distance énergétique séparant les doublets de Kramers proches en énergie du doublet fondamental, k_B la constante de Boltzman et A , C , D , F des constantes. Le premier terme est dû à l'élargissement inhomogène. Le deuxième, troisième et quatrième termes sont dus aux mécanismes à un phonon et à deux phonons de type Raman et Orbach, respectivement.

Les évolutions des largeurs de raies RPE en fonction de la température et pour différentes orientations sont présentées Figure III 20 et Figure III 21 pour LPS et LSO, respectivement. Ces variations sont parfaitement décrites par un processus Orbach, tel que :

$$\Gamma(T) = A + F\Delta^3 \exp(-\Delta/k_B T) \quad (\text{III-11})$$

Les résultats des simulations sont regroupés dans le Tableau III 11.

Lors des variations angulaires à basse température, nous avons pu noter que la largeur de raie était liée à la valeur du champ magnétique. Ce comportement est reflété par le paramètre

d'élargissement inhomogène A . Lorsque le champ magnétique augmente, les raies s'élargissent (Tableau III 11).

De plus, comme le laissent supposer les températures de disparition élevées des raies du cérium, les énergies d'activation Δ pour LPS et LSO sont importantes comparées à d'autres matériaux (Tableau III 10). Ces énergies d'activation sont fonction de l'orientation du champ magnétique $\vec{B}_0$. Ceci peut s'expliquer par les structures anisotropes de ces deux matériaux.

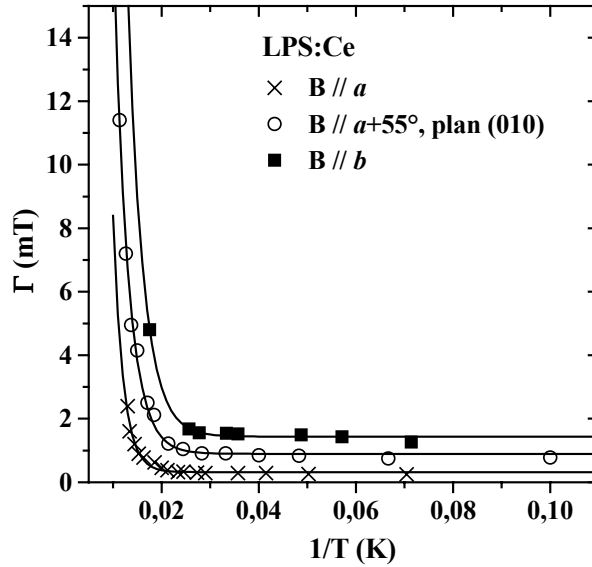


Figure III 20 : Largeur Γ de la raie de l'ion Ce^{3+} dans la matrice LPS en fonction de la température, pour différentes orientations du champ magnétique $\vec{B}_0$. Les courbes sont les simulations calculées à partir de l'équation d'Orbach (III-11) et des paramètres du Tableau III 11.

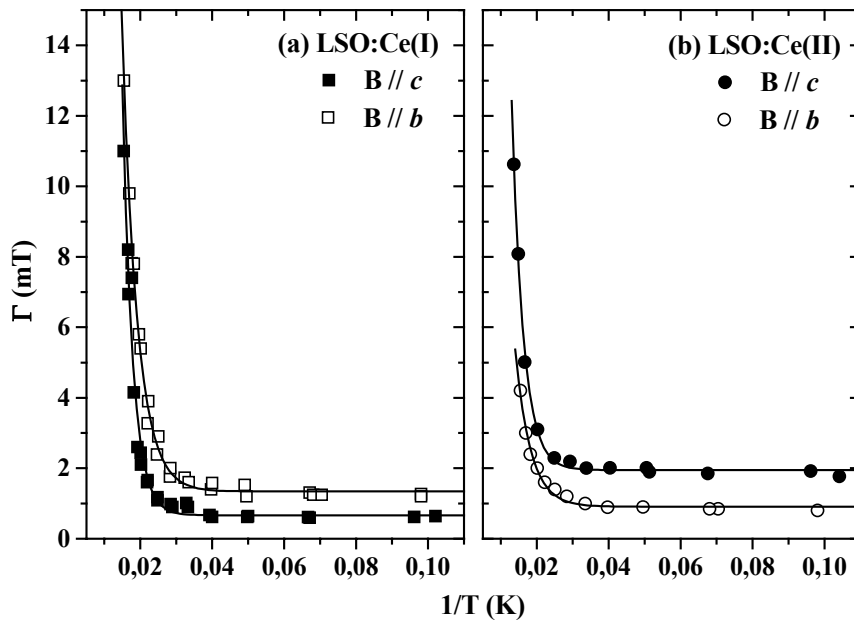


Figure III 21 : Largeur Γ des raies Ce_I et Ce_{II} dans la matrice LSO en fonction de la température, pour différentes orientations du champ magnétique $\vec{B}_0$. Les courbes sont les simulations calculées à partir de l'équation d'Orbach (III-11) et des paramètres du Tableau III 11.

	Ce LPS			Ce _I LSO		Ce _{II} LSO	
Orientation de B	// a	// a+55° plan (010)	// b	// b	// c	// b	// c
Δ (cm ⁻¹)	340±43	240±11	220±33	165±6	242±21	165±13	217±10
A (mT)	0,32±0,04	0,89±0,08	1,43±0,05	1,34±0,07	0,67±0,2	0,91±0,05	1,95±0,06

Tableau III 11 : Energies d'activation Δ et paramètres d'élargissement inhomogène A de la relaxation spin-réseau de l'ion Ce³⁺ dans des cristaux de LPS et LSO orientés. L'erreur indiquée ici est uniquement liée à la simulation, l'erreur sur la mesure peut être évaluée à la taille des points expérimentaux.

Ainsi, la relaxation spin-réseau serait-elle différente selon la direction étudiée. Considérons par exemple la structure LPS. Dans le plan (010) représenté sur la Figure III 6, les terres rares sont au sein d'octaèdres [LuO₆] contigus selon l'axe **a**, alors que selon l'axe **c**, octaèdres et groupements [Si₂O₇] alternent de façon régulière. Selon l'axe **b**, non représenté, un groupement [Si₂O₇] succède à deux octaèdres [LuO₆]. Il est envisageable que les couplages électron-phonon soient assez différents selon ces trois directions. Ceci pourrait expliquer que l'énergie d'activation, élevée selon l'axe **a**, diminue lorsque l'on s'éloigne de cette direction (axe **b**, axe **a**+55°), les terres rares étant moins liées. Dans cette hypothèse, on pourrait s'attendre à une énergie très faible au voisinage de l'axe **c**.

Etude par spectroscopie IR des niveaux de Kramers $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ de l'ion Ce³⁺

L'énergie d'activation Δ est reliée à l'énergie séparant les deux premiers doublets de Kramers de la configuration $^2F_{5/2}$. A basse température, la spectroscopie d'absorption infrarouge haute résolution* permet de sonder les transitions entre le doublet de Kramers fondamental de la configuration $^2F_{5/2}$ et les quatre doublets de la configuration $^2F_{7/2}$. Ces transitions sont situées à des énergies de 2 171, 2 765, 2 814 et 2 846 cm⁻¹. L'éclatement entre les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ est aussi accessible par spectroscopie d'émission du Ce³⁺, en considérant les transitions *d-f*. Une valeur de 1 975 cm⁻¹ a été observée, ce qui est assez proche du résultat en absorption IR (Chapitre V, § V.B.2.).

Normalement, lorsque la température augmente, les autres doublets de Kramers de l'état $^2F_{5/2}$ sont peuplés et il est possible d'observer des transitions de ces doublets vers ceux de l'état $^2F_{7/2}$ [47,48]. Ainsi, peut-on connaître, par spectroscopie optique, l'éclatement des deux premiers niveaux de Kramers mis en jeu lors de l'étude RPE en température. Malheureusement, ces transitions ne sont pas observées pour le LPS:Ce. Ceci peut s'expliquer par une concentration trop faible en dopant (0,75% initial) et par une absorption intense de la matrice LPS dans cette gamme d'énergie, qui masque ces transitions. En effet, un harmonique d'un mode de vibration Si-O de la silice absorbe vers 2 200 cm⁻¹ et une forte absorption est observée dans cette gamme d'énergie pour le composé non dopé.

* Les spectres d'absorption infrarouge haute résolution ont été réalisés par Rosanna Capelletti, que je tiens à remercier (département de physique INFM, Université de Parme, Italie).

L'étude RPE de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) dopé cérium a clairement montré que l'ion Ce^{3+} substitue l'ion Lu^{3+} dans son site de symétrie C_2 . Les relaxations spin-réseau ainsi que les valeurs du facteur g dépendent fortement de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique.

Pour la matrice Lu_2SiO_5 (LSO), l'ion Ce^{3+} substitue le lutécium dans ses deux sites de symétrie C_1 , avec une préférence pour l'un d'eux. Les signaux RPE de ces deux types de cérium présentent des comportements très proches en terme de facteur g et de relaxation spin-réseau. Il n'est donc pas possible de savoir par RPE quel est le site le plus substitué en cérium (Lu_2 avec 6 atomes d'oxygène voisins ou Lu_1 avec 6+1).

Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence les différences structurales des composés LPS et LSO/LYSO et leurs conséquences sur diverses propriétés physiques. Les cristaux de LPS et LYSO sont non hygroscopiques et résistants (dureté élevée), ce qui permettrait une utilisation aisée pour certaines applications comme la géophysique. Cependant, que ce soient les coefficients de dilatation thermique ou la dureté, les propriétés physiques de LPS sont relativement anisotropes. Ceci a pour conséquence une croissance cristalline délicate. Cette anisotropie assez prononcée s'explique par la structure particulière du matériau, alternant des couches (001) parallèles d'octaèdres $[\text{LuO}_6]$ et de groupements $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

D'autre part, ces deux composés offrent des sites différents pour l'incorporation du dopant. Ceci va jouer sur les propriétés optiques des cristaux dopés cérium (Chapitre V). L'étude RPE a montré que l'ion Ce^{3+} substitue l'ion Lu^{3+} dans un seul site (symétrie C_2) dans $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) et dans deux sites (symétrie C_1) dans Lu_2SiO_5 (LSO). Pour ce dernier, un de ces deux sites est substitué préférentiellement par l'ion Ce^{3+} , mais ce site ne peut être identifié par RPE.

L'affinement Rietveld de LYSO (Figure III 4) a mis en évidence une substitution préférentielle de l'yttrium sur le site Lu_1 à 6+1 voisins (2 fois plus d'yttrium dans ce site). Par analogie, nous pouvons supposer que le cérium substitue également de façon préférentielle ce site, avec cette fois 19 fois plus de cérium (Ce_1) dans le site Lu_1 . En raison sa taille plus importante, le site Lu_1 se prête mieux à l'incorporation de terres rares à rayon ionique élevé. Ceci est encore plus marqué lorsque la différence de taille entre le lutécium et la terre rare augmente*.

De la même façon, le coefficient de ségrégation du cérium est plus élevé dans la matrice LSO/LYSO ($\sim 0,25$) que dans la matrice LPS ($\sim 0,1$). Grâce au site plus large à 6+1 voisins, le cérium s'incorpore plus facilement dans la structure LSO que dans la structure LPS.

* $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0,848 \text{ \AA}$ $< r_{\text{Y}^{3+}} = 0,892 \text{ \AA} < r_{\text{Ce}^{3+}} = 1,034 \text{ \AA}$ [14].

Références

- [1] Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 39, No. 4 (1992) 502
Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator
- [2] Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 314 (1992) 212
A promising new scintillator: cerium-doped lutetium oxyorthosilicate
- [3] Toropov N.A., Bondar I.A., Lazarev A.N. and Smolin Y.I., **Akad. Nauk. SSSR**, Nauka Leningrad (1971)
Rare-earth silicates and their analogues
- [4] Felsche J., *The crystal chemistry of the rare-earth silicates*, in *Structure and bonding*, Vol. 13, Springer (1973) 99
- [5] Anan'eva G.V., Korovkin A.M., Merkulyaeva T.I., Morozova A.M., Petriv M.V., Savinova I.R., Startsev V.R. and Feofilov P.P., **Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg Mater.**, 17, No. 6 (1981) 1037
Growth of lanthanide oxyorthosilicate single crystals and their structural and optical characteristics
- [6] Anan'eva G.V., Karapetyan V.E., Korovkin A.M., Merkulyaeva T.I., Peschanskaya I.A., Savinova I.R. and Peofilov P.P., **Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg Mater.**, 18, No. 3 (1982) 442
Structural characteristics and physical properties of lanthanide, yttrium, and scandium diortho (pyro)silicate crystals grown by Czochralski method
- [7] Felsche J., **Naturwissenschaften**, 58, No. 11 (1971) 565
Rare earth silicate of the type $RE_2[SiO_4]O$
- [8] Brandle C.D., Valentino A.J. and Berkstresser G.W., **J. Crystal Growth**, 79 (1986) 308
Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln_2SiO_5)
- [9] Loutts G.B., Zagumennyi A.I., Lavrishchev S.V., Zavartsev Y.D. and Studenikin P.A., **J. Crystal Growth**, 174 (1997) 331
Czochralski growth and characterization of $(Lu_{1-x}Gd_x)_2SiO_5$ single crystals for scintillators
- [10] Akiyama S., Ishibashi H., Utsu T., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., Brevet U.S. No.5264154 (1993)
Single crystal scintillator
- [11] Kapusta M., Moszynski M., Balcerzyk M., Braziewicz J., Wolski D., Pawelke J. and Klamra W., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 47, No. 4 (2000) 1341
Comparison of the scintillation properties of LSO: Ce manufactured by different laboratories and of LGSO: Ce
- [12] Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Peterson C.A. and Schweitzer J.S., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 346 (1994) 510
The role of gadolinium in the scintillation processes of cerium-doped gadolinium oxyorthosilicate
- [13] Cooke D.W., McClellan K.J., Bennett B.L., Roper J.M., Whittaker M.T. and Muenchausen R.E., **J. Appl. Phys.**, 88, No. 12 (2000) 7360
Crystal growth and optical characterization of cerium-doped $Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO_5$
- [14] Shannon R.D. and Prewitt C.T., **Acta Cryst. B**, 25 (1969) 925
Effective ionic radii in oxides and fluorides
- [15] Gustafsson T., Klintonberg M., Derenzo S.E., Weber M.J. and Thomas J.O., **Acta Cryst. C**, 57 (2001) 668
 Lu_2SiO_5 by single-crystal X-ray and neutron diffraction
- [16] Maksimov B.A., Kharitonov Y.A., Ilyukhin V.V. and Belov N.V., **Soviet Physics**, 13, No. 12 (1969) 1188
Crystal structure of the Y-oxyasilicate $Y_2(SiO_4)O$
- [17] Christensen A.N., **Z. Kristallogr.**, 209 (1994) 7
Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the $[Si_2O_7]^{6-}$ ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis
- [18] Felsche J., **J. Less-Common Met.**, 21 (1970) 1
Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type $RE_2Si_2O_7$
- [19] Bretheau-Raynal F., Lance M. and Charpin P., **J. Appl. Cryst.**, 14 (1981) 349
Crystal data for $Lu_2Si_2O_7$
- [20] *Handbook of Chemistry & Physics*, 78th ed., CRC Press (1997)
- [21] Utsu T. and Akiyama S., **J. Crystal Growth**, 109 (1991) 385
Growth and applications of Gd_2SiO_5 : Ce scintillators
- [22] Kurashige K. & al., in **Proc. IEEE Medical Imaging Conference**, Portland, Oregon, USA, (2003)

- Large GSO single crystals with a diameter of 100mm and their scintillation performance*
- [23] Kurata Y., Kurashige K. and Ishibashi H., Brevet U.S. No.5690731 (1997)
- Method of growing single crystal*
- [24] O'Bryan H.M., Gallagher P.K. and Berkstresser G.W., **J. Am. Ceram. Soc.**, 71, No. 1 (1988) C42
- Thermal expansion of Y_2SiO_5 single crystals*
- [25] Gaumé R., Thèse, Université Paris VI (2002)
- Relations structures-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion.*
- [26] Pauwels D., présenté , DEA de Chimie Inorganique de Paris VI (2000)
- Recherche de cristaux scintillateurs pour l'imagerie médicale*
- [27] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.8
- [28] Hurle D.J.T., *Crystal pulling from the melt*, Springer Verlag (1993) Ch. 6
- [29] Melcher C.L., Friedrich S., Spurrier M.A., Szupryczynski P. and Nutt R., présenté à **IEEE**, Nuclear Science Symposium, Roma, Italy (Oct. 2004)
- Cerium oxidation state in LSO and LYSO scintillators*
- [30] Melcher C.L., Manente R.A., Peterson C.A. and Schweitzer J.S., **J. Crystal Growth**, 128 (1993) 1001
- Czochralski growth of rare earth oxyorthosilicate single crystals*
- [31] Kurkin I.N. and Chernov K.P., **Sov. Phys. J.**, 25, No. 7 (1982) 610
- ESR and spin-lattice relaxation of Nd^{3+} in silicates of various structures*
- [32] Kurkin I.N. and Chernov K.P., **Physica**, 101B (1980) 233
- EPR and spin-lattice relaxation of rare earth activated centres in Y_2SiO_5 single crystals*
- [33] Naud J.D., Tombrello T.A., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 43, No. 3 (1996) 1324
- The role of cerium sites in the scintillation mechanism of LSO*
- [34] Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 40, No. 4 (1993) 380
- Light emission mechanism of $Lu_2(SiO_4)O: Ce$*
- [35] McLaughlan S.D. and Forrester P.A., **Phys. Rev.**, 151 (1966) 311
- Orthorhombic and trigonal electron-spin resonance spectra of Ce^{3+} ions in CaF_2*
- [36] Barrie J.D., Momoda L.A., Dunn B., Gourier D., Aka G. and Vivien D., **J. Solid State Chemistry**, 86 (1990) 94
- ESR and optical spectroscopy of Ce^{3+} : beta-alumina*
- [37] Abragam A. and Bleaney B., *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press (1970)
- [38] Watterich A., Aleshkevych P., Borowiec M.T., Zayarnyuk T., Szymczak H., Beregi E. and Kovacs L., **J. Phys.: Condens. Matter**, 15 (2003) 3323
- Optical and magnetical spectroscopy of rare-earth doped yttrium aluminium borate $YAl_3(BO_3)_4$ single crystals*
- [39] Reynolds R.W., Chen Y., Boatner L.A. and Abraham M.M., **Phys. Rev. Lett.**, 29, No. 1 (1972) 18
- EPR investigations of Ce^{3+} in cubic sites of CaO , SrO and BaO*
- [40] Yosida T., Yamaga M., Lee D., Han T.P.J., Gallagher H.G. and Henderson B., **J. Phys.: Condens. Matter**, 9 (1997) 3733
- The electron spin resonance and optical spectra of Ce^{3+} in $LiYF_4$*
- [41] Antipin A.A., Baikova R.A., Klimaszewski B.B., Kurkin I.N., Tsvetkov E.A. and Shlenkin V.I., **Sov. Phys. - Solid state**, 13, No. 5 (1971) 1387
- EPR and spin-lattice relaxation of Ce^{3+} and Yb^{3+} in $LaNbO_4$ single crystals*
- [42] Yamaga M., Kodama N., Yosida T., Henderson B. and Kindo K., **J. Phys.: Condens. Matter**, 9 (1997) 9639
- An electron-spin-resonance study of substitutional disorder in Ce^{3+} -doped $CaYAlO_4$*
- [43] Yamaga M., Honda M., Shimamura K., Fukuda T. and Yosida T., **J. Phys.: Condens. Matter**, 12 (2000) 5917
- Electron spin-resonance study on Ce^{3+} in $BaLiF_3$*
- [44] Yamaga M., Lee D., Henderson B., Han T.P.J., Gallagher H.G. and Yosida T., **J. Phys.: Condens. Matter**, 10 (1998) 3223
- The magnetic and optical properties of Ce^{3+} in $LiCaAlF_6$*
- [45] Kontos A.G., Tsaknakis G., Raptis Y.S., Papayannis A., Landulfo E., Baldochi S.L., Barbosa E. and Vieira N.D., **J. Appl. Phys.**, 93, No. 5 (2003) 2797
- Spectroscopic study of Ce- and Cr-doped $LiSrAlF_6$ crystals*

- [46] Abragam A. and Bleaney B., *Résonance paramagnétique électronique des ions de transition*, Presses Universitaires de France (1971) Ch. 10
- [47] Zych E., Brecher C. and Lempicki A., **Spectrochimica Acta Part A**, 54 (1998) 1763
Infrared spectroscopy of LuAlO₃: Ce a useful tool to determine Ce concentration
- [48] Francini R., Pinelli S., Baraldi A., Capelletti R., Sani E., Toncelli A. and Tonelli M., **Rad. Eff. Def. Solids**, 157 (2002) 1009
Optical spectroscopy of Ce³⁺ ions in BaY₂F₈ single crystals

IV. Propriétés de scintillation

La tomographie à émission de positons (TEP) requiert une bonne résolution spatiale et une bonne efficacité de détection des rayons γ . Pour ce faire, le matériau scintillateur doit posséder un pouvoir d'absorption élevé, une fraction photoélectrique importante, un temps de vie rapide et un bon rendement de scintillation. Les premières propriétés sont intrinsèquement liées à la composition du matériau et ont été explicitées au Chapitre I. Les autres propriétés font l'objet de ce chapitre. De petits monocristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) dopés cérium, élaborés par la technique de la fusion de zone, ont montré le potentiel de ce composé en scintillation [1]. Après optimisation des conditions de croissance par Czochralski au LETI, qui fait l'objet de la Partie C, des cristaux performants de grandes dimensions ont été obtenus pour la première fois. Ce chapitre présente les propriétés de scintillation de ces cristaux de LPS, elles sont comparées à celles de $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ dopés cérium (LYSO, de 5 à 10% d'yttrium), également obtenus par croissance Czochralski.

IV. A. PROPRIETES OPTIQUES

IV. A. 1. Absorption et émission

L'excitation sous rayons X de cristaux de LPS et LYSO dopés cérium donne deux bandes d'émission larges qui se superposent, observées sur la Figure IV 1. Elles sont caractéristiques des transitions du Ce^{3+} entre le premier niveau $5d'$ et le doublet $4f'$ ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$). L'éclatement des niveaux $4f$, dû à l'interaction spin-orbite, est égal à 1765 cm^{-1} à température ambiante dans les deux cas. Comme le montre la Figure IV 1, les longueurs d'onde d'émission des deux scintillateurs sont bien adaptées à la gamme spectrale de réponse du photomultiplicateur employé à l'Université de Delft.

Les spectres d'absorption des deux matériaux à température ambiante sont présentés Figure IV 2 avec les spectres d'émission sous excitation X. Deux et trois bandes d'absorption intenses sont observées pour LPS et LYSO respectivement, elles correspondent aux transitions entre le niveau fondamental $4f'$ ($^2F_{5/2}$) et les deux ou trois premiers niveaux excités $5d'$ du cérium. Comme l'a montré l'étude RPE au Chapitre III, § III.C.2, l'ion Ce^{3+} substitue l'ion Lu^{3+} dans des sites de très basse symétrie, C_2 et C_1 pour LPS et LYSO, respectivement. Par conséquent, un éclatement par le champ cristallin des niveaux $5d$ en cinq composantes est attendu. Les niveaux $5d$ situés dans l'UV lointain ne peuvent être observés ici car l'absorption de l'air domine à partir de 220 nm.

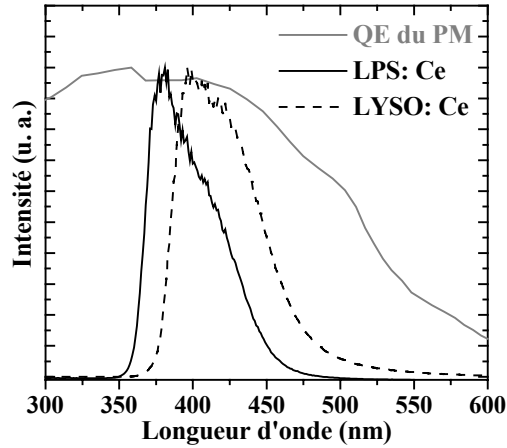


Figure IV 1 : Comparaison des spectres d'émission sous X de $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$ (LYSO) et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}$ (LPS) avec l'efficacité quantique QE d'un photomultiplicateur Hamamatsu R1791.

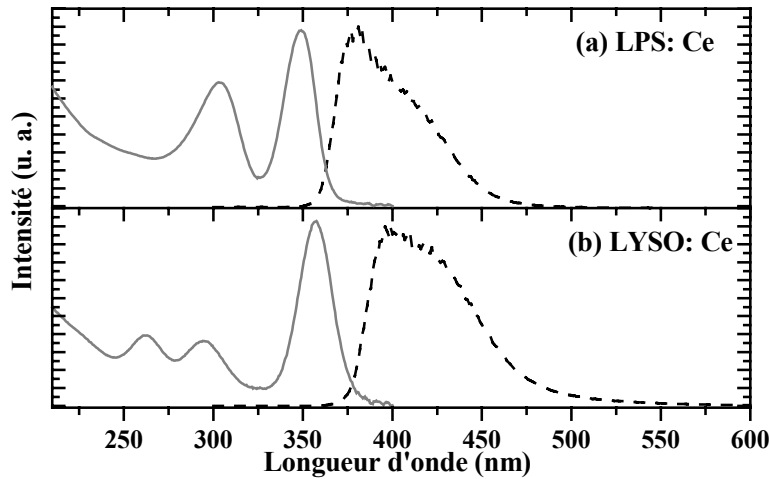


Figure IV 2 : Spectres d'absorption (—) et d'émission sous excitation X (---) à température ambiante de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}$ (a) et $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}^*$ (b). Lames de 1 mm.

	LPS	LYSO
Absorption	349 / 303 nm	357 / 295 / 262 nm
Emission	378 / 405 nm	397 / 427 nm
Déplacement de Stokes	2 200 cm^{-1}	2 820 cm^{-1}

Tableau IV 1 : Propriétés optiques de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ (LPS) et $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LYSO) à température ambiante.

Les propriétés optiques des cristaux de LPS et LYSO dopés cérium sont regroupées dans le Tableau IV 1. Les déplacements de Stokes de l'ion Ce^{3+} dans les matrices LYSO et LPS sont caractéristiques de l'ion Ce^{3+} [2]. Le léger recouvrement des spectres d'absorption et d'émission, observé Figure IV 2, peut entraîner un phénomène de réabsorption : le matériau

* Les compositions données ici sont celles du bain initial. Les concentrations réelles sont environ de 0,06 et 0,027%, pour LPS et LYSO respectivement, soient $8,7 \cdot 10^{18}$ et $2,6 \cdot 10^{18}$ atomes de cérium par cm^3 .

scintillateur n'est pas parfaitement transparent à sa propre longueur d'onde d'émission, ce qui pourrait limiter ses performances. Comme le LPS:Ce présente un déplacement de Stokes plus faible, ce phénomène serait plus important dans ce matériau. Nous avons donc évalué l'auto-absorption du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$.

IV. A. 2. Phénomène d'auto-absorption

Définition de l'auto-absorption

L'auto-absorption peut se définir ainsi : un photon émis par un centre luminescent est absorbé par un autre centre de la même espèce. Un tel processus est possible si les bandes d'émission et d'absorption du centre luminescent se recouvrent en partie, c'est-à-dire si le déplacement de Stokes ΔS est faible.

Considérons des ions Ce^{3+} excités. La désexcitation de ces ions se fait selon les deux transitions $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ et $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$. Les photons émis, avec un temps de vie radiatif τ_0 , peuvent être soit absorbés avec une probabilité ξ_T , soit extraits du cristal avec une probabilité $(1-\xi_T)$. Les photons réabsorbés peuvent être réémis de façon retardée et avec une probabilité de réémission η (proche de 1 dans le cas de l'émission $5d \rightarrow 4f$ du Ce^{3+}), puis le cycle continue. Toutes ces probabilités contribuent au temps de vie apparent mesuré. Il est clair que l'auto-absorption allonge le temps de vie effectif τ_{eff} , qui est fonction de la probabilité de réabsorption ξ_T et de réémission η des photons. Le temps de vie résultant τ_{eff} , fonction de la température à travers le terme ξ_T , peut être exprimé de façon approximative par l'expression [3,4] :

$$\tau_{eff}(T) = \frac{\tau_0}{1 - \eta \cdot \xi_T} \quad (\text{IV-1})$$

A basse température, le recouvrement entre les bandes d'absorption et d'émission est plus faible (diminution de la largeur des raies). Cette réduction du nombre de photons réabsorbés induit une valeur moindre pour ξ_T et par conséquent un temps de vie plus proche de τ_0 . On peut considérer que la réabsorption est minimale lorsque la température tend vers 0 K. Lorsque la température augmente, le phénomène de réabsorption s'amplifie et ξ_T augmente. Par conséquent, les photons de plus haute énergie ont une plus grande probabilité d'être réabsorbés que ceux de plus faible énergie, d'où une diminution de la bande d'émission correspondant à la transition $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ par rapport à celle de plus faible énergie (transition $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$). L'auto-absorption joue donc également sur l'aspect du spectre d'émission.

Trois paramètres influencent le processus d'auto-absorption : la concentration en ions dopants, les dimensions de l'échantillon et la température. Comme nous venons de le voir, le recouvrement des bandes d'absorption et d'émission augmente avec la température, ce qui amplifie l'auto-absorption. D'autre part, plus la concentration en ions dopants augmente, plus

il y aura de centres luminescents pour réabsorber les photons émis, d'où une auto-absorption supérieure. Enfin, la probabilité de réabsorption-réémission dépend fortement de la distance que doivent parcourir les photons émis au sein de l'échantillon. Selon la géométrie et l'indice de réfraction du matériau, les photons émis par les centres luminescents auront un chemin plus ou moins long à parcourir avant d'atteindre le détecteur et auront donc une probabilité plus ou moins grande d'être réabsorbés.

Le phénomène de réabsorption a été étudié pour des matériaux dopés cérium présentant de faibles décalages de Stokes, tels que $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ et BaF_2 ($\Delta S = 1640$ et 1438 cm^{-1} respectivement) [3-5]. Ce phénomène a également été évoqué pour le LuAP ($\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$) et le $\text{LaF}_3\text{:Ce}$, mais ce n'est pas ce phénomène au sens strict du terme qui a lieu dans ces matériaux puisque leur déplacement de Stokes est relativement grand (4091 et 4975 cm^{-1} respectivement [2]). Pour LaF_3 , il existerait des ions Ce^{3+} dans des sites perturbés qui pourraient absorber l'émission des ions Ce^{3+} "classiques" puis émettre à plus faible énergie [6]. Dans le cas du LuAP, il s'agirait d'une absorption parasite dont l'origine n'est pas vraiment déterminée [7,8].

Etude de l'auto-absorption

Afin de quantifier le phénomène d'auto-absorption dans les cristaux de LPS:Ce, nous avons étudié l'influence de la taille de l'échantillon sur le spectre d'**émission du cérium**. Un pixel de $4 \times 8 \times 25 \text{ mm}^3$ de LPS est excité à 355 nm par le troisième harmonique d'un laser YAG:Nd. L'excitation se fait au bord de l'échantillon, proche de la face de sortie des photons émis, au milieu de l'échantillon et à son extrémité ($+ 20 \text{ mm}$). Le schéma du montage et les spectres d'émission obtenus sont présentés Figure IV 3. Ces spectres d'émission sont normalisés, l'effet de la réabsorption sur le rendement lumineux est développé dans la suite de ce chapitre. La bande d'émission du cérium correspondant à la transition de plus faible énergie $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$ n'est pas modifiée par la position de l'excitation laser. A l'inverse, une partie de la bande d'émission $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ disparaît lorsque la position de l'impact laser s'éloigne de la face de sortie de l'échantillon. Ceci correspond aux photons de plus haute énergie, qui ont une plus grande probabilité d'être réabsorbés lorsque la distance à parcourir augmente. Pour quantifier ce phénomène, on peut considérer la variation de la largeur à mi-hauteur de l'émission : celle-ci diminue de 235 cm^{-1} entre l'excitation au début du pixel et en son milieu ($+ 10 \text{ mm}$) et de 325 cm^{-1} entre les excitations aux deux extrémités ($+ 20 \text{ mm}$). Ces valeurs varient peu avec les concentrations en cérium testées (de $0,25$ à $0,75\%$ dans le bain). Comparativement, la largeur à mi-hauteur diminue de 1450 cm^{-1} environ sur 9 mm pour un cristal de LuAP:0,19%Ce [8].

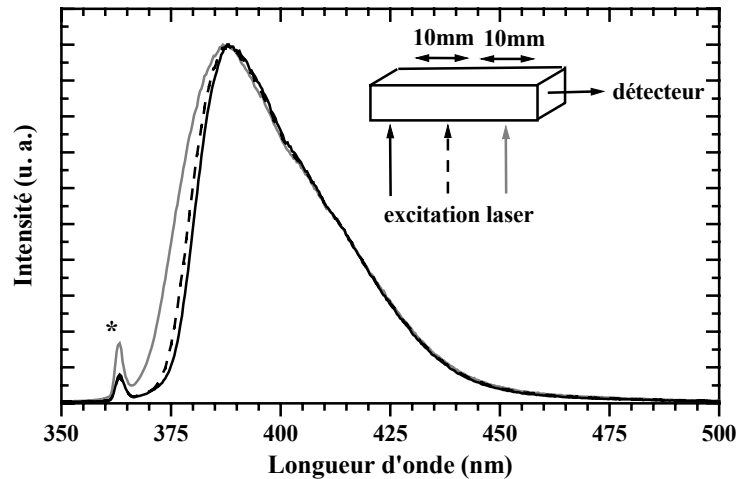


Figure IV 3 : Influence de la position de l'excitation laser sur le spectre de démission du LPS:0,5%Ce à température ambiante. L'étoile indique l'excitation laser à 355 nm.

Nous avons également étudié l'influence de la taille de l'échantillon et de sa concentration en cérium sur les valeurs du **temps de vie du cérium**. L'étude du matériau sous forme de poudre, qui constitue la plus petite taille de cristallites et qui par conséquent doit minimiser le phénomène d'auto-absorption, donne un temps de vie du cérium de 35 ns à température ambiante. Pour un cristal parallélépipédique, dans la configuration décrite Figure IV 3, le temps de vie augmente de 37 à 39 ns entre l'excitation à l'extrémité du pixel et à l'autre extrémité 20 mm plus loin. Le temps de vie n'augmente donc que très légèrement lorsque la distance parcourue par les photons dans le cristal croît, ce qui est caractéristique d'un faible phénomène de réabsorption. De plus, les valeurs du temps de vie ne varient pas dans la gamme de concentration étudiée pour le cérium, soit de 0,25 à 0,75% initial. En comparaison, le temps de vie d'un cristal de BaF₂ dopé cérium passe de 27 ns à 37 ns quand la concentration en cérium augmente de 0,0012 et 0,17%. Une poudre de BaF₂: 0,17% Ce donne un temps de vie de 30 ns [3]. Ces variations sont donc beaucoup plus significatives que pour le LPS:Ce.

Pour connaître l'impact de ce phénomène sur les performances de scintillation, la mesure du **rendement de scintillation**, par l'expérience de "pulse height", a été réalisée dans une configuration classique dite "couchée", où le pixel est posé à plat sur la fenêtre du photomultiplicateur et une configuration "debout". Ceci permet de mesurer l'influence de la taille de l'échantillon sur le rendement de scintillation. Le rapport des rendements lumineux entre ces deux configurations $Y_{debout}/Y_{couché}$ a été calculé pour des pixels de BGO (Bi₄Ge₃O₁₂), LPS:0,25%Ce et LYSO:0,11%Ce. Les spectres de "pulse height" du LYSO sont présentés Figure IV 4. Nous trouvons un rapport de 0,98, 0,83 et 0,88 pour BGO, LPS et LYSO respectivement.

Une diminution du rendement lumineux entre la configuration "couchée" et la configuration "debout" est due à une perte de photons liée, soit au phénomène de

réabsorption, soit au montage utilisé et aux multiples réflexions. C’est pourquoi cette expérience a été aussi réalisée avec du BGO : le fort déplacement de Stokes de ce matériau, $17\,500\text{ cm}^{-1}$, assure l’absence d’auto-absorption et nous pouvons alors vérifier la faible influence du montage sur le rapport des rendements, seule en cause pour BGO*. Comme prévu, les cristaux de LPS présentent un phénomène de réabsorption légèrement plus prononcé que ceux de LYSO, avec une diminution du rendement lumineux plus importante lorsque le chemin à parcourir jusqu’au photomultiplicateur augmente. Cependant, ceci reste limité comparé au comportement du LuAP : le rapport de rendement lumineux “debout/couché” est de 0,67 pour un pixel de plus petites dimensions $5\times5\times16\text{ mm}^3$ [8].

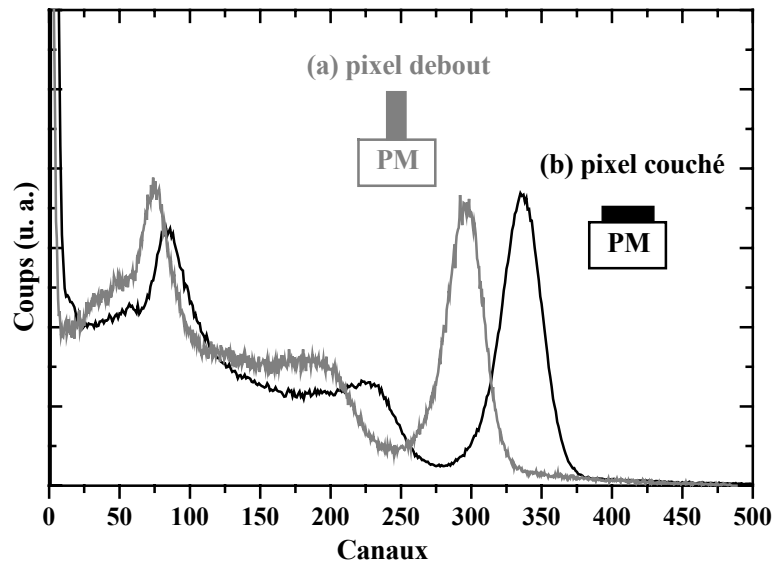


Figure IV 4 : Spectres de “pulse height” d’un pixel ($2\times5\times30\text{ mm}^3$) de $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$ excité par une source ^{137}Cs (662 keV). (a) Face $2\times5\text{ mm}^2$ posée sur le PM, (b) face $5\times30\text{ mm}^2$.

Ces expériences montrent que le phénomène de réabsorption existe bien pour les cristaux de LPS dopés cérium et, dans une moindre mesure, pour les cristaux de LYSO ; il reste cependant **très limité** par rapport à d’autres matériaux. Le choix de faibles concentrations en cérium (0,25% pour LPS et 0,11% pour LYSO) permet de limiter plus encore ce phénomène.

IV. B. RENDEMENT LUMINEUX ET RESOLUTION EN ENERGIE

IV. B. 1. Rendement lumineux et résolution énergétique sous excitation γ

Les rendements lumineux absolus donnés ici ont été déterminés par l’expérience de “pulse height” [9] disponible à l’Université Technologique de Delft.

* Dans l’absolu, il faudrait tenir compte des indices de réfraction des cristaux (BGO :2,15, LPS et LYSO $\approx 1,75$).

Comparaison des propriétés de cristaux de LPS & LYSO

La Figure IV 5 présente des spectres de “pulse height” de cristaux de LPS et LYSO dopés cérium, excités par une source γ (^{137}Cs , 662 keV). Le principe de cette mesure est donné au Chapitre II, § II.D.1. Les rendements de scintillation sont de 26 600 et 34 100 ph/MeV pour LPS et LYSO respectivement. Les résolutions énergétiques sont égales à 11,1 et 8,1%.

En moyenne, le rendement de scintillation des cristaux de **LPS:Ce** optimisés au LETI varie entre 23 000 et 31 000 ph/MeV et la résolution énergétique entre 9 et 13,5%. Comme le montre le Tableau IV 2, ces valeurs dépendent de l'échantillon considéré et de la boule Czochralski dont il est extrait. Les variations observées pour les propriétés de scintillation sont donc principalement liées aux conditions de croissance. Il est difficile à ce stade d'évaluer l'influence de paramètres tels que la concentration, la géométrie du cristal ou encore l'état de surface.

Les propriétés de scintillation des cristaux de **LYSO:Ce** sont, elles, très homogènes, avec un rendement de scintillation moyen de $31\,500 \pm 1\,500$ ph/MeV et une résolution énergétique de $9 \pm 1\%$ pour des cubes de 10 mm non polis. Une bonne homogénéité est observée entre tête et pied d'un même cristal et entre les différentes boules Czochralski. Dans la gamme de concentrations étudiées, l'influence des concentrations en yttrium et cérium est négligeable (Tableau IV 3). Une étude sur une gamme plus large est à envisager pour quantifier cet effet.

Les performances de cristaux de **LSO:Ce** produits par la société CTI (Knoxville, USA) sont de l'ordre de 4 fois celles du BGO* pour le rendement de scintillation et la résolution en énergie est de $11 \pm 1,5\%$ [10]. Globalement, les cristaux de LYSO, qu'ils soient synthétisés au LETI, chez Saint Gobain Cristaux ou par d'autres groupes, sont plus performants que ceux de LSO. Le rendement est compris entre 5 et 5,5 fois le BGO et la résolution énergétique est diminuée d'environ 2%. En première approximation, la concentration en yttrium ne semble pas influencer les propriétés de scintillation des cristaux de LYSO. Il semblerait que l'yttrium joue un rôle surtout lors de la croissance des cristaux. Sa présence abaisse le point de fusion du matériau LSO et modifie également la viscosité du bain fondu. La croissance des cristaux serait donc facilitée par l'ajout d'yttrium et conduirait à des cristaux de meilleure qualité, exempts de défauts [11]. Ceci expliquerait en partie les meilleures performances de LYSO comparées à celles de LSO (se reporter également à la Partie C).

* Les propriétés de scintillation de LSO sont mesurées de façon relative par rapport à BGO. Des mesures comparables ont donc été réalisées pour LYSO afin de pouvoir comparer ces deux matériaux.

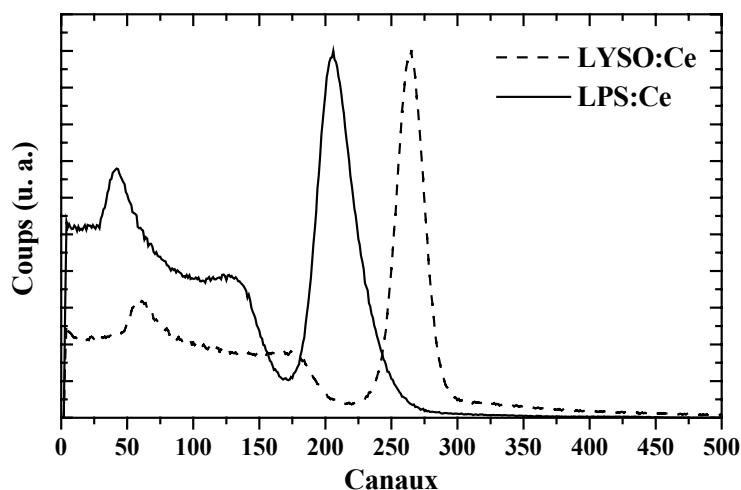


Figure IV 5 : Spectres de “pulse height” de cristaux de $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$ et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}$ excités par une source ^{137}Cs (662 keV). Dimensions: $10\times10\times10\text{ mm}^3$, toutes faces polies, temps d’intégration : 10 μs .

Boules LPS Czochralski	Ce % at. dans le bain	Dimensions échantillons	Rendement lumineux (ph/MeV)	Résolution en énergie %
Boule 1	0,5	$10\times10\times10\text{ mm}^3$	26 600	11,1
			25 700	9,5
Boule 2	0,5	$2\times5\times30\text{ mm}^3$	30 400	10,8
			30 000	13,5
			29 900	12,7
Boule 3	0,25	$4\times8\times20\text{ mm}^3$	29 000	11,9
		$4\times8\times30\text{ mm}^3$	24 800	10,8

Tableau IV 2 : Rendements de scintillation et résolutions énergétiques de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$, extraits de plusieurs boules Czochralski. Source : ^{137}Cs (662 keV), temps d’intégration : 10 μs , toutes faces polies.

Boules LYSO Czochralski	% at. dans le bain	Echantillon	% at. réel	Rendement lumineux (ph/MeV)	Résolution en énergie
Boule 1	0,11%Ce 10%Y	Tête	0,026%Ce 9,5%Y	30 100	9,3%
		Pied	0,05%Ce 10,2%Y	29 900	9,7%
Boule 2	0,11%Ce 5,6%Y	Tête	0,025%Ce 5,3%Y	30 300	10,1%
		Pied	0,058%Ce 5,9%Y	30 600	9,4%
Boule 3	0,2% Ce 5,6% Y	Tête	0,046%Ce 5,3%Y	30 300	9%
		Pied	non mesurés	30 100	8,8%

Tableau IV 3 : Influence des concentrations en cérium et yttrium sur le rendement de scintillation et la résolution énergétique de cristaux de $\text{LYSO}:\text{Ce}$. Source : ^{137}Cs (662 keV), temps d’intégration : 10 μs , $10\times10\times10\text{ mm}^3$, faces non polies.

Influence des conditions de mesure sur les propriétés de scintillation

Les valeurs obtenues pour le rendement lumineux et la résolution énergétique dépendent aussi des conditions de mesure. L'état de surface, la géométrie du cristal, le temps d'intégration, le mode de mesure (absolu ou relatif)...influencent les résultats de scintillation. L'influence de ces différentes paramètres est présentée ci-dessous.

Ainsi, le rendement lumineux et la résolution en énergie ont-ils été mesurés pour différents échantillons de LYSO:Ce, issus d'une même boule, et présentant différentes **géométries et états de surface** (Tableau IV 4). Pour une même géométrie, le polissage mécanique améliore de façon notable les propriétés de scintillation : le rendement lumineux augmente d'environ 10 % et un gain de plus d'un pour cent est observé pour la résolution énergétique. Le polissage permet une meilleure collecte des photons émis au niveau de la photocathode du photomultiplicateur. Un polissage chimique par l'acide phosphorique pourrait être envisagé afin d'accroître encore ces performances [12,13]. Quant à la géométrie du cristal, son influence se limite essentiellement à la résolution en énergie. En première approximation, plus la forme est symétrique, c'est-à-dire avec les trois dimensions voisines, meilleure est la résolution énergétique [12].

L'évolution du rendement lumineux en fonction du **temps d'intégration** dans la mesure de "pulse height" est présentée dans le Tableau IV 5. Que ce soit pour LPS ou LYSO, seule une légère augmentation du rendement lumineux est observée lorsque le temps d'intégration augmente. Cela signifie que la majeure partie de l'émission du cérium se fait rapidement, avec un temps de vie inférieur à 1 μ s. Cependant, ceci n'exclut pas la présence d'afterglow. Cette émission est observée longtemps après le pulse d'excitation (temps de vie supérieur à la seconde) et n'est donc pas mise en évidence par ces mesures.

Un autre paramètre à considérer est la façon dont le **réflecteur en Téflon** recouvre le cristal [12]. Le cristal peut être enrobé dans le Téflon, avec une face libre, ou recouvert de plusieurs couches de Téflon qui forment ainsi un "parapluie". Pour un cristal de LYSO, le premier montage conduit à rendement de scintillation inférieur, d'environ 15%, au second montage. Ceci peut s'expliquer par une meilleure collecte des photons au niveau de la photocathode lorsque le Téflon recouvre à la fois le cristal et le photomultiplicateur (configuration en "parapluie").

Enfin, le choix du **photomultiplicateur** est un paramètre important pour la qualité des mesures. L'efficacité quantique du PM doit être adaptée à l'émission du scintillateur. Une étude menée chez Saint Gobain Cristaux sur plusieurs photomultiplicateurs a également montré l'influence du PM et de la haute tension appliquée sur la résolution en énergie mesurée [14].

La mesure du rendement de scintillation en absolu et de la résolution énergétique est donc délicate [15]. De nombreux facteurs sont à prendre en compte si l'on veut pouvoir comparer les performances de plusieurs cristaux. L'erreur sur le rendement absolu est généralement

évaluée à 10%. La mesure du rendement relatif nécessite des précautions supplémentaires dans le choix du matériau de référence (Chapitre II, § II.D.1.) Comparés à ceux de BGO (8 000 ph/MeV), les rendements relatifs de cristaux de LPS et LYSO sont compris entre 4-5 et 5-5,5 fois le BGO, respectivement. Ces valeurs, converties en photons par MeV sont largement supérieures aux valeurs mesurées en absolu. Il est donc préférable d'employer une référence de type LSO ou LYSO, avec un temps de vie et une émission identiques, calibrée par une mesure en absolu. Cette référence doit avoir la même géométrie et le même état de surface que le cristal mesuré.

Dimensions	Etat de surface	Rendement lumineux (ph/MeV)	Résolution en énergie %
10×10×10 mm ³	Faces non polies	31 000	9,7
10×10×10 mm ³	Toutes faces polies	34 100	8,1
2×5×30 mm ³	Toutes faces polies	34 300	8,8
		35 100	9,5

Tableau IV 4 : Influence de l'état de surface et de la géométrie des cristaux de $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$ sur le rendement de scintillation et la résolution énergétique. Source : ^{137}Cs (662 keV), temps d'intégration : 10 μs .

	Rendement lumineux (ph/MeV)			Résolution en énergie
	1 μs	3 μs	10 μs	
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}$	25 000	25 400	26 000	10,1 %
$\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$	30 100	30 900	32 000	8,5 %

Tableau IV 5 : Résolutions énergétiques et rendements lumineux obtenus par "pulse height" pour différents temps d'intégration de cristaux de LYSO et LPS excités par une source ^{137}Cs (662 keV). Dimensions: 10×10×10 mm³, faces non polies.

IV. B. 2. Comparaison des propriétés observées et théoriques

Rendement lumineux théorique

Le rendement de scintillation théorique Y est donné par l'équation :

$$Y = \frac{10^6 S Q}{\beta E_{VC}} \quad (\text{IV-2})$$

avec E_{VC} la différence énergétique entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, S l'efficacité du transfert énergétique, Q l'efficacité de l'émission. La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est d'environ 7-8 eV pour nos matériaux (voir Chapitre V, § V.B.1). Comme nous l'avons vu au Chapitre I, § C.1.,

la limite théorique du rendement lumineux est de 50 000 ph/MeV pour des efficacités Q et S maximales de 1 et un coefficient β intermédiaire de 2,5 (valeur classique pour des oxydes). Ceci est largement supérieur aux valeurs expérimentales. La différence entre rendements théoriques et expérimentaux peut être liée à la présence de défauts ou d'impuretés au sein des cristaux. Ceux-ci pourraient, par exemple, piéger les électrons ou trous créés lors du mécanisme de scintillation ($Q < 1$). La présence de pièges est d'ailleurs confirmée en thermoluminescence où plusieurs pics intenses sont observés (voir Figure IV 11). Les rendements de scintillation mesurés pour les oxydes restent toujours éloignés des valeurs théoriques.

Résolution énergétique théorique et non-proportionnalité

Pour un scintillateur idéal, la résolution énergétique R est égale à la résolution intrinsèque du détecteur R_{lim} , décrite par une loi de Poisson (Chapitre I, I.C.1.) :

$$R_{lim} = 2,35 \sqrt{\frac{1 + \nu(pm)}{N_{phe}}} \quad (IV-3)$$

où $\nu(pm)$ est la variance du gain du photomultiplicateur, égale à 0,1 ici et N_{phe} le nombre de photoélectrons émis par la photocathode du PM. Pour des cristaux de LPS et LYSO dopés cérium, cette limite de résolution est environ de 4 et 3,3% à 662 keV, ce qui est largement inférieure aux valeurs observées. Une explication possible à ce comportement est l'existence de contributions supplémentaires comme celle induite par la non-proportionnalité [16,17].

La variation du rendement de scintillation en fonction de l'énergie incidente a donc été étudiée. Les sources employées pour obtenir les différentes énergies d'excitation sont regroupées dans le Tableau IV 6. La Figure IV 6 présente les rendements lumineux observés pour des cristaux de LPS et LYSO dopés cérium, en fonction de l'énergie incidente. Le rendement sous excitation γ à 662 keV est pris comme référence commune. Les deux matériaux montrent une réponse non-linéaire du rendement de scintillation qui est divisé par deux environ, lorsque l'énergie incidente diminue de 1,22 MeV à 13 keV. La diminution du rendement est un peu plus marquée pour LPS. Une légère discontinuité est observée vers 60 keV avec une pente plus douce. Ceci pourrait correspondre au niveau d'absorption K des ions lutécium, situé à 63,3 keV précisément.

Source	²⁴¹ Am/Rb	²⁴¹ Am/Mo	²⁴¹ Am/Ag	²⁴¹ Am/Ba	²⁴¹ Am/Tb	²⁴¹ Am	²² Na	¹³⁷ Cs	²² Na
Energie (keV)	13,37	17,44	22,1	32,06	44,23	60	511	662	1220

Tableau IV 6 : Sources radioactives utilisées et énergies correspondantes. Une source variable Amersham (code AMC.2084) fournit les énergies entre 13,37 et 44,23 keV. L'isotope ²⁴¹Am produit les rayons X K_{α} et K_{β} caractéristiques des éléments Rb, Mo, Ag, Ba et Tb.

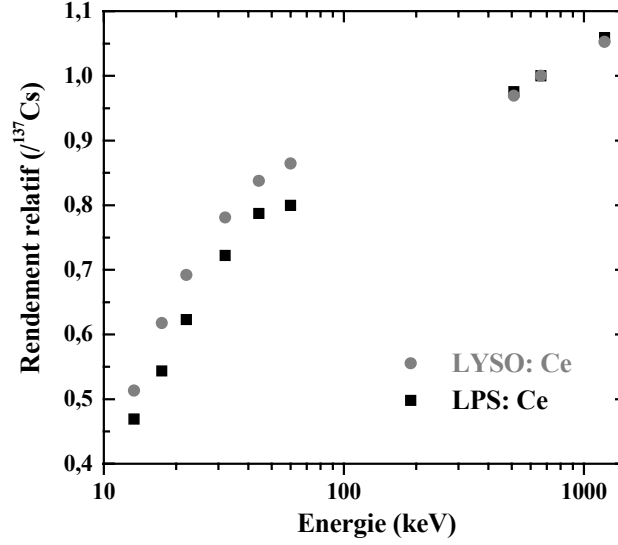


Figure IV 6 : Rendement de scintillation de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}$ et $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$ ($10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) en fonction de l'énergie d'excitation. Normalisation par rapport à l'excitation à 662 keV (^{137}Cs), temps d'intégration : 3 μs .

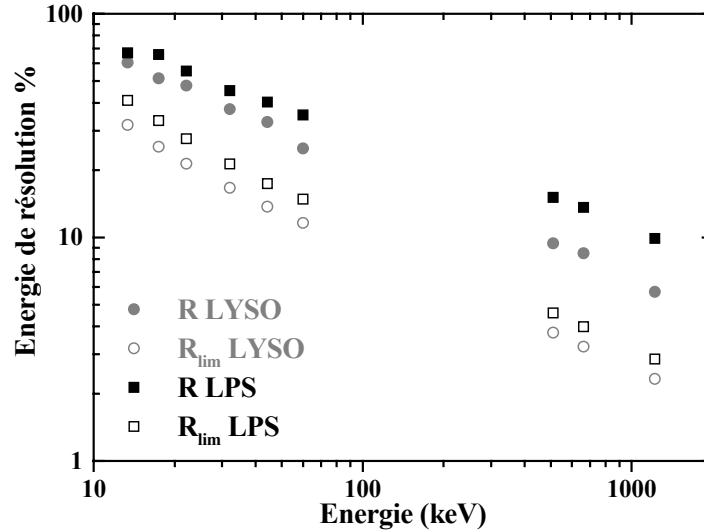


Figure IV 7 : Résolutions énergétiques observée R et intrinsèque R_{lim} de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}$ et $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$ ($10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) en fonction de l'énergie d'excitation. Temps d'intégration : 3 μs .

Sur la Figure IV 7, sont représentées les résolutions énergétiques mesurées et les résolutions intrinsèques liées au détecteur R_{lim} , calculées selon l'équation (IV-3). La différence entre valeurs théoriques et expérimentales est notable pour les deux matériaux, ce qui confirme bien l'existence de contributions supplémentaires telles que la non-proportionnalité. Notons également que l'écart s'accroît pour le LPS aux hautes énergies. Afin de comparer le comportement non-linéaire de plusieurs matériaux, un degré de non-proportionnalité σ_{np} a été introduit [18] :

$$\sigma_{np} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{Y(E_i)}{Y(662)} - 1 \right)^2} \quad (\text{IV-4})$$

où $Y(E_i)$ est le rendement lumineux pour l'énergie E_i et $Y(662)$ celui obtenu avec la source ^{137}Cs , en photons par MeV. Les valeurs σ_{np} sont comparables d'un matériau à l'autre seulement si les mêmes énergies sont considérées pour le calcul, ce qui est le cas pour nos mesures. Nous trouvons ici un degré de non-proportionnalité de 0,268 pour LYSO et 0,316 pour LPS, ce qui est cohérent avec le comportement non-linéaire plus marqué de LPS.

La non-proportionnalité est un phénomène complexe. Une des hypothèses avancées pour comprendre ce comportement est l'effet de surface [16,19]. Lorsque la profondeur de pénétration des rayons X de faible énergie devient très faible, la majeure partie des photons est créée à la surface du cristal. Si l'on suppose que la surface du scintillateur est moins performante, le rendement diminue alors. La profondeur de pénétration des rayons X est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption μ_{phel} , défini au Chapitre I, § I.C.4. Généralement, ce coefficient augmente lorsque l'énergie diminue avec des discontinuités pour les énergies des niveaux d'absorption K et L du lutécium (Figure IV 8). Une diminution du rendement de scintillation est prévue lorsque l'énergie d'excitation décroît avec deux discontinuités vers 60 et 10 keV pour les niveaux d'absorption K et L . Ceci correspond aux observations faites sur différents matériaux [16].

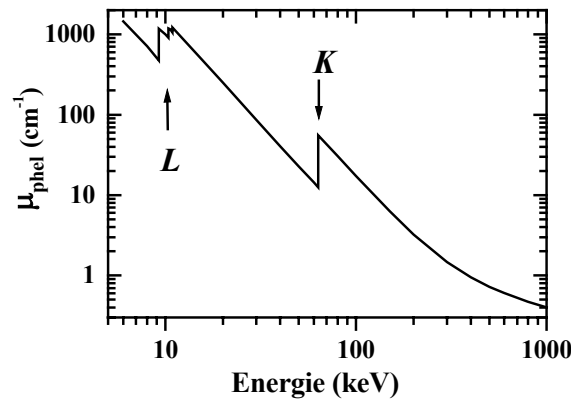


Figure IV 8 : Coefficient d'atténuation de l'effet photoélectrique μ_{phel} (cm^{-1}) du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS).

Une autre explication proposée est l'influence de la structure et/ou de la composition. Il apparaît que les matériaux silicates dopés cérium tels que Lu_2SiO_5 , Y_2SiO_5 , Gd_2SiO_5 , $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Gd}_{2x}\text{SiO}_5$ et comme nous venons de le voir LYSO et LPS, présentent tous un comportement non-linéaire assez marqué [16,20,21]. Leur rendement est environ divisé par deux lorsque l'énergie passe de 1,22 MeV à 13 keV. A l'inverse, ce comportement est beaucoup moins prononcé pour les aluminates tels que YAlO_3 (YAP), LuAlO_3 (LuAP), $\text{Y}_5\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Lu}_5\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (LuAG) et $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3$ (LuYAP) [22-24]. De plus, au sein d'une même famille, la "non-proportionnalité" est quasi identique pour des composés de même structure, LSO / YSO et LuAG / YAG par exemples [22]. A l'inverse, de légères variations sont observées lorsque la structure diffère : la non-proportionnalité est plus marquée pour LPS et YAG que pour LSO et YAP respectivement, qui contiennent les mêmes éléments. Ceci conduit à l'hypothèse d'une influence de la structure sur le comportement non-

linéaire d'un scintillateur. D'autres études seraient nécessaires pour avancer une explication à ces phénomènes.

La non-proportionnalité observée pour les cristaux de LPS et LYSO permet d'expliquer la différence entre résolutions en énergie observées R et théoriques R_{lim} . De plus, des défauts sont présents dans les cristaux de LPS. Comme nous l'avons vu au Chapitre I, § I.C.1., ces inhomogénéités peuvent également affecter la résolution énergétique. Une amélioration de la qualité cristalline du LPS devrait conduire à une meilleure résolution en énergie.

Les cristaux de LPS:Ce, obtenus par la méthode Czochralski, présentent donc de bonnes propriétés de scintillation, proches de celles du LSO:Ce, avec un rendement voisin de 26 000 ph/MeV et une résolution énergétique autour de 11%. Les performances sont légèrement inférieures à celles du LYSO:Ce. Ceci s'explique par une excellente qualité cristalline des cristaux de LYSO (Chapitre VII) et une très bonne maîtrise des paramètres de croissance (Chapitre VIII). Toutefois, l'optimisation des conditions de croissance du LPS devrait permettre d'atteindre de meilleures performances, plus homogènes.

IV. C. PROPRIETES TEMPORELLES

IV. C. 1. Temps de vie du Ce^{3+}

La réponse rapide du matériau est un des critères déterminants pour l'application visée (TEP). Les déclins de fluorescence du **LPS:Ce**, à température ambiante, sont présentés Figure IV 9a sous excitation γ et UV ($\lambda_{exc}=355$ nm, $\lambda_{em}=385$ nm). Ces déclins sont simulés par une loi exponentielle avec des temps de vie de 38 et 37 ns respectivement. Ces expériences ont été réalisées pour des concentrations initiales en cérium de 0,5 et 0,25%. Quelle que soit la concentration, les temps de vie sont identiques à ± 1 ns près.

Les déclins de fluorescence pour un cristal de **LYSO:Ce** sont présentés Figure IV 9b (déclin sous UV tel que $\lambda_{exc}=355$ nm, $\lambda_{em}=393$ nm). Les simulations sont réalisées par une loi exponentielle avec des temps de vie de 41 et 37 ns pour les excitations sous rayonnement γ et UV respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le composé LSO:Ce (40 et 34 ns) [25].

Lorsque les cristaux de LPS et LYSO dopés cérium sont excités à 355 nm dans l'UV, les centres luminescents Ce^{3+} sont directement excités, ce qui indique la valeur du temps de vie associé à la transition permise de spin et de symétrie $5d^1 \rightarrow 4f^1$. En revanche, l'excitation à plus haute énergie de ces matériaux, sous rayonnement gamma, conduit à un mécanisme de scintillation en plusieurs étapes (Chapitre I, § I.B.) :

- i) la création de paire électrons trous,
- ii) le transfert d'énergie vers les centres luminescents Ce^{3+} ,

iii) l'émission radiative du cérium.

Les temps de vie sous rayonnement gamma sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus sous excitation UV (dizaines de nanosecondes). Cela signifie que le transfert d'énergie vers les centres luminescents se fait rapidement à température ambiante. Ces résultats confirment les mesures de rendements lumineux pour différents temps d'intégration (Tableau IV 5) : la majeure partie de l'émission du cérium se fait rapidement pour les matériaux LPS et LYSO. Cela n'est pas toujours le cas pour les cristaux dopés Ce^{3+} : une composante longue, de quelques microsecondes, est parfois observée ($\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ [26], $\text{LuYAP}:\text{Ce}$ [27]), ce qui nuit à l'efficacité de la détection.

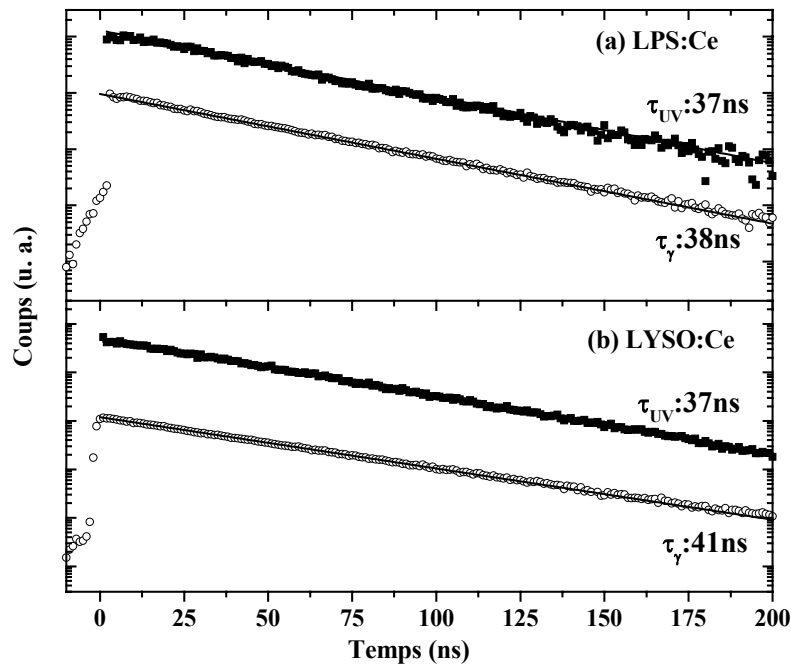


Figure IV 9 : Déclins de fluorescence du Ce^{3+} dans (a) $\text{LPS:0,25\%Ce}$ et (b) $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$ sous excitation gamma (source ^{137}Cs , 662 keV, ○) et UV ($\lambda_{\text{exc}}=355\text{ nm}$, ■). Les déclins sont simulés par une loi exponentielle.

IV. C. 2. Luminescence retardée ou “afterglow”

Mise en évidence du phénomène d’afterglow

La luminescence retardée ou “afterglow” est observée longtemps après le pulse d’excitation (temps de vie supérieur à la seconde) et ne peut être mise en évidence par les mesures classiques de déclins de fluorescence. Afin de quantifier ce phénomène, lorsqu’il existe, l’intensité d’émission est mesurée par un photomultiplicateur pendant plusieurs heures après une irradiation X. La Figure IV 10 présente les résultats obtenus pour des cristaux de LPS et LSO dopés cérium. Les propriétés du cristal LSO6-4, et notamment son afterglow, sont décrites dans les références [28,29]. Pour le LSO, 200 secondes après l’irradiation X, l’intensité de l’émission est encore égale à 0,2% de l’intensité initiale et cette intensité continue de décroître après plusieurs heures. A l’inverse, l’intensité résiduelle pour le LPS est

inférieure à 0,01% après 200 s et reste constante. Le bruit de fond observé est dû à la présence de l'isotope radioactif ^{176}Lu dans ces composés. Cette expérience confirme donc un réel phénomène d'afterglow pour le matériau LSO [28,30], alors que ceci est négligeable pour le LPS.

Des mesures similaires ont été réalisées sur des cristaux de **LYSO** dopés cérium. Une luminescence retardée est également observée mais de façon moins prononcée que pour le cristal de LSO présenté ici (5 à 10 fois inférieure). Ces résultats sont détaillés dans le Chapitre VIII, § VIII.C.3.

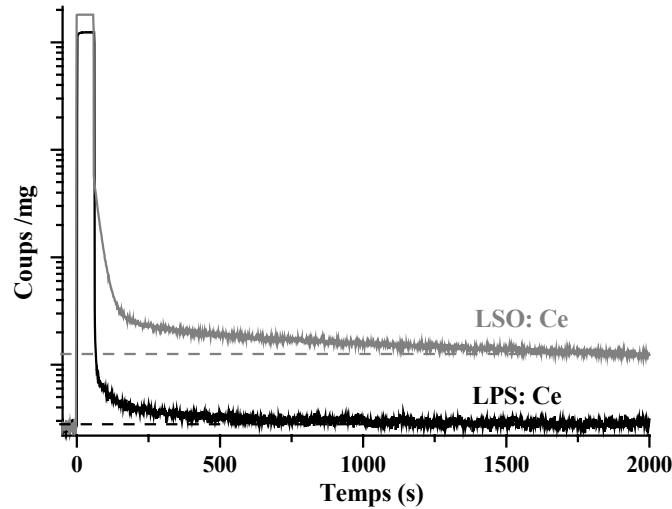


Figure IV 10 : Intensité de l'émission retardée de cristaux de LPS:0,25%Ce et LSO:0,2%Ce après 50 s d'irradiation X (λ_{Cu} , 35 kV et 25 mA).

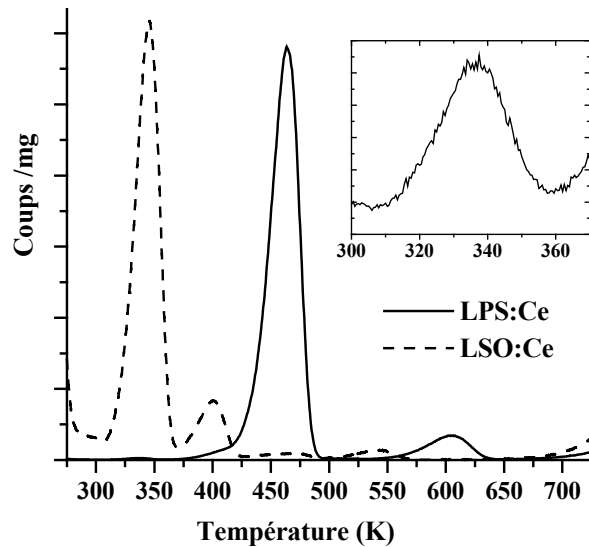


Figure IV 11 : Courbes de thermoluminescence de cristaux de LPS:0,25%Ce et LSO:0,2%Ce (épaisseur : 0,5 mm). Irradiation par une source β ($^{90}\text{Sr} / ^{90}\text{Y}$, 1 mGray s^{-1}) pendant 20 s, vitesse de chauffage : 0,5 K s^{-1} . Dans l'encadré: zoom sur le premier pic du LPS (intensité $\times 10$).

Lien entre luminescence retardée et thermoluminescence

Les courbes de thermoluminescence de cristaux de LPS et LSO dopés cérium sont présentées Figure IV 11. Après irradiation, plusieurs pics sont observés quand la température

augmente. Dans les deux cas, une courbe de thermoluminescence en trois dimensions a été réalisée $I_{TL}(T, \lambda)$, l'émission observée est toujours celle du cérium. Comme nous l'avons vu au Chapitre I, § I.C.2., la luminescence retardée se traduit par un pic proche de la température ambiante en thermoluminescence. Nous nous sommes donc intéressés aux pics situés à 337 et 346 K pour LPS et LSO, respectivement. L'intensité de ce pic est très faible pour le LPS, ce qui est en accord avec la quasi absence d'afterglow. Au contraire, ce pic est très intense pour LSO, confirmant une luminescence retardée importante.

Relation entre structure cristalline et afterglow

Une étude par thermoluminescence de la famille des oxyorthosilicates Ln_2SiO_5 dopés cérium a mis en avant une relation entre la structure cristalline du matériau et les pièges observés par thermoluminescence [31]. Ainsi, pour le composé Gd_2SiO_5 de symétrie $P2_1/c$, le pic attribué à l'afterglow est-il situé 50 K plus haut que pour les composés Y_2SiO_5 et Lu_2SiO_5 , de symétrie $C2/c$. De plus, certains auteurs ont suggéré que les pièges étudiés par thermoluminescence dans YSO [32] et LSO [33] seraient liés à des lacunes d'oxygène. En conséquence, les différences structurales des matrices LPS et LSO/LYSO et notamment les différents types d'oxygène présents pourraient expliquer les différences de comportement en terme d'afterglow de ces cristaux [34].

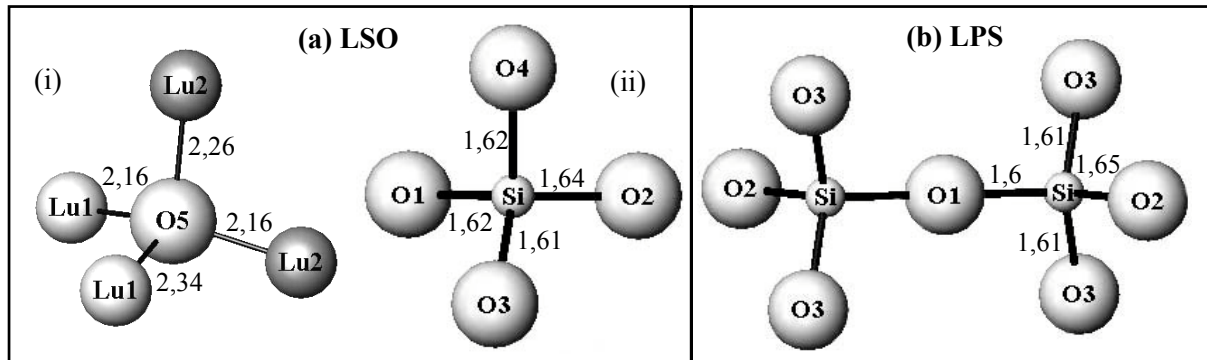


Figure IV 12 : Environnement des atomes d'oxygène (a) dans la structure Lu_2SiO_5 (LSO) : oxygène O_5 non lié au silicium (i) et groupement $[SiO_4]$ (ii). (b) Groupement $[Si_2O_7]$ dans la structure $Lu_2Si_2O_7$ (LPS). Distances interatomiques en Angströms.

Comme détaillé au Chapitre III, § III.A.2., la structure de **LSO** possède cinq types d'oxygène : quatre d'entre eux, notés O_1 , O_2 , O_3 et O_4 , constituent des tétraèdres $[SiO_4]$ alors que le cinquième, O_5 , n'est pas lié au silicium et n'est entouré que d'atomes de lutécium $[OLu_4]$ (Figure IV 12a). Dans le cas de Y_2SiO_5 , isostructural au LSO, le pic de thermoluminescence proche de la température ambiante est attribué à des lacunes sur le site de l'oxygène O_5 non lié au silicium, alors que les pics à températures supérieures seraient dus aux lacunes d'oxygène des groupements $[SiO_4]$ [32]. Ceci se comprend aisément si l'on considère les distances interatomiques. Comme les distances Lu-O sont plus longues que les distances Si-O (2,2 et 1,6 Å respectivement), il est énergétiquement plus facile de créer des

lacunes sur l'oxygène "lâche" O_5 , d'où un piège moins profond observé par thermoluminescence.

Au contraire, tous les atomes d'oxygène de la structure **LPS** participent à des liaisons Si-O *via* des groupements $[Si_2O_7]$ (Figure IV 12b). Il n'y a donc pas d'atomes d'oxygène faiblement liés et donc pas d'afterglow. Les différences observées entre LPS et LSO, en terme de thermoluminescence (pic vers 300-350 K) et d'afterglow, peuvent donc s'expliquer par l'arrangement structural des deux composés et, plus précisément, par les liaisons dans lesquelles les atomes d'oxygène sont engagés.

IV. C. 3. Résolution temporelle

Les spectres de coïncidence temporelle de cristaux de LPS et LYSO dopés cérium sont présentés Figure IV 13. Les largeurs à mi-hauteur correspondantes sont de 358 et 420 ps respectivement, ce qui conduit à des résolutions temporelles de 253 et 296 ps. Dans la configuration avec deux cristaux identiques face à face, la résolution temporelle est obtenue en divisant par $\sqrt{2}$ la largeur à mi-hauteur. La résolution temporelle est donc légèrement meilleure pour LPS que pour LYSO.

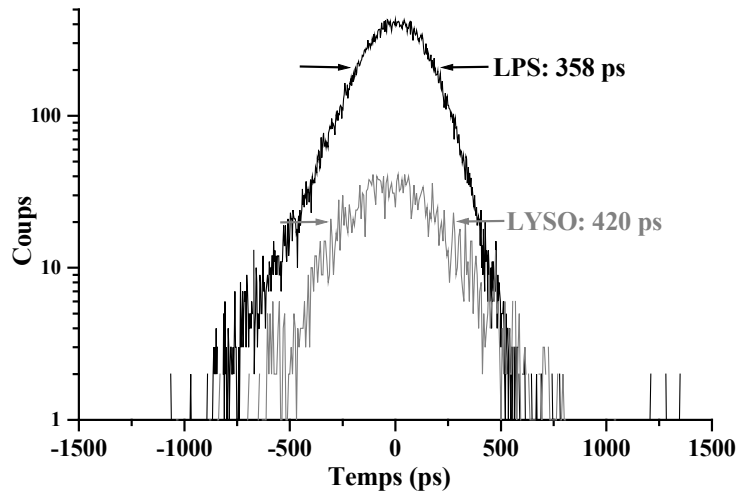


Figure IV 13 : Spectres de coïncidence temporelle de cristaux de LPS:0,5%Ce ($4 \times 1,5 \times 20 \text{ mm}^3$) et de $Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO_5:0,11\%Ce$ ($2 \times 5 \times 30 \text{ mm}^3$). Source : ^{60}Co (1,173 et 1,332 MeV), toutes faces polies, seuil en énergie : $E \geq 1 \text{ MeV}$.

En théorie, cette résolution est proportionnelle à $\sqrt{\tau/N_{phe}}$, avec N_{phe} le nombre de photoélectrons émis par la photocathode du photomultiplicateur et τ le temps de vie de scintillation (Chapitre I, § I.C.2.). Les temps de vie du Ce^{3+} dans LPS et LYSO sont de 38 et 41 ns respectivement (Figure IV 9) et pour les pixels considérés, les nombres de photoélectrons sont environ de 4850 et 5430. Les résolutions temporelles de LPS et LYSO devraient donc être proches. Il est possible que la résolution temporelle du LYSO soit erronée, la statistique de la mesure étant faible. Cette mesure est à reprendre en accumulant plus longtemps (> une semaine).

En comparaison, de meilleures résolutions temporelles ont été obtenues pour des cristaux de LSO [35,36] et LuAP [37] (environ 160 ps), alors que GSO [38] et BGO [39] sont moins performants (700 et 1000 ps respectivement). La résolution temporelle dépend du chemin que doit parcourir la lumière au sein des cristaux [36] et par conséquent, de l'indice de réfraction, de la géométrie des cristaux et, également, de la présence de défauts dans les cristaux. Une meilleure résolution temporelle pourrait probablement être obtenue en améliorant la qualité des cristaux de LPS.

Les propriétés temporelles du LPS:Ce sont en bon accord avec celles recherchées pour une application en tomographie, soit un temps de vie avec une contribution unique et rapide de 38 ns et sans émission retardée, à l'inverse du LSO ou LYSO dopé cérium, qui présentent un phénomène d'afterglow. Une étude complémentaire de ce phénomène est proposée au Chapitre VIII.

IV. D. COMPORTEMENT EN TEMPERATURE

Pour envisager certaines applications en scintillation, il importe de connaître le comportement des matériaux en fonction de la température.

IV. D. 1. Propriétés de scintillation en fonction de la température

L'évolution des rendements de scintillation de cristaux de LPS et LYSO dopés cérium en fonction de la température est présentée Figure IV 14. Le rendement de LYSO diminue rapidement au-delà de la température ambiante, comme cela a déjà été observé pour des cristaux de LSO [40,41]. A l'inverse, l'efficacité lumineuse du LPS reste élevée jusque 450 K (175°C).

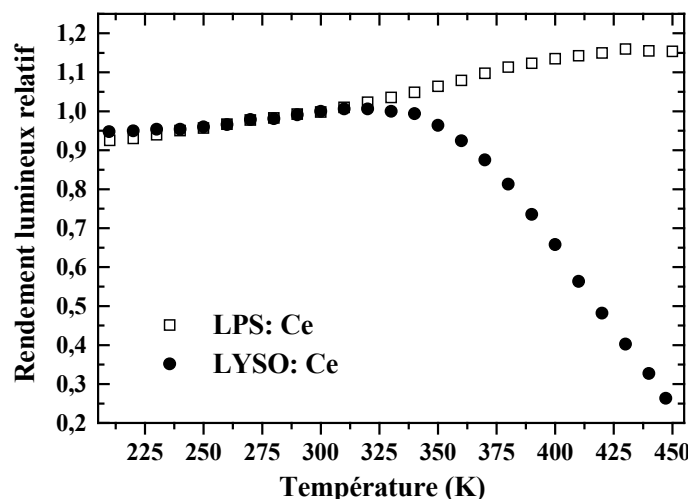


Figure IV 14 : Rendements de scintillation sous excitation γ (^{137}Cs , 662 keV) en fonction de la température pour $\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5:0,11\%\text{Ce}$ (●) et $\text{LPS}:0,5\%\text{Ce}$ (□).

De plus, comme le montre la Figure IV 15, le spectre d'émission du LPS:Ce varie peu avec la température. Quant à son temps de vie, sous excitation UV, il est compris entre 35 et

40 ns entre -25°C et 175°C (Chapitre V, Figure V 8). Les propriétés optiques et de scintillation du LPS:Ce sont donc particulièrement stables en température. Ce comportement remarquable peut trouver son utilité pour une application en géophysique, où la température peut varier entre 0 et 200°C selon la profondeur des forages (Chapitre I, § I.D.2.).

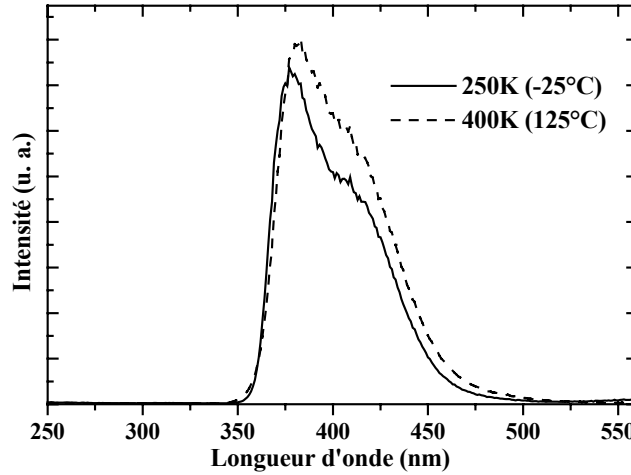


Figure IV 15 : Spectres d'émission d'un cristal de LPS:0,5%Ce à -25 et 125°C sous excitation X.

IV. D. 2. Application potentielle du LPS:Ce à l'exploration géophysique

Nous avons vu au Chapitre I, § I.D.2. qu'il est nécessaire d'utiliser en géophysique un matériau dont les propriétés optiques et de scintillation sont peu sensibles aux variations thermiques. Les matériaux non hygroscopiques et résistants sont à privilégier en raison des chocs et vibrations existants. Un fort pouvoir d'absorption permet de minimiser la taille utile des cristaux et d'améliorer l'efficacité de détection des rayonnements. Les applications en géophysique nécessitent peu de cristaux mais ceux-ci sont généralement de grande taille, de 1 à 3 pouces de diamètre et de 1 à 12 pouces de long [42]. Il faut donc des matériaux dont la croissance mène à des monocristaux sans défauts de grandes dimensions. Enfin, pour les scintillateurs à base de lutécium, l'existence d'un isotope radioactif ^{176}Lu , d'abondance naturelle égale à 2,6%, limite les possibilités de détection de la radioactivité naturelle (Chapitre I, § I.D.2.).

L'intensité de l'émission, engendrée par la source intrinsèque ^{176}Lu , est mesurée par la méthode de "pulse height", sans excitation extérieure. Ce bruit de fond, exprimé en coups par unité de temps et de volume, est présenté dans le Tableau IV 7 pour différents matériaux à base de lutécium. L'intensité du bruit de fond suit bien l'évolution de la quantité de lutécium dans les différentes compositions.

Matériaux	LuAP:Ce [43]	LSO:Ce [43]	LYSO:Ce (10%Y)	LPS:Ce
	LuAlO_3	Lu_2SiO_5	$\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5$	$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Bruit de fond lié au ^{176}Lu (coups $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-3}$)	323	318	263	219

Tableau IV 7 : Bruit de fond lié à l'isotope ^{176}Lu pour différents scintillateurs à base de lutécium.

Aucun matériau ne répond complètement aux nombreuses exigences de l'exploration géophysique [42,44-47]. Cependant, deux nouveaux matériaux semblent particulièrement adaptés à cette application : le LuAP et le LPS dopés cérium.

Les propriétés de scintillation de $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$ (LuAP) sont en effet stables en température [7,48]. Cependant, sa croissance cristalline est délicate, ce qui limite la taille des cristaux obtenus [49]. De plus, une absorption parasite, présentée par le $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$ [7,8] et amplifiée dans les cristaux de grande taille, limite les potentialités de ce matériau.

$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ (LPS) présente aussi un bon potentiel pour l'application en géophysique. Comme nous venons de le montrer, ses propriétés optiques et de scintillation sont peu sensibles aux variations thermiques. Il est non hygroscopique et résistant (dureté de 7-7,5 Mohs). Malgré une densité plus faible que le LuAP, son pouvoir d'absorption reste important grâce à son numéro atomique effectif élevé. De plus, le phénomène de réabsorption est très limité pour ce matériau. Enfin, le rendement de scintillation du LPS est supérieur à celui du LuAP (26 000 et 11 000 ph/MeV respectivement). Les seuls inconvénients du LPS:Ce sont la présence d'un plan de clivage, décrit au Chapitre III, § III.B.1., et la dimension encore limitée des cristaux (Chapitre VII), toutefois ces limites ne sont pas incontournables.

Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence le bon comportement des cristaux de LPS:Ce en scintillation. Un rendement lumineux élevé ($\approx 26\,000$ ph/MeV), une résolution énergétique convenable ($\approx 11\%$) et un temps de vie rapide de 38 ns rendent ce matériau particulièrement intéressant. Comparé au LYSO ($\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5$), sa densité est moindre mais son numéro atomique effectif Z_{eff} est comparable. En terme de rendement de scintillation et de résolution en énergie, LYSO est plus performant, ceci est en partie attribué à la très bonne qualité des cristaux de LYSO.

Le LPS se distingue par une luminescence retardée minimale et une bonne tenue en température des propriétés de scintillation. Cette dernière propriété peut être exploitée pour une application en géophysique. L'optimisation des conditions de croissance cristalline du LPS, discutée dans la partie C de ce travail, pourrait mener à des cristaux de meilleure qualité et de plus grande taille. Ceci devrait permettre d'atteindre de meilleures performances, plus homogènes, permettant d'utiliser ce matériau en géophysique.

Références

- [1] Pauwels D., Lemasson N., Viana B., Kahn-Harari A., van Loef E.V.D., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 47, No. 6 (2000) 1787
A novel inorganic scintillator : $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}^{3+}$
- [2] Dorenbos P., **J. Lumin.**, 91 (2000) 155
The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds

- [3] Visser R., Meijerink A., Blasse G. and den Hartog H.W., **J. Phys.: Condens. Matter**, 5 (1993) 1659
Energy transfer processes involving different luminescence centres in BaF₂: Ce
- [4] Drozdowski W. and Wojtowicz A.J., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 412
Fast 20ns 5d-4f luminescence and radiation trapping in BaF₂: Ce
- [5] Wojtowicz A.J., Berman E. and Lempicki A., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 39, No. 5 (1992) 1542
Stoichiometric cerium compounds as scintillators, II. CeP₅O₁₄
- [6] Wojtowicz A.J., Balcerzyk M., Berman E. and Lempicki A., **Phys. Rev. B**, 49, No. 21 (1994) 14880
Optical spectroscopy and scintillation mechanisms of Ce_xLa_{1-x}F₃
- [7] Lempicki A. and Glodo J., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 416 (1998) 333
Ce-doped scintillators: LSO and LuAP
- [8] Dujardin C. & al., **J. Phys.: Condens. Matter**, 10 (1998) 3061
Optical properties of large LuAlO₃: Ce³⁺ crystals
- [9] Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.4&18
- [10] Melcher C.L. & al., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 50, No. 4 (2003) 762
Advances in the scintillation performance of LSO:Ce single crystals
- [11] Cooke D.W., McClellan K.J., Bennett B.L., Roper J.M., Whittaker M.T. and Muenchausen R.E., **J. Appl. Phys.**, 88, No. 12 (2000) 7360
Crystal growth and optical characterization of cerium-doped Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO₅
- [12] Doshi N.K. & al., in **Proc. IEEE Nuclear Science Symposium**, Norfolk USA, (2002)
Comparison of typical scintillators for PET
- [13] Slates R., Chatzioannou A., Fehlberg B., Lee T. and Cherry S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 47, No. 3 (2000) 1018
Chemical polishing of LSO crystals to increase light output
- [14] Nee J.F., **Saint Gobain Cristaux**, Nemours (2004)
Rapport interne
- [15] de Haas J.T.M., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **Nucl. Instr. and Meth. A**, submitted (2004)
Measuring the absolute light yield of scintillators
- [16] Dorenbos P., de Haas J.T.M. and van Eijk C.W.E., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 42, No. 6 (1995) 2190
Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals
- [17] Valentine J.D., Rooney B.D. and Li J., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 45, No. 3 (1998) 512
The light yield nonproportionality component of the scintillator energy resolution
- [18] Dorenbos P., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 208
Light output and energy resolution of Ce³⁺-doped scintillators
- [19] Meggit G.C., **Nucl. Instr. and Meth.**, 83 (1970) 313
The effect of the crystal surface on the derived electron scintillation response of NaI(Tl)
- [20] Dorenbos P., de Haas J.T.M., van Eijk C.W.E., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 41, No. 4 (1994) 735
Non-linear response in the scintillation yield of LSO: Ce
- [21] Balcerzyk M., Moszynski M., Kapusta M., Wolski D., Pawelke J. and Melcher C.L., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 47, No. 4 (2000) 1319
YSO, LSO, GSO and LGSO. A study of energy resolution and nonproportionality
- [22] Balcerzyk M., Moszynski M. and Kapusta M., in **Proc. Scint1999**, Moscow, (1999), 167
Energy resolution of contemporary scintillators. Quest for high resolution, proportional detector
- [23] Kuntner C., Auffray E., Lecoq P., Pizzolotto C. and Schneegans M., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 493 (2002) 131
Intrinsic energy resolution and light output of the Lu_{0.7}Y_{0.3}AP: Ce scintillator
- [24] Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M. and Pawelke J., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 421 (1999) 610
A high-energy resolution observed from a YAP:Ce scintillator
- [25] Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 320 (1992) 263
UV and gamma-ray excited luminescence of cerium-doped rare-earth oxyorthosilicates
- [26] van Loef E.V.D., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **J. Phys.: Condens. Matter**, 15 (2003) 1367
The scintillation mechanism in LaCl₃:Ce³⁺
- [27] Kuntner C. & al., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 176
Scintillation properties and mechanism in Lu_{0.8}Y_{0.2}AlO₃:Ce
- [28] Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Bos A.J.J. and Melcher C.L., **J. Phys.: Condens. Matter**, 6 (1994) 4167
Afterglow and thermoluminescence properties of LSO: Ce scintillation crystals

- [29] Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Bos A.J.J. and Melcher C.L., **J. Lumin.**, 60&61 (1994) 979
Scintillation and thermoluminescence properties of LSO: Ce fast scintillation crystals
- [30] Rogers J.G. and Batty C.J., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 47, No. 2 (2000) 438
Afterglow in LSO and its possible effect on energy resolution
- [31] Cooke D.W., Bennett B.L., McClellan K.J., Roper J.M. and Whittaker M.T., **J. Lumin.**, 92 (2001) 83
Similarities in glow peak positions and kinetics parameters of oxyorthosilicates: evidence for unique intrinsic trapping sites
- [32] Meijerink A., Schipper W.J. and Blasse G., **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 24 (1991) 997
Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of Y_2SiO_5 -Ce, Sm
- [33] Visser R., Melcher C.L., Schweitzer J.S., Suzuki H. and Tombrello T.A., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 41, No. 4 (1994) 689
Photostimulated luminescence and thermoluminescence of LSO scintillators
- [34] Felsche J., *The crystal chemistry of the rare-earth silicates*, in *Structure and bonding*, Vol. 13, Springer (1973) 99
- [35] Ludziejewski T., Moszynska K., Moszynski M., Wolski D., Klamra W., Norlin L.O., Devitsin E. and Kozlov V., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 42, No. 4 (1995) 328
Advantages and limitations of LSO scintillator in nuclear physics experiments
- [36] Moses W.W. and Derenzo S.E., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 46, No. 3 (1999) 474
Prospects for time-of-flight PET using LSO scintillator
- [37] Moszynski M., Wolski D., Ludziejewski T., Kapusta M., Lempicki A., Brecher C., Wisniewski D. and Wojtowicz A.J., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 385 (1997) 123
Properties of the new LuAP: Ce scintillator
- [38] Moszynski M., Ludziejewski T., Wolski D., Klamra W. and Avdeychikov V.V., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 372 (1996) 51
Timing properties of GSO, LSO and other Ce doped scintillators
- [39] Moszynski M., Gresset C., Vacher J. and Odru R., **Nucl. Instr. and Meth.**, 188, No. 2 (1981) 403
Timing properties of BGO scintillator
- [40] Naud J.D., Tombrello T.A., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 43, No. 3 (1996) 1324
The role of cerium sites in the scintillation mechanism of LSO
- [41] Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 40, No. 4 (1993) 380
Light emission mechanism of $Lu_2(SiO_4)O$: Ce
- [42] Melcher C.L., Schweitzer J.S., Manente R.A. and Peterson C.A., **J. Crystal Growth**, 109 (1991) 37
Applications of single crystals in oil well logging
- [43] van't Spijker J.C., Thèse, University of Technology, Delft (1999)
Luminescence and scintillation of Ce^{3+} doped inorganic materials for gamma-ray detection
- [44] Melcher C.L., Manente R.A. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 36, No. 1 (1989) 1188
Applicability of barium fluoride and cadmium tungstate scintillators for well logging
- [45] Melcher C.L., Schweitzer J.S., Liberman A. and Simonetti J., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 32, No. 1 (1985) 529
Temperature dependence of fluorescence decay time and emission spectrum of bismuth germanate
- [46] Melcher C.L., Schweitzer J.S., Manente R.A. and Peterson C.A., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 38, No. 2 (1991) 506
Applicability of GSO scintillators for well logging
- [47] Melcher C.L., Brevet U.S. No.4958080 (1990)
Lutetium orthosilicate single crystal scintillator detector
- [48] Kamenskikh I.A. & al., présenté à **Scint 2003**, International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, Valencia, Spain (2003)
Research and development of LuAP crystals for small animal PET prototype
- [49] Petrosyan A.G., Shirinyan G.O., Ovanesyan K.L., Pedrini C. and Dujardin C., **J. Crystal Growth**, 198-199 (1999) 492
Bridgman single crystal growth of Ce-doped $(Lu_{1-x}Y_x)AlO_3$

V. Mécanismes de scintillation

Ce chapitre présente les propriétés spectroscopiques de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) non dopés et dopés cérium, obtenues sous excitation X, excitation et émission résolues en temps et temps de vie notamment. Une étude sommaire du $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ dopé cérium (LYSO) est également présentée à titre de comparaison, le composé Lu_2SiO_5 dopé cérium (LSO) étant déjà bien caractérisé [1]. Afin de mieux comprendre les mécanismes de scintillation, différentes approches sont mises en œuvre pour positionner les niveaux d'énergie du cérium par rapport aux niveaux de la matrice hôte. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est employée pour estimer la différence en énergie entre le niveau fondamental $4f^1$ du Ce^{3+} et la bande de valence. Certains comportements en scintillation des deux matériaux LPS et LYSO sont expliqués par la position relative des niveaux $5d$ du cérium par rapport à la bande de conduction des matrices considérées.

V. A. INTRODUCTION

Le développement de nouveaux matériaux scintillateurs nécessite une bonne compréhension des mécanismes de scintillation. Dans ce sens, le positionnement des niveaux d'énergie de l'ion luminescent par rapport aux niveaux de la matrice constitue une information essentielle. Différentes approches ont été proposées pour déterminer la position de ces niveaux énergétiques :

- i) La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) donne accès à la différence d'énergie entre le niveau fondamental de l'ion actif, ici le Ce^{3+} , et la bande de valence (BV) de la matrice [2]. La spectroscopie de photoémission résonante, qui permet de mieux séparer les contributions des niveaux du lanthanide de ceux de la matrice, pourrait également être envisagée mais elle nécessite l'utilisation d'une source d'excitation VUV telle que le rayonnement synchrotron [3].
- ii) La position relative du niveau fondamental de l'ion actif par rapport à la bande de conduction (BC) de la matrice peut être déterminée par des mesures de photoconductivité [4-6]. Une méthode basée sur la résonance micro-onde a également été proposée [7].
- iii) Des mesures de temps de vie ou de photoconductivité, en fonction de la température, peuvent également être envisagées pour positionner le premier niveau excité $5d$ de l'ion Ce^{3+} par rapport à la bande de conduction. En effet, à partir d'une certaine température, l'excitation de l'ion Ce^{3+} conduit à un mécanisme d'auto-ionisation. L'électron excité du niveau $5d$ du cérium est délocalisé dans la bande de conduction, ce qui joue sur les phénomènes de relaxation non-radiative [8] et sur l'intensité de photocourants [9].

Dans ce travail, nous avons utilisé deux de ces approches : l'évolution du temps de vie en température, couplée à l'évolution du rendement de scintillation, et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Dans un premier temps, les propriétés spectroscopiques des matrices non dopées et dopées cérium sont étudiées par émission sous excitation X, absorption, excitation et émission résolues en temps. Les cristaux étudiés ont été élaborés par la technique Czochralski et découpés en échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur. Les concentrations initiales en cérium sont de 0,5 et 0,11-0,2% en cérium* pour LPS et LYSO ($\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$, $x=0,056$ et $0,1$), respectivement. Le positionnement du premier niveau excité $5d$ du cérium est ensuite évalué par l'analyse des courbes de déclin de fluorescence du cérium en température. Ensuite, deux études XPS, visant à situer le niveau fondamental $4f^1$ du cérium par rapport à la bande de valence, sont présentées. Notre attention s'est surtout portée sur le matériau LPS:Ce, car il présente un seul site d'accueil pour l'ion Ce^{3+} , ce qui simplifie l'étude de ses propriétés.

V. B. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DE LPS & LYSO

Pour étudier les propriétés spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} au sein des matrices $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) et $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ (LYSO), il est important de bien connaître les propriétés spectroscopiques des matrices non dopées.

V. B. 1. Propriétés spectroscopiques des matrices non dopées

Le spectre d'émission de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ non dopé, sous excitation X à 100 K, est présenté Figure V 1a. A cette température, une bande large est observée, centrée à 5,3 eV. La bande de faible intensité à 2,65 eV est un artefact expérimental, lié au second ordre de l'émission à 5,3 eV. Le spectre d'excitation correspondant à cette émission est constitué d'un front d'absorption vers 7 eV (Figure V 1a). Une seconde bande d'émission est également observée à 3,35 eV pour une excitation de 6,7 eV à 10 K. Une seule bande d'excitation à 6,7 eV est observée pour le spectre d'excitation de cette émission (Figure V 1b).

Les caractéristiques de ces deux émissions sont un temps de vie long, observé grâce au spectre "lent" des mesures résolues en temps (Chapitre II, § II.C.4.) et une extinction thermique. L'intensité de ces émissions en fonction de la température est présentée Figure V 2. Leur rendement lumineux diminue rapidement lorsque la température augmente, jusqu'à disparaître quasiment à température ambiante. Ces deux émissions sont attribuées à des excitons auto-piégés ou Self-Trapped Excitons, STE1 et STE2 respectivement [10,11]. Leurs propriétés sont résumées dans le Tableau V 1.

* Les concentrations réelles en cérium dans les cristaux sont environ de 0,06 et 0,027-0,046%, pour LPS et LYSO respectivement, soient $8,7 \cdot 10^{18}$ et $2,6 \cdot 10^{18}$ - $4,45 \cdot 10^{18}$ atomes de cérium par cm^3 .

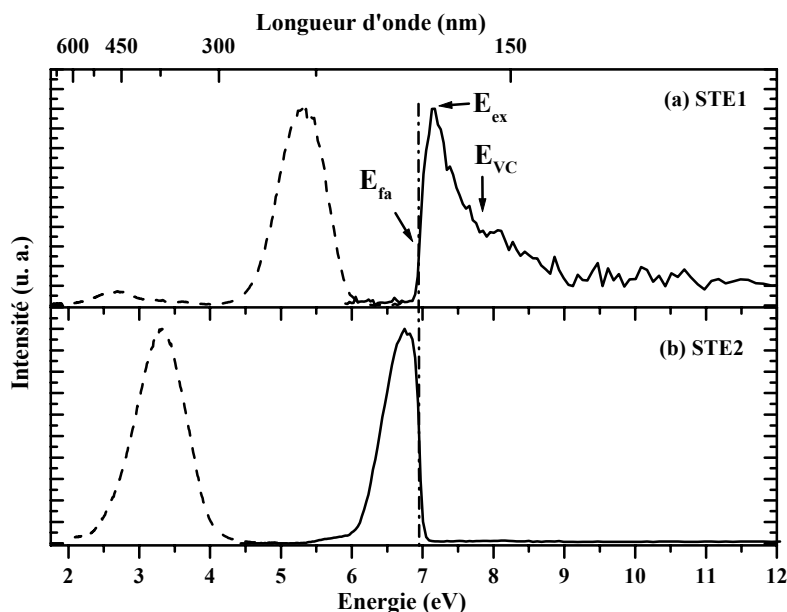


Figure V 1 : Spectres d'excitation (—) du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) non dopé à 10 K, pour une émission à 5,2 (a) et 3,3 eV (b). Spectres d'émission (---) pour une excitation sous X à 100 K (a) et à 6,7 eV à 10 K (b).

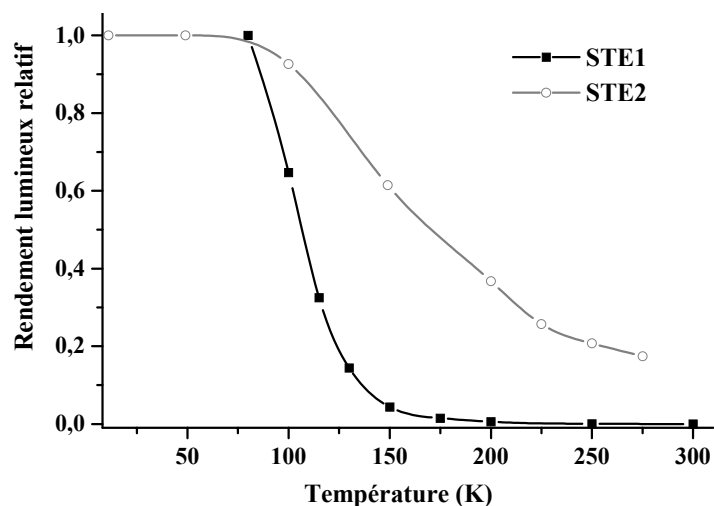


Figure V 2 : Rendements lumineux des deux émissions du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ non dopé en fonction de la température: (■) STE 1, excitation sous X, émission à 5,2 eV et (○) STE 2, excitation à 6,7 eV, émission à 3,3 eV. Les courbes servent à visualiser la variation en fonction de la température.

	Emission	Excitation
STE 1	235 nm / 5,3 eV (FWHM=0,65 eV)	Front d'excitation suivi d'un maximum à 173 nm / 7,15 eV
STE 2	370 nm / 3,35 eV (FWHM=0,7 eV)	185 nm / 6,7 eV (FWHM=0,45 eV)

Tableau V 1 : Propriétés spectroscopiques de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ non dopé à basse température. FWHM = largeur à mi-hauteur.

Si l'on considère le spectre d'excitation correspondant à l'émission de la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ à 5,2 eV, sa forme est caractéristique de l'absorption d'un matériau non dopé et trois paramètres sont alors définis: l'absorption fondamentale E_{fa} , l'énergie excitonique E_{ex} et la

différence énergétique entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction E_{VC} (Figure V 1a). L'absorption fondamentale E_{fa} correspond au front d'absorption observé sur le spectre d'absorption ou d'excitation d'un matériau non dopé, soit 6,95 eV pour le LPS. Le premier maximum du spectre d'excitation est attribué à la création d'excitons libres, qui peuvent être considérés comme des paires électron-trou liées. Cette énergie excitonique E_{ex} est égale à 7,15 eV. La différence d'énergie E_{VC} correspond à la création d'électrons libres dans la bande de conduction et de trous libres dans la bande de valence. Dans le cas d'oxydes, elle est généralement supérieure à l'absorption fondamentale d'environ 1-2 eV. Nous l'avons située vers 7,8 eV, soit au niveau du premier minima (Figure V 1a). Par la suite, cette valeur, accompagnée d'une erreur importante, sera peu utilisée ; nous discuterons principalement de l'énergie excitonique E_{ex} .

Les propriétés spectroscopiques de LYSO n'ont pas été étudiées ici. A partir des travaux de Drozdowski et *al.* [12,13], nous avons évalué l'absorption fondamentale E_{fa} à 6,4 eV, l'énergie excitonique E_{ex} à 6,8 eV et la différence d'énergie E_{VC} à 7,6 eV pour LSO. Les résultats obtenus sur YSO sont très proches. Même si ces valeurs restent approximatives, il apparaît clairement que le gap de LSO/LYSO est inférieur à celui de LPS. Comme indiqué par l'équation (I-3), le rendement de scintillation théorique du LSO/LYSO est alors supérieur à celui du LPS. Il est vrai que les rendements observés pour les cristaux de LYSO sont meilleurs que ceux de LPS (Chapitre IV). Cependant, cette différence est plutôt attribuée à une maîtrise des conditions de synthèse (Chapitre VIII) qu'à la variation de la valeur du gap.

V. B. 2. Propriétés spectroscopiques des matrices dopées Ce^{3+}

Etude du LYSO dopé cérium

Deux types d'émission et d'excitation du cérium ont été observés pour le LSO à basse température [1,14]. L'étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) a permis d'attribuer ces propriétés optiques au cérium substituant le lutécium dans ses deux sites cristallographiques (Chapitre III, § III.C.2.). Les concentrations relatives en Ce^{3+} , peuvent être évaluées par double intégration des signaux RPE ou par intégration des spectres d'émission des deux types de cérium, Ce_I et Ce_{II} [14].

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux propriétés spectroscopiques du LYSO dopé cérium et à l'influence des taux d'yttrium et de cérium sur les concentrations finales relatives en Ce^{3+} , Ce_I et Ce_{II} . Seules quelques compositions sont étudiées ici : 5,6 et 10% en yttrium et 0,11 et 0,2% en cérium dans le bain.

Comme pour les cristaux de LSO [1], deux types de spectres d'excitation sont observés, à 18 K, pour LYSO dopé cérium (Figure V 3b). Pour une émission de 3,15 eV, soit 393 nm, le spectre d'excitation est composé d'une bande intense à 3,45 eV et de deux bandes de plus

faible intensité à 4,15 et 4,65 eV. L'émission à 2,5 eV, soit 500 nm, conduit à deux bandes d'excitation peu intenses à 3,3 et 3,8 eV.

Les spectres d'émission pour une excitation de 3,45 et 3,8 eV, soit 360 et 326 nm, sont présentés Figure V 3a. Les deux types d'émission attendus sont observés. L'excitation du premier type de cérium Ce_I , à 3,45 eV, donne deux bandes d'émission intenses à 3,15 et 2,9 eV, caractéristiques des transitions du Ce^{3+} entre le premier niveau $5d^1$ et le doublet $4f^1$ ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$). L'éclatement des niveaux $4f$, dû à l'interaction spin-orbite, est exactement égal à 1840 cm^{-1} , soit 0,23 eV. Lorsque le deuxième type de cérium, Ce_{II} , est excité à 3,8 eV, seule une bande large, de faible intensité, apparaît vers 2,7 eV (460 nm), le doublet lié aux niveaux $4f$ n'est pas résolu.

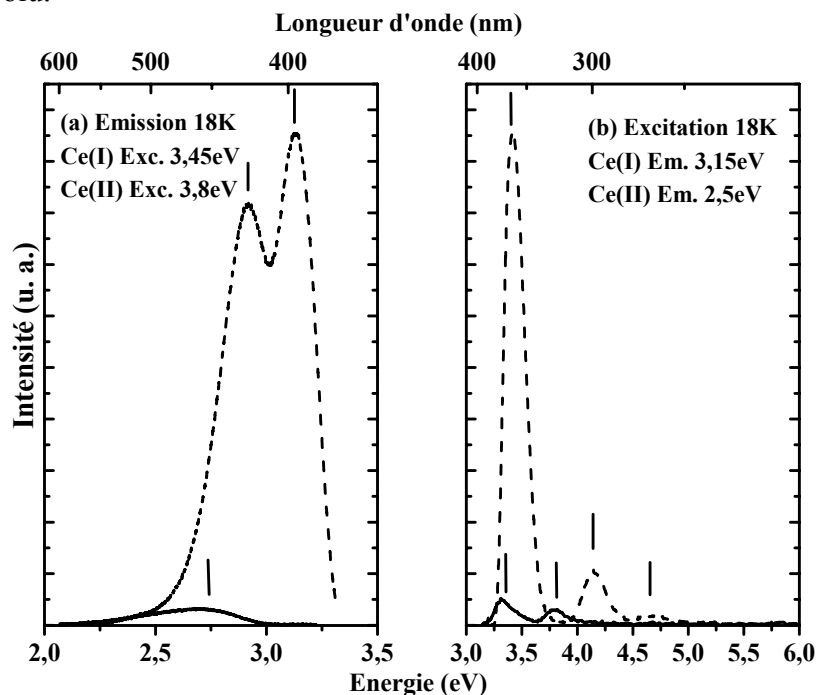


Figure V 3 : (a) Spectres d'émission du $Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO_5$ dopé Ce^{3+} (LYSO:10% Y et 0,11% Ce dans le bain) à 18 K, pour une excitation à 3,45 (---) et 3,8 eV (—). (b) Spectres d'excitation pour une émission à 3,15 (---) et à 2,5 eV (—).

Quels que soient les taux de cérium et d'yttrium introduits, les spectres d'émission et d'excitation dans l'UV-visible sont identiques pour l'ensemble des échantillons. Seules leurs intensités relatives varient légèrement. En considérant que l'intensité relative des spectres d'émission reflète la répartition du cérium dans les deux sites substitutionnels de la structure [14], nous pouvons évaluer l'influence du taux de cérium sur cette distribution. Pour une concentration en yttrium donnée, le rapport $[Ce_I]/[Ce_{II}]$ décroît lorsque la concentration en cérium augmente (Figure V 4). Ceci confirme les résultats observés pour LSO [14]. Comme seules deux concentrations en yttrium ont été étudiées, il est difficile de connaître l'influence de ce paramètre. Il faudrait mener une étude sur une gamme plus large de concentrations en yttrium pour réellement observer des variations en terme de répartition du cérium.

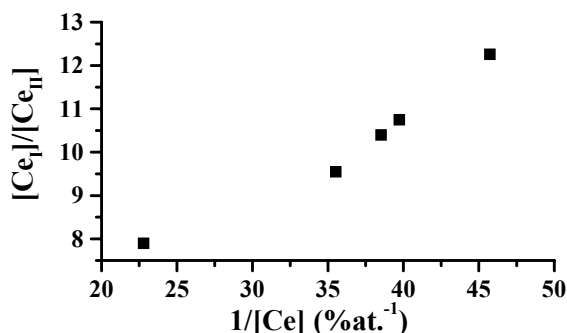


Figure V 4 : Influence de la concentration réelle en cérium sur la substitution des deux sites de LYSO. Le rapport des intensités d'émission est mesuré à 18 K, sur des lames de 1 mm.

Etude du LPS dopé cérium

L'excitation du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ à 7,15 eV, énergie correspondant au niveau excitonique, conduit à l'émission rapide du cérium vers 3,2 eV et à l'émission lente de la matrice à 5,3 eV (Figure V 5b). L'émission du cérium est composée de deux bandes larges, vers 3,3 et 3,05 eV, correspondant aux transitions entre le premier niveau excité $5d$ et le doublet $4f$ ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$). L'éclatement des niveaux $4f$ est égal à 1975 cm^{-1} , soit 0,245 eV. La Figure V 5b présente également le spectre d'excitation correspondant à l'émission de la matrice à 5,3 eV. Un front d'absorption identique à celui de la matrice pure (Figure V 1a) est observé.

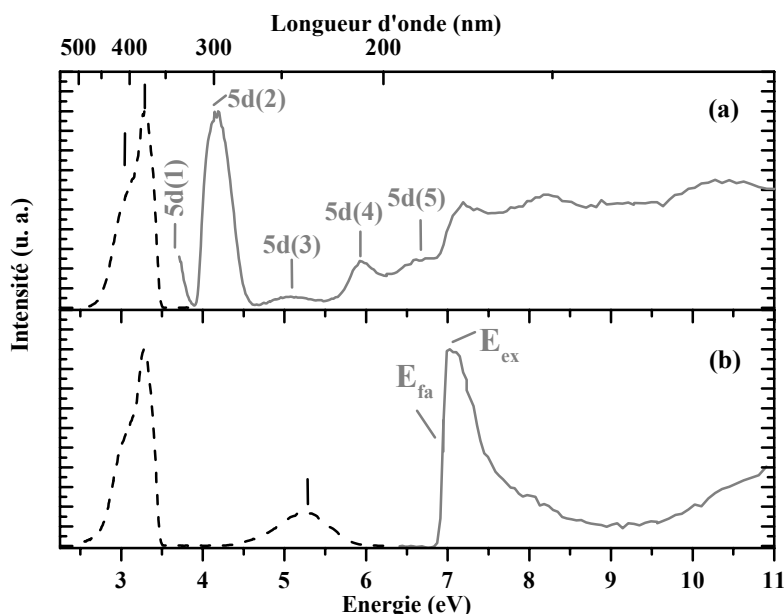


Figure V 5 : Spectres d'excitation (—) du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ pour l'émission du cérium à 3,3 eV (a) et l'émission de la matrice à 5,3 eV (b) et spectres d'émission (- - -) pour une excitation du cérium à 4,1 eV (a) et une excitation du niveau excitonique à 7,15 eV (b) à 10 K.

Le spectre d'excitation à 10 K correspondant à l'émission du cérium à 3,3 eV est présenté Figure V 5a. L'ion Ce^{3+} se trouvant dans un site de basse symétrie C_2 dans la structure LPS, un éclatement de la configuration $5d$ en 5 niveaux d'énergie est attendu. La première transition $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$ du cérium, appelée $5d(1)$, n'est pas observée car elle est située au delà de la limite de détection du montage. Par absorption dans l'UV-visible à 10 K, elle se situe à

3,55 eV. La bande la plus intense à 4,15 eV correspond à la deuxième transition du cérium $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d(2)$. L'excitation de ce deuxième niveau $5d$ du cérium à 4,1 eV conduit à l'émission du cérium uniquement et est présentée Figure V 5a. Trois autres bandes d'excitation, de plus faible intensité que les précédentes, sont également observées à 5,1, 5,95 et 6,7 eV. Etant donné que leur émission respective est dominée par l'émission du cérium à 3,3 eV, ces bandes sont attribuées aux trois dernières transitions $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$ du cérium, soient $5d(3)$, $5d(4)$ et $5d(5)$, respectivement. Enfin, vers 7 eV, la structure du spectre d'excitation rappelle celle du composé non dopé, avec notamment la présence d'un front d'absorption.

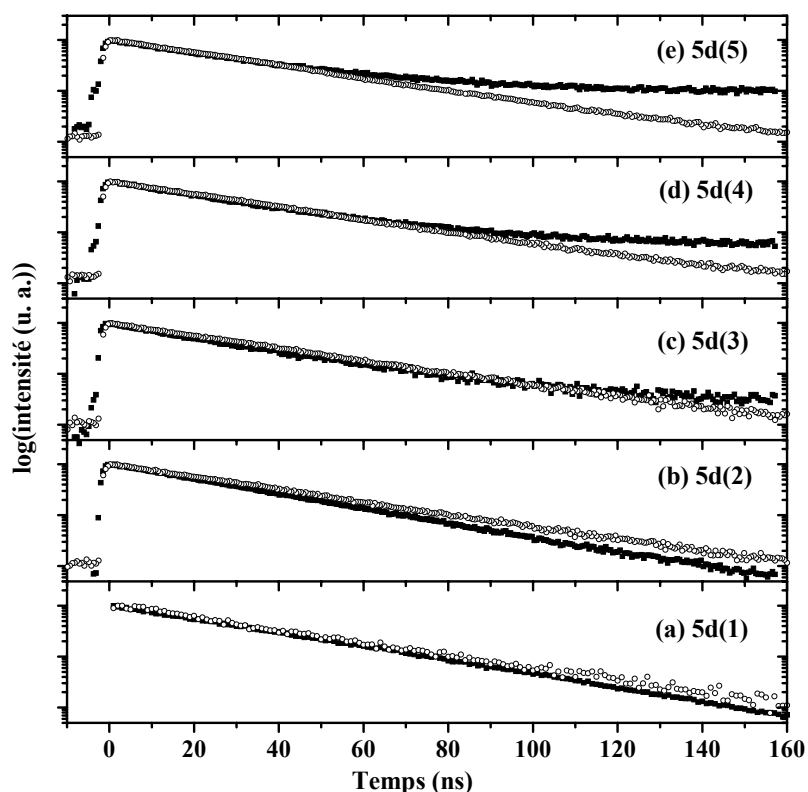


Figure V 6 : Spectres de déclin du Ce^{3+} dans $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (émission à 3,3 eV) à 10 K (■) et température ambiante (○). Les niveaux $5d$ sont excités à : (a) 3,5 eV, (b) 4,1 eV, (c) 5,1 eV, (d) 5,95 eV et (e) 6,7 eV. Les excitations UV et VUV sont obtenues avec le rayonnement synchrotron, exceptée celle à 3,5 eV, réalisée par un laser YAG:Nd triplé.

Les spectres de déclin de l'émission du cérium pour l'excitation de chacun des niveaux $5d$ sont regroupés Figure V 6. Les excitations du premier et du deuxième niveau $5d$ du cérium (Figure V 6a et b, respectivement) conduisent aux mêmes courbes de déclin, simulées par une loi exponentielle avec un temps de vie de 30 ns à 10 K et 37 ns à température ambiante. Les excitations des niveaux $5d$ de plus haute énergie, c'est-à-dire $5d(3)$, $5d(4)$ et $5d(5)$ à 5,1, 5,95 et 6,7 eV respectivement, conduisent également à une loi exponentielle avec un temps de vie de 37 ns à température ambiante. En revanche, à 10 K, pour ces trois niveaux, les courbes de déclin sont constituées de deux composantes : une rapide avec un temps de vie de 30 ns et une plus lente, de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes (Figure V 6c, d et e). Plus

l'énergie d'excitation augmente, plus le poids de cette composante à temps de vie long augmente aussi.

Comparaison des deux matériaux

Les principales propriétés spectroscopiques obtenues par ces mesures sont réunies dans le Tableau V 2. Les décalages de Stokes observés sont classiques pour l'ion Ce^{3+} [15]. Les valeurs obtenues pour les deux types de cérium de LYSO, 2 540 et 4 930 cm^{-1} , respectivement, sont plus proches de celles de LSO (2 625 et 4 951 cm^{-1}) que de YSO (2 463 et 5 413 cm^{-1}), ce qui reflète bien le faible taux d'yttrium introduit (10% dans le bain initial).

	LPS	LYSO	
		Ce_I	Ce_{II}
Absorption ou excitation, transitions $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$	350 nm / 3,55 eV 300 nm / 4,15 eV 243 nm / 5,1 eV 210 nm / 5,95 eV 185 nm / 6,7 eV	359 nm / 3,45 eV 299 nm / 4,15 eV 267 nm / 4,65 eV	375 nm / 3,3 eV 327 nm / 3,8 eV
Emission, transitions $5d(I) \rightarrow 4f(^2F_{5/2} \text{ et } ^2F_{7/2})$	375 nm / 3,3 eV 405 nm / 3,05 eV	395 nm / 3,15 eV 426 nm / 2,9 eV	460 nm / 2,7 eV
$^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$	1 975 cm^{-1}	1 840 cm^{-1}	-
Décalage de Stokes	1 905 cm^{-1}	2 540 cm^{-1}	4 930 cm^{-1}
$D(3+,A)$	20 770 cm^{-1}	21 485 cm^{-1}	22 670 cm^{-1}

Tableau V 2 : Propriétés spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} au sein des matrices LPS (0,5% Ce) et LYSO (10% Y et 0,11% Ce), obtenues à 10-20 K.

① Notation

Nous introduisons ici une notation proposée par P. Dorenbos [16], qui sera utilisée dans la suite de ce travail. Les différences énergétiques entre des niveaux sont exprimées en fonction de la charge Q de l'ion lanthanide considéré et du nombre d'électrons n de sa configuration $4f^n 5d^0$. Par exemple, dans cette notation, $E^{\text{CT}}(6,3+,LPS)$ signifie l'énergie du Transfert de Charge de l'ion Eu^{3+} ($n=6$) dans la matrice LPS. L'exposant CT indique la nature de la transition. $E_{\text{Vf}}(7,2+,LPS)$ est l'énergie de la transition entre le haut de la bande de Valence et l'état fondamental $4f^7$ de l'ion Eu^{2+} ($n=7$, $Q=2+$). L'indice Vf indique les niveaux mis en jeu par la transition, soient dans cet exemple la bande de valence V et le niveau $4f$.

L'énergie $E_{\text{fd}}(n,3+,A)$ correspond à la transition entre le niveau fondamental $4f^n$ et le premier état excité $4f^{n-1}5d^1$ de l'ion Ln^{3+} dans la matrice A . Sa valeur dépend de la matrice A et de l'ion lanthanide considérés [15]. En présence d'un champ cristallin, $E_{\text{fd}}(n,3+,A)$ diminue comparé à l'ion libre $E_{\text{Afree}}(n,3+)$, d'une valeur $D(n,3+,A)$ appelée "redshift" ou décalage vers

les faibles énergies. En fait, ce décalage apparaît constant pour tous les ions Ln^{3+} dans une même matrice, il est alors noté $D(3+,A)$ et :

$$D(3+, A) = E_{\text{Afree}}(n,3+) - E_{\text{fd}}(n,3+, A) \quad (\text{V-1})$$

Encore une fois, les valeurs du “redshift” observées pour les deux types de cérium Ce_I et Ce_II de LYSO (21 485 et 22 670 cm^{-1} , respectivement) sont proches de celles du LSO (21 730 et 22 740 cm^{-1} [15]). De plus, le “redshift” de LPS est plus faible que ceux de LYSO/LSO. Ceci s’explique par la nature des groupements silicates de ces deux structures. En effet, la condensation des groupements pyro- est supérieure à celle des groupements oxyortho-. Une diminution de la condensation induit une augmentation du “redshift” [15,17].

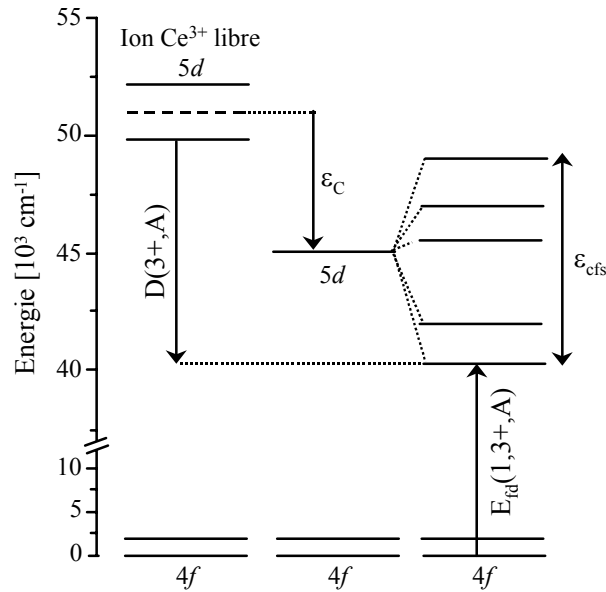


Figure V 7 : Schéma de l'influence du champ cristallin sur l'énergie de la configuration 5d du Ce^{3+} . L'éclatement du champ cristallin ϵ_{CFS} , le déplacement du barycentre ϵ_{C} , le “redshift” $D(3+,A)$ et la première transition $4f \rightarrow 5d$ du Ce^{3+} , $E_{\text{fd}}(1,3+,A)$, sont indiqués. D'après [18].

Le “redshift” est déterminé par deux paramètres, schématisés sur la Figure V 7 :

- l'éclatement du champ cristallin ϵ_{CFS} de la configuration 5d,
- le déplacement du barycentre ϵ_{C} ou “centroid shift”.

La valeur du champ cristallin ϵ_{CFS} dépend de la taille et de la forme du polyèdre de coordination de l'ion Ce^{3+} , tel que [17] :

$$\epsilon_{\text{CFS}} = \beta R^{-2} \text{ avec } R = R_m - 0,5\Delta R \quad (\text{V-2})$$

où R_m est la moyenne des distances lutécium-oxygène du site considéré, en picomètre, et ΔR la différence entre le rayon ionique du Ce^{3+} et le cation qu'il substitue, soit $\Delta R = -18.2$ pm pour le lutécium. β dépend de la symétrie du site considéré : pour un site de symétrie octaédrique distordu, β_{oct} est égal à $1,35 \cdot 10^9 \text{ pm}^2 \text{cm}^{-1}$ [19].

Si l'on considère les distances lutécium-oxygène données au Chapitre III, § III.A., l'éclatement théorique du champ cristallin vaut 24 850 cm^{-1} pour le cérium dans la matrice LPS, 23 220 cm^{-1} pour le cérium substituant le lutécium à 6+1 oxygènes voisins (Lu_1) et

25 060 cm⁻¹ pour le cérium substituant le lutécium à 6 oxygènes voisins (Lu₂), dans LSO. L'éclatement du champ cristallin déterminé expérimentalement ici pour LPS est égal à 25 480 cm⁻¹, ce qui est proche de la valeur théorique.

Cette étude a permis de parfaitement caractériser les propriétés spectroscopiques de la matrice LPS pure et dopée cérium. Quelques caractéristiques du LYSO:Ce ont également été déterminées. Nous connaissons notamment les diverses transitions $4f-5d$ du cérium dans ces matériaux. Afin de mieux comprendre certaines propriétés de scintillation, nous allons maintenant essayer de situer les niveaux de l'ion dopant par rapport à la bande de valence ou de conduction des matrices, selon plusieurs approches.

V. C. PHENOMENES DE DESEXCITATIONS NON RADIATIVES

V. C. 1. Influence de la température sur les relaxations non radiatives

Evolution thermique du temps de vie du premier niveau excité 5d du cérium

Les déclins de fluorescence de l'ion Ce³⁺ dans les matrices LPS et LYSO ont été mesurées sous excitation UV ($\lambda_{exc}=355$ nm, soit 3,5 eV) pour différentes températures. Lors de ces mesures, les longueurs d'onde d'émission sélectionnées sont 385 nm pour la matrice LPS et 393 nm pour LYSO. Cette dernière valeur correspond à l'émission du cérium la plus intense, soit celle de Ce_I. Pour les deux matériaux, nous mesurons le temps de vie du premier niveau excité 5d du cérium, $5d(1)$. Quelle que soit la température, les courbes de déclins suivent une loi exponentielle. L'évolution avec la température des valeurs des temps de vie obtenues est représentée Figure V 8. Pour les deux matériaux, deux tendances sont observées. Tout d'abord, le temps de vie augmente légèrement avec la température. Puis, au-delà d'une certaine température T_Q , égale à 450 et 325 K pour LPS et LYSO respectivement, le temps de vie décroît rapidement. Un tel comportement en température a déjà été noté pour d'autres composés dopés cérium : YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂, CaF₂, YLiF₄, Lu₂SiO₅ et Gd₂SiO₅ [1,8,20].

Le temps de vie expérimental, τ_{exp} , de la transition $5d-4f$ est tel que:

$$\tau_{exp}^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1} \quad (V-3)$$

avec τ_R et τ_{NR} les contributions respectives des processus radiatifs et non radiatifs.

En deçà de la température T_Q , les transitions radiatives dominent et une légère augmentation de τ_R est observée lorsque la température augmente. Cette augmentation, plus prononcée pour LPS, est attribuée ici au phénomène de réabsorption, discuté au Chapitre IV, § IV.A.2. [21,22]. Nous considérons que les probabilités de transition varient peu avec la température. Une des conséquences du processus de réabsorption est l'allongement du temps de vie, induit par les absorptions et émissions successives. Lorsque la température augmente,

la largeur des bandes d'absorption augmente, ce qui amplifie le phénomène d'auto-absorption et par conséquent accroît le temps de vie. Le fait que ceci soit plus prononcé pour LPS peut s'expliquer de deux façons :

- i) le décalage de Stokes du cérium est légèrement inférieur dans LPS, ce qui induit un phénomène d'auto-absorption plus important (Tableau V 2),
- ii) le processus d'auto-absorption étant lié à la concentration en ions dopants, l'effet est moins marqué pour LYSO dopé à 0,11% que pour LPS dopé à 0,5% en cérium (teneurs initiales). En effet, la concentration réelle en cérium du cristal de LPS est environ de 2,5 fois plus élevée que celle du cristal de LYSO (Tableau III 7).

La relation liant le temps de vie expérimental à la température est normalement non linéaire et est donnée par l'équation (IV-1) [23]. Cependant, pour un faible phénomène de réabsorption tel que celui observé dans nos matériaux, son évolution peut être considérée comme linéaire [22]. Pour $T < T_Q$, les pentes obtenues sont de 0,02 et 0,01 ns/K pour LPS et LYSO, respectivement. Comparées à celles de BaF₂ dopé cérium, matériau connu pour son auto-absorption [22,23], ces valeurs restent modérées (BaF₂: 0,039 ns/K). Ceci témoigne bien du rôle mineur joué par le mécanisme de réabsorption dans ces composés.

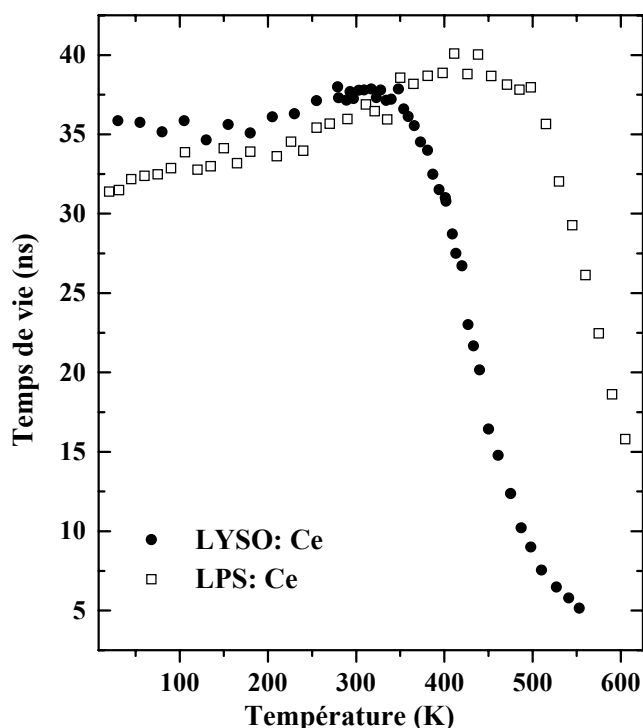


Figure V 8 : Valeurs des temps de vie sous excitation laser-UV ($\lambda_{exc}=355$ nm, 3,5 eV) du Ce³⁺ dans LPS ($\lambda_{em}=385$ nm, □) et LYSO ($\lambda_{em}=393$ nm, ●) en fonction de la température.

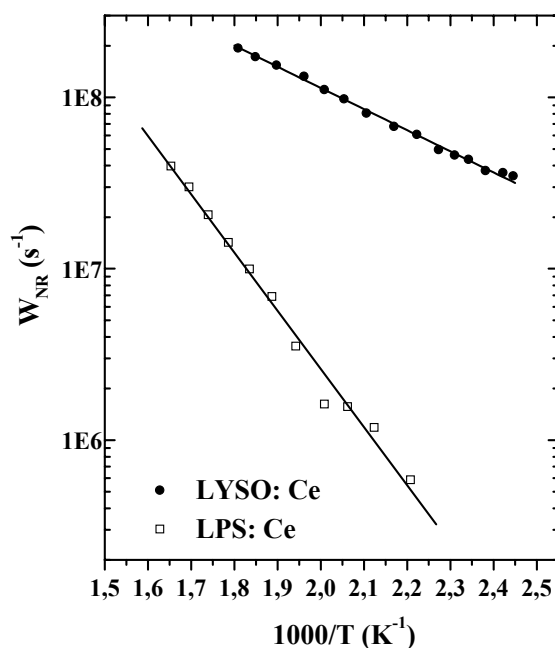


Figure V 9 : Probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} du Ce³⁺ en fonction de l'inverse de la température. Les simulations sont calculées à partir de la loi d'Arrhénius (V-4) et des paramètres du Tableau V 3.

Au delà de la température T_Q , la rapide diminution du temps de vie observée signifie que la désexcitation non radiative domine. La probabilité de désexcitation non radiative

$W_{NR}(=\tau_{NR}^{-1})$ est calculée à partir de l'équation (V-3) pour $T > T_Q$. La contribution de τ_R dans cette gamme de température est évaluée par extrapolation de la régression linéaire à plus basse température ($T < T_Q$). Si nous supposons que la probabilité de désexcitation non radiative suit une loi d'Arrhenius, nous obtenons :

$$\frac{1}{\tau_{NR}} = W_{NR} = W_0 \times \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{k_B T}\right) \quad (\text{V-4})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, W_0 la fréquence de saut et ΔE_A l'énergie d'activation du processus. ΔE_A correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système excité pour qu'il atteigne un niveau à partir duquel la désactivation se produira sans émission de photons. Les variations de W_{NR} en fonction de l'inverse de la température sont présentées Figure V 9. Le Tableau V 3 donne les paramètres obtenus à partir des courbes ajustées. Les énergies d'activation sont de 0,68 et 0,23 eV pour LPS et LYSO respectivement.

	Méthode utilisée	Energie d'activation ΔE_A (eV)	Fréquence de saut W_0 (Hz)
LPS:0,5% Ce	$\tau = f(T)$	$0,68 \pm 0,03$	$1,6.10^{13} \pm 10^{13}$
LYSO:0,11% Ce, 10% Y	$\tau = f(T)$	$0,23 \pm 0,01$	$5.10^{10} \pm 0,5.10^{10}$
	Rendement = f(T)	$0,24 \pm 0,05$	$4,5.10^{10} \pm 0,5.10^{10}$

Tableau V 3 : Energies d'activation ΔE_A et fréquences de saut W_0 de la probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} du Ce^{3+} dans LPS et LYSO. Ces valeurs sont utilisées pour les simulations des Figures V 9 et V 10, selon l'équation (V-4).

Evolution du rendement de scintillation avec la température

L'évolution des rendements de scintillation sous excitation γ de LPS et LYSO a été décrite au Chapitre IV, § IV.D.1. Nous la comparons ici à l'évolution du temps de vie.

Comme le montre la Figure V 10a, pour LYSO, rendement et temps de vie suivent la même tendance : légère augmentation de leurs valeurs jusqu'à 325 K environ, puis forte diminution. Un léger décalage en température est observé entre ces deux types d'expériences. Il peut s'expliquer par l'utilisation de contrôleurs différents pour mesurer la température de l'échantillon. La diminution du rendement de scintillation au-delà de 325 K correspond à un phénomène d'extinction thermique, induit par des désexcitations non radiatives. De la même façon que pour le temps de vie, nous avons déterminé l'énergie d'activation nécessaire pour provoquer ces désexcitations. La simulation correspondante est présentée dans l'encart de la Figure V 10a et ses paramètres sont réunis dans le Tableau V 3. L'énergie d'activation obtenue à partir des mesures de rendements est égale à 0,24 eV, ce qui est très proche de l'énergie déterminée par les mesures de temps de vie (0,23 eV). Pour $T > T_Q$, les évolutions du rendement de scintillation et du temps de vie du premier niveau excité $5d$ du cérium dépendent donc d'un même processus.

Pour la matrice LPS, seule une légère augmentation du rendement de scintillation est observée jusque 450 K (Figure V 10b). Si l'on considère que le rendement suit la même variation que le temps de vie, il devrait diminuer à partir de 450-475 K, limite de mesures de l'appareillage.

Pour $T < T_Q$, la légère augmentation du temps de vie observée pour les deux matériaux est attribuée au phénomène de réabsorption, décrit au Chapitre IV, § IV.A.2. Cependant, ce phénomène devrait également entraîner une diminution du rendement lumineux, ce qui n'est pas observé. L'augmentation du rendement de scintillation pour $T < T_Q$ pourrait être due à d'autres processus, tels que :

- i) un transfert plus efficace entre matrice et centres luminescents. L'extinction thermique des rendements lumineux des excitons est observée pour $T < T_Q$ (Figure V 2).
- ii) une augmentation de la probabilité de transition $5d-4f$ en température.

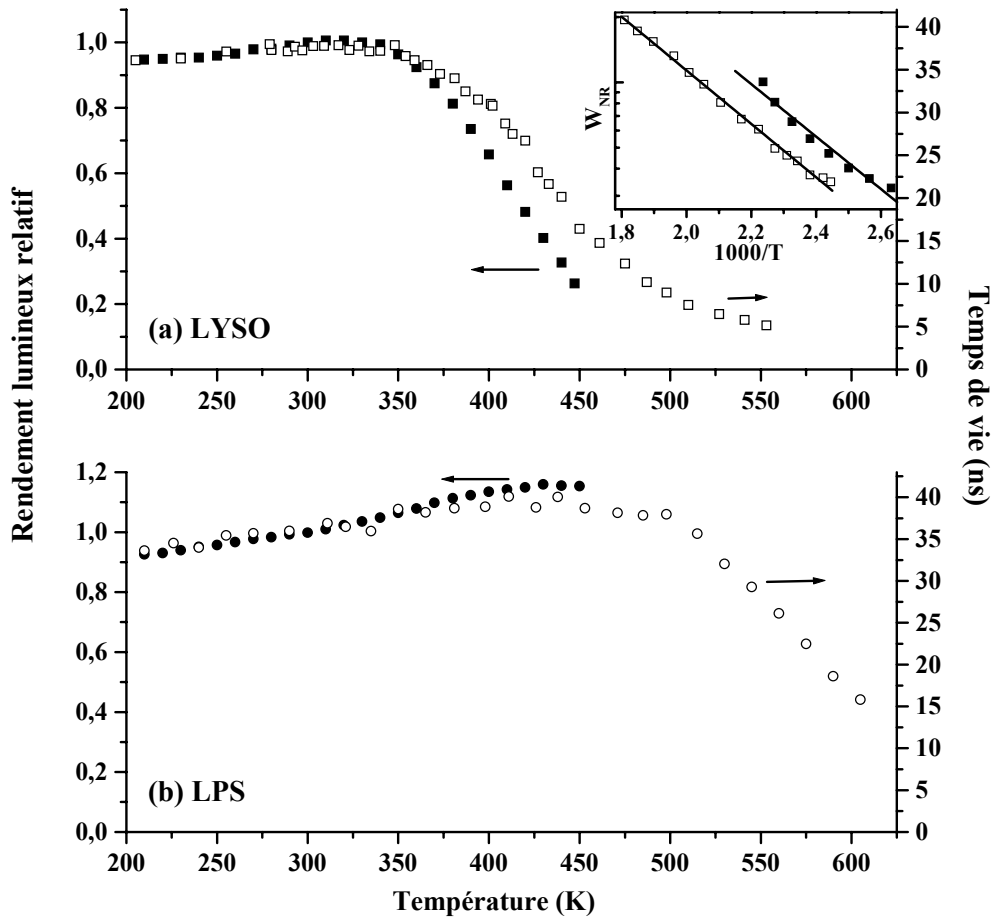


Figure V 10 : Rendements de scintillation sous excitation γ ^{137}Cs (symboles noirs) et temps de vie sous excitation UV (symboles vides) en fonction de la température pour LYSO (a) et LPS (b) dopés cérium. L'encart présente la probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} du Ce^{3+} dans LYSO, calculée à partir du rendement (■) et du temps de vie (□). Les simulations sont calculées à partir de la loi d'Arrhénus (V-4) et des paramètres du Tableau V 3.

V. C. 2. Mécanismes d'extinction thermique

Deux mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer l'extinction thermique observée [24] :

- des désexcitations non radiatives liées au décalage de Stokes.
- un processus de délocalisation de l'électron excité du niveau $5d$ vers la bande de conduction, suivi de désexcitations non radiatives.

Désexcitations non radiatives liées au décalage de Stokes

Lorsque le décalage de Stokes est non nul, les paraboles de configuration de l'état fondamental et de l'état excité du centre luminescent se croisent en un point d'intersection I (Figure V 11). Une certaine excitation thermique induit l'occupation des niveaux vibrationnels de l'état électronique excité situés à une énergie égale ou supérieure au point I . Le mélange des niveaux vibrationnels des deux états électroniques en ce point permet de passer d'une configuration à l'autre. Le retour au niveau fondamental se fait alors par désexcitation non radiative. L'énergie E_i qu'il faut fournir aux atomes excités pour permettre cette désactivation par émission de phonons est égale à la différence d'énergie entre le niveau de vibration $n'=0$ de l'état électronique excité et le point d'intersection I . L'extinction thermique de l'émission du BGO, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, est un exemple de ce processus [25,26]. Le décalage de Stokes de ce composé est relativement important, de l'ordre de $17\,500\text{ cm}^{-1}$ (2,15 eV).

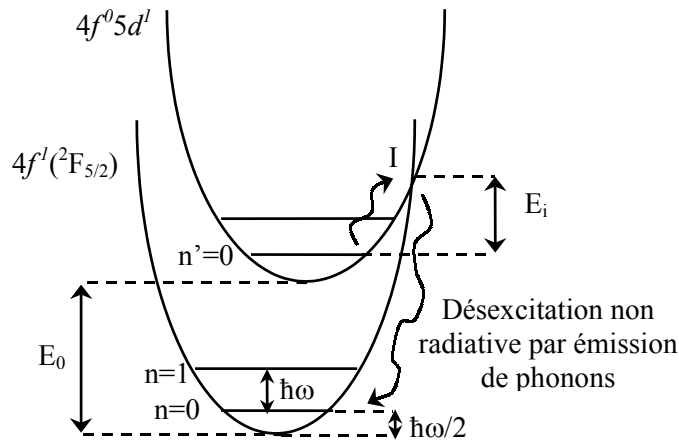


Figure V 11 : Processus d'extinction thermique par occupation des niveaux vibrationnels de l'état excité jusqu'au point d'intersection I , suivie de désexcitations non radiatives.

Les équations respectives des paraboles de configuration de l'état électronique fondamental et de l'état excité sont :

$$V = \frac{1}{2}kQ^2 \text{ et } V = V'_0 + \frac{1}{2}k(Q - Q'_0)^2 \quad (\text{V-5})$$

où V'_0 est égale à l'énergie de la transition zéro phonon, soit E_0 . Pour simplifier les calculs, nous avons posé V_0 et Q_0 nuls. Le point d'intersection I est situé à la coordonnée Q_i telle que :

$$\frac{1}{2}kQ_i^2 = E_0 + \frac{1}{2}k(Q_i - Q'_0)^2 \quad (\text{V-6})$$

Le décalage de Stokes ΔS et l'énergie E_i recherchée sont respectivement définis par* :

$$\Delta S = kQ_0'^2 - \hbar\omega \text{ et } E_i = \frac{1}{2}kQ_i^2 - E_0 - \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (\text{V-7})$$

En substituant Q_i par la valeur déterminée à l'équation (V-6), nous aboutissons à la relation :

$$E_i = \frac{(E_0 + \Delta S/2 + \hbar\omega/2)^2}{2(\Delta S + \hbar\omega)} - E_0 - \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (\text{V-8})$$

Appliquons cette équation au cérium Ce_I de la matrice LSO par exemple. Le décalage de Stokes est de 0,33 eV [15], l'énergie de la transition zéro-phonon est $E_0 = 3,49$ eV et l'énergie moyenne de vibration $\hbar\omega$ est de l'ordre de 25 meV [27]. Le calcul donne une énergie E_i très élevée de l'ordre de 15 eV. Ceci est la conséquence du faible décalage de Stokes et des faibles énergies de phonons. Cette énergie E_i est largement supérieure à l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation déterminée auparavant pour LPS ou LYSO (< 1 eV). Ce n'est donc pas ce phénomène qui est à l'origine de l'extinction thermique observée.

Processus de délocalisation des électrons vers la bande de conduction

L'extinction thermique peut être due au phénomène d'auto-ionisation, qui est la délocalisation d'électrons du niveau excité $5d(1)$ du cérium vers la bande de conduction, suivie d'une recombinaison électron-trou non radiative. L'énergie d'activation ΔE_A serait dans ce cas égale à l'écart énergétique entre la bande de conduction et le premier niveau excité $5d(1)$ [8]. Il nous reste encore à définir exactement ce qui est appelé "bande de conduction" dans ce processus. Est-ce le bas de la bande de conduction ou le niveau excitonique proche de celle-ci ? Si l'on considère les spectres d'excitation correspondant à l'émission de la matrice à 5,3 eV (Figure V 1a et Figure V 5b), le niveau excitonique correspond aux maxima de ces courbes. On peut donc supposer que la délocalisation des électrons est effective à partir de ce niveau. ΔE_A est alors la différence entre le niveau excitonique et le niveau $5d(1)$, comme représentée sur la Figure V 12.

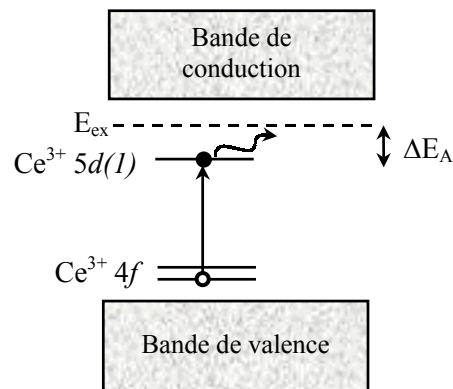


Figure V 12 : Schéma du processus d'extinction thermique par auto-ionisation d'un électron du niveau excité $5d(1)$ du cérium vers la bande de conduction.

L'évolution thermique du rendement de scintillation dépend donc de la position du niveau excité $5d(1)$ par rapport à la bande de conduction. Le matériau LPS dopé cérium

* Il est également possible d'introduire le paramètre de Huang-Rhys S , tel que $\Delta S = 2S\hbar\omega$.

est plus performant en température que le LYSO:Ce grâce à un écart énergétique entre niveau $5d$ et bande de conduction plus élevé (0,68 et 0,23 eV, respectivement). Afin de confirmer les positions relatives des niveaux de l'ion Ce^{3+} et de la matrice, une étude du LPS par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été réalisée.

V. D. POSITIONNEMENT DES NIVEAUX $4f$ PAR XPS

Afin de connaître la différence énergétique entre le niveau fondamental de l'ion dopant et la bande de valence (BV) de la matrice, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Cette étude porte uniquement sur le matériau $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS). En raison de la faible section efficace de photoionisation du niveau $4f$ du Ce^{3+} (0,1389 avec une source K_α de l'aluminium [28]), une mesure directe d'un matériau dopé cérium n'est pas possible. Nous proposons ici deux méthodes indirectes pour positionner le niveau $4f$ du cérium par rapport à la bande de valence. La première approche repose sur l'étude du niveau $4f$ du cérium dans le matériau "pur cérium" [2], soit $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La seconde approche est basée sur l'analyse des niveaux $3d$ du cérium dans la matrice LPS. La section efficace de photoionisation de ces niveaux est relativement élevée (30,50 pour le niveau $3d_{5/2}$ avec une source K_α de l'aluminium [28]), ce qui permet une détection sur des composés faiblement dopés. A partir des signaux XPS des niveaux $3d$ du Ce^{3+} , l'écart en énergie entre le niveau $4f$ et la bande de valence $E_{\text{Vf}}(1,3+, \text{LPS})$ peut être estimé en utilisant le modèle d'Anderson [29-35].

V. D. 1. Etude XPS des niveaux $4f$ du Ce^{3+}

Le composé "pur cérium" $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est préparé par réaction à l'état solide entre les oxydes CeO_2 et SiO_2 , avec une première étape à 1050°C sous atmosphère réductrice (argon hydrogéné) et une seconde étape à 1550°C sous atmosphère neutre d'argon. Comme nous l'avons vu au Chapitre III, Figure III 5, $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ présente une forme basse température P4_122 et une forme haute température $\text{P2}_1/c$ [36,37]. Par cette synthèse, seule la forme haute température est obtenue. La pureté de la phase est vérifiée par diffraction des rayons X. Nous avons également essayé de synthétiser le composé Ce_2SiO_5 , mais il n'est pas stable et se décompose en $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et CeO_2 .

Le spectre XPS du composé $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est présenté Figure V 13 A titre de comparaison, le spectre du composé $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est également indiqué. Comme cela a déjà été observé pour d'autres oxydes [3,38], la bande de valence du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est principalement composée par les niveaux $2p$ de l'oxygène, correspondant à un pic diffus vers 5-7 eV. Les niveaux $4f$ du lutécium, $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$, qui chevauchent la bande de valence, ainsi que les niveaux $2s$ de l'oxygène et $5p$ du lutécium ($5p_{3/2}$ et $5p_{1/2}$) sont observés. Pour $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, les deux niveaux $2p$ de l'oxygène, $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, sont mieux résolus. La faible section efficace de photoionisation du niveau $4f$ du cérium conduit à une bande peu intense, située à 2,2 eV.

Le point délicat ici est de situer le haut de la bande de valence de LPS, qui est principalement composé des niveaux $2p$ de l'oxygène. Les niveaux $2p$ de l'oxygène dans le composé $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ étant mieux résolus, nous nous sommes aidés de ce spectre pour situer le haut de la bande de valence du LPS*. Cependant, ces niveaux donnent des pics très larges et une question se pose alors : que doit-on considérer comme étant le haut de la bande de valence de LPS ? Le maximum du premier niveau $2p$, le début de la montée de ce premier niveau ou son point d'inflexion. Par analogie au travail de Thiel *et al.* [3], nous avons situé le haut de la bande de valence du LPS, composée par les niveaux $2p$ de l'oxygène, à 5 eV, ce qui correspond plus ou moins au point d'inflexion. Cette hypothèse donne une **énergie de 2,8 eV entre la bande de valence et le niveau $4f$ du cérium**.

Les mesures XPS du composé $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ne donnent qu'une première estimation de la position du niveau $4f$ du cérium par rapport à la bande de valence. En effet, comme nous l'avons expliqué précédemment, le niveau $4f$ du cérium est mal résolu par XPS car sa section efficace est très faible. De plus, il est délicat de définir et de positionner le haut de la bande de valence. Enfin, les composés $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ne présentent pas la même structure ($\text{P2}_1/\text{c}$ et $\text{C2}/\text{m}$, respectivement). L'XPS n'est pas une technique sensible à la structure en elle-même, ceci ne devrait donc pas intervenir. Cependant, l'environnement de l'ion Ce^{3+} dans $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (deux sites de coordinence 8 distordus) est très différent de celui qu'il présente dans $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (un site hexacoordiné distordu). Cela pourrait entraîner des différences en terme d'énergie de liaison. C'est pourquoi une seconde approche basée sur l'analyse des niveaux $3d$ du cérium dans le LPS est proposée.

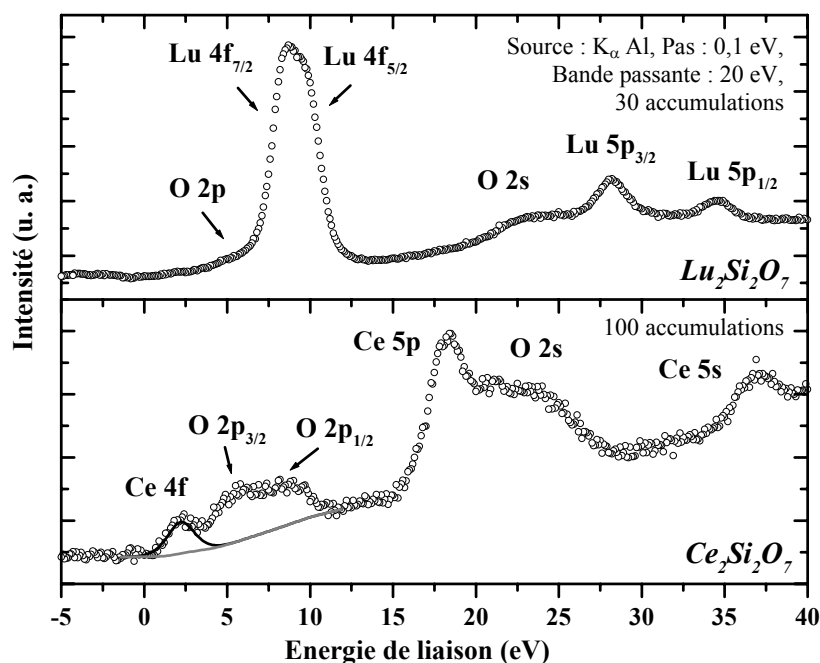


Figure V 13 : Spectres XPS de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Le niveau $4f$ du cérium est simulé par une Gaussienne, centrée à 2,2 eV et le bruit de fond de type Shirley est également représenté (—).

* Nous avons utilisé ici la position des niveaux $2p$ de l'oxygène dans $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pour situer le haut de la bande de valence de LPS. Cette approximation est discutée au Chapitre VI, § VI.D.1.

V. D. 2. Etude XPS des niveaux 3d du Ce³⁺

Une méthode indirecte, basée sur l'étude XPS des niveaux 3d de la terre rare a été proposée par Olivier Guillot-Noël et appliquée avec succès à l'ion Nd³⁺ [34,39]. Cette méthode permet de remonter à la position du niveau fondamental 4f et de mesurer l'interaction orbitale entre le niveau 4f et les niveaux de la bande de valence (BV). Le principe de cette méthode est brièvement rappelé, suivi des résultats obtenus pour l'ion Ce³⁺ étudié ici.

Principe de la méthode indirecte

Les orbitales 3d du cérium ont une énergie de liaison comprise entre 875 et 895 eV. Dans le cas d'un électron ou d'un trou situé sur une couche d (L=2 et S=1/2), le moment angulaire J peut prendre les deux valeurs 5/2 et 3/2. Lorsqu'un électron est arraché des niveaux 3d, deux transitions sont prévisibles, correspondant aux niveaux 3d_{5/2} et 3d_{3/2}. Cependant, les spectres XPS des niveaux 3d d'un lanthanide présentent deux composantes pour chacune de ces deux transitions. Cette structure s'explique par une relaxation impliquant les orbitales 4f de l'ion lanthanide et qui se produit après photoionisation d'un électron 3d.

Afin de comprendre ce phénomène, considérons l'état initial avant photoionisation, de configuration 3d^{l0}4f^lBV où BV signifie bande de valence pleine (Figure V 14a). Le transfert d'un électron de la bande de valence vers un niveau 4f est représenté par le terme V qui mesure le couplage entre ces deux niveaux et reflète la covalence entre les niveaux 4f et la bande de valence. Ce transfert d'électron conduit à la configuration excitée 3d^{l0}4f²BV_t où BV_t signifie bande de valence avec un trou. La différence d'énergie entre ces deux configurations est notée Δ , également appelée énergie du transfert de charge. Pour l'oxyde de cérium Ce₂O₃ par exemple, V est négligeable devant Δ (0,6 et 11 eV, respectivement [30]). L'état initial ϕ_0 est donc essentiellement constitué par la configuration 3d^{l0}4f^lBV.

Considérons maintenant l'état final après photoionisation d'un électron 3d (Figure V 14b). Le trou créé exerce un potentiel attractif U_{fd} sur les électrons du niveau 4f. Ce niveau se trouve alors enfoncé de $-U_{fd}$ en énergie. Le terme de couplage entre les niveaux de la BV et les niveaux 4f, après photoionisation, est alors nommé V_f et la différence d'énergie entre les configurations 3d⁹4f^lBV et 3d⁹4f²BV_t est égale à :

$$\Delta_f = \Delta - U_{fd} \quad (\text{V-9})$$

Δ et U_{fd} étant du même ordre de grandeur (11 et 12 eV, respectivement pour Ce₂O₃ [30]), les deux configurations sont à prendre en compte. Ces deux configurations s'hybrident, ce qui conduit à un état liant et un état antiliant, notés ϕ_1 et ϕ_2 , respectivement et tels que :

$$\begin{aligned} \phi_1 &= a|3d^9 4f^l BV\rangle + b|3d^9 4f^2 BV_t\rangle \\ \phi_2 &= b|3d^9 4f^l BV\rangle - a|3d^9 4f^2 BV_t\rangle \end{aligned} \quad (\text{V-10})$$

avec $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Δ_{exp} est l'énergie entre ces deux états, après photoionisation et hybridation (Figure V 15).

Le spectre XPS $3d$ du cérium est donc constitué d'un doublet de doublets : deux composantes pour chaque pic de photoémission ($3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$), correspondant aux transitions entre l'état initial $\varphi_0 = |3d^{10}4f^1BV\rangle$ et les deux états φ_1 et φ_2 (Figure V 15). L'intensité de ces pics XPS est liée à leur probabilité de transition. Pour les transitions $|\varphi_0\rangle \rightarrow |\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_0\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle$, d'énergies de liaison E_{B1} et E_{B2} respectivement, les intensités sont proportionnelles à $|a|^2$ et $|b|^2$ [34,39]. Dans notre cas, $|a|^2$ est inférieur à $|b|^2$, ce qui signifie que Δ_f est négatif (Figures V 15 et V 16). Après photoionisation et avant hybridation, la configuration $3d^94f^2BV_t$ est en dessous de la configuration $3d^94f^1BV$. Le niveau liant φ_1 est donc à majorité $3d^94f^2BV_t$.

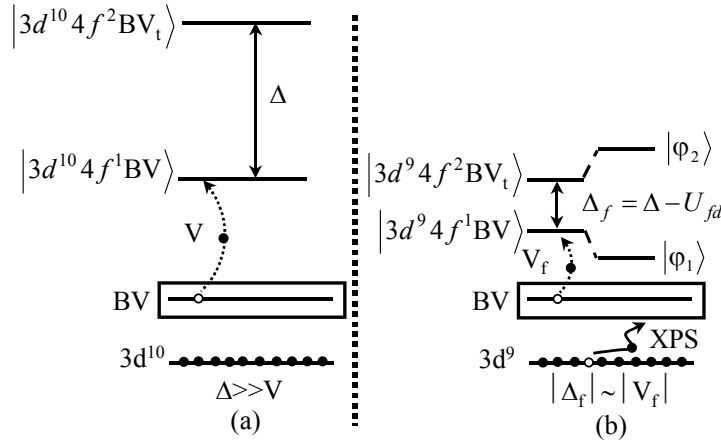


Figure V 14 : Etat initial (a) et état final, pour $\Delta_f > 0$, (b) de la photoionisation d'un électron $3d$ par XPS. D'après [34].

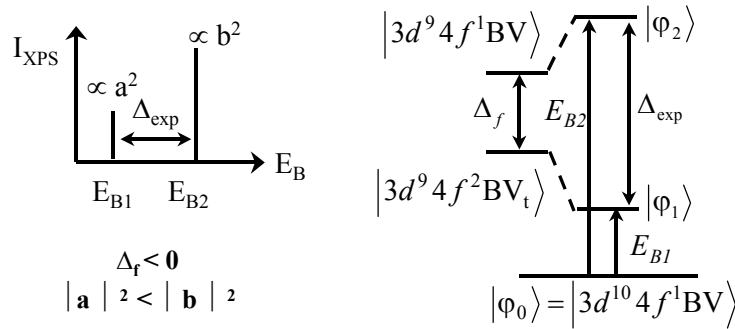


Figure V 15 : Diagramme de niveaux d'énergie et transitions observées lors de la photoionisation des orbitales $3d$ pour le cas $\Delta_f < 0$. D'après [34].

Le spectre XPS d'un des niveaux $3d$ ($3d_{5/2}$ ou $3d_{3/2}$) permet donc de connaître le rapport d'intensités $|a|^2/|b|^2$ et la différence d'énergie Δ_{exp} . Ces paramètres donnent accès à la valeur de Δ_f notamment, selon l'équation [34,39] :

$$\Delta_f = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \Delta_{exp} \quad (V-11)$$

A partir du modèle d'Anderson à une impureté, développé dans les références [29-34], il est enfin possible de remonter à la position du niveau $4f$ (E_{4f}) de l'ion Ln^{3+} par rapport à la bande de valence (E_{BV}) de la matrice :

$$E_{4f}(n,3+,A) = E_{4f} - E_{\text{BV}} = \Delta_f + (U_{fd} - nU_{ff}) \quad (\text{V-12})$$

avec U_{fd} le potentiel attractif entre le trou du niveau $3d$ et les électrons $4f$, U_{ff} l'énergie d'interaction entre deux électrons f et n le nombre d'électrons du niveau $4f$.

Pour résumer, l'apparition en XPS d'un doublet pour chacun des niveaux $3d$ ($3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$) est directement liée à l'interaction entre les niveaux de la bande de valence (oxygène $2p$ ici) et les niveaux $4f$ du cérium. La mesure des intensités relatives et de la différence d'énergie entre ces deux signaux permet alors de connaître la position du niveau $4f$ par rapport à la bande de valence, soit $E_{\text{Vf}}(1,3+,LPS)$.

Analyse des niveaux $3d$ du Ce^{3+} dans LPS

Malgré une section efficace de photoionisation élevée, l'intensité des niveaux $3d$ du cérium est relativement faible pour les concentrations en cérium considérées ($\leq 0,5\%$ dans le bain). Nous avons donc synthétisé un composé plus riche en cérium. Ce matériau est obtenu par réaction à l'état solide entre les oxydes, sous une atmosphère d'argon à 1550°C , complétée par un passage en zone fondue pour terminer la réaction. La pureté de la phase est vérifiée par diffraction des rayons X. Nous nous sommes limités à 8% en cérium, afin de garder la structure C2/m du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et d'éviter la présence de phases parasites, présentes dans le composé dopé à 10% .

La Figure V 16 montre le spectre XPS des niveaux $3d$ de l'ion Ce^{3+} dans LPS. Seul le spectre XPS caractéristique des niveaux $3d$ du Ce^{3+} est observé, aucun signal lié au Ce^{4+} n'apparaît. Chacun des niveaux $3d$ présente le doublet attendu. Notre étude porte plus particulièrement sur l'analyse du niveau $3d_{5/2}$ avec une section efficace de photoionisation plus élevée que le niveau $3d_{3/2}$ [28]. Le bruit de fond est assimilé à un fond dit "de Shirley", couramment utilisé dans cette spectroscopie [40]. Le spectre est simulé par deux fonctions symétriques de type Gaussienne / Lorentzienne (50/50) de même largeur. Les paramètres de la simulation sont regroupés dans le Tableau V 4, ainsi que les valeurs calculées de $|a|^2/|b|^2$ et Δ_{exp} . La différence d'énergie entre les configurations $3d^9 4f^1 \text{BV}$ et $3d^9 4f^2 \text{BV}_t$ est alors déduite de l'équation (V-11) : $\Delta_f = -0,5 \text{ eV}$.

Afin de déterminer l'écart en énergie entre le niveau fondamental $4f^1$ du cérium et la bande de valence, $E_{\text{Vf}}(1,+3,LPS)$, il nous faut connaître les paramètres U_{fd} et U_{ff} intervenant dans l'équation (V-12). Ces paramètres sont connus pour l'oxyde de cérium Ce_2O_3 : $U_{ff} = 9,1 \text{ eV}$ et $U_{fd} = 12 \text{ eV}$ [30]. Dans le cas du néodyme, il a été démontré que le terme $(U_{fd} - 3U_{ff})$ varie peu entre le néodyme métal et l'ion Nd^{3+} dans Nd_2O_3 [34]. Par conséquent, nous pouvons supposer que la valeur de $(U_{fd} - U_{ff})$ pour le cérium varie peu entre Ce_2O_3 et un

oxyde dopé cérium. Nous trouvons alors une **séparation de 2,4 eV** entre la bande de valence et le niveau $4f^1$ du cérium.

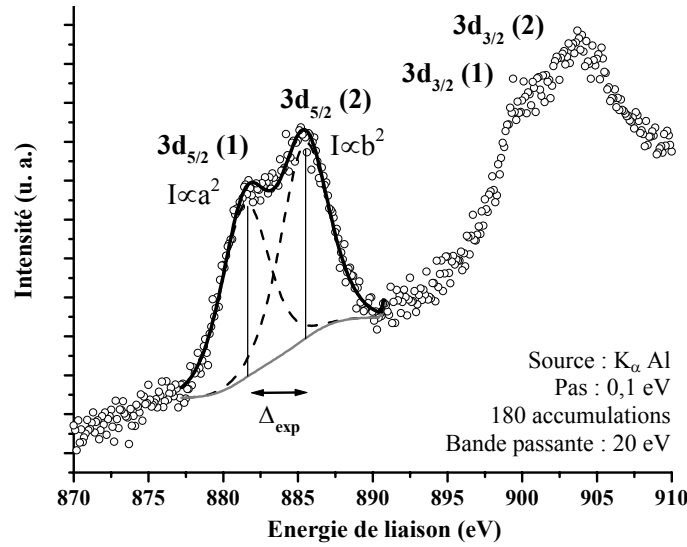


Figure V 16 : Spectre XPS des niveaux $3d$ du Ce^{3+} ($3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$) dans le LPS:8%Ce (○). Le doublet du niveau $3d_{5/2}$ est simulé par deux fonctions symétriques de type Gaussienne/ Lorentzienne (50/50) avec les valeurs du Tableau V 4 (pointillés). La somme de ces fonctions et le bruit de fond sont également représentés (—).

	Energie de liaison E_B (eV)	Largeur à mi-hauteur (FWHM) (eV)	Intensités relatives
Ce $3d_{5/2}$ (1)	$881,5 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	0,77
Ce $3d_{5/2}$ (2)	$885,4 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	1
	$\Delta_{\text{exp}} = 3,9 \pm 0,2$ eV		$a^2/b^2 = 0,77$

Tableau V 4 : Paramètres utilisés pour simuler le spectre XPS du doublet $3d_{5/2}$ du Ce^{3+} dans LPS. Les courbes expérimentales et simulées sont présentées Figure V 16.

V. E. NIVEAUX D'ENERGIE ET MECANISME DE SCINTILLATION

V. E. 1. Schémas des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} dans LPS et LYSO

Les transitions $4f^1 \rightarrow 5d^1$ de l'ion Ce^{3+} dans les matrices LPS et LYSO ont été obtenues par absorption et excitation (Tableau V 2). Les niveaux de la matrice, bande de valence (BV), bande de conduction (BC) et niveau excitonique, ont également été déterminés, soit par excitation, soit par comparaison avec la littérature (§ V.B.1). L'étude des désexcitations non radiatives permet de situer le premier niveau excité $5d(1)$ du cérium par rapport au niveau excitonique, séparés par l'énergie d'activation ΔE_A (Tableau V 3). Ces résultats nous ont permis d'élaborer les diagrammes des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} dans LPS et LYSO, présentés Figure V 17. Notons que pour LYSO, ce schéma se limite aux niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} de type Ce_1 (le plus abondant). A partir de ces diagrammes, il apparaît que l'écart

énergétique entre le niveau fondamental $4f^1$ de l'ion Ce^{3+} et le haut de la bande de valence est approximativement le même pour les deux matrices (~ 3 eV). A l'inverse, le nombre de niveaux excités $5d$ de l'ion Ce^{3+} situés au-delà du niveau excitonique (E_{ex}) varie d'une matrice à l'autre : 3 niveaux pour LPS, 4 pour LYSO.

Si l'on considère les deux approches XPS proposées pour situer le niveau $4f^1$ par rapport à la bande de valence du composé LPS, nous aboutissons à une conclusion identique. Que l'écart énergétique soit de 2,8 (première approche) ou de 2,4 eV (seconde approche), les deux premiers niveaux excités $5d(1)$ et $5d(2)$ se situent en deçà du niveau excitonique et les niveaux excités $5d(3)$, $5d(4)$ et $5d(5)$ sont au-delà de ce niveau, voire même dans la bande de conduction. La comparaison entre les études d'extinction thermique et d'XPS permet d'évaluer l'incertitude sur ces résultats, de l'ordre de 0,5 eV.

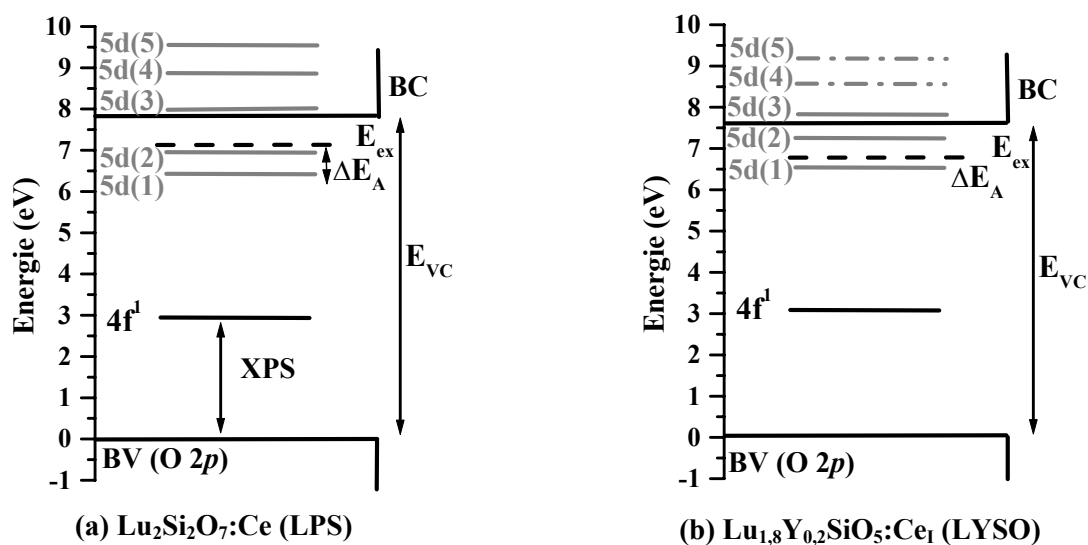


Figure V 17 : Représentation schématisée de la position relative des niveaux $4f^1$ et $5d^1$ du Ce^{3+} par rapport aux niveaux de la matrice et au niveau excitonique pour LPS et LYSO. Le niveau $4f^1$ est composé de 2 niveaux séparés de 0,25 eV, non représentés ici.

V. E. 2. Compréhension des mécanismes de scintillation

Lorsqu'un matériau dopé cérium est excité par un rayonnement énergétique (X ou γ), le mécanisme de scintillation qui en résulte peut se décomposer en trois étapes (Chapitre I, § I.B.) :

- la création de paires électrons trous,
- le transfert d'énergie vers les centres luminescents Ce^{3+} ,
- l'émission radiative du cérium.

A température ambiante, les temps de vie observés pour les différents niveaux $5d$ du cérium dans LPS sont identiques (Figure V 8). De même, nous avons constaté au Chapitre IV (Figure IV 9) que l'excitation directe du cérium sous rayonnement UV conduit au même temps de vie que l'excitation indirecte via la bande de conduction sous rayonnement gamma,

soit un temps de vie de 37-38 ns. Cela signifie que le transfert d'énergie vers l'ion Ce^{3+} se fait rapidement à température ambiante (< 1 ns).

A 10 K, pour la matrice LPS, l'excitation dans les trois niveaux $5d$ les plus énergétiques de l'ion Ce^{3+} conduit à l'apparition d'une composante lente dans les courbes de déclin (Figure V 6c, d et e). Cette composante lente n'est pas observée pour les deux niveaux $5d$ de plus faible énergie (Figure V 6a et b). La position des niveaux $5d(3)$, $5d(4)$ et $5d(5)$ au-delà du niveau excitonique peut expliquer cette composante lente, ainsi que les intensités relatives des bandes d'excitation. En effet, les bandes d'excitation des niveaux $5d(3)$, $5d(4)$ et $5d(5)$ sont de plus faibles intensités que les bandes d'excitation des deux autres niveaux (Figure V 5a). De la même façon pour LYSO, seul le premier niveau excité $5d(1)$ présente une bande d'excitation intense (Figure V 3b). Selon le diagramme énergétique de ce matériau (Figure V 17b), le niveau $5d(1)$ serait le seul en deçà du niveau excitonique.

Si on émet l'hypothèse, fort probable, que des pièges très peu profonds existent près de la bande de conduction, la position de ces niveaux d'énergie $5d$ fait que ces pièges peuvent participer au mécanisme de scintillation lorsque ces niveaux sont excités. A basse température, après excitation des niveaux $5d$ situés au-delà du niveau excitonique, les électrons créés peuvent être piégés et cela se traduit par une émission retardée (mécanisme similaire à celui de l'afterglow). A température ambiante, ces pièges seraient si peu profonds qu'ils se videraient spontanément, sans induire de retard à l'émission. Des mesures de thermoluminescence à basse température ($T < 300$ K) permettraient de vérifier l'existence de tels pièges.

Conclusion

Ce chapitre permet de mieux comprendre les mécanismes de scintillation intervenant pour les matériaux LPS et LYSO dopés cérium. Différentes approches spectroscopiques ont permis d'établir les diagrammes des niveaux d'énergie du cérium au sein de ces matrices. L'évolution du temps de vie en température, couplée à l'évolution du rendement de scintillation, donne accès à la différence en énergie entre le premier niveau $5d$ excité de l'ion Ce^{3+} et le bas de la bande de conduction. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est employée pour estimer la différence en énergie entre le niveau fondamental $4f^n$ de l'ion lanthanide trivalent et le haut de la bande de valence. Ces études ont principalement porté sur le matériau LPS:Ce, car il présente l'avantage d'un seul site pour l'ion dopant.

La position relative des niveaux excités $5d'$ du Ce^{3+} par rapport à la bande de conduction est un paramètre important pour interpréter certaines propriétés spectroscopiques et de scintillation. Le bon comportement en température du LPS s'explique par un écart énergétique plus important entre le premier niveau excité $5d$ du cérium et le niveau excitonique de la matrice. De plus, une composante longue apparaît sur les profils de déclin de fluorescence à

basse température, pour trois niveaux $5d$ situés à plus haute énergie : ceci est due à leur positionnement au-delà du niveau excitonique de la matrice.

Ces résultats soulignent le rôle de la valeur en énergie de la bande interdite E_{VC} , pour la scintillation. Le Chapitre I montrait l'intérêt d'un faible gap pour obtenir un rendement de scintillation élevé (équation (I-3)). Cependant, comme nous venons de le voir, lorsque la largeur de la bande interdite diminue, l'extinction thermique apparaît à plus basse température. Pour une application telle que la géophysique, le gap doit donc être un compromis entre rendement de scintillation élevé et tenue en température.

Enfin, l'approche XPS basée sur l'étude des niveaux $3d$ du cérium est particulièrement intéressante pour positionner le niveau fondamental $4f$ du dopant par rapport à la bande de valence. Les spectres sont bien résolus et le résultat obtenu pour le LPS:Ce est en bon accord avec l'étude par extinction thermique. Afin de valider cette approche, il serait intéressant de l'appliquer à d'autres matériaux dopés cérium. Pour compléter cette étude, des mesures de photoconductivité sont également à envisager.

Références

- [1] Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 40, No. 4 (1993) 380
Light emission mechanism of $Lu_2(SiO_4)O$: Ce
- [2] Dujardin C., Pedrini C., Gâcon J.C., Petrosyan A.G., Belsky A.N. and Vasil'ev A.N., **J. Phys.: Condens. Matter**, 9 (1997) 5229
Luminescence properties and scintillation mechanisms of cerium-and praseodymium-doped lutetium orthoaluminate
- [3] Thiel C.W., Cruguel H., Wu H., Sun Y., Lapeyre G.J., Cone R.L., Equall R.W. and Macfarlane R.M., **Phys. Rev. B**, 64 (2001) 085107
Systematics of $4f$ electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth ions in aluminium garnets
- [4] Pedrini C., McClure D.S. and Anderson C.H., **J. Chem. Phys.**, 70, No. 11 (1979) 4959
Photoionization thresholds of divalent rare-earth ions in alkaline earth fluorides
- [5] Raukas M., Basun S.A., van Schaik W., Yen W.M. and Happek U., **Appl. Phys. Lett.**, 69, No. 22 (1996) 3300
Luminescence efficiency of cerium doped insulators: the role of electron transfer processes
- [6] Yen W.M., Raukas M., Basun S.A., van Schaik W. and Happek U., **J. Lumin.**, 69 (1996) 287
Optical and photoconductive properties of cerium-doped crystalline solids
- [7] Joubert M.F., Kazanskii S.A., Guyot Y., Gâcon J.C., Rivoire J.Y. and Pedrini C., **Opt. Mat.**, 24 (2003) 137
A new microwave resonant technique for studying rare earth photoionization thresholds in dielectric crystals under laser irradiation
- [8] Lyu L.J. and Hamilton D.S., **J. Lumin.**, 48 & 49 (1991) 251
Radiative and nonradiative relaxation measurements in Ce^{3+} doped crystals
- [9] van der Kolk E., Basun S.A., Imbusch G.F. and Yen W.M., **Appl. Phys. Lett.**, 83, No. 9 (2003) 1740
Temperature dependent spectroscopic studies of the electron delocalization dynamics of excited Ce ions in the wide bandgap insulator, Lu_2SiO_5
- [10] Vakhidov S.A., Ibragimova E.M., Nuritdinov I., Rakov A.F. and Ikramov G.I., **Phys. Stat. Sol. (b)**, 106 (1981) 31
Self-trapped particles in complex oxide crystals
- [11] Williams R.T. and Song K.S., **J. Phys. Chem. Solids**, 51, No. 7 (1990) 679
The Self-Trapped Exciton
- [12] Drozdowski W., Wojtowicz A.J., Wisniewski D. and Szupryczynski P., **DESY annual report** (2002)
VUV response of the Lu_2SiO_5 : Ce scintillator

- [13] Drozdowski W., Wojtowicz A.J., Wisniewski D. and Szupryczynski P., **DESY annual report** (2002) *Studies of two cerium sites in Lu_2SiO_5 : Ce and Y_2SiO_5 : Ce*
- [14] Naud J.D., Tombrello T.A., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 43, No. 3 (1996) 1324
The role of cerium sites in the scintillation mechanism of LSO
- [15] Dorenbos P., **J. Lumin.**, 91 (2000) 155
The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds
- [16] Dorenbos P., **J. Phys.: Condens. Matter**, 15 (2003) 8417
Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies
- [17] Dorenbos P., **Phys. Rev. B**, 64 (2001) 125117
5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes
- [18] van der Kolk E., Dorenbos P., Vink A.P., Perego R.C., van Eijk C.W.E. and Lakshmanan A.R., **Phys. Rev. B**, 64 (2001) 195129
Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} in MSO_4 ($M=\text{Ba}$, Sr and Ca) and predicting quantum splitting by Pr^{3+} in oxides and fluorides
- [19] Shannon R.D. and Prewitt C.T., **Acta Cryst. B**, 25 (1969) 925
Effective ionic radii in oxides and fluorides
- [20] Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L. and Schweitzer J.S., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 320 (1992) 263
UV and gamma-ray excited luminescence of cerium-doped rare-earth oxyorthosilicates
- [21] Wojtowicz A.J., Berman E. and Lempicki A., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 39, No. 5 (1992) 1542
Stoichiometric cerium compounds as scintillators, II. $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$
- [22] Drozdowski W. and Wojtowicz A.J., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 412
Fast 20ns 5d-4f luminescence and radiation trapping in BaF_2 : Ce
- [23] Visser R., Meijerink A., Blasse G. and den Hartog H.W., **J. Phys.: Condens. Matter**, 5 (1993) 1659
Energy transfer processes involving different luminescence centres in BaF_2 : Ce
- [24] Blasse G. and Grabmaier B.C., *Luminescent materials*, Springer Verlag (1994) Ch.4
- [25] Blasse G. and Grabmaier B.C., *Luminescent materials*, Springer Verlag (1994) Ch.9
- [26] Melcher C.L., Schweitzer J.S., Liberman A. and Simonetti J., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 32, No. 1 (1985) 529
Temperature dependence of fluorescence decay time and emission spectrum of bismuth germanate
- [27] Cooke D.W., Bennett B.L., McClellan K.J., Roper J.M., Whittaker M.T. and Portis A.M., **Phys. Rev. B**, 61, No. 18 (2000) 11973
Electron-lattice coupling parameters and oscillator strengths of cerium-doped lutetium oxyorthosilicate
- [28] Scofield J.H., **J. Elect. Spectr. and Rel. Phen.**, 8 (1976) 129
Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV
- [29] Anderson P.W., **Phys. Rev.**, 124, No. 1 (1961) 41
Localized magnetic states in metals
- [30] Kotani A. and Ogasawara H., **J. Elect. Spectr. and Rel. Phen.**, 60 (1992) 257
Theory of core-level spectroscopy of rare-earth oxides
- [31] Kotani A., Jo T. and Parlebas J.C., **Adv. Phys.**, 37 (1988) 37
Many-body effects in core-level spectroscopy of rare-earth compounds
- [32] Parlebas J.C., Nakano T. and Kotani A., **J. Phys. France**, 48, No. 7 (1987) 1141
Theory of f-electron photoemission in light rare-earth insulating systems
- [33] Parlebas J.C., Beaurepaire E., Ikeda T. and Kotani A., **J. Phys. France**, 51 (1990) 639
Core-level photo-emission and -absorption spectra in rare earth hydroxide series
- [34] Guillot-Noel O., Bellamy B., Viana B. and Gourier D., **Phys. Rev. B**, 60, No. 3 (1999) 1668
Correlation between rare-earth oscillator strengths and rare-earth/valence-band interactions in neodymium-doped YMO_4 ($M=\text{V}$, P , As), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and LiYF_4 matrices
- [35] Hu Z., Kaindl G., Ogasawara H., Kotani A. and Felner I., **Chem. Phys. Lett.**, 325 (2000) 241
 Ln-4f / ligand-2p covalence in BaLnO_3 and Cs_3LnF_7 ($\text{Ln}=\text{Ce}$, Pr , Tb)
- [36] Felsche J., **J. Less-Common Met.**, 21 (1970) 1
Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
- [37] Christensen A.N., **Z. Kristallogr.**, 209 (1994) 7
Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis
- [38] Nelson A.J., Adams J.J. and Schaffers K.I., **J. Appl. Phys.**, 94, No. 12 (2003) 7493

- [39] *Photoemission investigation of the electronic structure of lanthanum-calcium oxoborate*
Guillot-Noel O., Thèse, Université Paris VI (1998)
Probabilités de transition et largeur des raies d'absorption dans la matrice laser $YVO_4:Nd$, interactions entre Nd-Nd et Nd-matrice, effets de champ cristallin, liaison chimique
- [40] Shirley D.A., **Phys. Rev. B**, 5, No. 12 (1972) 4709
High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold

VI. Localisation des niveaux d'énergie des lanthanides dans la matrice LPS

Comme nous venons de le voir, la localisation des niveaux d'énergie de l'ion cérium par rapport aux niveaux de la matrice est une information essentielle pour mieux comprendre les mécanismes de scintillation. De façon plus générale, la position des niveaux d'énergie d'un lanthanide par rapport à ceux de la matrice est un des facteurs qui détermine les performances des matériaux en optique. La construction d'un diagramme énergétique complet, c'est-à-dire pour tous les lanthanides dans un même composé, pourrait permettre de prédire les propriétés de matériaux non synthétisés ou de mieux comprendre le comportement optique de ceux déjà élaborés. Ceci serait alors très utile pour nombre d'applications en optique autres que la scintillation, comme les luminophores ou les lasers solides. Un modèle empirique a déjà été proposé par Nakazawa pour situer les niveaux d'énergie des ions lanthanides par rapport à ceux de la matrice et ce modèle est comparé aux résultats expérimentaux sur la matrice YPO_4 dopée [1].

Dans ce chapitre, est présenté un modèle prédictif, le “modèle des trois paramètres”, proposé par Pieter Dorenbos [2]*. Ce modèle permet de positionner les niveaux d'énergie de tous les lanthanides divalents par rapport aux niveaux de la matrice d'accueil en connaissant seulement trois paramètres caractéristiques de cette matrice. La même démarche est possible avec les lanthanides trivalents. Ce modèle est appliqué au matériau $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS), qui a l'avantage d'offrir un seul site d'insertion pour le dopant, puis ces prévisions sont comparées aux résultats expérimentaux qui représentent le cœur de ce chapitre. Les propriétés spectroscopiques de cristaux de LPS dopés avec différents lanthanides sont présentées ici. Le phénomène de transfert de charge est étudié pour des cristaux de LPS dopés Sm^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} . Nous nous sommes également intéressés aux transitions $f-d$ des cristaux dopés Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} et Tb^{3+} , ainsi qu'à leur application potentielle en scintillation. Enfin, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est utilisée pour évaluer la différence en énergie entre le niveau fondamental $4f^n$ des lanthanides trivalents Ce^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} et la bande de valence du LPS.

VI. A. DIAGRAMMES PREDICTIFS DES NIVEAUX D'ENERGIE DES LANTHANIDES DIVALENTS ET TRIVALENTS

Le “modèle des trois paramètres” proposé par Pieter Dorenbos [2], est employé ici pour construire les diagrammes prédictifs des niveaux d'énergie des ions lanthanides divalents et

* Je tiens à remercier ici Pieter Dorenbos pour les fructueuses et passionnantes discussions qui ont donné le jour à ce chapitre.

trivalents dans la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS). La notation explicitée au Chapitre V, p 127, est de nouveau utilisée dans cette partie. Ce modèle repose sur la connaissance d'une donnée liée à la matrice, d'une donnée concernant l'ion dopant et enfin d'un "point d'ancrage", permettant de relier l'ion dopant à la matrice [2].

VI. A. 1. Les ions lanthanides Ln^{2+}

Choix des trois paramètres

Le "modèle des trois paramètres" qui permet de prédire les niveaux d'énergie des lanthanides divalents repose sur la connaissance de trois données [2] :

- i) La différence d'énergie entre le haut de la bande de valence (V) et le bas de la bande de conduction (C) E_{VC} . Nous l'avons évaluée à 7,8 eV pour la matrice LPS (Chapitre V, § V.B.1.). Ceci correspond à la création d'électrons libres dans la bande de conduction et de trous libres dans la bande de valence. Le niveau excitonique, d'énergie E_{ex} égale à 7,15 eV, est également symbolisé par des pointillés sur la Figure VI 1.
- ii) Le "redshift" ou décalage vers les faibles énergies des ions lanthanides divalents dans la matrice LPS, $D(2+,LPS)$. Ce décalage, constant pour tous les ions Ln^{2+} dans une même matrice, n'est pas directement connu pour le composé LPS mais peut être approximé par la relation phénoménologique [3] :

$$D(2+,LPS) = 0,64 \times D(3+,LPS) - 0,23 \text{ eV} \quad (\text{VI-1})$$

où $D(3+,LPS)$ est le "redshift" des ions lanthanides trivalents explicité au Chapitre V, équation (V-1), et égal à 2,57 eV (Tableau V 2). Ceci donne une valeur de 1,41 eV pour le deuxième paramètre $D(2+,LPS)$.

- iii) L'énergie du transfert de charge de l'ion Eu^{3+} ($n=6$) dans la matrice LPS, soit $E^{CT}(6,3+,LPS)$. Ce troisième paramètre sert de point d'ancrage entre les niveaux de la matrice et des ions lanthanides. Cette énergie correspond environ à la différence énergétique entre le haut de la bande de valence et l'état fondamental $4f^7$ de l'ion Eu^{2+} ($n+1=7$, $Q=2+$), soit $E_{vf}(7,2+,LPS)$ [2]. Les résultats présentés par la suite indiquent une valeur de 5,85 eV (§ VI.B.2). Sur la Figure VI 1, la flèche 1 permet de visualiser ce transfert de charge.

Position de l'état fondamental $4f^{n+1}$ des ions Ln^{2+}

La transition de transfert de charge met en jeu le haut de la bande de valence, constitué ici des niveaux de l'oxygène, et l'état fondamental $4f^{n+1}$ de l'ion Ln^{2+} . En utilisant la notation proposée, cela se traduit par [2] :

$$E_{vf}(n+1,2+,LPS) \approx E^{CT}(n,3+,LPS) \quad (\text{VI-2})$$

Soit $\Delta E^{CT}(n,6,3+)$ la différence énergétique entre le transfert de charge de l'ion Eu^{3+} et celui d'un autre lanthanide trivalent. Cette différence d'énergie peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta E^{CT}(n,6,3+) &\approx \Delta E_{Vf}(n+1,7,2+) \\ \text{avec } \Delta E_{Vf}(n+1,7,2+) &= E_{Vf}(n+1,2+,LPS) - E_{Vf}(7,2+,LPS) \end{aligned} \quad (\text{VI-3})$$

Cette différence d'énergie est indépendante de la matrice considérée et est donnée dans le Tableau VI 1 [2].

Par conséquent, si l'on connaît l'énergie du transfert de charge de l'ion Eu^{3+} dans la matrice LPS, on peut déterminer la position de l'état fondamental $4f^{n+1}$ de tous les lanthanides divalents. Ceci permet de construire la courbe nommée $\text{Ln}^{2+}4f$ sur la Figure VI 1.

Position du premier niveau 5d des ions Ln^{2+}

Puis, pour chacun des lanthanides divalents, la position du premier niveau $4f^n 5d^1$ par rapport à l'état fondamental $4f^{n+1}$ est obtenue grâce au deuxième paramètre $D(2+,LPS)$ selon :

$$E_{fd}(n+1,2+,LPS) = E_{Afree}(n+1,2+) - D(2+,LPS) \quad (\text{VI-4})$$

où $E_{Afree}(n+1,2+)$ est l'énergie du premier niveau 5d de l'ion Ln^{2+} libre, donnée dans le Tableau VI 1 [4]. Ceci conduit à la courbe nommée $\text{Ln}^{2+}5d$ sur la Figure VI 1.

Nous pouvons supposer à partir de ces diagrammes prédictifs qu'aucune émission $d-f$ n'est possible pour les ions Ln^{2+} dans la matrice LPS car tous les niveaux 5d sont localisés dans la bande de conduction.

VI. A. 2. Les ions lanthanides Ln^{3+}

Choix des trois paramètres

Les niveaux d'énergie des ions lanthanides trivalents peuvent être déterminés de façon analogue aux ions lanthanides divalents [2]. Les deux premiers paramètres sont E_{VC} et $D(3+,LPS)$, dont nous avons déjà discuté. Un troisième paramètre, qui sert de point d'ancrage, est nécessaire pour positionner le niveau fondamental $4f^n$ ou le niveau excité $4f^{n-1}5d^1$ de l'ion Ln^{3+} par rapport à la bande de valence ou la bande de conduction du matériau. Les niveaux d'énergie de l'ion dopant peuvent être ainsi reliés à la matrice hôte. Des mesures de photoconductivité peuvent, par exemple, conduire à la différence d'énergie entre le niveau fondamental de la terre rare et la bande de conduction [5-7]. Dans notre cas, l'étude de l'extinction thermique de la luminescence de l'ion Ce^{3+} , due à un processus d'auto-ionisation, donne accès à la différence énergétique entre le premier niveau excité 5d du Ce^{3+} et le niveau excitonique de la matrice (Chapitre V, § V.C.2.), soit $\Delta E_A = 0,68$ eV. C'est le troisième paramètre choisi ici. Ce point d'ancrage est visualisé sur la Figure VI 2.

Ln^{3+}	n	$\Delta E_{\text{Vf}}(n+1,7,2+)$	$E_{\text{Afree}}(n+1,2+)$	$\Delta E_{\text{Vd}}(n,1,3+)$	$E_{\text{Afree}}(n,3+)$
La	0	5,19	-0,94	-	-
Ce	1	3,87	0,35	0	6,12
Pr	2	2,65	1,56	-0,05	7,63
Nd	3	2,27	1,93	-0,06	8,92
Pm	4	2,24	1,96	-0,07	9,31
Sm	5	1,21	3,00	-0,06	9,40
Eu	6	0	4,22	-0,06	10,5
Gd	7	4,32	-0,10	-0,05	11,8
Tb	8	3,12	1,19	-0,05	6,90
Dy	9	2,28	2,12	0,07	8,45
Ho	10	2,23	2,25	0,18	9,55
Er	11	2,43	2,12	0,26	9,40
Tm	12	1,67	2,95	0,35	9,40
Yb	13	0,47	4,22	0,43	10,6
Lu	14	-	-	0,52	12,0

Tableau VI 1 : n est le nombre d'électrons de la configuration $4f^n$ des lanthanides trivalents Ln^{3+} , $E_{\text{Afree}}(n+1,2+)$ et $E_{\text{Afree}}(n,3+)$ sont les énergies du premier niveau excité $5d$ des ions libres Ln^{2+} et Ln^{3+} respectivement. $\Delta E_{\text{Vd}}(n,1,3+)$ et $\Delta E_{\text{Vf}}(n+1,7,2+)$ sont des différences énergétiques explicitées dans le texte. Les ions Eu^{2+} et Ce^{3+} sont choisis comme points d'ancrage pour les ions divalents et trivalents, respectivement. Toutes les énergies sont en eV, d'après [2].

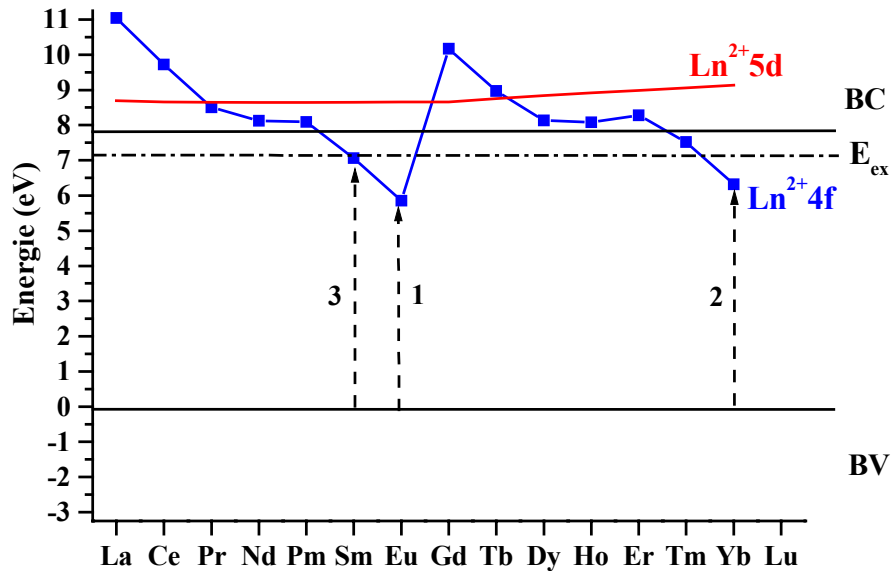


Figure VI 1 : Position des niveaux d'énergie des ions lanthanides divalents dans $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Les flèches en pointillés indiquent les transferts de charge étudiés expérimentalement dans ce travail. Pour l'ion Tm^{3+} , aucune bande correspondant au transfert de charge n'a été observée expérimentalement.

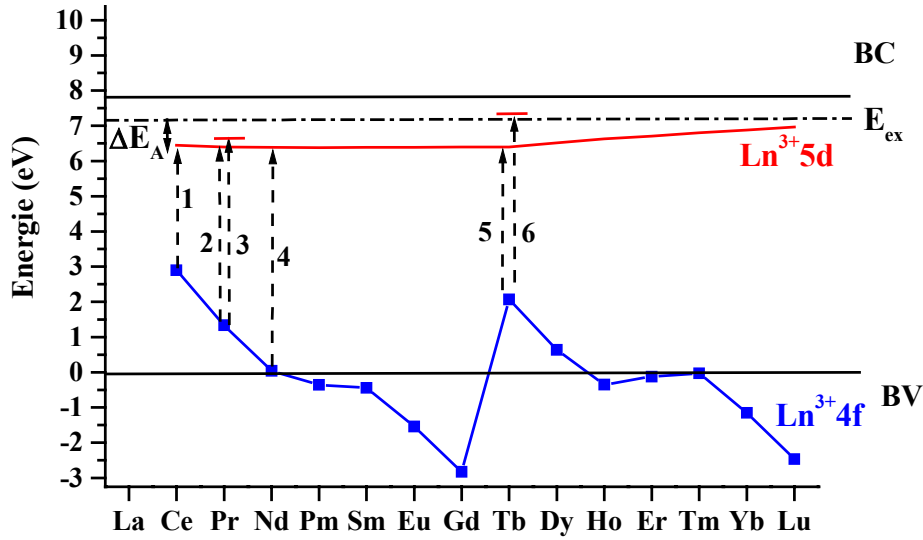


Figure VI 2 : Position des niveaux d'énergie des ions lanthanides trivalents dans $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Les flèches en pointillés indiquent les transitions $f-d$ étudiées expérimentalement dans ce travail.

Position du premier niveau 5d des ions Ln^{3+}

La position du premier niveau 5d de l'ion Ce^{3+} par rapport à la bande de valence est donnée par :

$$E_{vd}(1,3+,LPS) = E_{ex} - \Delta E_A \quad (\text{VI-5})$$

avec $\Delta E_A = 0,68$ eV, la différence énergétique entre le premier niveau excité 5d du Ce^{3+} et le niveau excitonique de la matrice (Chapitre V, § V.C.2.) et E_{ex} , l'énergie du niveau excitonique, égale à 7,15 eV.

Si l'on se situe par rapport à la bande de valence, la différence en énergie entre le premier niveau 5d du Ce^{3+} et celui d'un autre lanthanide est notée $\Delta E_{vd}(n,1,3+)$, telle que :

$$\Delta E_{vd}(n,1,3+) = E_{vd}(n,3+,LPS) - E_{vd}(1,3+,LPS) \quad (\text{VI-6})$$

$\Delta E_{vd}(n,1,3+)$ est indépendante de la matrice considérée et est donnée dans le Tableau VI 1 pour tous les lanthanides trivalents [2].

Par conséquent, connaître la position du premier niveau 5d de l'ion Ce^{3+} dans la matrice LPS permet de déterminer la position de ce même niveau pour tous les lanthanides trivalents. Ceci permet de construire la courbe nommée $\text{Ln}^{3+}5d$ sur la Figure VI 2. Cette courbe représente le **premier** niveau excité $4f^{n-1}5d$ des ions Ln^{3+} : cela signifie donc que la transition entre l'état fondamental $4f^n$ et ce premier niveau 5d est permise de spin pour les ions Ln^{3+} tels que $n \leq 7$ et qu'elle est interdite de spin pour $n > 7$.

Position de l'état fondamental $4f^n$ des ions Ln^{3+}

Le “redshift” $D(3+, \text{LPS})$, associé à l'énergie du premier niveau $4f^{n-1}5d^1$ de l'ion Ln^{3+} libre, $E_{\text{Afree}}(n, 3+)$, donne la position de l'état fondamental $4f^n$ pour chaque ion Ln^{3+} par rapport au premier niveau $5d$, telle que :

$$E_{fd}(n, 3+, \text{LPS}) = E_{\text{Afree}}(n, 3+) - D(3+, \text{LPS}) \quad (\text{VI-7})$$

L'énergie du premier niveau excité $4f^{n-1}5d^1$ des ions Ln^{3+} libres, $E_{\text{Afree}}(n, 3+)$, est donnée dans le Tableau VI 1. La courbe nommée $\text{Ln}^{3+}4f$ est ainsi obtenue (Figure VI 2).

Grâce au “modèle des trois paramètres”, un diagramme énergétique très complet a été construit pour tous les lanthanides divalents et trivalents dans la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Figure VI 1 et Figure VI 2 respectivement). Cependant, un tel modèle comporte forcément quelques incertitudes. Comme noté au Chapitre V, § V.B.1., la détermination de la différence énergétique entre bande de conduction et bande de valence E_{VC} est incertaine et il est préférable de discuter autour de l'énergie excitonique E_{ex} . De plus, ces paramètres, déterminés expérimentalement à basse température, pourraient varier lorsque la température augmente, induisant une autre source d'erreur. L'erreur est évaluée à 0,5 eV environ [2]. Néanmoins, les schémas énergétiques construits avec le “modèle des trois paramètres” donnent un premier aperçu des propriétés optiques attendues et comme nous allons le voir, ils se révèlent très utiles pour interpréter certains résultats spectroscopiques.

VI. B. ETUDE DU TRANSFERT DE CHARGE

Si l'on considère le diagramme prédictif des niveaux d'énergie des lanthanides divalents dans LPS (Figure VI 1), les ions Eu^{2+} , Yb^{2+} et Sm^{2+} auraient leur niveau fondamental $4f^{n+1}$ en deçà du niveau excitonique E_{ex} . Il serait donc possible d'observer les transitions de transfert de charge des ions Eu^{3+} , Yb^{3+} et Sm^{3+} .

Les cristaux de LPS dopés Eu^{3+} , Yb^{3+} et Sm^{3+} ont été élaborés par la méthode de la zone fondue à l'air libre, à partir de poudres frittées sous air également. Le cristal non dopé a été obtenu par la technique Czochralski. Les concentrations initiales en ions dopants sont de 0,5% atomique pour les ions Eu^{3+} et Sm^{3+} et de 5% pour l' Yb^{3+} . Les mesures optiques se font sur des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur.

VI. B. 1. Rappel des propriétés spectroscopiques de la matrice LPS

Pour étudier le transfert de charge des ions Eu^{3+} , Yb^{3+} et Sm^{3+} au sein de la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS), il importe de bien connaître les propriétés spectroscopiques de la matrice non dopée. Nous rappelons donc ici les résultats présentés au Chapitre V, § V.B.1. et regroupés dans le Tableau VI 2. Deux émissions, attribuées à des excitons auto-piégés ou Self-Trapped Excitons, sont observées à 5,3 eV (Figure VI 5a) et 3,35 eV (Figure VI 3a(iii)). Les spectres

d'excitation correspondants sont composés d'un front d'absorption avec un maximum à 7,15 eV et d'une bande large centrée à 6,7 eV (Figure VI 3a(i) et (ii)).

	Emission	Excitation
STE 1	235 nm / 5,3 eV (FWHM=0,65 eV)	Front d'excitation avec un maximum à 173 nm / 7,15 eV
STE 2	370 nm / 3,35 eV (FWHM=0,7 eV)	185 nm / 6,7 eV (FWHM=0,45 eV)

Tableau VI 2 : Rappel des propriétés spectroscopiques de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ non dopé à basse température (Chapitre V, § B.1.). FWHM = largeur à mi-hauteur.

VI. B. 2. Etude du transfert de charge pour les ions Eu^{3+} , Yb^{3+} et Sm^{3+}

Transfert de charge de l'ion Eu^{3+} dans la matrice LPS

Les émissions correspondants aux transitions $4f^6-4f^6$ de l'ion Eu^{3+} se situent entre 575 et 710 nm, soit aux alentours de 2 eV (Figure VI 4a). Le spectre d'excitation correspondant à cette émission est présenté Figure VI 3b(i). Il peut être interprété comme le recouvrement de deux bandes larges. Le premier épaulement est attribué à une bande d'excitation de la matrice (STE 2), centrée à 6,7 eV et de 0,45 eV de largeur (Tableau VI 2 et Figure VI 3a(ii)). La deuxième bande d'excitation est plus large, plus de 1 eV. Ceci est caractéristique d'une bande de transfert de charge, dont la largeur est en moyenne de 0,9 eV [2]. Le recouvrement de ces deux bandes rend délicate la détermination précise de l'énergie du transfert de charge, soit $E^{\text{CT}}(6,3+, \text{LPS})$. Nous l'avons évaluée à 5,85 eV.

Afin d'observer sélectivement les phénomènes optiques liés à la matrice (STE 2) et au transfert de charge, nous avons excité, respectivement, dans les parties haute-énergie (6,75 eV) et basse-énergie (5,4 eV) de ce large signal. La Figure VI 3b présente les spectres d'émission correspondants, enregistrés à 10 K. Pour l'excitation dans la bande STE à 6,75 eV (ii), l'émission de la matrice à 3,35 eV ainsi que les transitions $4f^6-4f^6$ sont observées. Par contre, l'excitation sélective du transfert de charge à 5,4 eV (iii) conduit seulement aux transitions $4f^6-4f^6$. Un spectre d'émission a été enregistré dans les mêmes conditions avec une caméra CCD, ce qui permet d'observer plus précisément toutes les transitions $4f^6-4f^6$ de l'ion Eu^{3+} (Figure VI 4a).

Ces mesures ont donc permis de déterminer le troisième paramètre, $E^{\text{CT}}(6,3+, \text{LPS}) = 5,85$ eV, nécessaire à la construction du diagramme des niveaux d'énergie des lanthanides divalents (Figure VI 1).

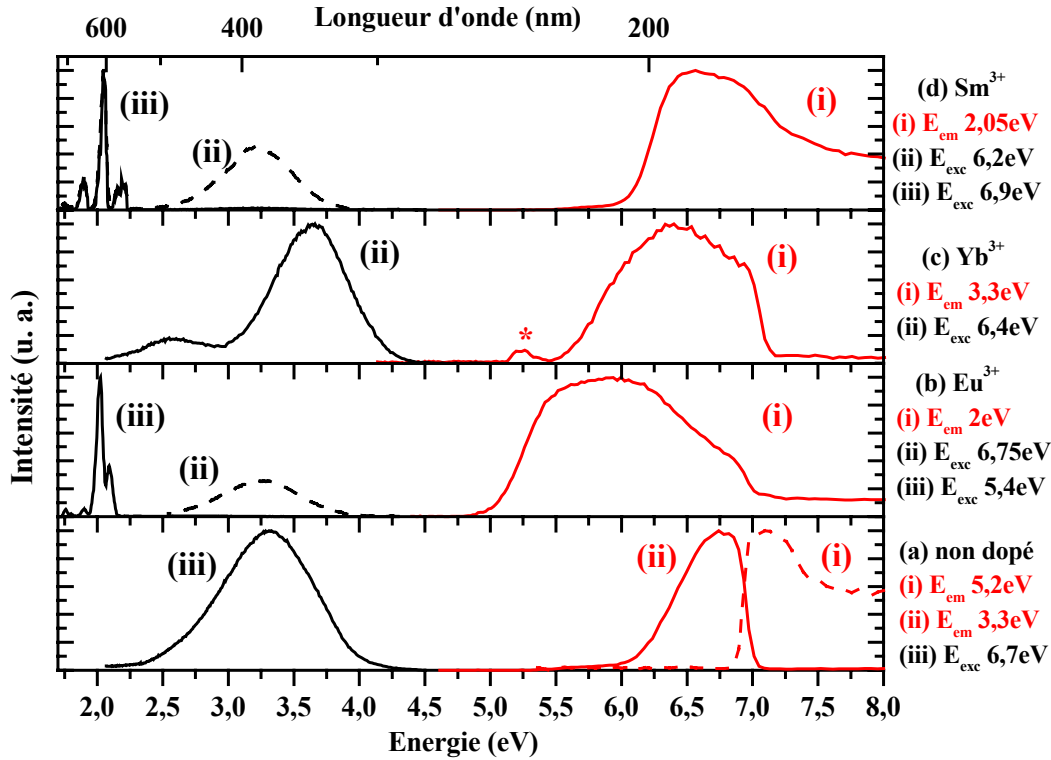
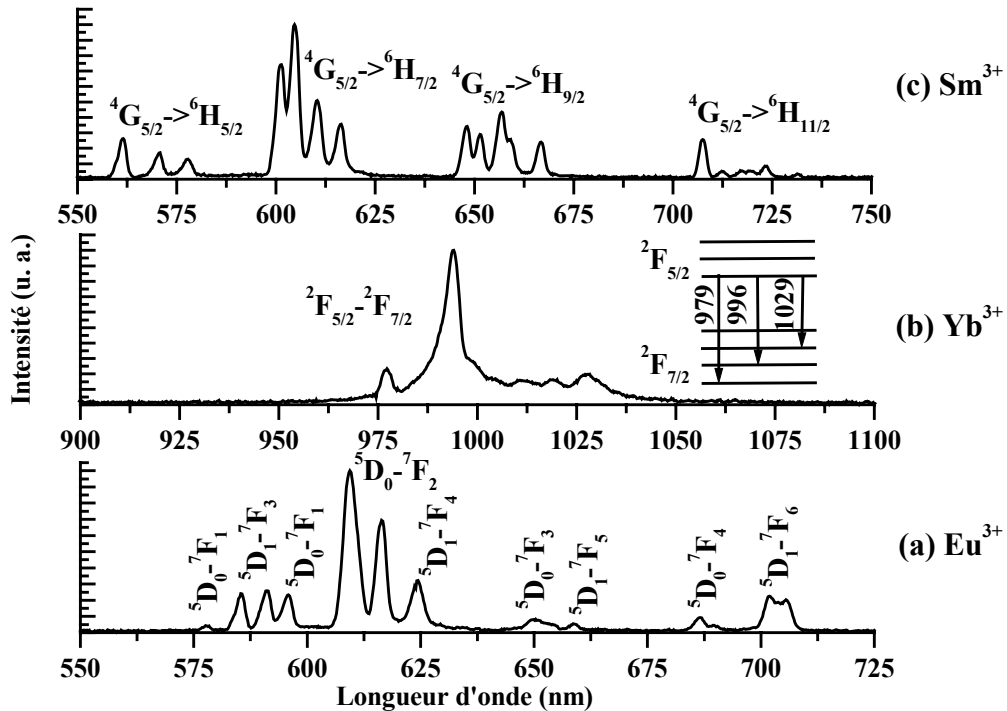


Figure VI 3 : Spectres d'excitation (—) et spectres d'émission (—) à 10 K d'un cristal de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) : (a) non dopé, (b) dopé Eu^{3+} , (c) Yb^{3+} et (d) Sm^{3+} . Concentrations initiales en dopant : 0,5% pour Eu^{3+} et Sm^{3+} , 5% pour l' Yb^{3+} . Le pic indiqué par une étoile est attribué à une impureté de Tb^{3+} .



Transfert de charge de l'ion Yb^{3+} dans la matrice LPS

Notons que la matrice LPS dopé avec 0,5% d'ytterbium a été étudiée dans un premier temps. Cependant, pour cette faible concentration, les phénomènes optiques liés à la matrice (STE) masquent le transfert de charge de l'ion Yb^{3+} . C'est pourquoi l'étude présentée ici porte sur un échantillon dopé avec 5% d'ytterbium.

La bande du transfert de charge de l'ion Yb^{3+} dans la matrice LPS est attendu à 6,32 eV (Figure VI 1). Le spectre d'excitation du LPS: Yb^{3+} , correspondant à l'émission de la matrice à 3,3 eV (STE 2), est présenté Figure VI 3c(i). Par rapport à la matrice non dopée (Figure VI 3a(ii)), une bande d'excitation supplémentaire est observée vers 6,4 eV, ce qui est assez proche de la valeur attendue. Cette bande large est donc attribuée au transfert de charge de l'ion Yb^{3+} dans la matrice LPS, symbolisé par la flèche 2 sur la Figure VI 1.

L'excitation dans la bande du transfert de charge à 6,4 eV conduit au spectre d'émission de la Figure VI 3c(ii). Deux bandes d'émission larges sont observées à 3,65 et 2,55 eV. La première bande, la plus intense, est attribuée à l'émission liée au transfert de charge entre l'ion Yb^{2+} ($4f^{14}$) et un niveau de la bande de valence, telle que l'état final de l'ion Yb^{3+} soit l'état $4f^{13}(^2F_{7/2})$. La deuxième bande vers 2,55 eV correspond alors à cette même transition, telle que l'état final de l'ion Yb^{3+} soit l'état $4f^{13}(^2F_{5/2})$. La séparation en énergie des niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de l' Yb^{3+} est alors de 1,1 eV, ce qui est assez proche de la valeur théorique de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ (1,24 eV). La Figure VI 4b représente le spectre d'émission de l'ion Yb^{3+} , avec les transitions $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ vers $10\,000\text{ cm}^{-1}$, pour une excitation de 6,2 eV.

Transfert de charge de l'ion Sm^{3+} dans la matrice LPS

D'après le diagramme prédictif (Figure VI 1), l'énergie du transfert de charge pour l'ion Sm^{3+} devrait être de 7,06 eV. L'émission correspondant aux transitions $4f^5-4f^5$ de l'ion Sm^{3+} se situe entre 550 et 725 nm, soit aux alentours de 2 eV (Figure VI 4c). Le spectre d'excitation correspondant à une émission de 2,05 eV est présenté Figure VI 3d(i). Par comparaison avec les spectres d'excitation de la matrice non dopée (Figure VI 3a), la partie basse-énergie est attribuée à la bande d'excitation STE 2, centrée à 6,7 eV et la partie haute-énergie n'est pas sans rappeler le front d'absorption (STE 1). Il est donc difficile de distinguer la bande de transfert de charge de l'ion samarium qui, en théorie, est exactement entre les deux bandes liées à la matrice. Nous l'avons située approximativement vers 6,95 eV. Le transfert de charge de l'ion Sm^{3+} est symbolisé par la flèche 3 sur la Figure VI 1.

L'excitation sélective de la bande du transfert de charge à 6,9 eV conduit seulement à l'émission de l'ion Sm^{3+} (transitions $4f^5-4f^5$ de la Figure VI 3d(iii)). Un spectre plus détaillé de ces transitions est donné Figure VI 4c. Par contre, pour une excitation dans la partie basse-énergie du signal, soit à 6,2 eV, l'émission de la matrice à 3,35 eV et les transitions $4f^5-4f^5$ sont observées (Figure VI 3d(ii)). Ces résultats confortent donc notre interprétation du spectre

d'excitation : la partie basse-énergie est bien due à la matrice et la bande de transfert de charge du Sm^{3+} se situe vers 6,9-7 eV.

Les mesures spectroscopiques réalisées sur des cristaux de LPS dopés Eu^{3+} , Yb^{3+} et Sm^{3+} sont en bon accord avec les prédictions du diagramme des niveaux d'énergie des lanthanides divalents (Figure VI 1). En effet, pour chacun de ces ions, la transition correspondant au transfert de charge est bien observée et, comme attendu, l'énergie de ce transfert de charge augmente lorsque l'on passe de l'ion Eu^{3+} , à l' Yb^{3+} et de l' Yb^{3+} au Sm^{3+} (5,85, 6,4 et 6,95 eV respectivement). Enfin, l'étude du matériau dopé Tm^{3+} a été également envisagée. Le niveau fondamental $4f$ de l'ion Tm^{2+} se situe en théorie entre la bande de conduction et le niveau excitonique (Figure VI 1). Le spectre d'excitation obtenu pour une émission de 3,5 eV (transition $f-f$ la plus intense de l'ion Tm^{3+}) est composé d'un front d'absorption, proche de celui observé pour la matrice pure (Figure VI 3a(i)). Comme prévu, le transfert de charge de l'ion Tm^{3+} se situe au-delà du niveau excitonique de la matrice LPS et ne peut être observé.

VI. C. ETUDE DES TRANSITIONS $f-d$

Après l'étude des positions des bandes de transfert de charge pour certains ions lanthanides, nous allons nous intéresser aux transitions $4f-5d$. Du point de vue de l'application en scintillation, les transitions $4f-5d$, permises de spin et de symétrie, sont particulièrement intéressantes car elles se caractérisent par une émission intense et rapide. C'est pourquoi, outre l'ion Ce^{3+} largement étudié, le dopage avec les ions Pr^{3+} et Nd^{3+} est aussi intéressant [8-13]. Selon le diagramme prédictif des niveaux d'énergie des lanthanides trivalents dans la matrice LPS (Figure VI 2), les ions Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} et Dy^{3+} auraient leur niveau fondamental $4f$ situé au-dessus de la bande de valence. Leurs transitions $f-d$ pourraient alors être observées.

Dans un premier temps, les propriétés de scintillation de cristaux de LPS dopés Ce^{3+} , Pr^{3+} et Nd^{3+} sont présentées. Puis, l'étude spectroscopique de ces matériaux et celle du LPS:Tb^{3+} sont proposées afin de comprendre les différences de comportements en scintillation. Les résultats des mesures optiques sont toujours comparés au diagramme prédictif de la Figure VI 2.

Les cristaux de LPS dopés Pr^{3+} , Nd^{3+} et Tb^{3+} ont été élaborés par la méthode de la zone fondue à l'air libre, à partir de poudres frittées sous argon. Le cristal dopé Ce^{3+} et celui non dopé ont été obtenus par la technique Czochralski. Les concentrations initiales en dopant sont de 0,5% atomique. Les mesures optiques sont réalisées sur des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur.

VI. C. 1. Propriétés de scintillation du LPS dopé Ce^{3+} , Pr^{3+} et Nd^{3+}

Les propriétés de scintillation de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopés Ce^{3+} , Pr^{3+} et Nd^{3+} sont regroupées dans le Tableau VI 3. Le rendement lumineux sous excitation γ est mesuré en valeur absolue par la mesure de “pulse height” à Delft, avec un temps d'intégration de 10 μs . Le rendement sous X est, quant à lui, mesuré en valeur relative, avec comme référence un cristal Czochralski de LPS:Ce étalonné par “pulse height”. Cette mesure se fait en continu. Le principe de ces mesures est présenté au Chapitre II, § II.C.5 et § II.D.1.

	Rendement lumineux sous excitation γ (^{137}Cs)	Rendement lumineux sous excitation X		Temps de vie sous excitation γ (^{137}Cs)
		$4f^{n-1}5d-4f^n$	$4f^n-4f^n$	
LPS:0,5%Ce	26 000 ph/MeV	26 000 ph/MeV	-	38 ns
LPS:0,5%Pr	5 000 ph/MeV	6 000 ph/MeV	12 000 ph/MeV	15 ns + composante longue
LPS:0,5%Nd	< 1 000 ph/MeV	-	< 1 000 ph/MeV	Non mesuré

Tableau VI 3 : Propriétés de scintillation de cristaux de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) dopés Ce^{3+} , Pr^{3+} et Nd^{3+} , élaborés par fusion de zone, sous excitation X ou γ .

Alors que les cristaux de LPS:Ce présentent un rendement de scintillation élevé, environ 26 000 ph/MeV, et un déclin de fluorescence rapide (38 ns), les composés dopés Pr^{3+} et Nd^{3+} ne sont pas très performants. L'excitation sous rayonnement X du composé dopé Nd^{3+} conduit seulement aux transitions $4f^3-4f^3$, l'émission $d-f$ n'est pas observée (Figure VI 5d). Le spectre d'émission sous excitation X du LPS dopé Pr^{3+} présente les transitions $4f^2-4f^2$ vers 2 eV et les transitions $4f^15d^1-4f^2$ entre 3,75 et 4,9 eV (Figure VI 5c). Le rendement sous excitation X de ce matériau est relativement élevé, environ 18 000 ph/MeV. Cependant, la majorité des photons émis provient des transitions $4f^2-4f^2$, dont le temps de vie est de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes. Ces photons ne peuvent donc pas intervenir lors de la mesure du rendement lumineux sous excitation γ , car le temps d'intégration est de 10 μs . Seule l'émission rapide $d-f$, avec un temps de vie de 15 ns, contribue alors au faible rendement observé sous excitation γ .

La valeur du temps de vie de la transition $d-f$ du Pr^{3+} est plus faible que celle du Ce^{3+} . Ceci peut s'expliquer par une variation de la valeur du temps de vie radiatif reliée à la longueur d'onde d'émission. Le temps de vie τ des transitions $d-f$ des ions lanthanides est fonction de la longueur d'onde λ d'émission et de l'indice de réfraction n du matériau et s'exprime par [14] :

$$\tau \propto \frac{\lambda^2}{n(n^2 + 2)^2} \quad (\text{VI-8})$$

Lorsque l'on passe du Ce^{3+} au Pr^{3+} dans une même matrice hôte, la longueur d'onde d'émission de la transition $d-f$ se décale du visible vers l'ultraviolet (Figure VI 5), ce qui peut expliquer pourquoi le temps de vie devient plus court.

Les propriétés spectroscopiques de ces matériaux sont maintenant décrites afin de comprendre ces différences de comportements en scintillation.

VI. C. 2. Propriétés spectroscopiques et relation avec la scintillation

Transitions $f-d$ de l'ion Ce^{3+} dans la matrice LPS

L'étude des propriétés spectroscopiques du composé LPS dopé Ce^{3+} est détaillée au Chapitre V, § V.B.2. **En résumé**, l'excitation sous rayonnement X du LPS:Ce, à 100 K, conduit à l'émission du cérium entre 2,75 et 3,4 eV et à l'émission de la matrice (STE 1) vers 5,3 eV (Figure VI 5b). Le spectre d'excitation correspondant à l'émission STE est constitué d'un front d'absorption identique à celui de la matrice pure (Figure VI 6a(i) et Figure VI 3a(i)). L'émission de l'ion Ce^{3+} est composée de deux bandes larges, vers 3,3 et 3,05 eV, correspondant aux transitions entre le premier niveau excité $5d^1$ et le doublet $4f^1$ ($^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$). L'éclatement des niveaux $4f^1$ est exactement égal à 1975 cm^{-1} , soit 0,24 eV. Le spectre d'excitation à 10 K correspondant à l'émission du cérium à 3,3 eV est présenté Figure VI 6a(ii). Les quatre bandes d'excitation à 4,15, 5,1, 5,95 et 6,7 eV sont attribuées aux quatre transitions $4f(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow 5d(i)$, de plus hautes énergies (Figure VI 7). La première transition $4f(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow 5d(1)$ du cérium est observée par absorption à 3,55 eV (Figure VI 6a(iii)) ; elle est schématisée par la flèche 1 sur la Figure VI 2. Les spectres d'émission pour une excitation sélective dans les différents niveaux $5d$ sont dominés par l'émission rapide du cérium. Nous avons représenté le spectre d'émission de LPS:Ce pour une énergie d'excitation de 4,1 eV (Figure VI 6a(iv)).

Transitions $f-d$ de l'ion Pr^{3+} dans la matrice LPS

Si l'on considère le diagramme des niveaux d'énergie des ions lanthanides trivalents (Figure VI 2), la première transition $f-d$ du Pr^{3+} est attendue à 5,06 eV pour la matrice LPS, soit 1,51 eV au-delà de la transition $f-d$ du Ce^{3+} .

Le spectre d'émission sous excitation X de l'échantillon LPS dopé Pr^{3+} comporte des bandes d'émission $d-f$ entre 3,75 et 4,9 eV et $f-f$ vers 2 eV (Figure VI 5c). Plusieurs bandes d'émission $d-f$ sont observées, correspondant aux transitions entre le premier niveau excité $5d^1$ et différents niveaux $4f^2$ ($^3\text{H}_J$ et $^3\text{F}_J$). Le spectre d'excitation correspondant à l'émission $d-f$ à 4 eV est représenté Figure VI 6b(i). La première transition $4f^2(^3\text{H}_4) - 4f5d(1)$ est observée à 5,1 eV, ce qui est en bon accord avec la valeur prévue de 5,06 eV. La différence d'énergie entre les premières transitions $f-d$ des ions Pr^{3+} et Ce^{3+} est égale à 1,55 eV et est indiquée sur la Figure VI 7. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de 1,51 eV attendue.

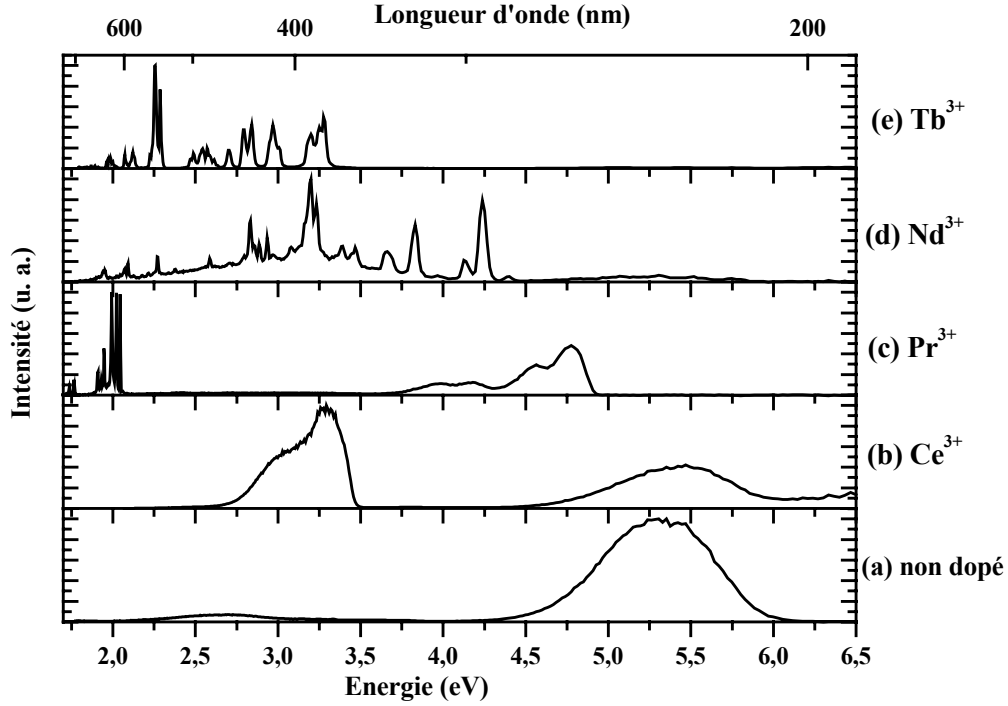


Figure VI 5 : Spectres d'émission pour une excitation sous rayonnement X à 100 K d'un cristal de Lu₂Si₂O₇ (LPS) : (a) non dopé, (b) dopé Ce³⁺, (c) Pr³⁺, (d) Nd³⁺ et (e) Tb³⁺.

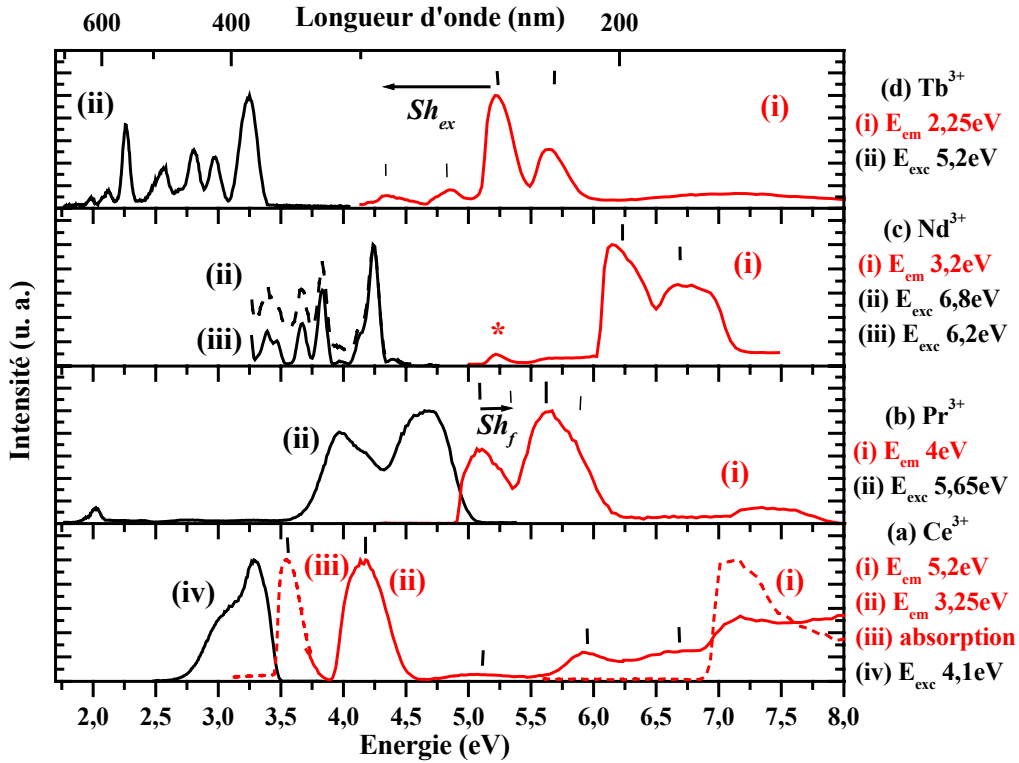
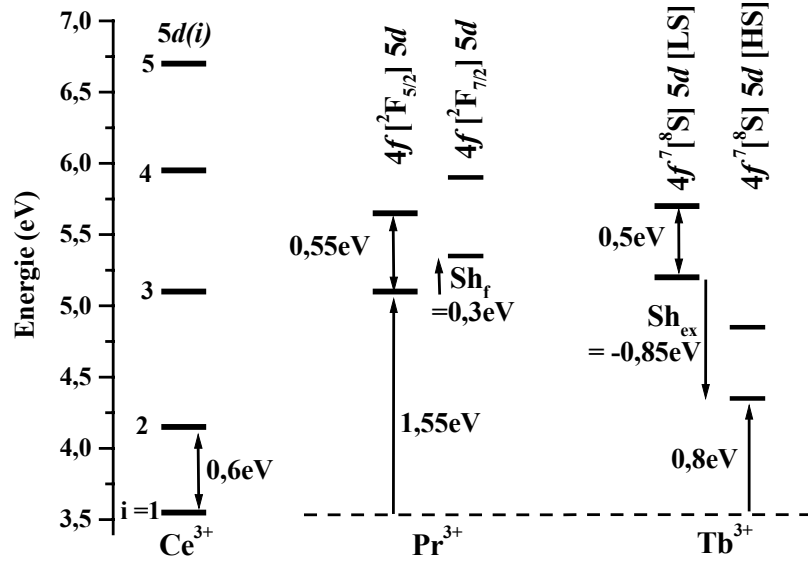
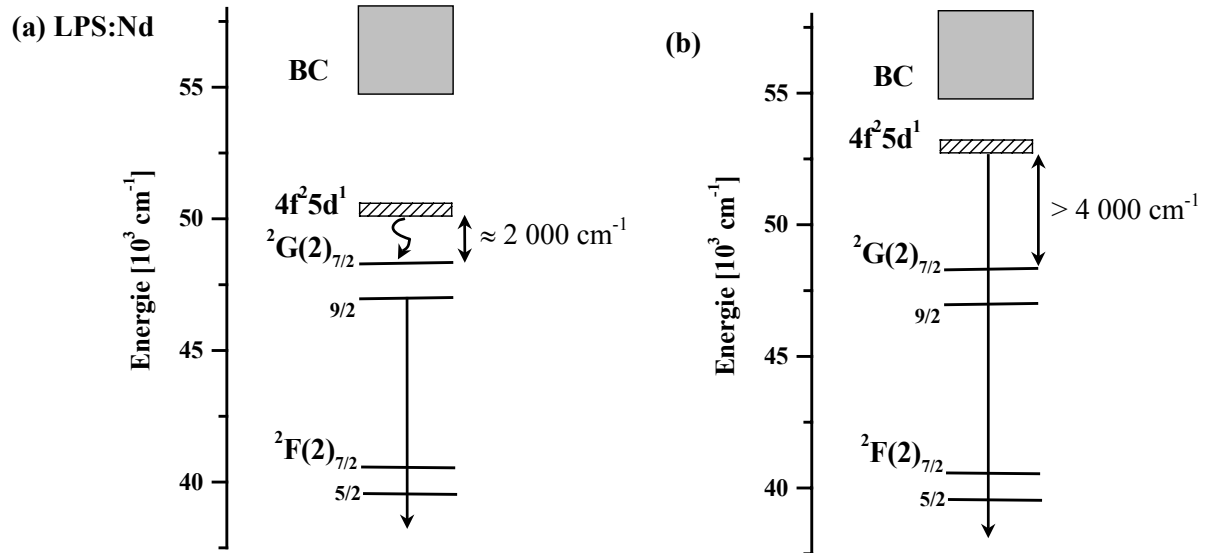


Figure VI 6 : Spectres d'absorption et d'excitation (—), spectres d'émission (—) à 10 K d'un cristal de Lu₂Si₂O₇ (LPS) dopé : (a) Ce³⁺, (b) Pr³⁺, (c) Nd³⁺ et (d) Tb³⁺. Le pic indiqué par une étoile est attribué à une impureté en Tb³⁺. Les transitions *f-d* permises et interdites de spin sont indiquées par des barres verticales.


 Figure VI 7 : Niveaux d'énergie 5d expérimentaux des ions Ce^{3+} , Pr^{3+} et Tb^{3+} dans la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

 Figure VI 8 : Schémas des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} (a) dans la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ où l'émission non-radiative du niveau $4f^25d^1$ est suivie de l'émission radiative des transitions $f-f$, (b) dans une matrice telle que l'émission $d-f$ soit observée.

La deuxième transition $4f^2(^3\text{H}_4) - 4f5d(2)$ est observée à 5,65 eV. L'éclatement entre les deux premiers niveaux 5d est légèrement plus faible pour l'ion Pr^{3+} (i.e. 0,55 eV) que pour l'ion Ce^{3+} (0,6 eV). De plus, les bandes d'excitation observées pour l'ion Pr^{3+} sont plus larges que celles de l'ion Ce^{3+} (largeurs respectives de 0,5 et 0,4 eV). Cet élargissement peut s'expliquer par un autre jeu de niveaux $4f5d$ à plus haute énergie [15-18]. En effet, si l'on considère l'état excité $4f^15d^1$ de l'ion Pr^{3+} , l'électron restant sur le niveau 4f peut occuper l'état $^2\text{F}_{5/2}$ ou $^2\text{F}_{7/2}$. Ces niveaux d'énergie sont séparés de 0,24 eV pour l'ion Ce^{3+} . Pour la configuration $4f^15d^1$ de l'ion Pr^{3+} , cet éclatement dû au couplage spin-orbite est théoriquement plus important que pour l'ion Ce^{3+} [16]. Le deuxième jeu de niveaux $4f[^2\text{F}_{7/2}]5d$ est évalué à 0,3 eV du premier jeu de niveaux $4f[^2\text{F}_{5/2}]5d$. Ce décalage, noté Sh_f [16], est schématisé sur la Figure VI 6b ainsi que sur la Figure VI 7. Les flèches 2 et 3 de la

Figure VI 2 représentent les transitions entre l'état fondamental $4f^2(^3H_4)$ et les premiers niveaux $5d$: $4f[{}^2F_{5/2}]5d(1)$ et $4f[{}^2F_{7/2}]5d(1)$ respectivement. Une description plus complète des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} est donnée dans la référence [16].

L'excitation sélective dans un de ces niveaux $5d$, à 5,65 eV par exemple, mène à la fois aux bandes d'émission rapide $d-f$ et aux transitions $4f^2-4f^2$ de cinétique plus lente vers 2 eV (Figure VI 6b(ii)). Ces deux types d'émission, de temps de vie très différents, sont bien séparés par les modes d'intégration lent et rapide de l'appareillage (Chapitre II, § II.C.4.). Le fait que les deux types d'émission $d-f$ et $f-f$ soient observés pour une excitation sélective des niveaux $5d$ signifie qu'un transfert d'énergie du niveau $4f^15d^1$ vers un niveau $4f^2$ excité a lieu. En raison de ce transfert, l'intensité de l'émission $d-f$ est atténuée au profit de l'émission $f-f$. Ceci peut expliquer les propriétés de scintillation modérées décrites précédemment.

Transitions $f-d$ de l'ion Nd^{3+} dans la matrice LPS

D'après le diagramme prédictif des niveaux d'énergie des ions Ln^{3+} , la première transition $4f^3 - 4f^25d^1$ est attendue à 6,35 eV (Figure VI 2). L'excitation sous rayonnement X de LPS: Nd^{3+} , à 100 K, conduit aux transitions $4f^3-4f^3$ de l'ion Nd^{3+} et à une bande d'émission très large, entre 2 et 4 eV (Figure VI 5d). Le spectre d'excitation, correspondant à l'émission $f-f$ à 3,2 eV, est constitué de deux bandes larges (Figure VI 6c(i)). La bande centrée à 6,2 eV est attribuée à la première transition $f-d$ et symbolisée par la flèche 4 sur la Figure VI 2.

La deuxième bande d'excitation est large comparée aux autres bandes d'excitation $f-d$. Ceci est certainement dû au recouvrement entre la bande d'excitation du deuxième niveau $5d$ et celle de la matrice, nommée STE 2, à 6,7 eV (Figure VI 3a(ii) et Tableau VI 2). En effet, l'éclatement entre les deux premiers niveaux $5d$ devrait être proche de la valeur trouvée pour l'ion Ce^{3+} , soit 0,6 eV environ. La première transition $f-d$ de l'ion Nd^{3+} se situe à 6,2 eV, ce qui donne une énergie de 6,8 eV pour la deuxième, très proche des 6,7 eV de la matrice. De plus, l'excitation sélective du premier niveau $5d$ à 6,2 eV conduit uniquement aux transitions $f-f$ du Nd^{3+} (Figure VI 6c(iii)), alors que pour une excitation à 6,8 eV, les transitions $f-f$ s'accompagnent d'une bande d'émission large (Figure VI 6c(ii)). Ce signal, déjà observé pour l'émission sous excitation X (Figure VI 5d), est attribué à l'émission de la matrice à 3,35 eV (STE 2, Figure VI 3a(iii)).

L'émission $d-f$ du Nd^{3+} n'est pas observée dans la matrice LPS. En effet, le niveau $4f^3$ (${}^2G_{7/2}$) du Nd^{3+} est localisé vers $48\,000\text{ cm}^{-1}$, soit à environ 5,95 eV [13]. Cela signifie que la différence d'énergie entre ce niveau $4f^3$ et le premier niveau $4f^25d$ est seulement de $2\,000\text{ cm}^{-1}$ (0,25 eV, Figure VI 8a). Cette faible valeur induit un phénomène de relaxation non radiatif très efficace du premier niveau $4f^25d$ vers le niveau $4f^3$ (${}^2G_{7/2}$), suivi de l'émission radiative correspondant uniquement aux transitions $f-f$. Ceci explique les médiocres performances de scintillation du matériau LPS dopé Nd^{3+} . Pour que l'émission $d-f$ soit

observée, l'écart énergétique entre ces deux niveaux doit être supérieur à $4\,000\text{ cm}^{-1}$ environ [13] (Figure VI 8b).

Transitions $f-d$ de l'ion Tb^{3+} dans la matrice LPS

L'ion Tb^{3+} , de configuration excitée $4f^7 5d^1$, présente à la fois des transitions $f-d$ permises et interdites de spin. Le “modèle des trois paramètres” prédit que la première transition $f-d$, interdite de spin, se situe à 4,35 eV, soit 0,8 eV au-dessus de la transition $f-d$ du Ce^{3+} (Figure VI 2). L'éclatement entre les états $4f^7 5d^1$ de bas spin (LS) et de haut spin (HS) est principalement dû à l'interaction d'échange entre les sept spins alignés des électrons $4f$ et le spin de l'électron $5d$ [16].

Sous excitation X à 100 K, seules les transitions $4f^8-4f^8$ sont observées entre 2 et 3,3 eV pour le composé LPS dopé terbium (Figure VI 5e). Pour cette émission, à 2,25 eV, le spectre d'excitation est constitué de deux bandes intenses à 5,2 et 5,7 eV et de deux bandes de faible intensité (Figure VI 6d(i)). Ces deux bandes de faibles intensités, à 4,35 et 4,85 eV, sont attribuées aux deux premières transitions interdites de spin, soient $4f^8 \rightarrow 4f^7 [^8\text{S}]5d[\text{HS}]$. Ainsi, la première transition $f-d$ de l'ion Tb^{3+} se situe-t-elle bien à la valeur théorique attendue (Figure VI 2), soit à 0,8 eV au-delà de la transition $f-d$ du Ce^{3+} (Figure VI 7).

Les deux bandes intenses à 5,2 et 5,7 eV correspondent aux deux premières transitions permises de spin $4f^8 \rightarrow 4f^7 [^8\text{S}]5d[\text{LS}]$. Les flèches 5 et 6 sur la Figure VI 2 symbolisent chacune des premières transitions interdite et permise de spin, respectivement. L'éclatement entre les niveaux haut et bas spin, noté Sh_{ex} [16], est égal à $-0,85\text{ eV}$ et est représenté sur les Figures VI 6d et VI 7. La valeur de cet éclatement est proche de celle obtenue pour d'autres composés silicatés tels que $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou Y_2SiO_5 [16]. De la même façon, le rapport d'intensité des premières transitions interdite I^{sf} et permise de spin I^{sa} est $I^{\text{sf}}/I^{\text{sa}} = 0,078$, ce qui est encore en bon accord avec d'autres valeurs expérimentales trouvées pour les silicates (entre 0,05 et 0,1).

L'excitation d'un niveau $4f^7 5d$ à 5,2 eV conduit seulement à l'émission $f-f$ (Figure VI 6d(ii)). L'émission $d-f$ ne peut exister car un phénomène de relaxation non radiatif très efficace a lieu du niveau $4f^7 5d$ vers un niveau $4f^8$ proche.

Enfin, l'éclatement entre les deux premiers niveaux $4f^7 [^8\text{S}]5d[\text{LS}]$ est identique à l'éclatement entre les deux premiers niveaux $4f^7 [^8\text{S}]5d[\text{HS}]$, soit 0,5 eV (Figure VI 7). Si l'on compare les résultats obtenus pour ces différents lanthanides, l'éclatement entre les deux premiers niveaux $5d$ diminue légèrement de Ce^{3+} à Pr^{3+} et de Pr^{3+} à Tb^{3+} , de 0,6 à 0,5 eV (Figure VI 7). Cette diminution de l'éclatement du champ cristallin, lorsque l'on passe du Ce^{3+} au Tb^{3+} comme dopant dans la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, peut s'expliquer par une diminution du rayon ionique du Ce^{3+} au Tb^{3+} (de 1,034 à 0,923 Å) [19]. Une telle évolution avait déjà été remarquée pour les matrices YPO_4 and LiYF_4 dopées [20,21].

En conclusion, comme nous l'avons déjà remarqué pour les transitions de transfert de charge, les énergies observées pour les transitions $4f-5d$ sont en très bon accord avec les prédictions du diagramme énergétique de la Figure VI 2. De plus, l'étude spectroscopique des matériaux dopés Pr^{3+} et Nd^{3+} a mis en évidence la présence de transferts d'énergie non radiatifs entre les niveaux $4f^{n-1}5d^1$ et $4f^n$, ce qui pourrait expliquer les performances de scintillation médiocres de ces composés. Selon ce même diagramme, les transitions $f-d$ de l'ion Dy^{3+} pourraient être observées. Ces mesures n'ont pas encore été réalisées.

VI. D. POSITIONNEMENT DES NIVEAUX $4f$ PAR XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est généralement utilisée pour l'étude des niveaux de cœur d'un matériau. Comme nous l'avons vu au Chapitre V, § V.D.1., cette technique peut également donner accès à la différence d'énergie entre le niveau fondamental $4f^n$ du lanthanide et la bande de valence de la matrice $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, soit $E_{\text{VF}}(n,3+, \text{LPS})$ [10].

Cependant, une mesure par XPS directe du matériau LPS faiblement dopé Ln^{3+} ($\leq 5\%$) ne permet pas d'obtenir de bonnes informations sur le niveau fondamental $4f$, soit parce que la section efficace de photoionisation du niveau $4f$ est faible (cas du Ce^{3+} par exemple [22]), soit parce que les spectres correspondants aux niveaux $4f$ du lutécium et du dopant se recouvrent. Nous avons alors choisi d'étudier des composés pyrosilicates "100% dopés", c'est-à-dire $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, puis d'extrapoler les résultats obtenus au matériau LPS dopé par les ions lanthanides correspondants. En effet, une étude réalisée sur la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) a montré que l'énergie de liaison du niveau $4f$ de l'ion Ln^{3+} est la même dans le composé YAG dopé Ln^{3+} que dans le grenat "100% dopé" $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [23].

Le composé "pur cérium" $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est préparé par réaction à l'état solide entre les oxydes CeO_2 et SiO_2 , avec une première étape à 1050°C sous atmosphère réductrice (argon hydrogéné) et une seconde étape à 1550°C sous atmosphère neutre d'argon. Par cette synthèse, seule la forme haute température $\text{P}2_1/\text{c}$ est obtenue [24]. Les matériaux $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont obtenus par réaction à l'état solide entre les oxydes à 1550°C , complétée par un passage en zone fondue pour terminer la réaction. Comme nous l'avons vu au Chapitre III, Figure III 5, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ présentent la structure thortveitite, de groupe d'espace $\text{C}2/\text{m}$, alors que $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, également monoclinique, cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$ [25]. La pureté de la phase est vérifiée par diffraction des rayons X.

Les spectres XPS des composés $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont présentés Figure VI 9b-e. Les niveaux $4f$ et $5p$ ($5p_{3/2}$ et $5p_{1/2}$) des lanthanides et le niveau $2s$ de l'oxygène sont observés. Les niveaux $2p$ de l'oxygène sont également présents mais peu intenses et souvent partiellement masqués par les niveaux $4f$.

VI. D. 1. Détermination du haut de la bande de valence du LPS

Afin de déterminer l'écart en énergie entre les niveaux $4f$ des lanthanides et le haut de la bande de valence de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, il nous faut estimer l'énergie du haut de la bande de valence. Pour $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, il est principalement constitué par les niveaux $2p$ de l'oxygène, représentés par un pic diffus vers 5-7 eV (Figure VI 9e). Il n'est donc pas possible de déterminer directement ici la position du haut de la bande de valence du LPS. Nous nous sommes alors intéressés aux composés à base de scandium et de cérium, pour lesquels les niveaux $2p$ de l'oxygène sont mieux résolus (Figure VI 9a et b). En effet, aucun niveau $4f$ ne vient masquer les niveaux $2p$ de l'oxygène pour $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et pour $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, l'intensité des niveaux $2p$ est du même ordre de grandeur que celle du niveau $4f$ du cérium.

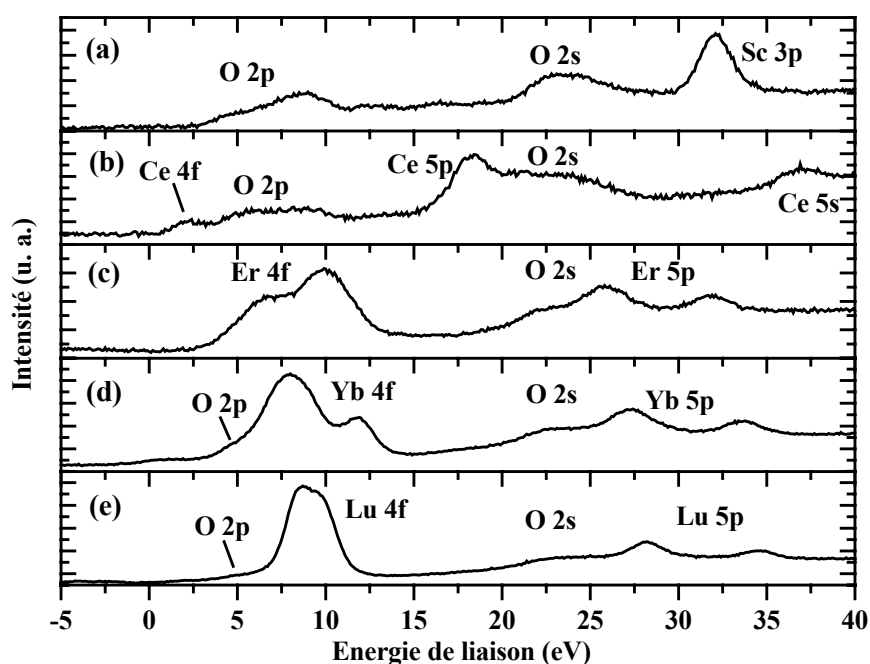


Figure VI 9 : Spectres XPS de (a) $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (c) $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (d) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et (e) $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.
Source : $\text{K}_\alpha \text{Al}$; pas : 0,1 eV ; bande passante : 20 eV ; nombres d'accumulations : 75, 100, 30, 40 et 30, respectivement.

La position des niveaux $2p$ de l'oxygène dans $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est donc utilisée pour situer le haut de la bande de valence du LPS. Par cette approximation, nous considérons implicitement que les niveaux de l'oxygène sont les mêmes dans les différents matériaux. Cette hypothèse est confirmée par l'enregistrement des spectres XPS du niveau $1s$ de l'oxygène : l'énergie de liaison du niveau $1s$ de l'oxygène est constante d'un pyrosilicate à l'autre. Ceci est aussi vrai pour le niveau $2s$ de l'oxygène (Figure VI 9). Cela signifie que les niveaux $2p$ de l'oxygène peuvent être considérés comme ayant la même énergie de liaison dans ces différents composés. Au Chapitre V, § V.D.1., nous avons situé le haut de la bande de valence à 5 eV, ce qui correspond plus ou moins au point d'inflexion du premier niveau $2p$ de l'oxygène pour le matériau $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cette attribution est fondée sur les travaux de Thiel *et al.*, qui ont placé le haut de la bande de valence de la matrice YAG au voisinage de ce point

d'inflexion. Pour cette étude, les auteurs se sont appuyés sur un calcul théorique de structure de bandes du matériau, outil qui n'était pas à notre disposition [23].

Comme il est délicat de définir et de positionner le haut de la bande de valence, cette valeur peut induire une erreur de 0,5 eV environ. La spectroscopie de photoémission résonnante permet de mieux séparer les contributions des niveaux de la terre rare de celle de la matrice. Cette technique pourrait être envisagée pour mieux définir le haut de la bande de valence, mais elle nécessite l'utilisation d'une source d'excitation VUV telle que le rayonnement synchrotron [23].

VI. D. 2. Détermination de l'énergie de liaison des niveaux $4f$

Après avoir situé le haut de la bande de valence, il nous faut déterminer la position du niveau fondamental $4f^n$ de l'ion Ln^{3+} . Pour le matériau $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, cette détermination est simple : un seul pic d'XPS est observé avec un maximum à 2,2 eV (Figure VI 10a), soit un écart de 2,8 eV entre bande de valence et niveau $4f$. L'interprétation des spectres XPS obtenus pour les composés $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est un peu plus complexe et repose sur les travaux de Lang, Baer et Cox [26-29], repris par Thiel pour son étude de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) [23].

Par XPS, un électron est arraché du niveau fondamental $4f^n$ de l'ion Ln^{3+} , conduisant à l'ion Ln^{4+} correspondant. Les transitions observées correspondent alors aux transitions de l'état fondamental $4f^n$ vers les différents états finals $4f^{n-1}$, induits par l'interaction spin-orbite. L'énergie de liaison du niveau fondamental $4f^n$ qui nous intéresse est donc donnée par la première transition $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$. L'écart énergétique entre les différents états finals $4f^{n-1}$ de l'ion Ln^{4+} peut être déterminé en utilisant le diagramme de Dieke de l'ion lanthanide trivalent de même structure électronique que l'ion Ln^{4+} (Annexe IV, [30]). Par exemple, pour l'étude du composé $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, l'ion Lu^{4+} est isoélectronique de l'ion Yb^{3+} . Le nombre de transitions $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$ et la différence énergétique entre les niveaux $4f^{n-1}$ sont alors déduits des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} . Pour le cas présent, deux transitions sont attendues, séparées de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ environ. Cependant, pour un ion tétravalent, l'interaction spin-orbite induit un éclatement des niveaux d'énergie plus important que pour l'ion trivalent correspondant. Pour prendre en compte l'effet de charge, les valeurs initiales de l'ion lanthanide trivalent, isoélectronique de Ln^{4+} , sont majorées de 10% [28]. Cette méthode donne donc accès à l'écart énergétique entre toutes les transitions $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$ sondées par XPS, seule l'énergie de la première transition, x , reste à déterminer. Les énergies relatives des différents états finals sont regroupés dans le Tableau VI 4. Les intensités relatives de ces transitions, calculées par Cox [31], correspondent aux probabilités de transition et sont regroupées dans le Tableau VI 4. Pour le composé au lutécium (LPS), le rapport d'intensité est égal au rapport $(2J+1)$ des états finals, soit 1,33. La détermination de l'intensité d'une transition donne accès aux intensités de toutes les transitions $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$.

Er^{3+}	Energie (eV) $x = 5,9 \text{ eV}$	Intensité relative	Yb^{3+}	Energie (eV) $x = 6,80 \text{ eV}$	Intensité relative	Lu^{3+}	Energie (eV) $x = 8,5 \text{ eV}$	Intensité relative
$^5\text{I}_8$	x	2,263	$^3\text{H}_6$	x	3,018	$^2\text{F}_{7/2}$	x	1,33
$^5\text{I}_7$	x + 0,72	0,736	$^3\text{F}_4$	x + 0,80	1,768	$^2\text{F}_{5/2}$	x + 1,36	1
$^5\text{I}_6$	x + 1,17	0,169	$^3\text{H}_5$	x + 1,15	1,375			
$^5\text{F}_5$	x + 2,13	0,55	$^3\text{H}_4$	x + 1,73	0,321			
$^3\text{K}_8$	x + 2,96	1,033	$^3\text{F}_3$	x + 1,97	0,875			
$^5\text{G}_6$	x + 3,04	0,913	$^3\text{F}_2$	x + 2,08	0,357			
$^5\text{G}_5$	x + 3,27	0,241	$^1\text{G}_4$	x + 2,90	1,286			
$^3\text{K}_7$	x + 3,59	0,117	$^1\text{D}_2$	x + 3,81	0,714			
$^3\text{H}_6$	x + 3,78	0,747	$^1\text{I}_6$	x + 4,73	1,857			
$^3\text{L}_9$	x + 3,96	1,206	$^3\text{P}_0$	x + 4,84	0,107			
$^3\text{F}_4$	x + 4,09	0,382	$^3\text{P}_1$	x + 4,95	0,375			
$^3\text{M}_{10}$	x + 4,69	1,40	$^3\text{P}_2$	x + 5,13	0,804			
$^3\text{G}_5$	x + 5,03	0,415						
$^3\text{I}_7$	x + 5,26	0,32						

Tableau VI 4 : Intensités relatives [31] et énergies des transitions entre l'état initial $4f^n$ des ions Er^{3+} , Yb^{3+} et Lu^{3+} et les états finals $4f^{n-1}$ des ions Ln^{3+} correspondants, sondées par XPS.

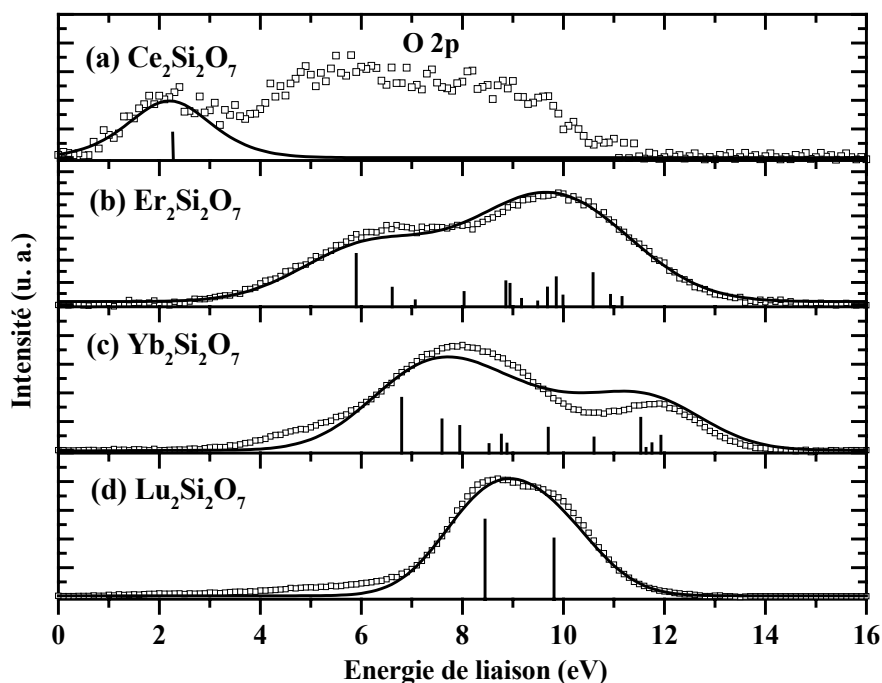


Figure VI 10 : Spectres XPS des niveaux $4f$ (□) simulés par une somme de Gaussiennes (—) de $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (a), $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (b), $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (c) et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (d). Les barres verticales indiquent l'intensité relative et la position de chaque état final $4f$ donnés dans le Tableau VI 4. Pour le cérium, la position est égale à 2,2 eV. Seuls les états contribuant à plus de 0,1% sont considérés.

Avec cette méthode, nous pouvons alors simuler les spectres XPS des niveaux $4f$ des composés $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Le bruit de fond, assimilé à un fond dit “de Shirley” est soustrait [32]. Un profil gaussien est attribuée pour chacune des transitions*. Nous avons fixé la largeur à mi-hauteur à une valeur identique pour toutes les transitions. En raison de leur faible intensité, les niveaux $2p$ de l'oxygène ne sont pas considérés. Au final, que ce soient pour l'ytterbium, l'erbium ou le lutécium, seules trois inconnues sont à déterminer : la largeur à mi-hauteur commune, l'énergie x et l'intensité de la première transition $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$.

Les résultats de ces simulations, présentés Figure VI 10, sont en très bon accord avec les spectres expérimentaux pour les composés lutécium et erbium. Une légère déviation est observée pour le composé ytterbium, comme c'était déjà le cas pour l'étude du matériau YAG [23]. La contribution des niveaux $2p$ de l'oxygène, non pris en compte, apparaît faiblement vers 5-7 eV. La première transition $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$ se situe à 5,9, 6,8 et 8,5 eV pour les composés $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ respectivement. Comme nous avons placé le haut de la bande de valence à la valeur de 5 eV, la différence d'énergie entre l'état fondamental $4f^n$ du lanthanide trivalent et la bande de valence, i.e. $E_{\text{Vf}}(n,3+,LPS)$, peut être alors calculée.

VI. D. 3. Comparaison avec le “modèle des 3 paramètres”

Les différences d'énergie entre les niveaux $4f^n$ des ions lanthanides trivalents et la bande de valence de la matrice LPS sont présentées Figure VI 11. Ces résultats sont comparés aux valeurs déterminées par le “modèle des 3 paramètres”.

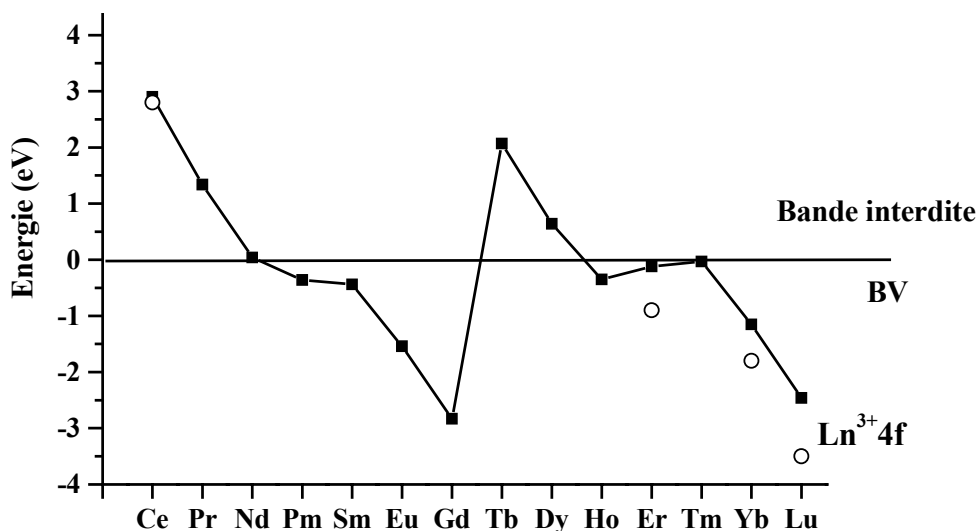


Figure VI 11 : Etats fondamentaux $4f^n$ des lanthanides trivalents dans $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) obtenus par le “modèle des 3 paramètres” (■) et par mesures XPS (○). Les valeurs obtenues par les mesures XPS correspondent à l'écart entre les énergies de liaison des niveaux $4f^n$ et le haut de la bande de valence.

* Un profil gaussien a été choisi car il donnait de meilleurs résultats qu'un profil lorentzien. En raison de la complexité de la simulation, jusqu'à 14 pics considérés, un profil mixte gaussien/lorentzien n'a pas été envisagé.

Pour les ions Er^{3+} , Yb^{3+} et Lu^{3+} , le niveau fondamental $4f^n$ déterminé par XPS est situé environ 1 eV en-dessous de la position prévue par le “modèle des 3 paramètres”. La construction des diagrammes de niveaux d'énergie par le “modèle des 3 paramètres” s'appuie sur des transitions électroniques dans le domaine de l'optique. Ces mesures optiques reposent sur la détection de photons. Par XPS, l'irradiation sous rayonnement X du matériau entraîne l'éjection d'un électron avec une énergie cinétique donnée et c'est cette énergie cinétique qui est mesurée. Ces deux approches mettent donc en jeu des phénomènes très différents. Dans un cas, on a des transitions électroniques et dans l'autre cas, une ionisation. L'écart en énergie observé pourrait alors être intrinsèquement lié aux différences d'énergie mises en jeu par les deux techniques.

Selon cette hypothèse, les mesures XPS et optiques ne devraient donc pas mener au même résultat. Cependant, cet écart n'est pas observé pour l'ion Ce^{3+} . Cette différence de comportement de l'ion Ce^{3+} pourrait être liée à sa structure électronique spécifique (un seul électron dans les orbitales $4f$), par exemple.

Il est délicat de définir et de positionner le haut de la bande de valence. Cela induit une erreur de l'ordre de 0,5 eV. Par conséquent, tous les niveaux $4f$ déterminés par XPS pourraient être translatés de $\pm 0,5$ eV par rapport à leur position sur la Figure VI 11. Cela induirait alors respectivement une diminution (augmentation) de l'écart entre mesures XPS et mesures optiques. Malgré cette erreur possible, l'écart entre les deux approches persiste toujours, plus ou moins marqué, et le comportement du cérium semble différent de celui des autres lanthanides considérés. Nous pouvons tout de même noter **que la variation générale dans la série des lanthanides est satisfaisante.**

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe du “modèle des 3 paramètres” proposé par Pieter Dorenboos [2] et nous l'avons appliqué au matériau $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS). Ce modèle repose sur la connaissance d'une donnée liée à la matrice (différence énergétique entre bande de valence et bande de conduction), d'une donnée concernant l'ion dopant (le “redshift”) et enfin d'un “point d'ancrage”, permettant de relier l'ion dopant à la matrice. En connaissant seulement ces trois paramètres, les diagrammes des niveaux d'énergie des ions lanthanides divalents ou trivalents dans la matrice LPS sont construits. Malgré une incertitude sur le positionnement de ces niveaux, ces diagrammes sont de précieux outils d'analyse et de compréhension des propriétés optiques des matériaux. L'étude spectroscopique de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, dopé avec différents lanthanides trivalents, a été largement abordée dans ce chapitre. Les énergies observées, tant pour les transitions $4f-5d$ des ions Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} et Tb^{3+} que pour les transitions de transfert de charge des ions Sm^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} , sont en très bon accord avec les diagrammes prédictifs. L'étude de l'ion Dy^{3+} est envisagée pour compléter ces résultats.

Nous nous sommes également intéressés au positionnement du niveau fondamental $4f^n$ des ions Ln^{3+} dans la matrice LPS par des mesures de spectroscopie XPS. Les valeurs obtenues par cette technique diffèrent de celles données par les diagrammes prédictifs. Comme le “modèle des 3 paramètres”, employé pour construire ces diagrammes, s'appuie sur des mesures optiques, nous avons émis l'hypothèse d'un écart systématique entre mesures XPS et mesures optiques. Il serait intéressant de comparer les résultats de mesures XPS et de mesures optiques pour d'autres matrices ayant différentes largeurs de bande interdite et dopées par divers ions lanthanides. L'hypothèse d'un écart systématique entre ces deux approches pourrait alors être confirmée ou non. Si de telles différences sont mises en évidence, cela permettrait de mieux comprendre leur origine.

Des mesures de photoconductivité représentent également une autre voie permettant de positionner les niveaux d'énergie. Une autre perspective à ce travail est l'étude des niveaux $3d$ de cœur de différents ions dopants Ln^{3+} dans la matrice LPS. Cette méthode, appliquée à l'ion Ce^{3+} au Chapitre V, § V.D.2., permet de retrouver la position des niveaux $4f$.

Ces diagrammes des niveaux d'énergie vont se révéler très utiles pour l'interprétation de certains résultats de thermoluminescence, présentés au Chapitre VIII. En effet, la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le niveau fondamental des ions Ln^{2+} fournit des informations quant au possible piégeage d'électrons par un ion lanthanide trivalent. De la même façon, l'écart entre le haut de la bande de valence et le niveau fondamental des ions Ln^{3+} indique leur potentiel pour piéger des trous. Comme la thermoluminescence donne accès à la quantité et la profondeur des pièges présents dans un matériau, nous allons pouvoir mettre en parallèle les résultats de thermoluminescence et les diagrammes des niveaux d'énergie, pour approfondir certains mécanismes de scintillation.

Références

- [1] Nakazawa E., **J. Lumin.**, 100 (2002) 89
The lowest 4f-5d and charge transfer transitions of rare earth ions in YPO₄ hosts
- [2] Dorenbos P., **J. Phys.: Condens. Matter**, 15 (2003) 8417
Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies
- [3] Dorenbos P., **J. Phys.: Condens. Matter**, 15 (2003) 4797
Relation between Eu²⁺ and Ce³⁺ f-d transition energies in inorganic compounds
- [4] Dorenbos P., **J. Phys.: Condens. Matter**, 15 (2003) 2645
Anomalous luminescence of Eu²⁺ and Yb²⁺ in inorganic compounds
- [5] Raukas M., Basun S.A., van Schaik W., Yen W.M. and Happek U., **Appl. Phys. Lett.**, 69, No. 22 (1996) 3300
Luminescence efficiency of cerium doped insulators: the role of electron transfer processes
- [6] Yen W.M., Raukas M., Basun S.A., van Schaik W. and Happek U., **J. Lumin.**, 69 (1996) 287
Optical and photoconductive properties of cerium-doped crystalline solids
- [7] Pedrini C., McClure D.S. and Anderson C.H., **J. Chem. Phys.**, 70, No. 11 (1979) 4959
Photoionization thresholds of divalent rare-earth ions in alkaline earth fluorides
- [8] van Eijk C.W.E., Dorenbos P. and Visser R., **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, 41, No. 4 (1994) 738
Nd³⁺ and Pr³⁺ doped inorganic scintillators
- [9] Dorenbos P., Marsman M., van Eijk C.W.E., Korzhik M.V. and Minkov B.I., **Rad. Eff. Def. Solids**, 135 (1995) 325

- Scintillation properties of Y_2SiO_5 : Pr crystals*
- [10] Dujardin C., Pedrini C., Gâcon J.C., Petrosyan A.G., Belsky A.N. and Vasil'ev A.N., **J. Phys.: Condens. Matter**, 9 (1997) 5229
Luminescence properties and scintillation mechanisms of cerium-and praseodymium-doped lutetium orthoaluminate
- [11] Makhov V.N. & al., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 437
Luminescence properties of YPO_4 : Nd^{3+} : a promising VUV scintillator material
- [12] Wisniewski D. & al., **Nucl. Instr. and Meth. A**, 486 (2002) 239
 $LuPO_4$: Nd and YPO_4 : Nd - new promising VUV scintillation materials
- [13] Visser R., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Meijerink A. and Den Hartog H.W., **J. Phys.: Condens. Matter**, 5 (1993) 8437
The scintillation intensity and decay from Nd^{3+} $4f^25d$ and $4f^3$ excited states in several fluoride crystals
- [14] Henderson B. and Imbusch G.F., *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Oxford Science Publications (1989) Ch.4
- [15] Le Masson N.J.M., Vink A.P., Dorenbos P., Bos A.J.J., van Eijk C.W.E. and Chaminade J.P., **J. Lumin.**, 101 (2003) 175
 Ce^{3+} and Pr^{3+} 5d-energy levels in the pseudo perovskites $KMgF_3$ and $NaMgF_3$
- [16] Dorenbos P., **J. Phys.: Condens. Matter**, 15 (2003) 6249
Exchange and crystal field effects on the $4f^{n-1}5d$ levels of Tb^{3+}
- [17] Vink A.P., van der Kolk E., Dorenbos P. and van Eijk C.W.E., **J. Alloys Compd.**, 341 (2002) 338
Opposite parity $4f^{n-1}5d^1$ states of Ce^{3+} and Pr^{3+} in MSO_4 ($M=Ca, Sr, Ba$)
- [18] Reid M.F., van Pieterse L., Wegh R.T. and Meijerink A., **Phys. Rev. B**, 62, No. 22 (2000) 14744
Spectroscopy and calculations for $4f^n-4f^{n-1}5d$ transitions of lanthanide ions in $LiYF_4$
- [19] Shannon R.D. and Prewitt C.T., **Acta Cryst. B**, 25 (1969) 925
Effective ionic radii in oxides and fluorides
- [20] van Pieterse L., Reid M.F., Wegh R.T., Soverna S. and Meijerink A., **Phys. Rev. B**, 65 (2002) 045113
 $4f^n-4f^{n-1}5d$ transitions of the light lanthanides: experiment and theory
- [21] van Pieterse L., Reid M.F., Burdick G.W. and Meijerink A., **Phys. Rev. B**, 65 (2002) 045114
 $4f^n-4f^{n-1}5d$ transitions of the heavy lanthanides: experiment and theory
- [22] Scofield J.H., **J. Elect. Spectr. and Rel. Phen.**, 8 (1976) 129
Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV
- [23] Thiel C.W., Cruguel H., Wu H., Sun Y., Lapeyre G.J., Cone R.L., Equall R.W. and Macfarlane R.M., **Phys. Rev. B**, 64 (2001) 085107
Systematics of 4f electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth ions in aluminium garnets
- [24] Felsche J., **J. Less-Common Met.**, 21 (1970) 1
Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type $RE_2Si_2O_7$
- [25] Christensen A.N., **Z. Kristallogr.**, 209 (1994) 7
Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the $[Si_2O_7]^{6-}$ ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis
- [26] Baer Y. and Lang J.K., **J. Appl. Phys.**, 50, No. 11 (1979) 7485
High energy spectroscopy of f^{n+1} and f^{n-1} states in rare earth metals
- [27] Lang J.K., Baer Y. and Cox P.A., **Phys. Rev. Lett.**, 42, No. 1 (1978) 74
Study of the 4f levels in rare-earth metals by high-energy spectroscopies
- [28] Lang J.K., Baer Y. and Cox P.A., **J. Phys. F: Metal Phys**, 11 (1981) 121
Study of the 4f and valence band density of states in rare-earth metals: II. Experiment and results
- [29] Cox P.A., Lang J.K. and Baer Y., **J. Phys. F: Metal Phys**, 11 (1981) 113
Study of the 4f and valence band density of states in rare-earth metals: I. Theory of the 4f states
- [30] Dieke G.H. and Crosswhite H.M., **Appl. Opt.**, 2 (1963) 675
The spectra of the doubly and triply ionized rare earths
- [31] Cox P.A., *Fractional parentage methods for ionisation of open shells of d and f electrons*, in *Structure and bonding*, Vol. 24, Springer (1974) 59
- [32] Shirley D.A., **Phys. Rev. B**, 5, No. 12 (1972) 4709
High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold

Conclusions et perspectives de la Partie B

L'objectif des travaux présentés dans cette seconde partie était la caractérisation approfondie des cristaux de LPS ($\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) et LYSO ($\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$) dopés cérium et la compréhension des mécanismes de scintillation mis en jeu dans ces matériaux, en vue d'applications pour la détection de rayonnement γ .

Propriétés des cristaux de LPS et LYSO dopés cérium

A travers de nombreuses études menées sur les composés LSO (Lu_2SiO_5) et YSO (Y_2SiO_5) dopés cérium, les propriétés des cristaux de LYSO:Ce sont déjà plus ou moins connues. En revanche, le LPS:Ce, découvert au LCAES dans le cadre d'une collaboration avec l'Université Technologique de Delft, est un matériau nouveau et peu étudié. Nous nous sommes donc attachés à réaliser une "fiche technique" contenant toutes les caractéristiques nécessaires, pour celui qui élabore le matériau ou pour celui qui l'utilise ensuite.

Matériaux	$\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5\text{:Ce}$ LYSO	$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ LPS
Température de fusion T_{fusion} (°C)	2050	1900
Densité ρ	7,1	6,2
Numéro atomique effectif Z_{eff}	65	64
Rendement de scintillation Y (662 keV)	30-33 000 ph/MeV	23-31 000 ph/MeV
Coefficient thermique pour le rendement de scintillation*	- 0,5 %/°C	+ 0,1 %/°C
Résolution en énergie R (662 keV)	8-9,5%	9-13,5%
Longueur d'onde d'émission λ_{em}	420 nm	385 nm
Temps de vie τ	41 ns + afterglow	38 ns
Indice de réfraction n	1,8	1,75
Dureté	7-7,5 Mohs	7-7,5 Mohs

Propriétés des cristaux de LPS et LYSO dopés cérium.

Un rendement de scintillation élevé, une résolution énergétique correcte et un temps de vie rapide de 38 ns sont quelques-unes des propriétés qui rendent le matériau LPS:Ce particulièrement prometteur pour la détection de rayonnement γ . Comparé au LYSO ($\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5$), sa densité est moindre mais son numéro atomique effectif Z_{eff} est comparable.

* Le coefficient thermique pour le rendement de scintillation Y (662 keV) est calculé entre 25 et 175°C et égal à : $\frac{1}{Y_{25^\circ\text{C}}} \times \frac{\Delta Y}{\Delta T}$

En terme de rendement de scintillation et de résolution en énergie, LYSO est plus performant. Ceci est en partie attribué à la très bonne qualité des cristaux de LYSO. Les cristaux de LPS:Ce se distinguent par une quasi absence de luminescence retardée et une bonne tenue en température des propriétés de scintillation. Cette dernière propriété peut être exploitée pour une application de LPS:Ce en géophysique.

Les cristaux de LPS et LYSO sont non hygroscopiques et résistants. L'étude de propriétés physiques telles que la dureté, la dilatation thermique ou les indices de réfraction a mis en évidence une anisotropie pour les cristaux de LPS, qui s'explique par la structure cristalline du matériau. Nous nous sommes également intéressés aux différences structurales entre les composés LPS et LSO/LYSO et à leurs conséquences : ces matériaux n'offrent pas les mêmes possibilités pour l'incorporation du dopant, ce qui conduit à des propriétés optiques différentes de l'ion Ce^{3+} . De plus, nous avons pu relier le phénomène d'afterglow observé pour les cristaux de LSO ou LYSO à un certain type d'oxygène "lâche" qui existe seulement dans cet arrangement structural.

Les cristaux de LYSO:Ce apparaissent ainsi comme de très bons candidats pour une application en tomographie à émission de positons (TEP). Quant au matériau LPS:Ce, il présente les propriétés requises pour une application en recherche pétrolière. En raison de leurs applications potentielles, le développement de ces cristaux à l'échelle industrielle est alors envisagé. L'optimisation des conditions de croissance par la méthode Czochralski, afin d'aboutir à des monocristaux de grande taille performants et de façon reproductible, fait l'objet de la partie C qui suit.

Meilleure compréhension des mécanismes de scintillation

Afin de mieux comprendre les mécanismes de scintillation mis en jeu dans les matériaux étudiés, nous avons cherché à situer les niveaux d'énergie de divers lanthanides par rapport à ceux de la matrice étudiée. Différentes approches ont été considérées pour atteindre cet objectif. Les propriétés spectroscopiques des matrices non dopées et dopées avec divers lanthanides ont été étudiées par émission sous excitation X, absorption, excitation et émission résolues en temps. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est employée pour estimer la différence d'énergie entre le niveau fondamental $4f^n$ de l'ion lanthanide trivalent et le haut de la bande de valence.

Les différentes approches spectroscopiques pour les matériaux LPS et LYSO dopés cérium ont permis de situer les niveaux excités $5d'$ du Ce^{3+} par rapport à la bande de conduction des matrices. Nous avons pu comprendre pourquoi le LPS:Ce présente un meilleur comportement en température : l'écart énergétique entre le premier niveau excité $5d$ du cérium et le niveau excitonique de la matrice est plus important dans le LPS:Ce que dans le LYSO:Ce.

Nous nous sommes également appuyés sur un modèle théorique, le “modèle des 3 paramètres”, pour construire les diagrammes prédictifs des niveaux d’énergie de tous les lanthanides divalents et trivalents dans la matrice LPS. Une étude spectroscopique de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopé avec différents lanthanides trivalents a été menée. Les énergies observées, tant pour les transitions $4f-5d$ que pour les transitions de transfert de charge, sont en très bon accord avec les prédictions des diagrammes. A l’inverse, la position du niveau fondamental $4f^n$ de l’ion Ln^{3+} , déterminée par XPS, diffère de celle prédite par le modèle théorique. Comme ce modèle s’appuie sur des mesures optiques, nous avons émis l’hypothèse d’un écart systématique entre mesures XPS et mesures optiques, lié à la nature des transitions mises en jeu. Ceci serait à confirmer sur d’autres matériaux. Une étude comparative des résultats obtenus par ces deux approches pourrait permettre de mieux cerner les phénomènes mis en jeu par les diverses techniques expérimentales.

La position des niveaux d’énergie des ions lanthanides par rapport à ceux de la matrice est un des facteurs qui déterminent les performances des matériaux en scintillation et, plus largement, en optique. Les diagrammes prédictifs construits à partir du “modèle des 3 paramètres” apparaissent comme de précieux outils d’analyse et de compréhension des propriétés optiques des matériaux. Ils peuvent être très utiles pour la recherche de nouveaux matériaux, que ce soit en scintillation ou dans d’autres domaines (luminophores, lasers solides...).

Ce modèle pourrait être appliqué à d’autres matériaux dopés par des ions lanthanides, puis comparé aux résultats expérimentaux. Des mesures de photoconductivité peuvent également venir compléter cette étude. Du point de vue des mesures par XPS, l’approche basée sur l’étude des niveaux $3d$ du cérium a donné des résultats particulièrement intéressants. Cette étude, menée sur le composé LPS dopé cérium, a permis de remonter à la position du niveau $4f$ par rapport à la bande de valence. Afin de valider cette approche, il serait intéressant de l’appliquer à d’autres matériaux dopés cérium et également au matériau LPS dopé avec d’autres ions lanthanides.

Cette étude est un bon exemple du travail qui consiste à développer un simple composé, doté de propriétés remarquables, pour en faire un matériau fonctionnel.

PARTIE C Confidentielle :
Vers le développement industriel
des cristaux de LPS et LYSO

Où seuls quelques lecteurs chanceux pourront découvrir qu'il n'est pas si simple d'obtenir un cristal "scintillateur".

Où un grand nombre de monocristaux sont élaborés par la technique Czochralski et leurs défauts étudiés.

Les performances de scintillation des matériaux $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) et $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ (LYSO) dopés cérium rendent ceux-ci particulièrement intéressants pour des applications telles que la géophysique et la tomographie à émission de positons (TEP), respectivement. Un développement industriel de ces matériaux nécessite des monocristaux de grande taille. Au cours de ce travail, l'interaction forte entre procédé et études fondamentales (RPE, thermoluminescence...) a permis de rapides progrès dans la compréhension des mécanismes de scintillation. A partir de ces résultats, un effort important d'optimisation des conditions d'élaboration par la méthode Czochralski a permis d'obtenir des cristaux performants en scintillation et de grande dimension et de façon reproductible. Cette étude fait l'objet de la partie C de ce manuscrit, qui est confidentielle.

Aujourd'hui, Saint-Gobain Cristaux propose à ses clients des cristaux de LYSO. La fiche technique de ce produit, nommé PreLudeTM 420, est donnée ci-après (Annexe VI).

Annexes

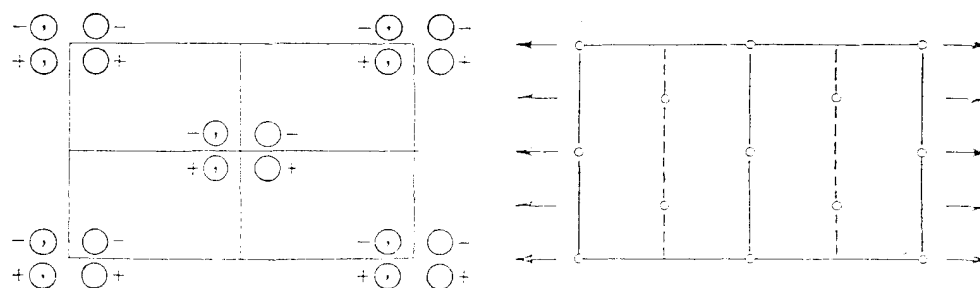
Annexe I : Tables internationales de cristallographie	A1
Annexe II : Détermination d'indices de réfraction par la méthode du minimum de déviation	A3
Annexe III : Principe de la RPE de l'ion Ce^{3+}	A6
Annexe IV : Diagramme de Dieke : niveaux d'énergie $4f^n$ des lanthanides trivalents	A14
Annexe V : Publications et communications	A15
Annexe VI : Fiche technique du produit PreLude™ 420, cristaux de $\text{LYSO}:\text{Ce}$ produits par Saint-Gobain Cristaux	A16

ANNEXE I : TABLES INTERNATIONALES DE CRISTALLOGRAPHIE [1]

AI.1. Groupe d'espace de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) : $C2/m$ (n°12)

Monoclinic $2/m$ $C 1 2/m 1$

No. 12

 $C 2/m$
 C_{2h}^3
Origin at centre $(2, 0)$; unique axis b

2nd SETTING

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$

General:

 $hkl: h+k=2n$ $h0l: (h=2n)$ $0k0: (k=2n)$

Special: as above, plus

no extra conditions

 $hkl: h=2n; (k=2n)$

no extra conditions

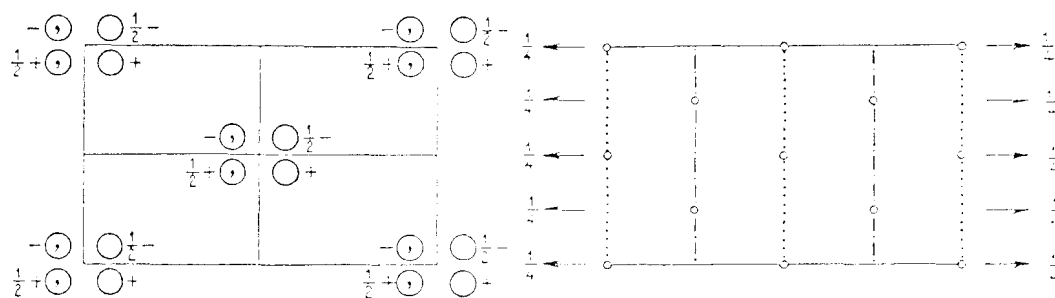
N	f	1	$x, y, z;$	$\bar{x}, \bar{y}, z;$	$\bar{x}, y, \bar{z};$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$
4	i	m	$x, 0, z;$	$\bar{x}, 0, \bar{z};$		
4	k	2	$0, y, \frac{1}{2};$	$0, \bar{y}, \frac{1}{2};$		
4	g	2	$0, y, 0;$	$0, \bar{y}, 0;$		
4	f	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2};$		
4	e	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0;$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0;$		
2	d	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$			
2	c	$2/m$	$0, 0, \frac{1}{2};$			
2	b	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0;$			
2	a	$2/m$	$0, 0, 0;$			

Symmetry of special projections

 $(001) cmm; a'=a, b'=b$ $(100) pmm; b'=b/2, c'=c$ $(010) p2; c'=c, a'=a/2$

A1.2. Groupe d'espace de Lu_2SiO_5 (LSO) : $C2/c$ (n°15)Monoclinic $2_1/m$ $C 1 2/c 1$

No. 15

 $C2_1c$
 C_{2h}^6 Origin at $\bar{1}$ on glide-plane or unique axis b

2ND SETTING

Number of positions,
Wyckoff notation
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

$$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$$

$$8 \quad f \quad 1 \quad x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; \quad x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z;$$

General:

$$hkl: \quad h+k=2n$$

$$h0l: \quad l=2n; \quad (h=2n)$$

$$0k0: \quad (k=2n)$$

$$4 \quad c \quad 2 \quad 0, y, \frac{1}{2}; \quad 0, \bar{y}, \frac{1}{2}.$$

Special: as above, plus

no extra conditions

$$4 \quad d \quad \bar{1} \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0.$$

$$4 \quad c \quad \bar{1} \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}.$$

$$4 \quad b \quad \bar{1} \quad 0, \frac{1}{2}, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

$$4 \quad a \quad \bar{1} \quad 0, 0, 0; \quad 0, 0, \frac{1}{2}.$$

$$\left. \begin{array}{l} hkl: \quad h+l=2n; \quad (l-h=2n) \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} hkl: \quad l=2n \end{array} \right\}$$

Symmetry of special projections

$$(001) \quad cmm; \quad a'=a, b'=b$$

$$(100) \quad pgm; \quad b'=b/2, c'=c$$

$$(010) \quad p2; \quad c'=c/2, a'=a/2$$

[1] International Tables for X-ray crystallography, Vol. I, The Kynoch Press (1969)

ANNEXE II : DETERMINATION D'INDICES DE REFRACTION PAR LA METHODE DU MINIMUM DE DEVIATION

AII.1. Quelques propriétés d'optique cristalline

L'utilisation d'un conoscope de "des Cloiseaux" permet de repérer la direction des axes optiques, en étudiant une lame du cristal en lumière polarisée, monochromatique et convergente. L'anisotropie électrique du milieu rend les cristaux transparents (uniaxes et biaxes) optiquement anisotropes. Cette anisotropie est mise à profit pour caractériser leurs propriétés cristallines et optiques*. Le vecteur de déplacement électrique $\vec{D}$ est lié au champ électrique $\vec{E}$ par un tenseur d'ordre 2, ϵ_{ij} . Quelle que soit la symétrie, ϵ_{ij} est toujours diagonalisable dans un repère spatial orthogonal, appelé repère cristallographique. Les valeurs propres de ce tenseur sont ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z . Les indices de réfractifs n_x , n_y et n_z sont déterminés selon les directions du trièdre cristallographique ($\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$).

- i) **Groupe (I) : cristaux isotropes.** De même que les corps amorphes, ces cristaux, tels la fluorine (CaF_2), n'ont qu'un indice optique n . Les trois directions cristallographiques sont équivalentes et orthogonales. Il s'agit des groupes cubiques, pour lesquels les composantes diélectriques sont toutes égales ($\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z$).
- ii) **Groupe (II) : cristaux uniaxes.** Ces cristaux possèdent un axe optique et deux indices optiques différents n_p et n_g ($n_p < n_g$). Les composantes diélectriques suivent alors les relations : $\epsilon_x = \epsilon_y$ et $\epsilon_y \neq \epsilon_z$. Par convention, l'axe cristallographique $\mathbf{Z}$ est confondu avec l'axe optique. Les systèmes cristallins permettant ce phénomène de biréfringence sont ceux qui comprennent les axes de symétrie d'ordre 3, 4 ou 6, tels que les systèmes rhomboédriques, quadratiques et hexagonaux. Par convention, la biréfringence peut être soit positive, si n_g est parallèle à l'axe optique, soit négative, si n_g est perpendiculaire à l'axe optique.
- iii) **Groupe (III) : cristaux biaxes.** Ces cristaux possèdent deux axes optiques et trois indices optiques distincts ($n_g > n_m > n_p$). De même, les composantes diélectriques de ces matériaux sont toutes différentes ($\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$). Les systèmes cristallins satisfaisant ces conditions comportent des éléments de symétrie d'ordre inférieur ou égal à 2 (systèmes orthorhombiques, monocliniques et tricliniques). Par analogie avec les cristaux uniaxes, la biréfringence des cristaux biaxes peut être définie : positive, lorsque l'indice maximum n_g suit la direction de la bissectrice de l'angle aigu entre les deux axes optiques, négative, lorsque n_g est confondu avec la bissectrice de l'angle obtus entre les deux axes optiques.

* Pour plus de détails sur l'orientation optique des cristaux, se reporter à la Thèse de Romain Gaumé [1], pp 53-56.

AII.2. Méthode du minimum de déviation

Lorsqu'un rayon lumineux traverse une surface de séparation entre deux milieux homogènes, les angles i_1 et i_2 par rapport à la normale de cette surface sont définis par :

$$N_1 \sin i_1 = N_2 \sin i_2 \quad (\text{AII-1})$$

où les indices absolus des deux milieux sont définis par N_1 et N_2 . L'indice relatif du milieu 2 par rapport au milieu 1 n'est autre que le rapport entre les deux indices, ce qui coïncide avec la relation suivante :

$$n_{2/1} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{\sin i_1}{\sin i_2} \quad (\text{AII-2})$$

Généralement, le milieu 1 est l'air ($n_{\text{air}} = 1$). L'indice relatif est alors noté : n . Cet indice augmente en passant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Dans un solide, la mesure d'angle de réfraction ne peut se faire dans ce seul milieu. La lumière incidente doit pouvoir émerger dans l'air. La méthode nécessite que le matériau soit taillé sous forme de prisme que traversera une lumière monochromatique (Figure AII 1).

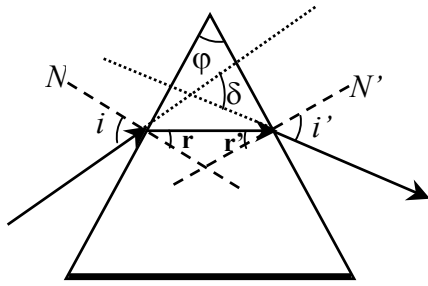
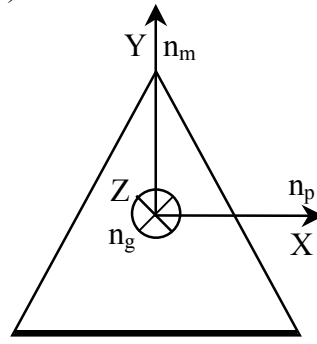
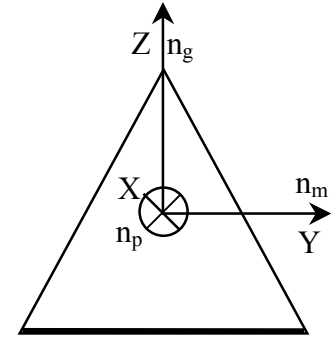


Figure AII 1 : Principe de la méthode du minimum de déviation du prisme.



Prisme 1



Prisme 2

Figure AII 2 : Orientation des prismes découplés pour les mesures d'indices. Les faces représentées par un trait épais sont dépolies.

La loi de Descartes et quelques considérations géométriques conduisent aux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} \sin i &= n \sin r & \text{et} & & \sin i' &= n \sin r' \\ r + r' &= \varphi \\ \delta &= i + i' - \varphi \end{aligned} \quad (\text{AII-3})$$

Lorsque $i = i'$, $r = r' = \frac{\varphi}{2}$, on se place au minimum de déviation, δ_m . En gardant cette position, les mesures des angles φ et δ_m permettent le calcul de l'indice du prisme, puisque* :

$$n = \frac{\sin \frac{\varphi + \delta_m}{2}}{\sin \frac{\varphi}{2}} \quad (\text{AII-4})$$

Cette expérience est limitée par les conditions d'émergence du faisceau :

* Se reporter à la démonstration en annexe de la thèse de Frédéric Mougel pour plus de détails [2].

$$\frac{\Delta n}{n} \leq \frac{\varepsilon}{2} \cot \frac{\varphi}{2} \quad \text{et} \quad \varphi < \varphi_{\text{limite}} \quad (\text{AII-5})$$

Le prisme doit être taillé avec un angle de réfraction φ inférieur à sa valeur limite φ_{limite} :

$$\varphi_{\text{limite}} = 2 \arcsin \frac{1}{n} \quad (\text{AII-6})$$

L'incertitude sur la mesure est :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{2} (\Delta \varphi + \Delta \delta_m) \cdot \cot g \left(\frac{\varphi + \delta_m}{2} \right) - \frac{1}{2} \Delta \varphi \cdot \cot g \left(\frac{\varphi}{2} \right) \quad (\text{AII-7})$$

AII.3. Mesures des indices de réfraction

L'appareil de mesure est un goniomètre couplé à plusieurs lampes (Na, Cd, Cd-Zn-Hg,...) afin d'établir des courbes de dispersion étendues dans le visible. Le faisceau incident est diffracté en deux rayons : l'un perpendiculaire et l'autre parallèle. En polarisant la réponse, deux indices sont mesurés séparément. Les biaxes possèdent trois indices différents n_x , n_y et n_z . En mesurant deux indices à la fois, il nous faut donc deux prismes d'orientations différentes (Figure AII 2).

Pour le premier prisme, la lumière se propagera suivant l'axe cristallographique **X**. Les indices mesurés sont n_y et n_z (i.e. n_m et n_g selon les notations). De la même manière le second prisme révèle n_x et n_z (n_p et n_g respectivement). L'indice n_z , mesuré deux fois, nous guide sur la fiabilité et la reproductibilité de l'expérience. Ces deux prismes ont été taillés par Mme Jacquet*. Ils font 1 cm de hauteur et présentent des angles de 60°38'48" pour les mesures de n_y et n_z et de 59°48'48" pour les mesures de n_x et n_z . Les résultats de ces mesures sont présentés au Chapitre III, § III.B.4.

Références

- [1] Gaumé R., Thèse, Université Paris VI (2002)
Relations structures-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion.
- [2] Mougél F., Thèse, Université Paris VI (1999)
Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $\text{Ca}_4\text{TRO}(\text{BO}_3)_3$. Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique: croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser.

* Je tiens à remercier Mme Jacquet, de l'Atelier d'Optique Cristalline du Laboratoire d'Optique des Solides (UMR 7601) où nos cristaux ont été orientés optiquement, taillés et polis.

ANNEXE III* : PRINCIPE DE LA RPE DE L'ION Ce^{3+}

AIII.1. Facteur g de l'ion Ce^{3+}

Le niveau fondamental de l'ion Ce^{3+} observé en RPE est $^{2S+1}L_J = ^2F_{5/2}$, avec S , L et J les moments cinétiques de spin, orbital et total, respectivement. Sous l'effet du champ cristallin et en l'absence de champ magnétique, le multiplet $^2F_{5/2}$ éclate en trois doublets de Kramers dont les fonctions d'onde associées sont des combinaisons linéaires d'états $|J, M_J\rangle$, tels que $|M_J| = 5/2, 3/2$ et $1/2$, M_J étant la projection de J selon l'axe de quantification $\mathbf{Z}$. La séparation en énergie entre ces doublets est de l'ordre d'une centaine de cm^{-1} . Comme l'étude RPE du Ce^{3+} impose de travailler à basse température, seul le doublet de Kramers de plus basse énergie du niveau fondamental sera sondé par cette spectroscopie. Le système se comporte donc du point de vue de la RPE comme un système de spin effectif $\tilde{S} = \tilde{I} / 2$. De plus, dans le cas du Ce^{3+} , quel que soit l'isotope, le spin nucléaire I est nul, ce qui entraîne l'absence de couplage hyperfin. Par conséquent, pour un site donné, le signal RPE du Ce^{3+} sera composé d'une unique raie lorsque les positions sont magnétiquement équivalentes. De plus, seul l'Hamiltonien Zeeman électronique est à considérer.

Soit $(\mathbf{a}^*\mathbf{bc})$ un trièdre direct de référence, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ sont les axes cristallographiques du réseau direct et $\mathbf{a}^*$ est défini comme perpendiculaire à $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ (réseau réciproque). Le trièdre direct formé par les axes principaux du tenseur g est noté (g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}) et son orientation est quelconque par rapport au trièdre de référence (Figure III 1). Soit $\vec{B}_0$ le champ magnétique de coordonnées polaires (α, β) dans $(\mathbf{a}^*\mathbf{bc})$ et (θ, φ) dans (g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}) . En notation tensorielle, l'Hamiltonien de ce système s'écrit $H = H_{\text{Zeeman}} = \beta_e \vec{B}_0 \tilde{g} \tilde{S}$, où β_e est le magnéton de Bohr. Dans le trièdre $(\mathbf{a}^*\mathbf{bc})$, l'équation se développe comme suit :

$$H = \beta_e \begin{bmatrix} B_{a^*} & B_b & B_c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{a^*a^*} & g_{a^*b} & g_{a^*c} \\ g_{ba^*} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ca^*} & g_{cb} & g_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_{a^*} \\ S_b \\ S_c \end{bmatrix} \quad (\text{AIII-1})$$

Si on exprime l'Hamiltonien dans le trièdre direct composé des axes principaux du tenseur, les éléments non diagonaux du tenseur g s'annulent et l'expression de l'Hamiltonien devient :

$$H = \beta_e [B_z g_{zz} S_z + B_x g_{xx} S_x + B_y g_{yy} S_y] \quad (\text{AIII-2})$$

En fonction des coordonnées polaires de $\vec{B}_0$ dans (g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}) , l'Hamiltonien devient :

$$H = \beta_e B_0 [\cos(\theta) g_{zz} S_z + \sin(\theta) \cos(\varphi) g_{xx} S_x + \sin(\theta) \sin(\varphi) g_{yy} S_y] \quad (\text{AIII-3})$$

* Ce paragraphe est largement inspiré des travaux d'Olivier Guillot-Noël (LCAES), que je remercie.

Si l'on écrit le déterminant séculaire associé à H et que l'on diagonalise la matrice associée, la condition de résonance suivante est obtenue :

$$h\nu = \Delta E = g(\theta, \varphi) \beta_e B_0 \quad (\text{AIII-4})$$

avec :

$$g^2(\theta, \varphi) = g_{zz}^2 \cos^2(\theta) + g_{xx}^2 \sin^2(\theta) \cos^2(\varphi) + g_{yy}^2 \sin^2(\theta) \sin^2(\varphi) \quad (\text{AIII-5})$$

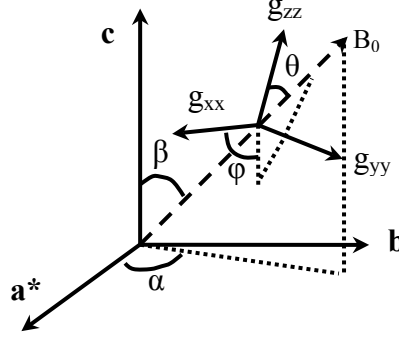


Figure III 1 : Orientation générale des axes principaux du tenseur g par rapport à un trièdre de référence (a^*bc). Le champ magnétique $\vec{B}_0$ est représenté en pointillés.

Dans la pratique, on ne connaît pas a priori le trièdre des axes principaux du tenseur mais plutôt un trièdre particulier. La difficulté de l'étude du tenseur g réside donc dans la connaissance d'un trièdre direct de référence et l'expression des variations de g dans ce trièdre. Les angles α et β étant les seuls angles connus expérimentalement, on exprime les variations de g^2 en fonction de (α, β) . Soient $(l_{ia^*}, m_{ib}, n_{ic})$ les cosinus directeurs ($i = x, y$ ou z) de la composante g_{ii} du tenseur g par rapport à (a^*bc) . Les coordonnées (B_x, B_y, B_z) du champ magnétique $\vec{B}_0$ dans le trièdre direct (g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}) sont comme suit :

$$\begin{cases} B_z = B_0 (l_{za^*} \sin(\beta) \cos(\alpha) + m_{zb} \sin(\beta) \sin(\alpha) + n_{zc} \cos(\beta)) \\ B_x = B_0 (l_{xa^*} \sin(\beta) \cos(\alpha) + m_{xb} \sin(\beta) \sin(\alpha) + n_{xc} \cos(\beta)) \\ B_y = B_0 (l_{ya^*} \sin(\beta) \cos(\alpha) + m_{yb} \sin(\beta) \sin(\alpha) + n_{yc} \cos(\beta)) \end{cases} \quad (\text{AIII-6})$$

En comparant l'équation (AIII-3) et les équations (AIII-6), on a :

$$\begin{cases} \cos(\theta) = l_{za^*} \sin(\beta) \cos(\alpha) + m_{zb} \sin(\beta) \sin(\alpha) + n_{zc} \cos(\beta) \\ \sin(\theta) \cos(\varphi) = l_{xa^*} \sin(\beta) \cos(\alpha) + m_{xb} \sin(\beta) \sin(\alpha) + n_{xc} \cos(\beta) \\ \sin(\theta) \sin(\varphi) = l_{ya^*} \sin(\beta) \cos(\alpha) + m_{yb} \sin(\beta) \sin(\alpha) + n_{yc} \cos(\beta) \end{cases} \quad (\text{AIII-7})$$

En injectant les équations (AIII-7) dans l'équation (AIII-5), on obtient finalement :

$$\begin{aligned} g^2(\alpha, \beta) = & g_{a^*a^*}^2 \sin^2(\beta) \cos^2(\alpha) + g_{bb}^2 \sin^2(\beta) \sin^2(\alpha) + g_{cc}^2 \cos^2(\beta) \\ & + 2g_{a^*b}^2 \sin^2(\beta) \cos(\alpha) \sin(\alpha) + 2g_{a^*c}^2 \sin^2(\beta) \cos(\beta) \cos(\alpha) \\ & + 2g_{bc}^2 \sin(\beta) \cos(\beta) \sin(\alpha) \end{aligned} \quad (\text{AIII-8})$$

Cette équation donne la méthode générale qui permet de construire la matrice du tenseur g dans le trièdre direct (a^*bc) . La diagonalisation de cette matrice permet la connaissance des

valeurs principales du tenseur g et de l'orientation des axes principaux du tenseur par rapport au trièdre direct ($\mathbf{a}^*\mathbf{b}\mathbf{c}$).

Cette équation est appliquée au Chapitre III, § III.C.2. Les expressions des facteurs g^2 utilisées pour simuler les points expérimentaux des Figures III 18 et III 19 sont regroupées dans le Tableau AIII 1.

	Valeurs de g	Expressions de g^2 utilisées pour les simulations
LPS	$ g_{a^*a^*} = g_z = 2,98$ $ g_{aa} = 2,93$ $ g_{bb} = 0,74$ $g_{cc} \approx 0$	Plan (001), de $\mathbf{a}$ vers $\mathbf{b}$: $g^2(x) = (2,93 \pm 0,01)^2 \cos^2(x) + (0,72 \pm 0,05)^2 \sin^2(x)$ Plan (100), de $\mathbf{b}$ vers $\mathbf{c}$: $g^2(x) = (0,764 \pm 0,001)^2 \cos^2(x) + (0,05 \pm 0,05)^2 \sin^2(x)$ Plan (010), de $\mathbf{a}^*$ vers $\mathbf{c}$: $g^2(\theta) = (2,98 \pm 0,02)^2 \cos^2(x) + (6.10^{-4} \pm 10^{-5})^2 \sin^2(x)$
LSO Ce_I	$ g_{aa} = 1,53$ $ g_{bb} = 1,47$ $ g_{cc} = 2,23$ $ g_{max} = 2,25$ $ g_{min} = 0,99$	Plan (001), de $\mathbf{b}$ vers $\mathbf{a}$: $g^2(x) = (1,453 \pm 0,001)^2 \cos^2(x) + (1,554 \pm 0,001)^2 \sin^2(x) - 2 \times (1,128 \pm 0,001)^2 \sin(x) \cos(x)$ $g^2(x) = (1,485 \pm 0,001)^2 \cos^2(x) + (1,516 \pm 0,001)^2 \sin^2(x) + 2 \times (1,155 \pm 0,001)^2 \sin(x) \cos(x)$ Plan (100), de $\mathbf{c}$ vers $\mathbf{b}$: $g^2(x) = (2,23 \pm 0,04)^2 \cos^2(x) + (1,488 \pm 0,006)^2 \sin^2(x) - 2 \times (0,72 \pm 0,01)^2 \sin(x) \cos(x)$ $g^2(x) = (2,234 \pm 0,004)^2 \cos^2(x) + (1,47 \pm 0,06)^2 \sin^2(x) + 2 \times (0,695 \pm 0,01)^2 \sin(x) \cos(x)$ Plan (010), de $\mathbf{a}$ vers $\mathbf{c}^*$: $g^2(x) = (1,52 \pm 0,01)^2 \cos^2(x) + (1,948 \pm 0,008)^2 \sin^2(x) + 2 \times (1,35 \pm 0,01)^2 \sin(x) \cos(x)$
LSO Ce_{II}	$ g_{aa} = 1,71$ $ g_{bb} = 1,33$ $ g_{cc} = 1,15$ $ g_{max} = 2,18$ $g_{min} \approx 0$	Plan (001), de $\mathbf{b}$ vers $\mathbf{a}$: $g^2(x) = (1,309 \pm 0,004)^2 \cos^2(x) + (1,754 \pm 0,002)^2 \sin^2(x) - 2 \times (1,514 \pm 0,003)^2 \sin(x) \cos(x)$ $g^2(x) = (1,360 \pm 0,003)^2 \cos^2(x) + (1,694 \pm 0,002)^2 \sin^2(x) + 2 \times (1,524 \pm 0,002)^2 \sin(x) \cos(x)$ Plan (100), de $\mathbf{c}$ vers $\mathbf{b}$: $g^2(x) = (1,153 \pm 0,003)^2 \cos^2(x) + (1,338 \pm 0,003)^2 \sin^2(x) - 2 \times (0,752 \pm 0,003)^2 \sin(x) \cos(x)$ $g^2(x) = (1,151 \pm 0,002)^2 \cos^2(x) + (1,323 \pm 0,002)^2 \sin^2(x) + 2 \times (0,750 \pm 0,002)^2 \sin(x) \cos(x)$ Plan (010), de $\mathbf{a}$ vers $\mathbf{c}^*$: $g^2(x) = (1,688 \pm 0,006)^2 \cos^2(x) + (1,435 \pm 0,008)^2 \sin^2(x) - 2 \times (1,07 \pm 0,01)^2 \sin(x) \cos(x)$

Tableau AIII 1 : Valeurs du tenseur g de l'ion Ce^{3+} selon certaines orientations spécifiques dans les matrices $Lu_2Si_2O_7$ (LPS) et Lu_2SiO_5 (LSO). Les expressions de $g^2=f(x)$ sont utilisées pour les simulations des Figures III 18 et III 19, dérivées de l'équation (AIII-8).

AIII.2. Relation entre facteur g et fonction d'onde du Ce^{3+}

Choix d'une base de calcul

Le multiplet excité $^2F_{7/2}$ de l'ion Ce^{3+} est séparé d'environ $2\,000\,cm^{-1}$ du multiplet fondamental $^2F_{5/2}$. Cet écart en énergie est supérieur aux séparations induites par le champ cristallin et on peut donc, dans la plupart des cas, considérer J comme un bon nombre quantique. On peut toujours exprimer les kets $|J, M_J\rangle$ dans la base $|L, M_L, S, M_S\rangle$. Pour l'ion Ce^{3+} et le multiplet $^2F_{5/2}$, on a :

$$\begin{cases} \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}} \left| 3, \pm 1, \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} \left| 3, 0, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{5}{7}} \left| 3, \pm 2, \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{7}} \left| 3, \pm 1, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{6}{7}} \left| 3, \pm 3, \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{7}} \left| 3, \pm 2, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{cases}$$

L'Hamiltonien de champ cristallin

Les fonctions d'ondes associées aux doublets de Kramers du multiplet $^2F_{5/2}$ sont des combinaisons linéaires d'état $|J, M_J\rangle$, soit :

$$|\varphi\rangle = \sum_{M_J} C_{M_J} \left| \frac{5}{2}, M_J \right\rangle \quad (\text{AIII-9})$$

L'Hamiltonien de champ cristallin étant invariant par les opérations de symétrie du groupe ponctuel associé au site sur lequel se trouve l'ion cérium, des conditions sont imposées sur la combinaison linéaire ci-dessus. L'Hamiltonien de champ cristallin s'écrit en fonction des harmoniques sphériques sous la forme :

$$H_{CC} = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^{+k} B_q^k r^k Y_q^k \quad (\text{AIII-10})$$

où les termes B_q^k sont les paramètres de champ cristallin et Y_q^k sont les harmoniques sphériques. Toutes les valeurs de k et q ne sont pas permises, puisque nous travaillons sur des électrons f ($l=3$) et que $k \leq 2l$ ($k \leq 6$). De plus, l'invariance de H_{CC} par les opérations de symétrie du groupe considéré impose certains termes B_q^k nuls [1]. Le Tableau AIII 2 regroupe, en fonction du système cristallin, les symétries ponctuelles possibles et les paramètres de champ cristallin non nuls [2].

Souvent en RPE, les sites de symétrie occupés par les ions sont des distorsions de site de plus haute symétrie, il est donc important de connaître les relations de symétrie qui lient les différents groupes ponctuels et de déterminer les effets des distorsions sur la symétrie ponctuelle du site de l'ion terre rare. Le schéma suivant présente un exemples de distorsion suivant l'axe 4 à partir d'un site de symétrie cubique [2] :

$$\begin{aligned} H_D^{cub} &\rightarrow H_C^{cub} \rightarrow H_D^{ortho} \rightarrow H_C^{mono} \rightarrow H_C^{tric}, \\ &\rightarrow H_D^{tetra} \\ H_D^{cub} &\rightarrow H_D^{tetra} \rightarrow H_C^{tetra} \rightarrow H_C^{mono} \rightarrow H_C^{tric} \\ &\rightarrow H_D^{ortho} \end{aligned}$$

Cette façon de traiter l'Hamiltonien permet de considérer les paramètres de champ cristallin supplémentaire, résultants de l'abaissement de symétrie, comme une perturbation des paramètres associés à un site de plus haute symétrie et souvent de proposer une géométrie pour le défaut étudié par RPE.

Système cristallin	Symétrie ponctuelle		B_q^k
Triclinique	$C_1, C_i (S_2)$	H_C^{tric}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_1^2, B_1^4, B_1^6, B_2^2, B_2^4, B_2^6, B_3^4, B_3^6, B_4^4, B_4^6, B_5^6, B_6^6$
Monoclinique	C_2, C_s, C_{2h}	H_C^{mono}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_2^2, B_2^4, B_2^6, B_4^4, B_4^6, B_6^6$
Orthorhombique	C_{2v}, D_2, D_{2h}	H_D^{ortho}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_2^2, B_2^4, B_2^6, B_4^4, B_4^6, B_6^6$
Trigonal	C_3, S_6	H_C^{trig}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_1^4, B_1^6, B_3^4, B_3^6, B_6^6$
	C_{3v}, D_3, D_{3d}	H_D^{trig}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_1^4, B_1^6, B_3^4, B_3^6, B_6^6$
Tetragonal	C_4, S_4, C_{4h}	H_C^{tetra}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_4^6$
	$C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$	H_D^{tetra}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_4^6$
Hexagonal	C_6, C_{3h}, C_{6h}	H_C^{hexa}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_4^6$
	$C_{6v}, D_6, D_{3h}, D_{6h}$	H_D^{hexa}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_4^6$
Cubique	T, T_h	$H_D^{cub}, \text{axe } 4$	$B_0^4, B_0^6, B_2^6, B_4^4 = 5B_0^4, B_4^6 = -21B_0^6, B_6^6 = -B_2^6$
	O, T_d, O_h	$H_C^{cub}, \text{axe } 4$	$B_0^4, B_0^6, B_4^4 = 5B_0^4, B_4^6 = -21B_0^6$
		$H_C^{cub}, \text{axe } 3$	B_0^4, B_0^6, B_3^4

Pour la symétrie cubique, les paramètres sont donnés en considérant l'axe 4 ou 3 comme axe de quantification.

Tableau AIII 2 : Symétries ponctuelles et paramètres de champ cristallin B_q^k non nuls selon la symétrie cristalline.

Fonction d'onde du doublet de Kramers $^2F_{5/2}$

Pour déterminer les combinaisons linéaires des kets $|J, M_J\rangle$ permises de symétrie, il est pratique d'exprimer les harmoniques sphériques en fonction des opérateurs équivalents de Stevens O_q^k . En effet, d'après le Tableau AIII 3, ces opérateurs s'expriment en fonction des opérateurs J_z, J_+ et J_- qui sont parfaitement adaptés à la base $|J, M_J\rangle$. En fonction de ces opérateurs, l'Hamiltonien de champ cristallin prend la forme :

$$H_{CC} = \sum_{k,q} f(k,q) O_q^k \quad (\text{AIII-11})$$

où $f(k, q)$ est une fonction, entre autres des termes B_q^k , ainsi seuls les opérateurs de Stevens O_q^k vont agir sur les kets $|J, M_J\rangle$.

Par exemple, dans le cas d'un site de symétrie ponctuelle D_{2d} , seuls les paramètres de champ cristallin $B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_4^6$ sont non nuls, ainsi seuls les opérateurs de Stevens $O_0^2, O_0^4, O_0^6, O_4^4, O_4^6$ vont agir sur les kets $|J, M_J\rangle$ tels que :

- i) les opérateurs O_0^2, O_0^4, O_0^6 sont des fonctions de J_z^n ($n=2, 4$ ou 6), ils permettent uniquement des mélanges entre des états de même M_J .
- ii) les opérateurs O_4^4 et O_4^6 sont des fonctions de J_+^4 et J_-^4 et entraînent des mélanges entre les kets $|J, M_J\rangle, |J, M_J + 4\rangle$ et $|J, M_J - 4\rangle$.

Au total, deux combinaisons linéaires sont possibles pour un site de symétrie D_{2d} :

$$\begin{cases} p \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle + q \left| \frac{5}{2}, \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{cases} \quad (\text{AIII-12})$$

où p, q et r sont des coefficients réels. Le Tableau AIII 4 regroupe les combinaisons linéaires permises pour n'importe quelle symétrie ponctuelle [3].

Relation entre facteur g et les coefficients de la fonction d'onde

L'hamiltonien de Zeeman peut s'écrire de deux façons :

$$H_z^1 = g_J \beta_e \vec{B}_0 \cdot \vec{J} = g_J \beta_e \left(\frac{B_x}{2} (J_+ + J_-) + \frac{iB_y}{2} (J_+ - J_-) + B_z J_z \right)$$

écriture adaptée à la base $|J, M_J\rangle$ et :

$$H_z^2 = g \beta_e \vec{B}_0 \cdot \vec{S} = \beta_e \left(\frac{g_x B_x}{2} (S_+ + S_-) + \frac{i g_y B_y}{2} (S_+ - S_-) + g_z B_z S_z \right)$$

écriture adaptée au spin fictif de la base $|\pm 1/2\rangle$. En développant l'hamiltonien de Zeeman dans ces deux bases, l'identification des deux termes $\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| H_z^2 \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ et $\langle \alpha | H_z^1 | \alpha \rangle$, permet d'obtenir g_z en fonction de p, q et r . De la même façon, en identifiant les parties réelles et imaginaires de $\left\langle \mp \frac{1}{2} \left| H_z^2 \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ et $\langle \beta | H_z^1 | \alpha \rangle$, on aboutit à g_x et g_y . L'ensemble des relations liant les coefficients de la fonction d'onde du doublet de Kramers fondamental de l'ion Ce^{3+} avec les facteurs g est regroupé dans le Tableau AIII 4. On considère ici que J est un bon nombre quantique, il s'agit donc d'un calcul au premier ordre de l'hamiltonien spin-orbite et de l'hamiltonien de champ cristallin. Les effets du second ordre du spin-orbite entraînent un mélange des termes $^{2S+1}L_J$ de même J et de L différents (Term-mixing), les effets du second ordre du champ cristallin mélangent des termes $^{2S+1}L_J$ de mêmes L et de J différents (J-mixing).

k=2	$O_0^2 = 3J_z^2 - J(J+1)$ $O_2^2 = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$
k=4	$O_0^4 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$ $O_2^4 = \frac{1}{2}[(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2)]_s$ $O_3^4 = \frac{1}{2}[J_z(J_+^3 + J_-^3)]_s$ $O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$
k=6	$O_0^6 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2$ $- 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$ $O_2^6 = \frac{1}{4}[(33J_z^4 - 18J_z^2J(J+1) - 123J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102)(J_+^2 + J_-^2) +$ $(J_+^2 + J_-^2)(33J_z^4 - 18J_z^2J(J+1) - 123J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102)]$ $O_3^6 = \frac{1}{2}[(11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z)(J_+^3 + J_-^3)]_s$ $O_4^6 = \frac{1}{2}[(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4)]_s$ $O_6^6 = \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6)$

avec $J_z |J, M_J\rangle = M_J |J, M_J\rangle$ et $J_{\pm} |J, M_J\rangle = [J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)]^{1/2}$

La notation $[AB]_s$ est une abréviation de $\frac{1}{2}(AB + BA)$, soit :

$$O_3^4 = \frac{1}{2}[J_z(J_+^3 + J_-^3)]_s = \frac{1}{4}[J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]$$

Tableau AIII 3 : Opérateurs de Stevens exprimés en fonction des J_z , J_+ et J_- [3].

Symétrie ponctuelle	Combinaisons linéaires permises	Relation entre facteur g et coefficients
$C_1, C_i (S_2)$	tout est permis	Pas assez d'équations pour les coefficients $g_z \neq g_x \neq g_y$
$C_2, C_S, C_{2h}, C_{2v}, D_2, D_{2h}$	$p \left \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle + q \left \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + r \left \frac{5}{2}, \mp \frac{3}{2} \right\rangle$	$g_z = \pm g_J (5p^2 + q^2 - 3r^2)$ $g_x = \pm g_J (2\sqrt{5}pr + 4\sqrt{2}qr + 3q^2)$ $g_y = \pm g_J (2\sqrt{5}pr - 4\sqrt{2}qr + 3q^2)$
$C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$	$\begin{cases} p \left \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle + q \left \frac{5}{2}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \end{cases}$	$g_z = \pm g_J (5p^2 - q^2)$ $g_x = g_y = \pm 3q^2 g_J$ $g_z = \pm 3g_J = 2,57$ et $g_x = g_y = 0$
$C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$	$\begin{cases} p \left \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle + q \left \frac{5}{2}, \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \left \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{cases}$	$g_z = \pm g_J (5p^2 - 3r^2)$ $g_x = g_y = \pm g_J 2\sqrt{5}pq$ $g_z = g_J = 0,86$ et $g_x = g_y = 3g_J = 2,57$
$C_6, C_{3h}, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{3h}, D_{6h}$	$\begin{cases} \left \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle \\ \left \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \\ \left \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{cases}$	$g_z = 5g_J = 4,29$ et $g_x = g_y = 0$ $g_z = 3g_J = 2,57$ et $g_x = g_y = 0$ $g_z = g_J = 0,86$ et $g_x = g_y = 3g_J = 2,57$
T, T_h, O, T_d, O_h	$\Gamma_7 : \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\left \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left \frac{5}{2}, \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right) \\ \left \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{cases}$ $\Gamma_8 : \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{6}} \left(- \left \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{5} \left \frac{5}{2}, \mp \frac{5}{2} \right\rangle \right) \\ \left \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{cases}$	$g_z = g_y = g_x = -\frac{10}{7} = -1,428$

Dans le cas d'une symétrie axiale, il faut prendre $g_z = g_{//}$ et $g_x = g_y = g_{\perp}$. Pour l'ion Ce^{3+} , $g_J = 6/7$.

Tableau AIII 4 : Relation entre facteurs g et coefficients de la fonction d'onde du doublet de Kramers fondamental de l'ion Ce^{3+} selon la symétrie ponctuelle.

Références

- [1] Caro P., *Structure électronique des éléments de transition*, Presses Universitaires de France (1976)
- [2] Misra S.K., Poole C.P. and Farach H.A., **Appl. Magn. Reson.**, 11 (1996) 29
A review of spin hamiltonian forms for various point-group site symmetries
- [3] Abragam A. and Bleaney B., *Résonance paramagnétique électronique des ions de transition*, Presses Universitaires de France (1971) Table 16

ANNEXE V : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications

- L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, B. Ferrand, P. Dorenbos and C.W.E. van Eijk
 “Scintillation and thermoluminescence properties of $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}$ crystals”
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **2004**, sous presse.
- L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, A. Bessière and P. Dorenbos
 “Luminescence properties and scintillation mechanisms of Ce, Pr and Nd doped lutetium pyrosilicate”
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **2004**, sous presse.
- L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, A. Galtayries, A. Bessière and P. Dorenbos
 “Optical properties and energy levels of Ce^{3+} in lutetium pyrosilicate $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ scintillator crystal”
Journal of Applied Physics, **2004**, 95, 12, 7731-7737.
- L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, E. Virey, B. Ferrand, P. Dorenbos, J. de Haas and C.W.E. van Eijk
 “High efficiency of lutetium silicate scintillator crystals, Ce-doped LPS and LYSO crystals”
IEEE Transactions on Nuclear Science, **2004**, 51, 3, 1084-1087.
- L. Pidol, O. Guillot-Noël, M. Jourdir, A. Kahn-Harari, B. Ferrand, P. Dorenbos and D. Gourier
 “Scintillation quenching by Ir^{3+} impurity in cerium doped lutetium pyrosilicate crystals”
Journal of Physics : Condensed Matter, **2003**, 15, 7815-7821.
- L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, B. Ferrand, P. Dorenbos, J. de Haas, C.W.E. van Eijk and E. Virey
 “Scintillation properties of $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}$, a fast and dense scintillator crystal”
Journal of Physics : Condensed Matter, **2003**, 15, 2091-2102.
- L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, G. Basset, C. Calvat, B. Chambaz and B. Ferrand
 “Czocharski growth and physical properties of cerium-doped lutetium pyrosilicate scintillators”
 accepté dans *Journal of Crystal Growth*.
- L. Pidol, O. Guillot-Noël, A. Kahn-Harari, B. Viana, D. Pelenc and D. Gourier
 “EPR study of Ce^{3+} ions in lutetium silicate crystals”
 soumis à *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.
- L. Pidol, B. Viana, A. Galtayries and P. Dorenbos
 “Energy levels location of lanthanide ions in $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ host”
 soumis à *Physical Review B*.

Communications orales

- L. Pidol, B. Ferrand, C. Calvat, G. Basset, B. Chambaz, A. Kahn-Harari, B. Viana and P. Dorenbos
 “Czocharski growth of cerium-doped lutetium pyrosilicate scintillators : $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ”
 14th International Conference on Crystal Growth (ICCG14), Grenoble, France, Août **2004**.
- L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, E. Virey, B. Ferrand, P. Dorenbos, J. de Haas and C.W.E. van Eijk
 “High efficiency of lutetium silicate scintillator crystals, $\text{Ce}^{3+}:\text{LPS}$ and $\text{Ce}^{3+}:\text{LYSO}$ ”
IEEE Nuclear Science Symposium, Portland, Oregon, USA, Octobre **2003**.
- L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, B. Ferrand, P. Dorenbos and C.W.E. van Eijk
 “Scintillation and optical properties of $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}$ crystals”
 7th International Conference on Inorganic Scintillators (SCINT), Valence, Espagne, Septembre **2003**.
- L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, A. Galtayries, A. Bessière and P. Dorenbos
 “Propriétés spectroscopiques du $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopé Ce^{3+} , un nouveau matériau scintillateur”
 2^{ème} journée du Groupe d'Etude des Matériaux Inorganiques Luminescents, Angers, France, Avril **2003**.

Communications par affiches

- L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, A. Bessière and P. Dorenbos
 “Luminescence properties and scintillation mechanisms of Ce, Pr and Nd doped lutetium pyrosilicate”
 7th International Conference on Inorganic Scintillators (SCINT), Valence, Espagne, Septembre **2003**.
- L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, E. Virey, P. Dorenbos and B. Ferrand
 “Crystal growth of cerium-doped lutetium pyrosilicate, a new scintillator material for γ -ray detection”
 2nd French German Crystal Growth Meeting (FGCGM), Nancy, France, Mars **2003**.

Scintillation Material

Prelude™ 420 ($\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5:\text{Ce}$) is a Cerium doped lutetium based scintillation crystal that offers high density and a short decay time. It has an improved light output and energy resolution compared to BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), which has a similar density. Applications that require higher throughput, better timing and better energy resolution will benefit from using Prelude™ 420 material.

Prelude™ 420 scintillator has shown up to five times the light emission of BGO. The measured energy resolution for 662 keV photons for a 30mm diameter x 15mm long crystal is 7.1% (see the energy spectrum below). A typical value for BGO is 12%.

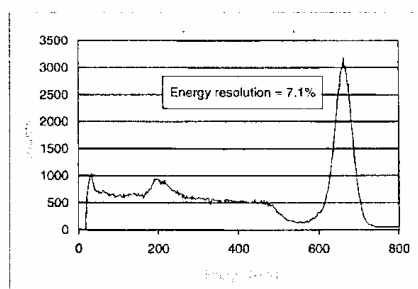


Figure 1. Prelude™ 420 Response to 662 keV Photons

The 1/e decay time of Prelude™ 420 crystal is 48ns, which is much shorter than the decay time of BGO. It is a single exponential with no long components present. This allows for higher rates, greater throughput and better timing.

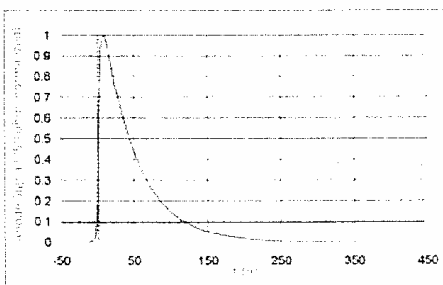


Figure 2. Prelude™ 420 response to 511 keV with R3241 PMT

The emission of scintillation light matches well with the sensitivity spectrum of most PMTs. The quantum efficiency (Q.E.) of a standard bi-alkali ETI 9266 PMT is 25% at the peak of the emission.

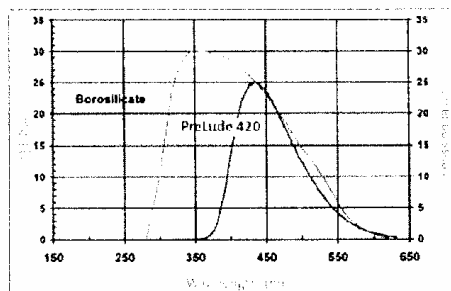


Figure 3. Prelude™ 420 Emission & ETI 9266 Q.E. (Q.E. data courtesy of Electron Tubes, Inc.)

PET applications have traditionally used arrays of BGO. Prelude™ 420 crystal competes directly on density and surpasses BGO on energy resolution, timing and throughput.

The Prelude™ 420 material is a lutetium-based scintillator which contains a radioactive isotope ^{176}Lu , a naturally occurring beta emitter.

continued on back.

Properties –

Density [g/cm ³]:	7.1
Hygroscopic	no
Attenuate length for 511keV (cm):	1.2
Wavelength of emission max.[nm]	420
Refractive index@emission max.	1.81
Decay time [ns]:	40
Energy resolution [%]:	8.0
Light output, photons per keV:	32
Average temperature coefficient from 25 to 50° C (%/°C):	+0.04

Scintillation Products



USA

Saint-Gobain Crystals
12345 Kinsman Road
Newbury, OH 44065
Tel: (440) 564-2251
Fax: (440) 564-8047

Europe

Saint-Gobain Crystals
104 Route de Larchant
BP 521
77794 Nemours Cedex, France
Tel: 33 (1) 64 45 10 10
Fax: 33 (1) 64 45 10 01

P.O. Box 3093
3760 DB Soest
The Netherlands
Tel: 31 35 60 29 700
Fax: 31 35 60 29 214

Japan

Saint-Gobain KK, Crystals Division
3-7, Kojimachi, Chiyoda-ku,
Tokyo 102-0083 Japan
Tel: 81 (0) 3 3263 0559
Fax: 81 (0) 3 5212 2196

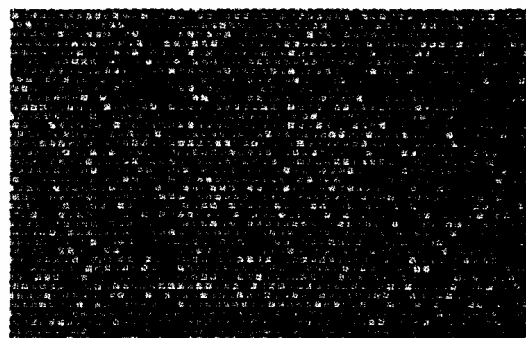
China

Saint-Gobain China Investment Co., Ltd.
15-01 CITIC Building
19 Jianguomenwai Ave.
Beijing 100004 China
Tel: 86 (0) 10 6513 0311
Fax: 86 (0) 10 6512 9843

www.detectors.saint-gobain.com

PreLude™ 420 Scintillation Material

Saint-Gobain Crystals has also developed a unique expertise in manufacturing millimeter-sized arrays.



Example of our precision pixel alignment technology
Material: LSO

Absorption Efficiency of PreLude™ 420

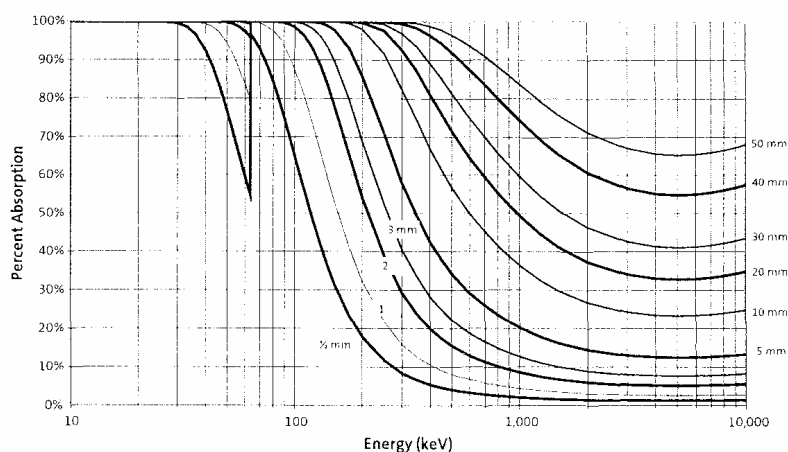


Figure 4. Gamma and X-ray absorption efficiency for various thicknesses of PreLude 420 material. Data compiled by C. M. Rozsa (presented in Saint-Gobain Crystals brochure "Efficiency for Selected Scintillators.")

Property	PreLude™ 420	BGO	LSO
Density [g/cm ³]	7.1	7.1	7.4
Attenuation length for 511 keV (cm)	1.2	1.0	1.15
Decay time [ns]	40	300	40
Energy resolution	8.0	12.0	10.0
Light output, photons per keV	32	9	26
Average temperature coefficient from 25 to 50°C (%/°C)	+0.04	-1.2	-1.3

Table comparing principal properties of PreLude™ 420 versus BGO and LSO

PreLude™ is a trademark of Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc.

Manufacturer reserves the right to alter specifications.

©2004 Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc. All rights reserved.

Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma

Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+}

Ce travail concerne l'étude de cristaux scintillateurs et en particulier, le développement de silicates de lutécium dopés cérium : $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (LPS) et $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (LYSO).

Une densité et un numéro atomique effectif élevés, une réponse rapide, un rendement lumineux élevé sont quelques-unes des propriétés qui rendent les cristaux de LPS et LYSO intéressants pour la détection de rayonnement gamma.

En raison de leur application potentielle en imagerie médicale (TEP) et en géophysique, le développement de ces cristaux est envisagé. Un travail important d'optimisation des conditions d'élaboration par la méthode Czochralski a été effectué afin d'obtenir des cristaux performants de grande taille, et ce, de façon reproductible.

Ce développement ne peut se faire sans une bonne compréhension des mécanismes. Dans ce sens, plusieurs approches (XPS, spectroscopie optique résolue en temps...) sont proposées pour localiser les niveaux d'énergie des lanthanides par rapport à ceux de la matrice.

Mots clés :

Méthode Czochralski, cristaux scintillateurs, silicate de lutécium, Ce^{3+}

Fast, bright and dense scintillators for gamma-ray detection

Single crystals of lutetium silicates doped with cerium

This work is dedicated to scintillator research and particularly, to the development of two cerium-doped lutetium silicate crystals: $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) and $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$ (LYSO).

These crystals exhibit the expected requirements for gamma detection: high density and high effective atomic number, high scintillation light yield, good energy resolution and fast response.

Due to potential applications in medical imaging (PET) and geophysics, there is a strong need for improved scintillation performances and optimized crystal growth. LPS and LYSO crystals were grown by the Czochralski process. The crystal growth parameters, which rule the boule quality and the scintillation performances, were studied and optimized.

Development of scintillators also requires good understanding of the scintillation process. The location within the forbidden band gap of the lanthanide localized energy levels is required: several approaches, based on XPS and time-resolved spectroscopy, were considered.

Keywords :

Czochralski method, scintillator crystals, lutetium silicate, Ce^{3+}