

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :117/Ds/2017
Série :15/phy/2017

THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN
SCIENCES PHYSIQUES**

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION : CRISTALLOGRAPHIE

THEME:

***Tirage et caractérisation des fibres monocristallines
scintillatrices de composition grenat***

Par :

M^r DJEBLI Abdelghani

Soutenue le : 02 Juillet 2017

Directeur de thèse : Fahima BOUDJADA P^f. U. des Frères Mentouri-Constantine1
Co-directeur de thèse: Kheirreddine LEBBOU P^f. U. Claude Bernard-Lyon1

Devant le jury :

Président : Boubaker BOUDINE P^f. U. des Frères Mentouri-Constantine1
Examineurs : Soliman BELKAHLA P^f. U. Badji Mokhtar-Annaba
Zeineddine OUILI P^f. U. des Frères Mentouri-Constantine1
Omar BENAMARA D^r. U. Claude Bernard- Lyon1

Dédicaces

A mes parents,

A ma très chère femme Gihane,

A mes enfants Louji,

Abdelhai et Abdelkyoum.

*À tous mes amis qui m'ont soutenu durant ces
longues années d'étude.*

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant pour m'avoir donné la force de tous les jours. A toute ma famille et étroitement ma chère mère et mes proches pour m'avoir donné l'esprit pour continuer. A ma femme pour tout ce qu'elle a fait pour que je puisse atteindre mon but.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance, du plus profond de mon cœur, à Monsieur K. LEBBOU. Directeur de recherche au CNRS, pour avoir dirigé de très près cette thèse, pour la confiance qu'il ma témoignée, les encouragements, et les aides très précieuses qu'il ma prodigués tout au long de ce travail, et pour toutes les aides qu'il m'a apportées pour faciliter ma vie de tous les jours. En fait, sa compétence, son optimisme, sa disponibilité et ses qualités humaines m'ont été d'un soutien inestimable et inexprimable.

Je veux ensuite exprimer mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse : Fahima Boudjada. Professeur au département de physique, Université Des Frères Mentouri-Constantine1, non seulement pour avoir dirigé mes recherches mais également pour son écoute, son enseignement et ses conseils très précieux. Je suis très heureux que vous m'ayez fortement encouragée à débiter ce doctorat, Sans vous je ne serais sans doute pas où je suis actuellement !. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je présente également mes sincères remerciements à Mr Boubaker BOUDINE professeur à l'Université Des Frères Mentouri-Constantine1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je remercie les membres de jury d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse. M. le professeur, Zineddine OUILI de L'institut de Physique, Laboratoire de cristallographie, Université Des Frères Mentouri-Constantine1, Soliman BELKAHLA Professeur au département de physique, Université Badji Mokhtar-Annaba, Omar BENAMARA docteur à l'université Claude Berbard, Lyon1.

Je tiens à remercier monsieur Alain BRENIER pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de corriger mon manuscrit, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à lire. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des membres de ILM pour leur soutien logistique et moral ainsi que pour la très bonne ambiance que j'ai toujours trouvée au Labo. Je remercie plus particulièrement abdeldjelil Nehari, guillaume Alombert-Goget, valerii Kononets, belkacem boutahraoui pour nos nombreuses discussions et la confiance qu'il ont manifestée à l'égard de mon travail, sans oublier hocine Chorfi, Elhadj hakim Meziani, lakhdar Djeri, azzedine Telia, fatah tablaoui, mourad Derbel, brahim Rezik, hayet Ferhi, smaine et oussama Rouag, idir Lasloudji pour leurs encouragements incessants.

Je remercie également toutes les autres personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire, professeurs, maîtres de conférences, chercheurs, doctorants et visiteurs.

LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES

N°	LEGENDE	Page
CHAPITRE I		
Figure I.1	Historique de la découverte des principaux scintillateurs inorganiques.	19
Figure I.2	Types d'interaction prépondérante suivant l'énergie du photon et le Z du milieu.	22
Figure I.3	Génération d'un photoélectron par interaction d'un photon γ et un électron (niveau de cœur k)	23
Figure I.4	Effet Compton (où Diffusion Compton)	23
Figure I.5	Création de paire (e^+/e^-) suivi de l'annihilation du positon	24
Figure I.6	Schéma des porteurs de charges piégés dans une matrice cristalline (centre F, centre V_k , exciton auto-piégré « STE »)	26
Figure I.7	Les différents recombinaisons radiatives possibles pour un scintillateur intrinsèque: (a) recombinaison directe. (b) Relaxation excitonique. (c) Transfert de charges	27
Figure I.8	Schéma du mécanisme de l'émission (a) crossluminescence, (b) la relaxation Auger (b)	28
Figure I.9	Figure I.9- 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	30
Tableau I.1	Caractéristiques matérielles de différents cristaux	32
Figure I.10	Schéma du montage utilisé pour les mesures de déclin de scintillation.	34
Figure I.11	Construction du spectre de temps de vie : (a) temps d'arrivée des photons "stop" par rapport au photon "start", (b) le déclin de scintillation construit à partir de l'accumulation de ces spectres	35
Figure I.12	Rendements lumineux expérimentaux et théoriques ($LY = 10^6/2,5 \cdot E_{gap}$) de différents scintillateurs et luminophores, en fonction de l'énergie de leur bande interdite E_{gap}	36
Figure I.13	Schéma d'un Photomultiplicateur	37
Figure I.14	Schéma du phénomène "afterglow" pour une matrice dopé Cérium	38
Figure I.15	Le Grand collisionneur de hadrons « LHC » au CERN	39
Figure I.16	Schéma décrivant la méthode de Tomographie de rayons X	40
Figure I.17	Principe de détection d'une gamma caméra	41
Figure I.18	Substitution du groupe hydroxyle [OH] par un atome de fluor [^{18}F]	41
Figure I.19	Principe de détection de la tomographie à émission de positons	42
Figure I.20	Principe de d'exploration géophysique	43

CHAPITRE II

Figure II.1	Principe de la méthode de tirage Bridgman et diagramme de la variation de température à l'intérieur du four	49
Figure II.2	Principe de la méthode de tirage Czochralski (à gauche), un cristal de YAG:Ce (à droite)	52
Figure II.3	Schéma des courants de convection dans le bain fondu	53
Figure II.4	Principe de la méthode EFG.	54
Figure II.5	Dispositif de technique μ PD utilisé au laboratoire (ILM)	55
Figure II.6	Formation de la goutte pendante en fonction du niveau du liquide	56
Figure II.7	Capillaire de section cylindrique et rectangulaire	56
Figure II.8	Principe de croissance de la méthode LHPG (ILM- UCB Lyon1)	58
Figure II.9	Schéma de la technique de croissance de fibres cristalline LHPG	60
Figure II.10	Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-Visible double faisceau	63
Figure II.11	Schéma du Banc de test pour les mesures de scintillation	64
Figure II.12	Schéma de principe de la photoluminescence	66
Figure II.13	Schéma de principe de la cathodoluminescence	67

CHAPITRE III

Figure III.1	Diagramme binaire du système $Y_2O_3-Al_2O_3$	73
Tableau III.1	propriétés du YAG	74
Figure III.2	Charge (Craquelé) utilisée pour le tirage du YAG-Ce par μ -PD	75
Figure III.3	Schéma des niveaux d'énergie du Ce^{3+} dans la matrice YAG	76
Figure III.4	Sites de substitution des ions Cérium dans la structure YAG	76
Figure III.5	Principe de la technique micro pulling down (a) Tirage d'une fibre de forme cylindrique (b) Tirage d'une plaquette rectangulaire	78
Figure III.6	Zone fondue, hauteur du ménisque (h), angle de contact (θ)	80
Figure III.7	Machine de tirage μ -PD implantée à ILM	81
Figure III.8	Les différents formes de creuset utilisée dans la technique μ -PD	82
Figure III.9	Creuset d'iridium utilisé pour le tirage des fibres monocristallines	83
Figure III.10	Germe utilisé dans la croissance de fibre YAG:Ce	84
Figure III.11	Montage du creuset, after-heater, et céramique dans la technique μ -PD	85
Figure III.12	Croissance cristalline par la technique μ -PD, rapprochement du germe du capillaire (à gauche), tirage stationnaire vers le bas avec la formation d'un ménisque et une interface de cristallisation plane (à droite)	85
Figure III.13	Fibres YAG-Ce – (a) fibres sans défauts apparents – (b) fibres avec des défauts	87

Figure III.14	Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre monocristalline de YAG:Ce Comparaison à la référence tabulée	87
Figure III.15	variation du paramètre de la maille 'a' en fonction de la longueur de la fibre YAG:Ce	88
Figure III.16	Variation du diamètre de la fibre en fonction de sa longueur	89
Figure III.17	Spectre D'absorption YAG-Ce (Ce at. 0.1%), avec une vitesse de tirage de 300µm/min	89
Figure III.18	Spectre d'émission d'une fibre YAG-Ce (Ce at. 0.1%), tirée a 300 µm/min	90
Figure III.19	Spectre normalisé de l'mission d'une fibre YAG-Ce (Ce at. 0.1%), tirée a 300 µm/min	91
Figure III.20	Spectre de luminescence d'une fibre YAG-Ce, tirée à 300 µm/min	92
Figure III.21	Mesure d'atténuation de YAG:Ce, tirée à 300 µm/min	93
Figure III.22	Teste d'atténuation d'une fibres YAG:Ce	94
Figure III.23	Echantillons de fibres YAG:Ce préparer pour le test de rendement de scintillation	94
Figure III.24	Mesure du rendement de scintillation (LY) pour une fibre YAG:Ce	95
Figure III.25	Mesure du déclin de scintillation pour une fibre YAG:Ce	96
Figure III.26	Echantillon de fibres préparer pour des mesures de cathodoluminescence	97
Figure III.27	Distribution radiale du cérium dans une fibre du YAG:Ce (at 0.1%)	97
Figure III.28	Fibre YAG:Ce carrée 2x2mm sous excitation UV	98
Figure III.29	Distribution radiale du cérium dans une fibre du YAG:Ce carrée 2x2mm, avec une concentration de 0.015% (a), et une concentration de 0.1% (b)	98
CHAPITRE IV		
Figure IV.1	Diagramme binaire du système Lu ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	103
Tableau IV.1	Propriétés du LuAG	104
Figure IV.2	Sites de substitution des ions terre rare dans la structure LuAG	104
Figure IV.3	Fibres LuAG:Ce sous UV	105
Figure IV.4	Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre monocristalline de LuAG:Pr Comparaison à la référence tabulée	106
Figure IV.5	Variation du paramètre de la maille 'a' en fonction de la longueur de la fibre LuAG:Pr	107
Figure IV.6	Variation du diamètre de la fibre en fonction de sa longueur	107
Figure IV.7	Spectre D'absorption LuAG:Pr (Pr at. 0.1%), avec une vitesse de tirage de 0.3mm/min	108
Figure IV.8	Spectre d'émission d'une fibre LuAG:Pr (Pr at. 0.1%), tirée a 300 µm/min	109
Figure IV.9	Spectre normalisé de l'émission d'une fibre LuAG:Pr (Pr at. 0.1%), tirée a 300 µm/min	110
Figure IV.10	Spectre s'émission d'une fibre monocristalline de LuAG:Pr avec les vitesse de	111

	tirage (a) 300 $\mu\text{m}/\text{min}$, (b) 600 $\mu\text{m}/\text{min}$	
Figure IV.11	Mesure du rendement de scintillation (LY) pour une fibre LuAG:Pr	112
Figure IV.12	Mesure du déclin de scintillation pour une fibre LuAG:Pr	113
Figure IV.13	Distribution radiale du cérium dans une fibre du LuAG avec différentes vitesses de tirage	114

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Identification
Technique μ PD	Technique micro-Pulling Down
Technique CZ	Technique Czochralski
Technique LHPG	Laser Heated Pedestal Growth
Technique EFG	Edge Defined Film Fed Growth
YAG	$Y_3Al_5O_{12}$ - Yttrium Aluminum Garnet
LuAG	$Lu_3Al_5O_{12}$ - Lutetium Aluminium Garnet
YAP	$YAlO_3$ - Yttrium Aluminium Perovskite
YAM	$Y_4Al_2O_9$ - Yttrium Aluminum Monoclinic
Ce	Cérium
Pr	Praséodyme
Ir	Iridium
UV	Ultra Violet
α_a	Coefficient d'absorption
σ_a	Section efficace d'absorption
LY	Light Yield (Rendement de scintillation)
CL	Cathodoluminescence
MEB	Microscope Electronique à Balayage
Z	Numéro atomique
Z_{eff}	Numéro atomique effectif
E_c	Energie cinétique
Ph	Photon
P	Poids de la goutte
K	Facteur de proportionnalité propre au capillaire
R	Rayon d'étranglement (goutte)
τ	Tension superficielle
K_R	Coefficient dépendent de la géométrie du capillaire.
R	Rayon du capillaire
ρ_l	Densité du liquide
G	Accélération de la pesanteur
R	Rayon de la fibre
V	Vitesse de tirage de la fibre
R_{cap}	Rayon du capillaire
V_{cap}	Vitesse d'écoulement a l'intérieur du capillaire
Q_f	Flux de chaleur entre l'interface de cristallisation et la fibre
Q_c	Chaleur latente de cristallisation
Q_{zf}	Flux de chaleur entre la zone fondue et l'interface de cristallisation

ρ_f	Densité du cristal
ΔH_f	Enthalpie de cristallisation
K_l	Conductivités thermiques respectifs dans le liquide
K_f	Conductivités thermiques respectifs dans le solide
σ_{sl}	Tension superficielle liquide-solide
σ_{lg}	Tension superficielle liquide-gaz
σ_{sg}	Tension superficielle solide-gaz
R_f	Rayon de la fibre
K_r	Facteur de forme
P	Résistivité (Ohm.m)
M	Perméabilité (H/m)
F	Fréquence (Hz)
DRX	Diffraction des rayons X

Table Des Matières

INTRODUCTION GENERALE.....	14
CHAPITRE I : LES MATERIAUX SCINTILLATEURS	
I.1. Les matériaux scintillateurs.....	19
I.1.1. Historique.....	19
I.1.2. Les différents types de scintillateurs.....	20
I.1.3. Les processus de scintillation.....	20
I.1.4. L'interaction rayonnement-matière.....	22
i- Effet photo-électrique.....	22
ii- Effet Compton.....	23
iii- Création de paire électron-trou.....	24
I.1.5. Relaxation des électrons et trous.....	25
i- Multiplication électronique.....	25
ii- Thermalisation.....	25
I.1.6. Transfert d'énergie vers les centres luminescents.....	25
i- Nature des centres luminescents.....	26
I.1.7. Les scintillateurs a luminescence intrinsèque et extrinsèque.....	27
I.1.7.1. Les scintillateurs à luminescence intrinsèque.....	27
I.1.7.2. Luminescence croisée où “ Crossluminescence ”.....	28
I.1.7.3. Les scintillateurs à luminescence extrinsèque.....	28
I.1.8. La luminescence.....	29
I.1.8.1. Choix de l'ion dopant.....	29
I.1.9. Paramètres caractéristiques et évaluation d'un scintillateur.....	31
I.1.9.1. Probabilité d'interaction du photon incident dans le Crystal.....	31
I.1.9.2. Déclin de scintillation.....	32
I.1.9.3. Mesure du déclin de scintillation.....	34
I.1.9.4. Rendement de scintillation où " Light Yield ".....	35
I.1.9.5. Mesure du rendement de scintillation.....	35
i- Système de détection.....	37

ii- Système de mesure.....	38
iii- Luminescence retardée ou "Afterglow "	38
I.2. Applications des matériaux scintillateurs.....	39
I.2.1. Introduction.....	39
I.2.2. Physique des hautes énergies.....	39
I.2.3. Imagerie médicale.....	39
I.2.3.1. Tomographie de rayons X.....	40
I.2.3.2. Gamma caméra.....	40
I.2.3.3. Tomographie à émission de positrons (TEP).....	41
I.2.4. L'exploration géophysique.....	43
Références Bibliographiques du chapitre I.....	44
 CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CROISSANCE ET METHODES DE CARACTERISATION	
II.1. Introduction.....	48
II.2. Techniques de croissance cristalline.....	49
II.2.1. Méthode Bridgman.....	49
II.2.2. Méthode Czochralski.....	50
i- Les principaux avantages de la méthode Czochralski.....	52
ii- L'importance de la régulation thermique.....	52
iii- L'influence de rotation du germe sur la croissance du cristal.....	53
II.2.3. Méthode EFG (Edge Defined Film Fed Growth).....	54
II.2.4. Technique micro-pulling down.....	55
i- Les principaux avantages de la méthode micro-pulling-down.....	57
II.2.5. Technique LHPG.....	57
i- Montage utilisé au laboratoire.....	59
II.3. Conclusions sur les techniques de la croissance cristalline.....	61
II.4. Techniques de caractérisation.....	62
II.4.1. Diffraction des rayons X.....	62
II.4.2. Analyse optique.....	62

II.4.3. Spectroscopie d'absorption (la spectroscopie UV-visible).....	63
II.4.4. Test de scintillation.....	64
II.4.5. Mesure du rendement de scintillation.....	65
II.4.6. Mesure du déclin de scintillation.....	65
II.4.7. Spectre de luminescence.....	65
II.4.8. Cathodoluminescence.....	66
II.5. Conclusion.....	67
Références Bibliographiques.....	68
CHAPITRE III : CROISSANCE ET CARACTERISATION DE FIBRES MONOCRISTALLINES $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) DOPE CERIUM (Ce)	
III.1. Introduction.....	71
III.2. La matrice YAG.....	72
III.2.1. Rappel Bibliographique.....	72
III.2.2. Structure cristallographique.....	73
III.2.3. Voies de synthèse de la matrice YAG.....	74
III.3. Caractéristique de la matrice YAG dopée Cérium.....	75
III.4. Elaboration de cristaux.....	77
III.4.1. Tirage de fibres YAG-Ce par la méthode micro-pulling down.....	77
III.5. Principe de la micro-pulling down (μ -PD).....	77
III.5.1. Conditions d'une croissance stationnaire.....	78
i- Conservation de la matière.....	79
ii- Conservation de l'énergie.....	79
III.5.2. Condition de la stabilité de la forme.....	80
III.5.3. Croissance de cristaux de YAG par micro-pulling down.....	81
III.5.4. Creusets.....	82
III.5.5. Germes.....	84
III.6. Résultats et discussions.....	87
III.6.1. Observations et état de surface des fibres.....	87
III.6.2. Caractérisations structurelles du matériau.....	87

III.6.2.1. Détermination de la phase par diffraction X.....	87
III.6.2.2. Calcul du paramètre de maille en fonction de la longueur de la fibre.....	88
III.6.2.3. Variation du diamètre de la fibre en fonction de sa longueur.....	88
III.6.3. Caractérisations spectroscopiques.....	89
III.6.3.1. Mesure du spectre d'absorption.....	89
III.6.3.3. Mesure du spectre d'émission.....	90
III.6.4. Caractérisations de scintillation.....	91
III.6.4.1. Photoluminescence.....	91
III.6.4.2. Teste d'atténuation.....	93
III.6.4.3. Rendement de Scintillation (Light Yield).....	94
III.6.4.4. Déclin de scintillation.....	95
III.6.5. Localisation du dopant.....	96
III.6.5.1. Répartition radiale.....	96
III.7. Conclusion.....	99
Références Bibliographiques.....	100

CHAPITRE IV : CROISSANCE ET CARACTERISATION DE FIBRES MONOCRISTALLINES $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) DOPE PRASEODYME (Pr)

IV.1. Introduction.....	102
IV.2. La Matrice LuAG.....	103
IV.2.1. Rappel bibliographique.....	103
III.2.2. Structure cristallographique.....	103
IV.2.3. Incorporation du dopant dans la matrice LuAG.....	105
IV.3. Résultats Et Discussions.....	105
IV.3.1. Caractérisations structurelles du matériau.....	106
IV.3.1.1. Détermination de la phase par diffraction X.....	106
IV.3.1.2. Calcul du paramètre de maille en fonction de la longueur de la fibre.....	107
IV.3.1.3. Variation du diamètre de la fibre en fonction de sa longueur.....	107
IV.3.2. Caractérisations spectroscopiques.....	108
IV.3.2.1. Mesure du spectre d'absorption.....	108

IV.3.2.2. Mesure du spectre d'émission.....	109
IV.3.2.3. Effet de la vitesse de tirage sur le spectre d'émission.....	111
IV.3.3. Caractérisations de scintillation.....	112
IV.3.3.1. Rendement de scintillation (Light Yield).....	112
IV.3.3.2. Déclin de scintillation.....	112
IV.3.4. Localisation du dopant.....	113
Références Bibliographiques.....	115
CONCLUSION GENERALE.....	116

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

Les cristaux scintillateurs sont des matériaux qui sont capables de convertir les particules de hautes énergies (rayon gamma ou X, particule alpha) en lumière visible, ultraviolet ou infrarouge. La première découverte d'un rayonnement ionisant au XIX^{ème} siècle par Williams Crookes sur les tubes à décharge électrique (1878) [1], qui ont permis de caractériser l'électron, ces mêmes tubes ont permis à Wilhelm Röntgen en 1895 de mettre en évidence l'existence des rayons X [2,3], et en 1896 la découverte de la radioactivité par Henri Becquerel [4], toutes ces découvertes sont rendus possibles grâce à des nouveaux matériaux et qui ne sont que les scintillateurs, ils ont permis l'observation de ces rayonnements invisibles à l'œil nu. Depuis les cristaux scintillateurs n'ont cessé de se développer, d'être améliorés et de conquérir des nouveaux domaines d'application.

Les scintillateurs ont des propriétés de luminescence lorsqu'ils sont excités par un rayonnement ionisant, ils sont couplés avec des photo-détecteurs (photomultiplicateurs, photodiode, caméra CCD, etc...), dont le domaine de sensibilité correspond à celui des photons émis par ces derniers, car la plupart des photons émis par les scintillateurs après conversion de rayons ionisants sont dans l'ultraviolet ou l'infrarouge et pas seulement dans le visible. Le couplage entre un cristal scintillateur et un photo-détecteur est ainsi devenu courant dans tous les domaines mettant en jeu la détection de ce type de particules, tels que la physique des hautes énergies, l'imagerie médicale, la sécurité dans les aéroports, etc..

L'utilisation des premiers photomultiplicateurs en 1936 a permis la détection des signaux de scintillations beaucoup plus faibles, et donc l'élargissement de la gamme des cristaux étudiés et les domaines d'application. L'utilisation des matériaux scintillateurs durant les années 1970 à 1980 pour des applications dans le domaine de l'imagerie aux rayons X, la radiothérapie où la calorimétrie en physique des hautes énergies a permis l'émergence d'une nouvelle gamme de cristaux scintillateurs, car chacune de ces applications a ses propres spécifications et qui sont différentes les uns des autres. Comme par exemple en physique des hautes énergies, le Grand Collisionneur d'Hadron au CERN, s'intéresse à des matériaux très denses avec un pouvoir d'arrêt très grand pour pouvoir stopper les particules ionisantes qui ont des énergies de plusieurs Téra électron-volts. Dans l'imagerie médicale prenons l'exemple de la tomographie à émission de positrons (TEP), l'utilisation des rayonnements de faible énergie ($E_\gamma = 511 \text{ KeV}$) nécessite un bon rendement de scintillation et faible pouvoir d'arrêt [5], afin de minimiser la dose nécessaire à la réalisation d'une image avec une résolution spatiale acceptable.

De nos jours la recherche se focalise sur trois axes majeurs, l'optimisation des matériaux déjà connus; la conception des nouveaux matériaux avec de nouvelles compositions qui ne cesse d'apparaître régulièrement, et enfin la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse et d'apporter des modifications aux méthodes déjà existantes.

Les cristaux sont utilisés depuis plusieurs années comme matériaux scintillateurs, mais la plupart ont montré des limites dans leurs domaines d'application, d'où l'intérêt de trouver d'autres matériaux susceptibles de les remplacer, c'est dans ce contexte que nous avons entamé nos travaux de recherche au sein de l'ILM (équipe luminescence), sous la direction du professeur K. Lebbou et comme une coopération était déjà en cours entre plusieurs laboratoires de recherche, l'idée était de m'orienter vers les fibres monocristallines de composition grenat synthétisées par la technique Micro-Pulling Down (μ PD), précisément le YAG et le LuAG dopé terre rare pour des applications en physique de haute énergie

(détection de rayon gamma), mais aussi qui peuvent avoir d'autres applications comme l'imagerie médicale ou la sécurité, vu les potentialités de chaque matériau.

L'originalité de ce travail de thèse est d'étudier l'influence de la structure et de la morphologie de la matrice hôte sur les propriétés de scintillation du dopant terre rare. Cette étude est justifiée par l'importance du rôle que jouent les ions dopants comme activateur au sein de la même matrice qui est neutre à l'origine.

Ce manuscrit est rédigé en s'articulant autour de trois parties, disposé en quatre chapitres, et qui a deux objectifs principaux :

- Croissance cristalline par la technique micro-pulling down de fibres de composition grenat à base d'oxydes inorganiques, notamment $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) et $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) avec un dopage en cérium (Ce^{3+}) et praséodyme (Pr^{3+}).
- Caractérisation physico-chimique, optique et scintillation des fibres obtenues au cours de ce travail de thèse.

Dans la première partie (Chapitre I), on décrit l'état de l'art dans ce domaine en présentant une étude bibliographique avec des rappels des propriétés des matériaux scintillateurs. Quelques applications des cristaux scintillateurs ont été mentionnées pour montrer les enjeux de ces matériaux dans un large domaine d'application et les raisons qui ont motivé le choix des composés étudiés.

La deuxième partie (Chapitre II), on a présenté les méthodes de croissance cristalline, telles que la technique Czochralski (Cz - tirage à partir de l'état liquide), Bridgman, LHPG (Laser-Heated Pedestal Growth), EFG (Edge Defined Film Fed Growth), la micro-pulling down (μ PD), L'intérêt et les caractéristiques de cette dernière méthode seront particulièrement discutés en lien avec les objectifs du travail dans le chapitre III. A la fin de ce chapitre on présente en détail les divers techniques expérimentales qui ont permis les caractérisations structurales, compositionnelles, spectroscopique et scintillation des cristaux obtenus.

La troisième partie (Chapitre III et IV), est une étude approfondie des propriétés physiques, optiques et de scintillation des grenats de Yttrium et lutécium YAG et LuAG dopé au Cérium et Praséodyme.

Dans le chapitre III sont décrites la synthèse et les caractérisations de fibres monocristallines, de grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) dopé cérium (Ce^{3+}) pour des applications de scintillation. Un rappel bibliographique de la matrice YAG avec plus de détails sur les propriétés physico-chimiques et optiques. Le diagramme de phase est bien présenté et qui montre le comportement congruent de ce composé. La qualité des fibres monocristallines est fortement dépendante des produits de départ et la maîtrise des paramètres de croissance par la technique micro-pulling down tel que le gradient thermique, le germe, vitesse de tirage etc.

Une description détaillée de la technique de tirage μ -PD avec l'exposition de tous les paramètres de tirages qui influe directement sur la qualité optique des fibres monocristallines de YAG, puis on passe à une caractérisation des propriétés structurale et spectroscopique des fibres tirées au laboratoire, on démontre la ségrégation du Ce^{3+} au cours du procédé de croissance qui est un problème difficile à surmonter, comment le maîtriser, en jouant sur les paramètres de croissance afin d'obtenir des fibres performantes avec des bonnes qualités

optiques. Les tests de rendement et de déclin de scintillation montrent l'obtention de fibres performantes avec un guidage remarquable. Les faibles pertes le long des fibres cristallisées ouvrent des perspectives à l'utilisation de ces fibres dans la calorimétrie en physique des hautes énergies.

Le chapitre IV traite la croissance cristalline d'un autre matériau, d'une autre famille de grenat d'oxydes inorganiques, appartenant au système binaire $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le grenat de lutétium et d'aluminium, de composition $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG), connu lui aussi par ses qualités et performances comme matériau scintillateur de haute qualité quand il est dopé au Ce^{3+} et Pr^{3+} , et aussi connu pour ses performances comme matériau laser quand il est dopé au Nd^{3+} et Yb^{3+} . Le but était de croître des fibres monocristallines de haute qualité pour la scintillation, comme il est proche dans sa structure au YAG, on a appliqué les mêmes protocoles de croissance par micro-pulling down, en tenant compte des paramètres thermiques qui diffèrent d'un matériau à un autre. On a présenté l'influence des paramètres telle que la vitesse de tirage et l'effet de ségrégation du dopant sur la qualité macroscopique et microscopique des fibres. Le choix positif des vitesses de tirage, la concentration en élément activateur, joue un rôle primordial dans la qualité des fibres obtenues. Les résultats de caractérisations sur les fibres tirées, du rendement de scintillation et test d'atténuation, confirment la haute qualité optique des fibres et montre une grande maîtrise du procédé de tirage.

Ces recherches sont le fruit d'une collaboration entre les laboratoires regroupant notre laboratoire de Cristallographie de l'université des Frères Mentouri de Constantine1- Algérie, l'institut lumière et matière (ILM) à Lyon1-france, le centre européen pour la recherche nucléaire (CERN) Genève-suisse, et l'Institute for scintillation materials NAS , kharkov-Ukraine (ISMA). Le savoir-faire et les compétences complémentaires des différents acteurs impliqués ont été mis à profit pour mener à bien ce projet.

CHAPITRE I
LES MATERIAUX SCINTILLATEURS

I.1. LES MATERIAUX SCINTILLATEURS

I.1.1. Historique

Un scintillateur est un matériau qui émet de la lumière suite à l'absorption d'un rayonnement ionisant (photon ou particule chargée). sa découverte remonte à 1895 par Röntgen grâce à la fluorescence visible de $K_2Pt(CN_4)$ sur une plaque de verre après exposition aux rayons X. C'était le tout début des matériaux scintillateurs. Donc tout repose sur la détection visuelle en utilisant des matériaux tels que $CaWO_4$ et ZnS . Après 1945, le développement des photomultiplicateurs a donné un second souffle aux scintillateurs et fait naître de nouvelles applications, figure I.1. Au début, tout l'intérêt s'est porté sur les halogénures alcalins avec en tête le sodium dopé thallium $NaI:Tl$ [6,7].

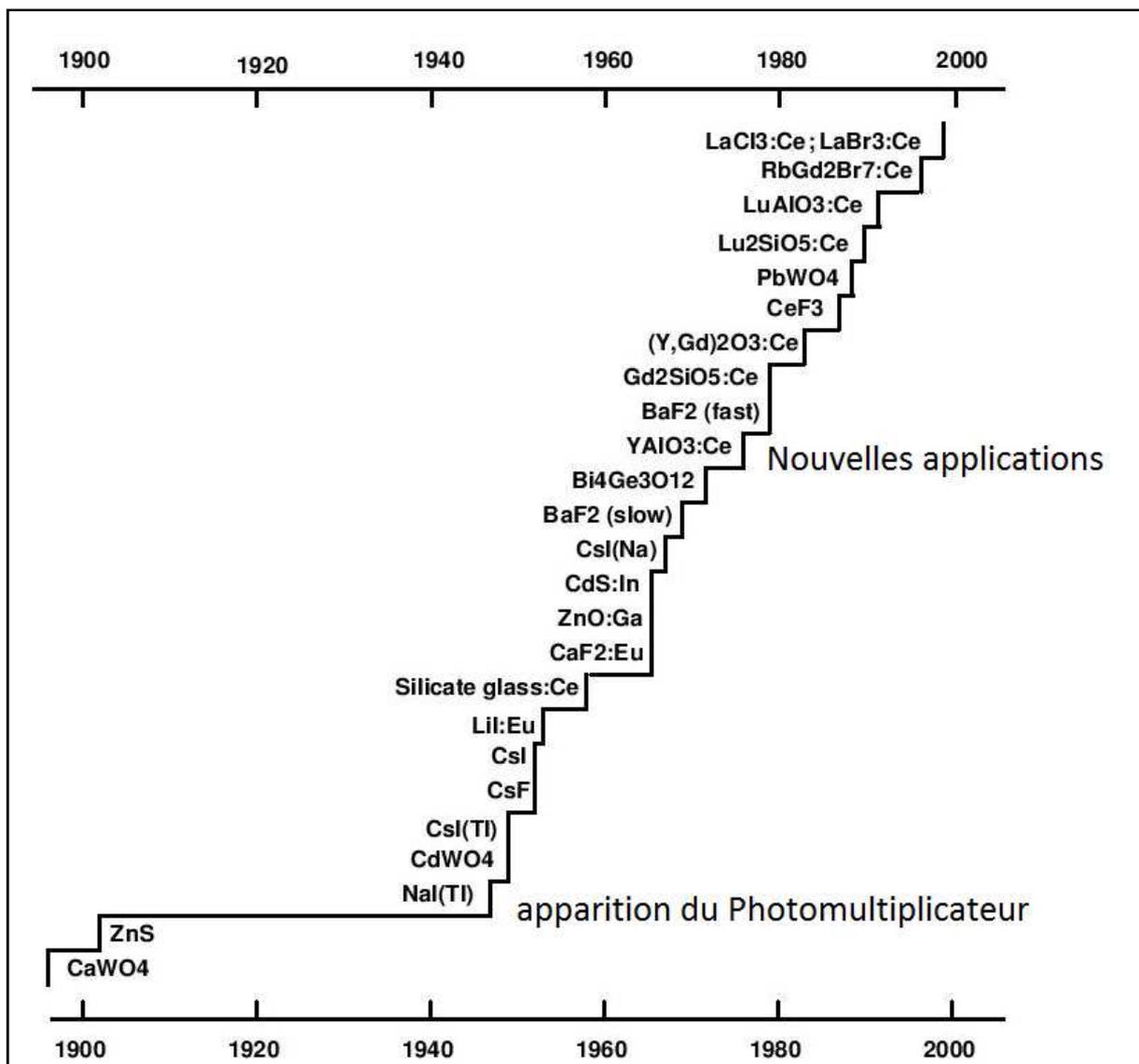


Figure I.1 : Historique de la découverte des principaux scintillateurs inorganiques [8].

En général on s'intéresse à la détection des rayonnements de haute énergie. De nos jours, on retrouve parmi eux, les rayons X, Gamma, et les particules chargées de haute énergie.

Aujourd'hui la recherche des nouveaux scintillateurs met en œuvre deux stratégies :

- i. L'amélioration et l'optimisation des propriétés de matériaux déjà connus tels que PbWO_4 , Lu_2SiO_5 (LSO) dopé Ce^{3+} , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ce qui nécessite une bonne compréhension du mécanisme de scintillation.
- ii. La recherche et la conception des nouveaux matériaux à partir de considérations théoriques comme la famille de halogénures de lanthane dopés cérium ($\text{LnX}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ln} = \text{La, Gd, Lu}$ et $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) [9].

I.1.2. Les différents types de scintillateurs:

Il existe deux grandes familles de scintillateurs.

1. **Les scintillateurs organiques** : composés principalement de H, C et O leur fluorescence est d'origine moléculaire. Ils sont alors constitués par des polymères sous forme massive, ce qui représente un grand avantage du point de vue coût de fabrication mais leur faible densité n'en fait pas de bons candidats pour la détection en physique de haute énergie [10].
2. **Les scintillateurs inorganiques** : leur fluorescence est d'origine cristalline, ils sont :
 - Polycristallins : sous forme de poudres, massifs et films, ils sont largement utilisés dans les anciens écrans de télévision (luminophores). Ces scintillateurs ont rendu possible l'obtention des photographies du corps humain depuis la découverte des rayons X en 1895.
 - Monocristallins : sous forme de matériaux massifs, ils sont utilisés dans l'imagerie médicale et la détection de particules de haute énergie.

I.1.3. Les processus de scintillation:

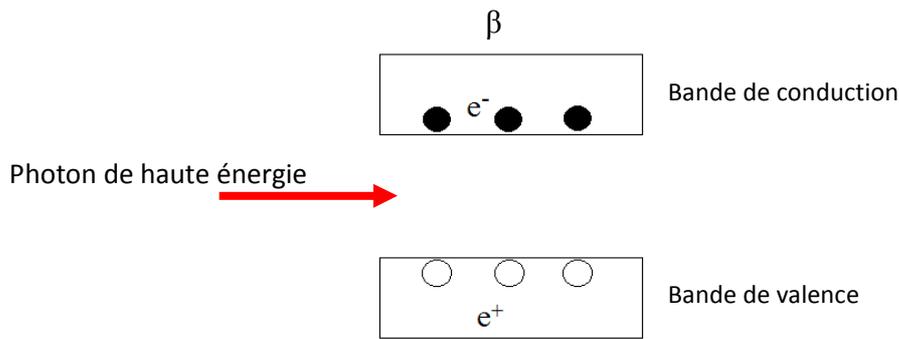
Le principe des matériaux scintillateurs est de convertir une particule de haute énergie (rayonnement gamma, particule alpha, ...) en lumière ultraviolette, visible, ou infrarouge, dont les longueurs d'ondes correspondent aux domaines de sensibilité des différents photodétecteurs actuels (film photographique, photodiode, caméra CCD, photomultiplicateur). Le processus de scintillation est extrêmement complexe, entre l'absorption d'un photon γ et l'émission de plusieurs milliers de photons, un grand nombre de processus de relaxation, de transfert et de migration d'énergie interviennent. Le processus de scintillation peut être divisé en trois parties.

En premier lieu s'effectue l'absorption du photon hautement énergétique, qui donne naissance à un grand nombre d'électrons et de trous qui relaxent respectivement vers le bas de la bande de conduction et vers le haut de la bande de valence. Le rendement de ce processus (appelé β) est généralement estimé à : $\frac{hv}{a.E_g}$ où E_g est la largeur de la bande interdite du matériau considéré (gap), $h\nu$ l'énergie du photon incident et a une constante sans dimension de l'ordre de 2-3 [11]. Ensuite les électrons et les trous relaxés doivent transférer leur énergie vers le centre luminescent qui peut être un dopant, un défaut, un groupement moléculaire ... le rendement de

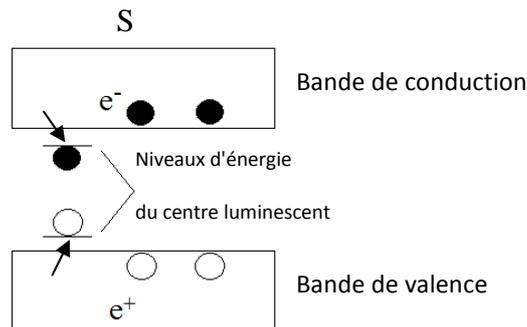
ce processus de transfert d'énergie est noté S. La dernière étape est la luminescence du centre activateur (dont l'efficacité est notée Q). Le rendement global de la scintillation est donc le produit de l'efficacité de chacune de ces étapes (équation I.1) :

$$\eta = \beta.S.Q \quad \text{I.1}$$

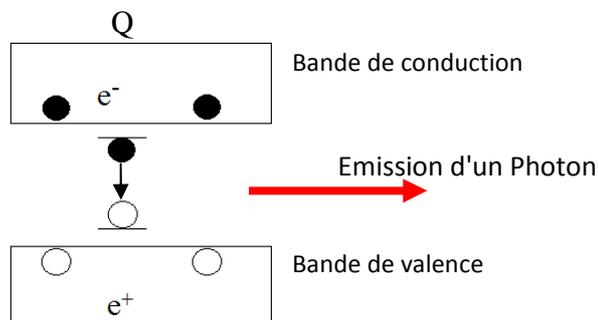
En résumé tous le processus est schématisé comme suit :



- 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.1.4. L'interaction rayonnement-matière :

Les rayonnements électromagnétiques γ ne possèdent pas de charge électrique, et dans la gamme d'énergie qui concerne les scintillateurs (1 keV-10 MeV), l'absorption d'un photon du rayonnement incident par la matière a lieu suivant trois processus principaux : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paire électron / positron (e^- / e^+). L'importance relative de ces trois effets dépend de l'énergie du rayonnement γ incident et du milieu atténuateur (numéro atomique Z). Les domaines de prédominance de chacun de ces interactions sont présentés sur la figure I.2.

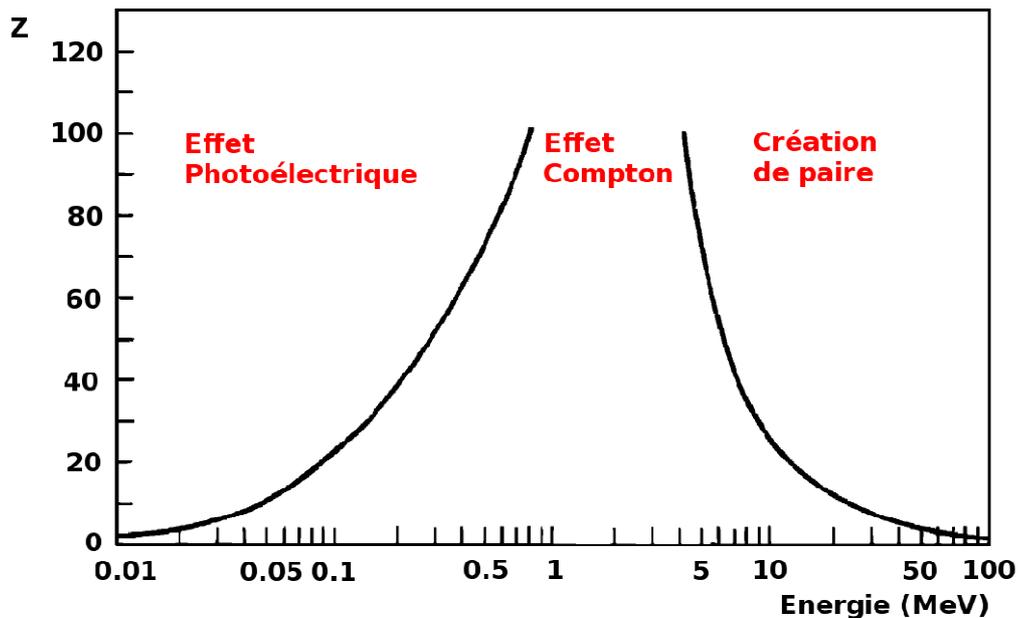


Figure I.2 : Types d'interaction prépondérante suivant l'énergie du photon et le Z du milieu [10].

i- effet photo-électrique :

C'est le phénomène d'extraction d'électrons de la matière sous l'effet de la lumière, il consiste en un transfert de la totalité de l'énergie du photon incident à un électron de l'atome d'un cristal. Ceci induit l'éjection d'un électron très énergétique d'un niveau de cœur de l'atome (souvent la couche K ou L) vers la bande de conduction, et la création d'un trou dans le niveau de cœur, comme le montre la figure I.3.

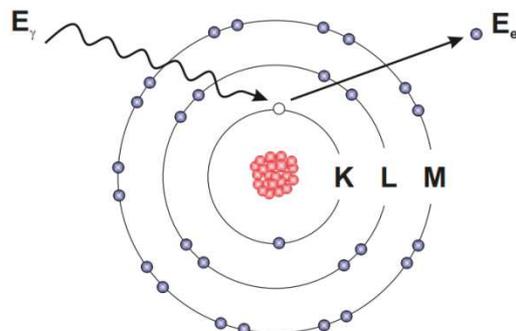


Figure I.3 : Génération d'un photoélectron par interaction d'un photon γ et un électron (niveau de cœur k).

L'énergie cinétique acquise par l'électron éjecté $E_{\text{électron}}$ est égale à la différence entre l'énergie du photon incident E_{photon} et l'énergie de liaison de l'électron E_{liaison} (équation I.2).

$$E_{\text{électron}} = E_{\text{photon}} - E_{\text{liaison}} \quad \text{I.2}$$

Cet effet est dominant dans le cas des photons de faible énergie (quelques dizaine de KeV - figure I.2), et est favorisé dans le cas des atomes à numéro atomique Z élevé, donc l'étude du numéro atomique Z fournit un premier élément de comparaison des scintillateurs.

Dans le cas où les matériaux scintillateurs ne sont pas composés d'un seul élément, on définit le numéro atomique effectif Z_{eff} , donnée par la formule d'écrite dans l'équation I.3:

$$Z_{\text{eff}}^x = \sum_i w_i Z_i^x \quad \text{I.3}$$

Où w_i est la fraction massique de l'élément i de numéro atomique Z dans la formule chimique du matériau, et x est une valeur comprise entre 3 et 4.

Cette formule est valable pour les énergies favorisant l'effet photo-électrique (inférieur a 100 KeV) mais reste un indicateur utile pour pouvoir comparer les différents matériaux.

ii- Effet Compton :

Appelée aussi diffusion Compton est un phénomène de diffusion élastique du photon incident. Il met en jeu le transfert d'une partie seulement de l'énergie d'un photon lorsqu'il entre en collision avec un électron libre (ou très faiblement lié à un atome). La perte d'énergie résulte en une augmentation de la longueur d'onde du photon (diminution de la fréquence). Ce transfert provoque à la fois l'éjection de l'électron "appelé électron de recul" et la déviation du photon d'un angle Θ de sa trajectoire initiale (figure I.4). Ce photon secondaire pourra éventuellement être réabsorbé par le milieu selon les mêmes conditions que le photon gamma primaire.

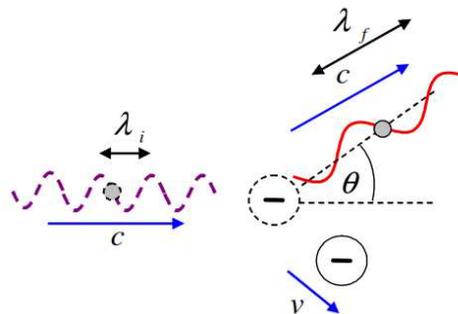


Figure I.4 : Effet Compton (où Diffusion Compton).

iii- Création de paire électron-trou :

Ce processus est possible seulement pour des rayonnements incidents très énergétiques (supérieur à 1.022 MeV, soit deux fois l'énergie de l'électron au repos). Ces photons de haute énergie donnent naissance à une paire électron-positron. Les 1.022 MeV sont nécessaires pour cette création, au delà de cette énergie la création de paires devient le processus le plus probable, l'énergie restante est transmise sous forme d'énergie cinétique aux particules créées. Le photon incident s'annihile et le positron, après avoir été ralenti suffisamment, s'annihile à son tour avec un électron du milieu en donnant naissance à deux photons d'énergie 511KeV chacun, émis dans des directions opposées, Le processus complet est représenté sur la figure I.5.

La section efficace de la création de paires notée σ_p est une fonction croissante de l'énergie du photon incident E_γ [11] donnée par l'équation I.4 :

$$\sigma_p \propto Z^2 \ln(2 E_\gamma), \text{ d'où l'équation : } \sigma_p \propto Z^2 \ln\left(\frac{2.E}{m_0 c^2}\right). \quad \text{I.4}$$

Avec $m_0 c^2$ est l'énergie d'un électron au repos (511 KeV).

La création de paire électron / positron se fait dans le champ coulombien du noyau où le photon incident disparaît pour former une paire (e^-/e^+), (figure I.5).

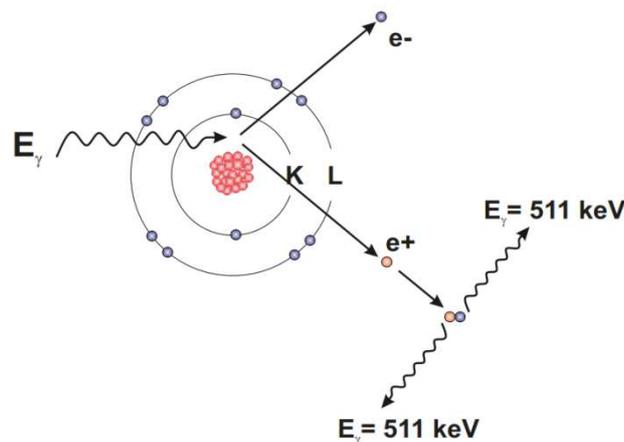


Figure I.5 : Création de paire (e^+/e^-) suivi de l'annihilation du positon.

Dans le cas des matériaux scintillateurs, l'effet photoélectrique est le processus dominant car l'énergie des photons incidents est entièrement absorbée par le cristal. L'effet Compton est source d'erreur lors des mesures de scintillation car il engendre des photons de faible énergie, et qui peuvent soit s'échapper du matériau, soit être absorbés par la suite. Comme cette réabsorption ne se produit pas au même endroit que la première interaction, cela nuit à une bonne résolution spatiale. Cet effet est l'effet dominant dans le cas des photons de forte énergie, et est favorisé dans le cas des atomes à numéro atomique Z élevé. Il est donc préférable l'utilisation des matériaux à un numéro atomique Z élevé et qui présentent une grande fraction photoélectrique (la fraction photoélectrique est la proportion de photons incidents qui interagissent avec le matériau suivant ce processus).

L'absorption du rayonnement électromagnétique par le matériau donne naissance à une paire électron-trou primaire, cette paire primaire possède une énergie suffisante pour générer les électrons et trous secondaires par collisions. Ce processus de formation de paires électron – trou par avalanche se poursuit jusqu'à ce que l'énergie des électrons ne soit plus suffisante. (énergie inférieure à 1.022 MeV). Puis commence l'étape de thermalisation. Les électrons se 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 picoseconde. Il n'existe pas de modèle complet interprétant de façon satisfaisante ce processus pour l'ensemble des scintillateurs inorganiques. Toutefois, 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_{gap}) selon la nature du matériau .

I.1.5. Relaxation des électrons et trous :

Après la création de paires électron-trou, la seconde étape du processus de scintillation est l'étape de relaxation des paires primaires, générées par l'absorption des photons incidents, la relaxation se déroule en deux temps.

i- Multiplication électronique : Dans cette étape on a une multiplication des paires électron-trou qui sont générées soit par la relaxation des électrons énergétiques, soit par la relaxation des trous. L'électron éjecté sur la bande de conduction possède une grande énergie cinétique et va se déplacer dans le cristal, donnant lieu à plusieurs collisions et relaxations inélastiques tant que son énergie cinétique est supérieure à l'énergie de seuil d'ionisation des électrons. Les trous par contre se relaxent par effet Auger et/ou émission de fluorescence X, jusqu'au point où leur énergie devienne inférieure à l'énergie seuil. Les photons de fluorescence X émis sont susceptibles d'être à leur tour réabsorbés par le cristal. Il en résulte une réaction en avalanche avec la diminution progressive de l'énergie cinétique de l'électron primaire et qui se poursuit jusqu'à ce que l'énergie des électrons ne soit pas suffisante ($< 1.022 \text{ MeV}$), à ce stade d'où la multiplication électronique n'est plus possible. La désexcitation des électrons se poursuit alors par thermalisation (création de multiples phonons).

ii- Thermalisation : Dans cette étape les électrons se relaxent vers le bas de la bande de conduction et les trous vers le haut de la bande de valence, cette étape correspond à la perte d'énergie des électrons et des trous par interaction avec les modes de vibrations (phonons).

Ce processus continu jusqu'à ce que un équilibre thermique est atteint ($E_e = k_B T$), avec k_B constante de Boltzman et T la température du milieu. En effet, il n'existe pas un seule modèle pour décrire ce phénomène, mais on peut dire que l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou après multiplication et relaxation soit en général de deux à trois fois l'énergie de la bande interdite (E_{gap}), même si cette valeur peut atteindre huit à dix fois l'énergie de la bande interdite dans certains matériaux comme CeF_3 , ou BaF_2 [12,13].

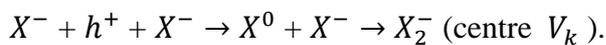
I.1.6. Transfert d'énergie vers les centres luminescents :

Après l'étape de thermalisation où il ya création d'une quantité importante d'électrons et de trous aux limites respectives des bandes de conduction et de valence. Ces électrons et trous vont se désexciter, se recombiner, à savoir que leurs désexcitation prend plusieurs formes selon la nature du matériau utilisé [14,15,16,17].

le processus le plus simple est le transfert direct d'énergie par transfert de charge, c'est à dire qu'un électron et un trou libres des bandes de conduction et de valence, sont capturés par un

centre luminescent ainsi excité et qui pourra par la suite donner lieu à de la luminescence par désexcitation radiative, comme c'est par exemple le cas pour les matériaux semi-conducteurs à gap direct. Ce processus est en général très rapide, environ 10^{-12} à 10^{-11} secondes, et donc avantageux pour les applications nécessitant une réponse rapide du scintillateur. Les centres luminescents peuvent être de différentes natures selon que les matériaux soient à luminescence intrinsèque ou extrinsèque [18]. La luminescence intrinsèque est induite par un des constituants principaux de la matrice alors que la luminescence extrinsèque est due à la présence d'un défaut, généralement un ion activateur aussi appelé dopant, introduit en faible quantité dans le matériau.

i- Nature des centres luminescents : Généralement les paires électrons-trous transfère leur énergie aux ions dopants, mais elles peuvent également transférer cette énergie à d'autres types de centres luminescents, qui peuvent être soit des défauts du cristal, ou bien des excitons auto-piégés. Dans le cas d'un matériau constitué par un ion halogénure (La, Ce, Sm, Lu, Y , un ion X^- peut se lier à un trou h^+ ; qui lui même pouvant ce lier à un nouvel halogénure pour donner un défaut X_2^- , qu'on appelle centre V_k .



Ce centre V_k peut rester tel quel où se combiner avec un excitant du cristal en capturant un électron pour donner un exciton auto-piégé "Self Traped Exciton, STE"[19]. Les excitons auto-piégés sont des espèces transitoires, à durée de vie limitée, et pouvant évoluer de façon diverse, radiativement ou non. Un électron peut également être piégé par une lacune conduisant à l'apparition d'un défaut nommé centre F [20,21], la figure I.6 représente une illustration de l'ensemble des défauts pouvant être présents dans une matrice cristalline.

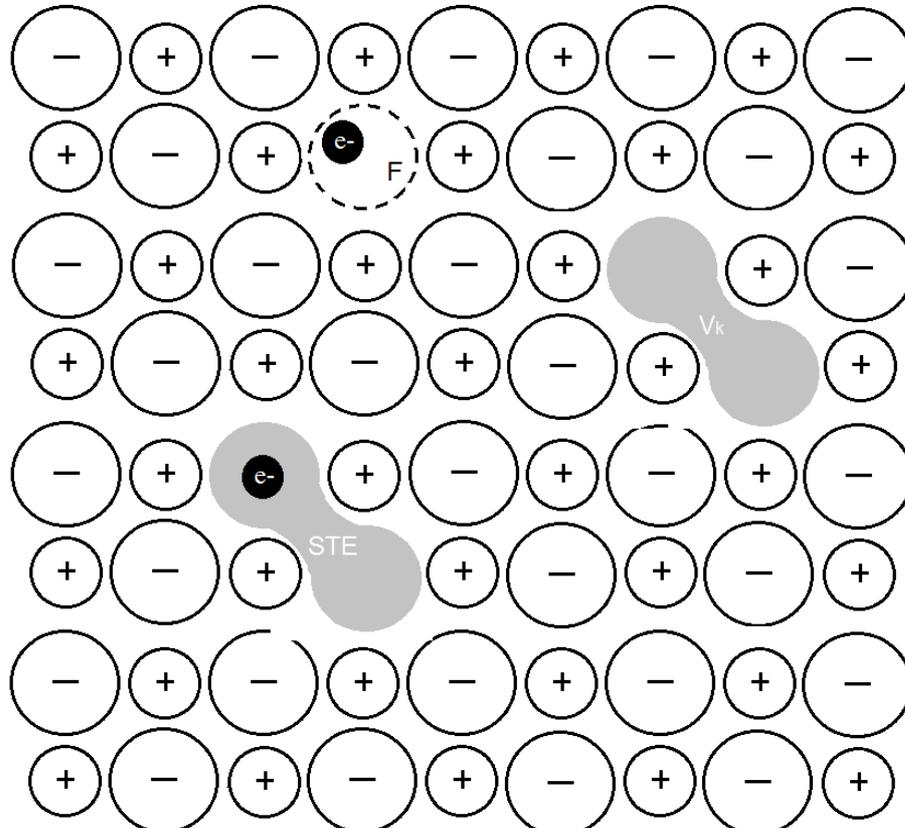


Figure I.6 : Schéma des porteurs de charges piégés dans une matrice cristalline (centre F, centre V_k , exciton auto-piégé « STE »).

Tous les défauts présents dans le réseau cristallin forment des pièges, des centres chargés qui sont une autre alternative à l'ion dopant présent dans la matrice cristalline afin de permettre aux paires électron-trou de transférer leurs énergies.

I-1-7- Les scintillateurs à luminescence intrinsèque et extrinsèque :

I.1.7.1. Les scintillateurs à luminescence intrinsèque :

Dans le cas des scintillateurs à luminescence intrinsèque, il existe différents types de recombinaisons radiatives possibles (figure I.7) .

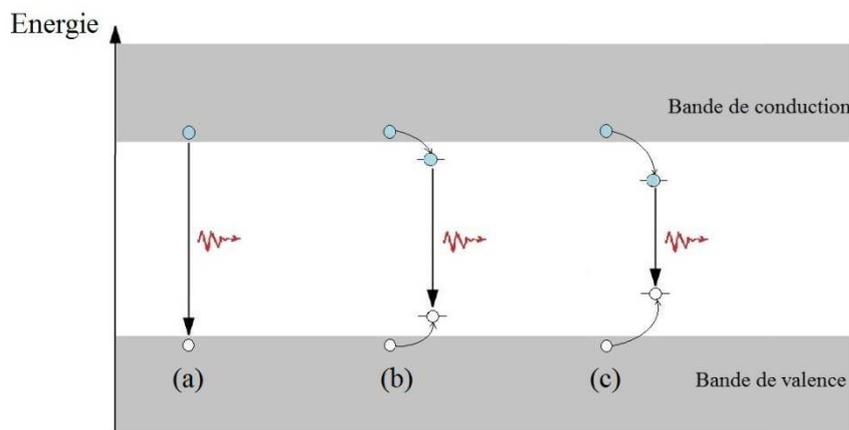


Figure I.7: Les différents recombinaisons radiatives possibles pour un scintillateur intrinsèque: (a) recombinaison directe. (b) Relaxation excitonique. (c) Transfert de charges.

* *Recombinaison directe* :

C'est une caractéristique des matériaux à gap direct, elle se résume en une recombinaison radiative d'une paire thermalisée qu'elle n'a nul besoin d'un autre transfert. De ce fait l'émission lumineuse est très rapide, comme c'est le cas des semiconducteurs à gap directe : oxyde de zinc (ZnO) ou le sulfure de cadmium (CdS).

* *Relaxation excitonique* :

Des excitons peuvent se former et relaxer, c'est le cas des cristaux ioniques à luminescence intrinsèque, exemple le fluorure de cérium ou de baryum (CeF_3 , BaF_2). On parle d'exciton des lors qu'une paire électron-trou est liée par des forces de coulomb. Les excitons peuvent être libres, auto-piégés (STE : Self Trapped Exciton) par la déformation qu'ils induisent au champ coulombien de la matrice cristalline, ou encore piégés par des défauts. Ces excitons peuvent ensuite relaxer radiativement par recombinaison de la paire électron-trou comme décrit dans la figure I.7.

* *Transfert de charges* :

Il est possible d'observer des transferts de charges entre les ions d'un cristal, comme dans le cas des transferts entre les ions Ce^{3+} du fluorure de cérium.

I.1.7.2. Luminescence croisée ou “ Crossluminescence ” :

Découvert en 1984 sur des cristaux de BaF_2 , la cross luminescence aussi appelée transition cœur-valence ou encore luminescence libre d'Auger [22], est une émission UV induite par la relaxation d'un trou entre deux bandes de cœur. Cette transition n'est possible que lorsque l'écart entre ces deux bandes est inférieur au gap (figure I.8) [17]. La crossluminescence étant une transition permise, son temps caractéristique est très court par exemple de l'ordre de 0.8 ns pour BaF_2 .

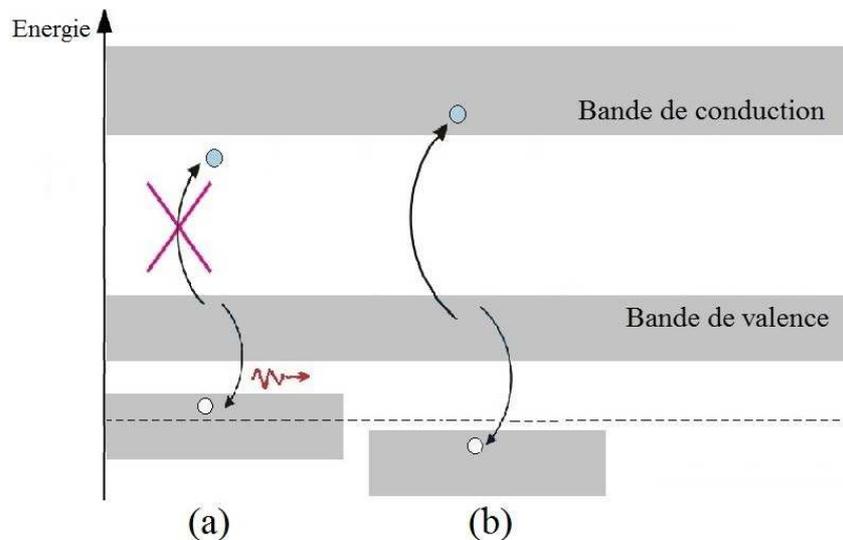


Figure I.8: Schéma du mécanisme de l'émission (a) crossluminescence, (b) la relaxation Auger.

Cette émission très rapide a attiré une grande attention au moment de sa découverte pour l'élaboration de nouvelles techniques pour la TEP (Tomographie à Emission de Positons). Il n'en reste pas moins que cette luminescence a deux grands inconvénients, la gamme spectrale de son émission (UV lointain) qui rend sa détection difficile et son très faible rendement de scintillation qui n'excède généralement pas les 2000 photons/MeV [23] Ce faible rendement de scintillation vient de la faible probabilité de conversion de l'énergie incidente en trous dans les bandes de cœur.

I.1.7.3. Les scintillateurs à luminescence extrinsèque :

Dés qu'on introduit un dopant appelé aussi élément activateur dans la matrice cristalline d'un matériau pour améliorer sa luminescence, on dit que le matériau est à luminescence extrinsèque.

I.1.8. La luminescence :

Si la désexcitation du centre luminescent se fait sous forme radiative, on parle alors de luminescence et c'est la dernière étape du processus de scintillation. Dans le cas où le dopant est du cérium, la désexcitation se fera sous la forme radiative ou bien sous la forme de relaxation multiphonon.

L'écart énergétique entre les premiers niveaux excités $5d$ et le niveau fondamental $4f$ étant très grand ($\sim 2\text{eV}$) et les écarts entre les différents niveaux Stokes de la bande $5d$ étant faible [24], la possibilité de relaxation multiphonons du Ce^{3+} est limitée et négligeable. La désexcitation de Ce^{3+} se fera donc préférentiellement par l'émission d'un photon provenant de la transition inter-configurationnelle $4f^05d^1 \rightarrow 4f^15d^0$ de l'ion Ce^{3+} . Cette transition est permise à l'ordre dipolaire électrique et vérifie les règles de sélection de spins. Il s'ensuit une émission rapide dont les longueurs d'onde sont suffisamment grandes pour que les photons ne soient pas réabsorbés par la matrice cristalline. Idéalement, si un photon est émis par chaque paire électron-trou créée, le rendement de luminescence de cette dernière étape Q devrait être égal à 1. Toutefois, les niveaux les plus bas de la configuration $5d$ étant situés non loin de la bande de conduction de la matrice, une simple activation thermique à partir de températures juste supérieures à la température ambiante est susceptible d'induire un transfert d'électrons vers les états de la bande de conduction (auto-ionisation des ions Ce^{3+}). Ces phénomènes parasites entraînent une perte d'efficacité lors de la luminescence et un rendement Q inférieur à 1. Ce rendement peut même devenir nul, comme dans le cas du Lu_2O_3 [25].

I.1.8.1. Choix de l'ion dopant :

Le choix d'un élément activateur est primordial pour améliorer le rendement d'un scintillateur, il existe deux grandes familles d'ions utilisées pour doper les matrices cristallines.

i- Les ions à configuration ns^2 :

Les ions à configuration ns^2 , tel que Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} ($6s^2$) qui sont principalement utilisés dans le dopage des halogénures alcalins comme CsI-Tl^+ ou NaI-Tl^+ présentent des transitions radiatives 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 donne des temps de vie relativement longs (une centaine de nanosecondes).

ii- Les ions terres rares :

Dans ce cas on observe soit une transition interconfigurationnelle $5d-4f$ autorisée à l'ordre dipolaire électrique donc rapide, soit une transition interconfigurationnelle $4f-4f$ interdite, plus lente.

- Les émissions dues à des transitions $5d-4f$ sont des émissions spectralement larges et dont la longueur d'onde centrale varie avec la composition de la matrice hôte. Les orbitales $5d$ n'étant pas écrantées par d'autres orbitales, elles subissent l'effet du champ cristallin [26]. Dans notre étude nous avons privilégié comme dopant l'ion Ce^{3+} pour lequel la transition radiative est du type $5d-4f$, ce qui lui donne un déclin rapide de l'ordre de 15 à 60 ns et le maximum de sa large bande d'émission déplacé de l'UV au rouge selon la matrice hôte dans laquelle il est inséré. L'état fondamental $4f^1$ est formé de deux niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ séparés d'environ 2000 cm^{-1} en raison du couplage spin-orbite. Selon la symétrie du champ cristallin, la configuration $5d^1$ peut donner de deux à cinq niveaux dont le plus bas en énergie sera le point de départ de la

transition 5d-4f. Tout cela donne à l'émission de l'ion Ce^{3+} une structure en doublet caractéristique, en général dans la partie ultraviolette ou violette du spectre de la lumière. Le schéma de la figure II-7 représente ces transitions en diagramme de bande. La différence d'énergie entre les états 5d et 4f étant supérieure à 2,5 eV [24], une relaxation multiphonons non radiative de l'état 5d vers l'état 4f est peu probable. Toutefois, lorsque le niveau d'énergie le plus bas de l'état 5d se trouve au même niveau que la bande de conduction (ou à un écart énergétique faible au regard de l'agitation thermique), l'excitation de l'électron 4f vers une orbitale 5d peut conduire à l'auto-ionisation de l'ion Ce^{3+} et à la perte de l'énergie d'excitation : l'électron est alors délocalisé. Pour cette raison, on n'observe pas de luminescence dans le cas de matériaux comme $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ à température ambiante. Il est donc important, lorsqu'on étudie des matériaux où l'ion Ce^{3+} est l'espèce luminescente, de connaître la position relative des niveaux 5d par rapport à la bande interdite de la matrice hôte (figure I.9).

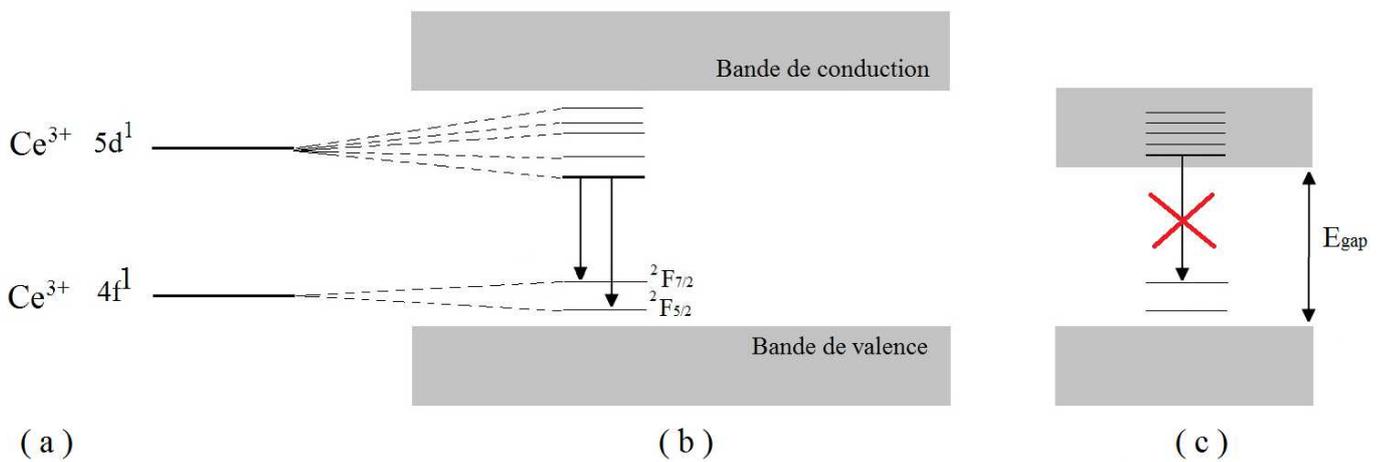


Figure I.9- Niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} (a)- libre, (b)- au sein d'une matrice à large bande interdite, (c)- au sein d'une matrice à faible bande interdite

Les émissions dues à des transitions 4f-4f sont spectralement fines et la position de leurs centres reste constante dans différentes matrices hôtes. Cette différence s'explique car les électrons 4f sont écrantés par les électrons 5s et 5p. La transition 4f-4f étant interdite par les règles de parité et ont donc des temps de vie caractéristiques longs de l'ordre de la milliseconde, comme c'est le cas de l'ion terbium Tb^{3+} qui est un exemple terre rare présentant une émission 4f-4f. La position spectrale de ses bandes d'émission n'est pas dépendante de la matrice hôte, ce qui fait des scintillateurs peu intéressants pour des applications nécessitant des transitions rapides.

I.1.9. Paramètres caractéristiques et évaluation d'un scintillateur :

I.1.9.1. Probabilité d'interaction du photon incident dans le cristal :

Les photons de hautes énergies interagissent avec la matière au moyen de trois processus principaux : L'effet photoélectrique, effet Compton, et la création de paires électron-positron. Pour un Crystal désigné par une formule générique $A_xB_yC_z$, la probabilité qu'un photon interagisse en traversant un centimètre de matériau, ou probabilité d'interaction linéique μ (cm^{-1}) est alors donnée par la formule I.5 [15,27,28].

Cette probabilité augmente en fonction de l'épaisseur de matériau à traverser, en particulier la probabilité d'une absorption totale.

$$\mu = \frac{n_e \cdot \sigma_e}{Z_{eff}} \quad \text{I.5}$$

Avec :

- n_e la densité électronique
- σ_e la section efficace d'absorption du matériau
- Z_{eff} le numéro atomique effectif du matériau

pour le calcul de Z_{eff} :

$$Z_{eff} = W_A Z_A + W_B Z_B + W_C Z_C$$

Avec :

Z_A le numéro atomique de l'élément A

W_A le pourcentage massique de l'élément A dans la composition du Crystal $A_xB_yC_z$ (équation I.6).

$$W_A = \frac{x \cdot M_A}{x \cdot M_A + y \cdot M_B + z \cdot M_C} \quad \text{I.6}$$

M_A la masse atomique de l'élément A.

La section efficace d'absorption, elle dépend des trois phénomènes d'absorption que nous avons détaillés précédemment : effet Compton, effet photo-électrique, création de paires électron-positron [15].

$$\sigma_e = \sigma_{\text{Compton}} + \sigma_{\text{photoélectrique}} + \sigma_{\text{électron-positron}}$$

- La section efficace d'absorption de l'effet Compton σ_{Compton} sera donnée par la formule I.7 :

$$\sigma_{\text{Compton}} \propto \frac{Z_{eff}}{E_{\text{photon}}} \quad \text{I.7}$$

- Si les valeurs de : $E_{\text{électron}} \gg E_{\text{liaison}}$, et la section efficace sera donnée par la formule I.8:

$$\sigma_{\text{photoélectrique}} \propto \frac{Z_{\text{eff}}^5}{Z_{\text{photon}}^3} \quad \text{I.8}$$

- la production de paires électron-positron, rendue possible si le photon incident possède une énergie supérieure à $2.m_e c^2 = 1,02 \text{ MeV}$ et il aura une section efficace égale à (équation I.9):

$$\sigma_{\text{Compton}} \propto Z^2 \cdot \text{Ln}(2 \cdot E_{\text{photon}}) \quad \text{I.9}$$

Donc plus le photon incident aura une énergie élevée et plus la probabilité d'interaction de ce dernier sera faible. De se faite une manière d'accroître cette probabilité d'interaction est de travailler avec des matériaux denses (n_e grand) et de Z_{eff} élevé. Plus ces facteurs seront élevés et plus la densité électronique du matériau sera grande, augmentant ainsi la probabilité d'interaction. De plus un cristal de faible dimensions mais de densité ρ élevée pourra détecter le même nombre de photons qu'un matériau de densité plus faible mais de volume plus important. Ce facteur joue donc sur la résolution spatiale des systèmes utilisés et la possibilité de déduire ces mêmes systèmes. Enfin, à densité ρ égale, un Z_{eff} élevé favorisera l'apparition des effets photoélectriques par rapport aux effets Compton. Comme seuls les événements photoélectriques sont à prendre en compte, on cherchera le plus souvent à travailler avec des matériaux denses et de fort Z_{eff} . L'influence de ces paramètres sur la fraction photoélectrique f_{phe} et la probabilité d'interaction linéique μ peut être observée sur le tableau I.1.

Cristal	Densité (ρ)	Z_{eff}	f_{phe}	μ (cm^{-1})
YAlO ₃ :Ce	5,4	23	32	0,47
Lu ₂ SiO ₅ :Ce	7,4	57	35	0,83
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7,1	63	40	0,90
Gd ₂ SiO ₅ :Ce	6,7	50	25	0,71

Tableau I.1 : Caractéristiques matérielles de différents cristaux

I.1.9.2. Déclin de scintillation :

Le déclin de scintillation décrit le temps moyen d'émission des photons de scintillation après l'absorption d'une seule particule de haute énergie (rayonnement ionisant). Comme le

processus de scintillation est complexe et qu'il met en jeu plusieurs modes de transfert d'énergie, son déclin n'est pas toujours exponentiel. Il est déterminé par les constantes de temps des étapes de transfert et de luminescence. Ces deux étapes étant consécutives, le déclin est déterminé par l'étape la plus lente des deux [29]. Le paramètre généralement utilisé pour évaluer le déclin est le temps durant lequel x% de la lumière totale de scintillation sera émise, généralement il est évalué à l'émission de 90% de la totalité de la lumière d'un événement de scintillation.

Alors que le processus de transfert peut être instantané, le processus de luminescence est soumis à une limite physique fondamentale, le temps de vie radiatif τ_r . Dans le cas de l'émission due aux transitions 5d-4f des terres rares, ce temps de vie est lié à la longueur d'onde d'émission λ et à l'indice de réfraction n du matériau (équation I.10) [30].

$$\tau_r \propto \frac{\lambda^2}{n(n^2+2)^2} \quad \text{I.10}$$

Donc les émissions lumineuses dans l'ultraviolet seront plus rapides que celles dans la partie visible du spectre. Néanmoins, on a une meilleure sensibilité des détecteurs dans la partie visible du spectre. Le choix d'un scintillateur rapide doit donc se faire en prenant en compte de ces deux paramètres. Afin d'obtenir des déclins les plus courts possibles, on favorisera donc les transitions optiques strictement permises avec des durées de vie de l'ordre de la dizaine ou de vingtaine de nanosecondes. De ce fait trois types de transitions répondent à ce critère : les transitions entre niveau de cœur et le niveau de valence (core valence luminescence CVL), les transferts d'énergie entre électron et trou d'un matériau semi-conducteur à gap directe, les transitions 5d \rightarrow 4f des ions terre rares. Dans cette dernière catégorie, les Lanthanides sont les ions aux déclins les plus courts. Parmi les Lanthanides, on préférera utiliser ceux dont les longueurs d'onde d'émission correspondent aux sensibilités des détecteurs et rejeter les ions aux déclins plus courts mais aux longueurs d'onde d'émission se situant dans l'ultraviolet lointain.

Cette luminescence rapide peut être observée pour les ions Ce^{3+} , Pr^{3+} et Nd^{3+} [31]. En terme d'énergie, pour une même matrice cristalline, les transitions des ions Pr^{3+} se situent à des énergies supérieures à celle du Ce^{3+} , avec des décalages respectifs de 1,5 et 2,8 eV [24]. Par conséquent, la longueur d'onde d'émission de la transition $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ 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.

Un scintillateur met en général en œuvre différents mécanismes de scintillation, conduisant à des temps de vie différents selon le mécanisme. Ainsi, lorsqu'un piège intervient dans l'étape de transfert et libère progressivement les porteurs de charge, le temps de vie correspondant à ce phénomène peut être très long [32]. On caractérise alors un scintillateur par des constantes de temps correspondant à des mécanismes plus ou moins rapides. En modélisant chaque mécanisme par une loi de décroissance exponentielle de la luminescence correspondante, on peut définir [33] la constante de temps τ d'un mécanisme par la relation qui lie l'intensité I de la lumière émise avec le temps t (équation I.11):

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{I.11}$$

Qui reflète alors la contribution du mécanisme à l'ensemble de la lumière émise par le scintillateur suite à l'absorption du photon incident. Un scintillateur peut donc avoir des composantes lentes et rapides décrivant la décroissance de son émission de lumière. Lorsqu'il existe une composante très lente au regard de l'application du matériau scintillateur, on parle de luminescence persistante, ou afterglow. Ce facteur d'évaluation d'un scintillateur est particulièrement critique dans les applications nécessitant des mesures à intervalles successifs rapprochés, comme en imagerie CT. La luminescence persistante se traduit en effet par un effet de rémanence pour les mesures successives, ce qui dégradera la qualité des images obtenues. Il est ainsi souhaitable en imagerie CT d'atteindre une luminescence persistante inférieure à 0,01% de l'intensité lumineuse maximale 3 ms après l'absorption du photon X incident [34].

I.1.9.3. Mesure du déclin de scintillation :

Les mesures des déclin de scintillation sont enregistrées selon la méthode de "coïncidence retardée, décrite par Bollinger [35]. Le montage (Figure I.10) utilise un convertisseur temps-amplitude à "coups multiples" proposé par Moses [36].

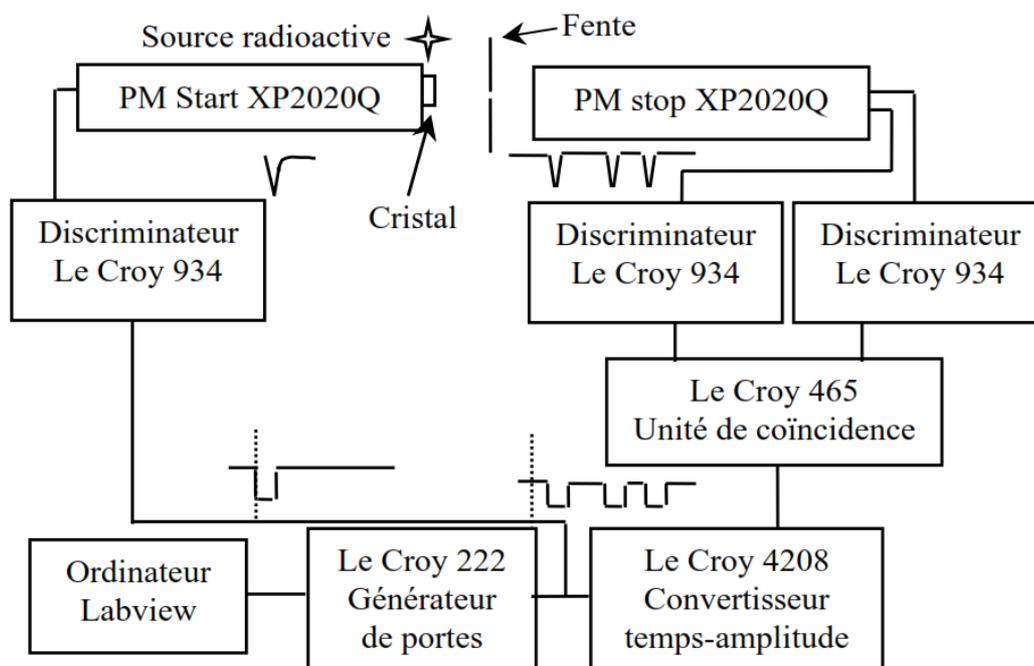


Figure I.10 : Schéma du montage utilisé pour les mesures de déclin de scintillation.

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 I.11.a) et enregistrée dans un histogramme (Figure I.11.b), 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 peut 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 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 ou CsF créent rapidement un pulse "start" intense. L'autre photon de 511 keV interagit avec le matériau, ce qui conduit au pulse "stop", voir figure I.11.

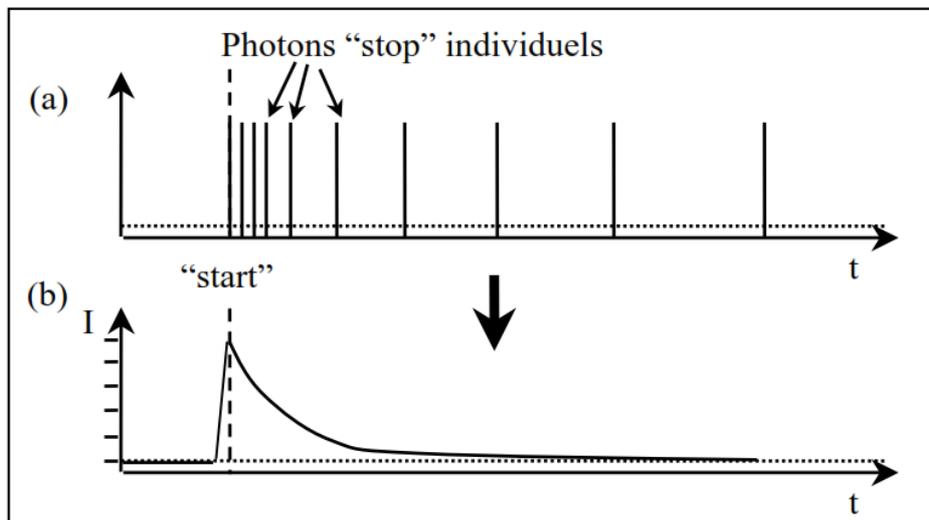


Figure I.11 : Construction du spectre de temps de vie : (a) temps d'arrivée des photons "stop" par rapport au photon "start", (b) le déclin de scintillation construit à partir de l'accumulation de ces spectres.

I.1.9.4. Rendement de scintillation ou " Light Yield " :

Le rendement de scintillation ou "Light Yield" noté LY est une grandeur qui quantifie l'efficacité d'un scintillateur. Cette grandeur s'exprime en nombre de photons de luminescence émis par MeV (ph/MeV) d'énergie absorbée. Généralement, on cherche toujours à avoir le rendement lumineux le plus élevé possible et une certaine partie de la recherche sur les matériaux scintillateurs est dédiée à la découverte de nouveaux matériaux aux rendements lumineux toujours plus élevés. C'est un paramètre clef pour la grande majorité des applications, plus le rendement d'un scintillateur est important plus il est facile de détecter l'interaction des rayonnements ionisants, le LY varie de quelques dizaines de photons par MeV à environ 100.000 Ph/MeV. Pour déterminer la grandeur du Light Yield, on utilise la formule ci dessous qui permet d'écrire l'efficacité de scintillation comme le produit de l'efficacité de chacune des étapes mises en jeu (équation I.12) [37] :

$$LY = \beta \cdot S \cdot Q \quad \text{I.12}$$

Où β représente l'efficacité de conversion de l'énergie de la particule ionisante (E_γ) en paire électrons-trous après relaxation, on considère généralement (équation I.13):

$$\beta = \frac{E_\gamma}{(2,5 \pm 0,5).E_{gap}} \quad \text{I.13}$$

Avec E_{gap} l'énergie correspondant à la bande interdite du matériau considéré. S Représente l'efficacité de transfert des charges vers les centres de recombinaison. Enfin Q est le rendement quantique des centres luminescences eux mêmes et il peut être caractérisé en photo-luminescence. Figure I.12 représente les rendements de scintillation mesurés pour différents scintillateurs en fonction de la largeur de la bande interdite E_{gap} [38].

La courbe décrit la limite théorique dans le cas d'efficacités Q et S maximales de 1 et un coefficient β pris égal à $(10^6/2,5.E_{gap})$. Les zones hachurées donnent l'ordre de grandeur des largeurs de bande interdite selon le type de matériau. On remarque que le LY expérimental des bromures et des chlorures ($LaCl_3:Ce$, $LaBr_3:Ce$, $K_2LaCl_5:Ce$, $RbGd_2Br_7:Ce$) est proche du rendement théorique maximal, à l'inverse des oxydes et des fluorures qui restent éloignés. Les raisons pour un tel comportement restent incertaines mais pourront trouver son origine dans la nature même du matériau, car les niveaux 4f trop éloignés de la bande de valence nuisent à l'efficacité de la capture des trous par l'ion Ce^{3+} , ce qui donne une valeur de S faible. De plus l'incertitude sur le facteur β peut aussi expliquer certains écarts observés.

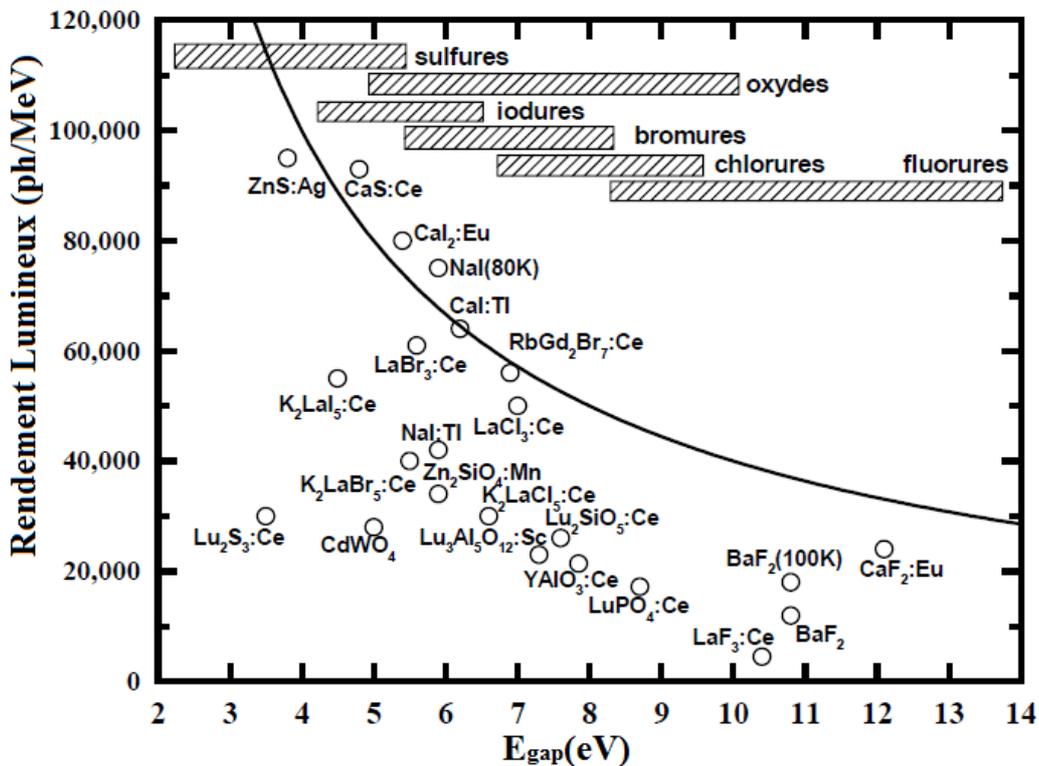


Figure I.12 : Rendements lumineux expérimentaux et théoriques ($LY = 10^6/2,5.E_{gap}$) de différents scintillateurs et luminophores, en fonction de l'énergie de leur bande interdite E_{gap} .

I.1.9.5. Mesure du rendement de scintillation :

i-Système de détection :

Pour mesurer la quantité de lumière émise par un cristal, on accole à ce dernier un photomultiplicateur. Celui-ci est principalement constitué d'un tube à vide, la photocathode, les dynodes et l'anode. Les photons émis par le cristal arrivent sur une fenêtre de verre et traversent une photocathode, cette dernière étant constituée d'une fine couche de métal ou de semi-conducteur. Lorsqu'un photon atteint cette couche, il excite un électron de la bande de valence, qui est alors diffusé vers la surface de la couche, de ce fait on l'appelle photoélectron. Les photoélectrons quittent la surface de la photocathode avec une énergie correspondant à celle du photon incident moins l'énergie d'extraction de la photocathode, ensuite les photoélectrons passeront par un système de multiplication électronique, qui a pour but de transformer le photoélectron initial en un paquet d'électrons suffisant pour constituer un signal électrique mesurable. Chaque dynode étant maintenue à une valeur de potentiel plus importante que la précédente, la différence de potentiel entre la dynode et la dynode suivante accélère les électrons ainsi émis, qui acquièrent suffisamment d'énergie pour générer un certain nombre d'électrons secondaires sur la dynode suivante. Il se produit donc, de dynode en dynode, un effet d'avalanche qui va peu à peu accroître le flux d'électrons, qui arrivé en fin de course sur l'anode, se traduit par un signal électrique intense suffisamment mesurable [39], figure I.13. Un photomultiplicateur ainsi transforme un signal lumineux en signal électrique, le nombre d'électrons générés est proportionnel au nombre de photons détectés. Idéalement, son maximum de sensibilité doit correspondre à la longueur d'onde du maximum d'émission du cristal scintillateur.

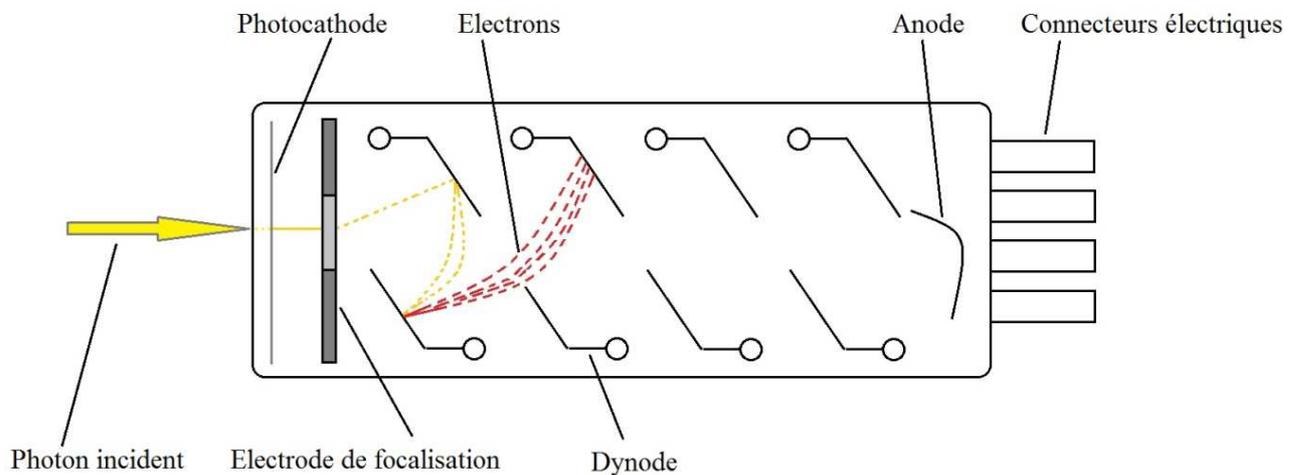


Figure I.13 - Schéma d'un Photomultiplicateur.

Comme l'indice de réfraction du cristal est de 1.8 et celui de la fenêtre du photomultiplicateur de 1.5 (fenêtre au borosilicate), des pertes de signal peuvent intervenir sous forme de réflexions totales ou partielles sur la fenêtre dues à ce saut d'indice (pertes de Fresnel). Pour éviter ces pertes on applique une graisse de silicone incolore qui agira comme un adaptateur d'impédance entre les deux milieux et favorisera la transmission des photons du cristal jusqu'à

la photocathode du photomultiplicateur. Dans nos mesures nous avons utilisé le photomultiplicateur Photonis XP2020Q dont la sensibilité entre 150 et 650nm avec un maximum de sensibilité à 420nm.

ii-Système de mesure :

Après conversion du signal lumineux en signal électrique, qui est renvoyé directement sur un oscilloscope branché en sortie du photomultiplicateur afin de visualiser le signal de scintillation du cristal, une fois la trace enregistrée par l'oscilloscope, nous utilisons pour le traitement, un programme développé sous LabVIEW dont le rôle est de calculer l'intégrale de chaque événement et de construire un histogramme de ces aires. Afin d'obtenir le rendement de scintillation, il est nécessaire de déduire le nombre de photons détectés à partir de l'aire calculée pour chaque événement et de l'amplitude du signal correspondant à un photon unique [40]. Ce traitement nous permet de calculer le nombre de photons détectés, ensuite il nous reste à corriger ces données par l'efficacité de détection du capteur utilisé.

iii-Luminescence retardée ou "afterglow" :

Le phénomène de la luminescence retardée appeler aussi « afterglow » est observé longtemps après une excitation (temps de vie supérieur a une seconde). Ce phénomène est exploité notamment pour les luminophores d'acquisition, figure I.14. Il est lié dans la plupart des cas à la présence d'impuretés. En effet, lorsque le cristal est soumis à une irradiation, les électrons-trous migrent vers les bandes de valence et de conduction. Cependant, il arrive que les électrons soient piégés par les impuretés au lieu de migrer vers le centre luminescent . Il s'en suit alors une émission de photons retardés générée soit par photo- ou thermo-stimulation.

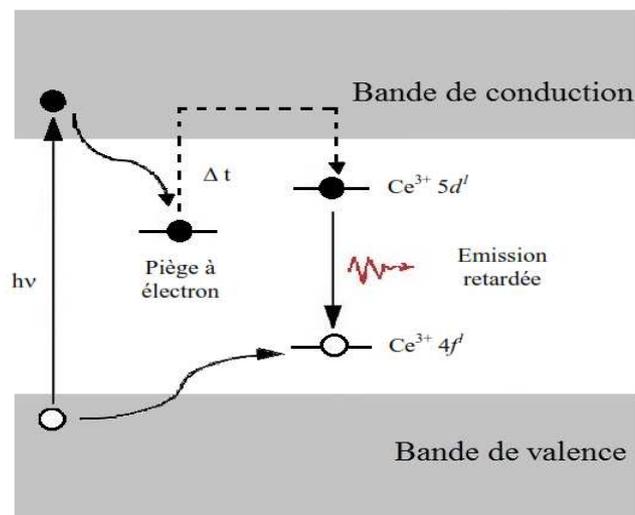


Figure I.14 - Schéma du phénomène "afterglow" pour une matrice dopée Cérium.

I.2. APPLICATIONS DES MATERIAUX SCINTILLATEURS :

I.2.1. Introduction :

De nos jours les matériaux scintillateurs sont très largement utilisés dans le domaine de la physique des hautes énergies, de l'imagerie médicale, l'exploration géophysique notamment pétrolière où encore la sécurité dans les aéroports par le contrôle des bagages et des voyageurs,...L'application la plus spectaculaire est certainement la détection en physique des hautes énergies engendrée par la construction du Grand collisionneur de hadrons « Large Hadron Collider, LHC » au CERN destiné à la recherche du boson de Higgs, figure I.15.



Figure I.15 - Le Grand collisionneur de hadrons « LHC » au CERN

I.2.2. Physique des hautes énergies :

L'accélérateur de particules du CERN (LHC) mis en fonction depuis le 10 septembre 2008 est dédié à l'étude des différents aspects de la collision proton-proton à 14 TeV. Cet anneau de 27 kilomètres est jalonné d'aimants supraconducteurs qui augmentent l'énergie de deux faisceaux de particules, qui circulent dans des directions opposées à une vitesse proche de celle de la lumière avant d'entrer en collision en quatre points de l'anneau où se situent quatre détecteurs de particules, ATLAS, CMS, ALICE et LHC.

I.2.3. Imagerie médicale :

De nombreuses techniques d'imagerie médicale emploient les matériaux scintillateurs. Ces techniques peuvent se diviser en deux catégories, la première catégorie regroupe les techniques qui utilisent des mesures en continu [30] tel que la tomographie de rayons X et la deuxième catégorie qui utilise des mesures pulsées telles que la gamma caméra et la tomographie à émission de positons (TEP) [18].

I.2.3.1. Tomographie de rayons X :

Le but de la tomographie à rayons X est l'exploration des structures anatomiques internes du corps humain par tranches successives de quelques millimètres d'épaisseur chacune, en projetant un faisceau collimaté de rayons X sur la cible. Son principe repose sur l'absorption plus ou moins importante des rayons X selon la partie du corps qu'ils traversent, le faisceau pouvant être fortement atténué par exemple dans le cas des os et très peu dans le cas des tissus mous [41], puis détecté et évalué à la sortie du patient par des cristaux scintillateurs couplés à des photodiodes. L'image qui résulte de cette projection caractérisera les variations d'atténuation, donc les variations de densité du milieu observé. On fait ensuite tourner le faisceau de rayons X avec les détecteurs autour du patient afin d'enregistrer de multiples projections de l'organe sondé et permettre la construction tomographique de cet organe (figure I.16).

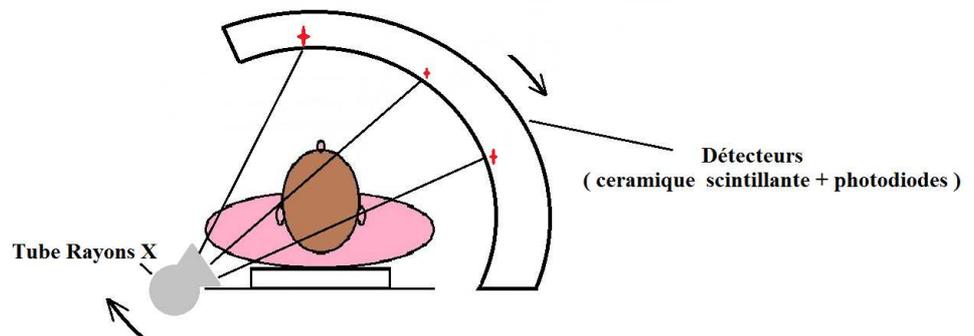


Figure I.16 - Schéma décrivant la méthode de Tomographie de rayons X

Pour une bonne résolution de l'image obtenue, le matériau scintillateur doit répondre à deux importants paramètres :

- Un rendement des cristaux scintillateurs élevé, pour pouvoir distinguer de faibles variations d'intensité de rayons X qui conduit à un bon contraste de l'image obtenue.
- Une bonne résolution spatiale (la plus petite distance entre deux objets visibles sur l'image). Pour l'améliorer, les détecteurs doivent être de dimensions réduites avec des déclinés de scintillations les plus courts possible.

I.2.3.2. Gamma caméra :

Depuis sa découverte en 1957 par le physicien américain H.O.Anger, la gamma caméra est un instrument de médecine nucléaire le plus répandu au monde, appelé aussi « caméras à scintillation » elle permet aux médecins nucléaires d'effectuer des « scintigraphies », examens qui fournissent des diagnostics détaillés sur le fonctionnement de la thyroïde, du cœur, des poumons, et de bien d'autres organes du corps humain. L'examen consiste à administrer au patient des produits radio-pharmaceutiques " lourds ". Ces marqueurs émettent des rayonnements gamma qui vont être détecté par la gamma caméra qui se compose de scintillateurs et de photomultiplicateurs. Généralement une image à deux dimensions est obtenue lorsque l'appareillage es composé de deux caméras en opposition, mais il est possible de construire une image en trois dimensions, c'est la SPECT (Single-Photon Emission Computed Tomography). Grâce à l'informatique, des calculs complexes transforment la

répartition de la radioactivité en information utile pour le médecin. Des images sont formées en une fraction de seconde (figure I.17). On peut suivre ainsi en temps réel le rythme de la contraction cardiaque ou la filtration du plasma sanguin dans un rein ...etc.

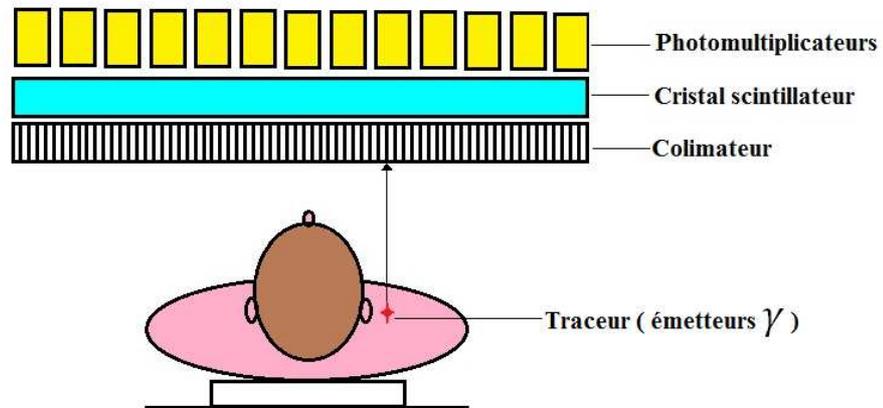


Figure I.17 - Principe de détection d'une gamma caméra

I.2.3.3. Tomographie à émission de positrons (TEP) :

La tomographie à émission de positrons (TEP) est assez similaire à la Gamma caméra. La principale différence est qu'ici la collimation des photons gamma émis sera réalisée par la technique de coïncidence. Cette technique nécessite l'injection au patient d'un composé chimique contenant un traceur radioactif émetteur de positrons qui va aller se fixer spécifiquement sur l'organe dont on veut étudier le métabolisme. Les principaux isotopes émetteurs de positrons utilisés en TEP sont ^{11}C , ^{15}O , et ^{13}N trois isotopes d'atomes fondamentaux constituant la matière vivante, ainsi que des halogènes comme le ^{18}F ou le ^{76}Br qui peuvent être incorporés aux molécules sans altérer leurs propriétés biologiques. Le ^{18}F permet de marquer une molécule de D-Glucose en substituant à l'un de ses atomes de carbone un atome de fluor radioactif pour obtenir du fluorodéoxyglucose (FDG) (figure I.18).

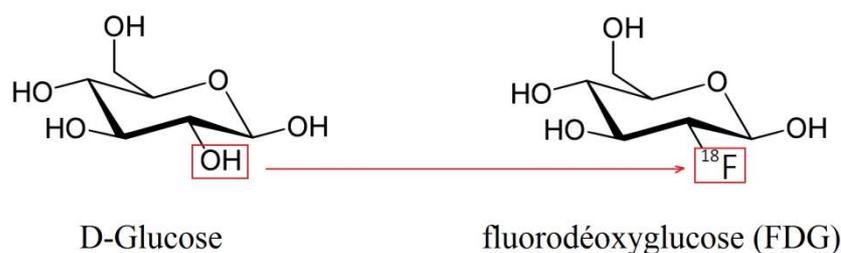


Figure I.18 - Substitution du groupe hydroxyle [OH] par un atome de fluor [^{18}F]

Par exemple, pour l'étude du métabolisme du cerveau. Suite à la désintégration radioactive, le ^{18}F émet un positron qui se combine avec un électron des tissus dès qu'il en rencontre un, générant deux photons gamma d'énergie 511KeV, de même direction de propagation, mais de sens opposés. L'enregistrement d'un événement n'est autorisé que si les deux photons émis sont détectés par deux détecteurs de la couronne du tomographe, de manière quasiment simultanée, dans une fenêtre de temps de 10 à 20 ns. La détection quasiment simultanée ou détection par coïncidence de deux photons gamma permet d'identifier une ligne sur la quelle

un événement a eu lieu. L'accumulation des événements va permettre d'établir une cartographie de l'activité radioactive et donc de localiser la position du traceur au sein du patient (figure I.19). Si certaines zones émettent peu de positons, cela signifie que leur consommation en glucose est faible et qu'il y a un dysfonctionnement de certaines cellules; à l'inverse, une émission intense de positons est corrélée à une suractivité de certaines cellules ce qui est caractéristique d'une tumeur.

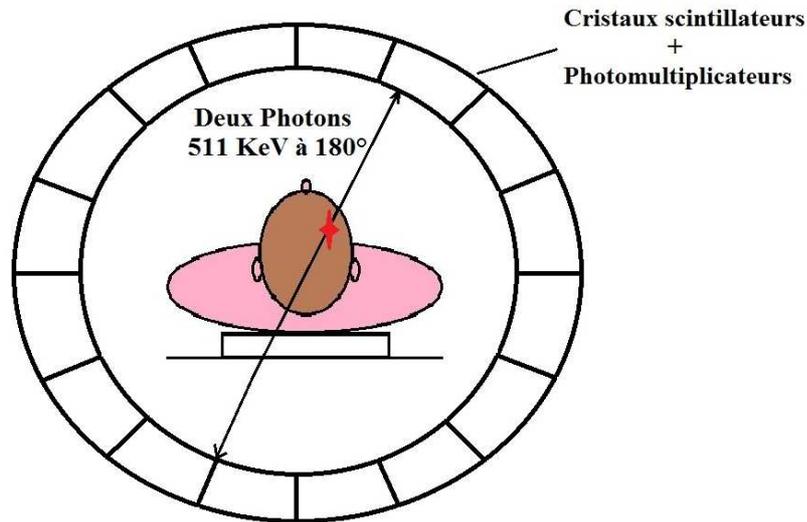


Figure I.19 - Principe de détection de la tomographie à émission de positons

Afin d'obtenir une bonne résolution spatiale et une bonne efficacité de détection le matériau scintillateur utilisé pour la TEP doit avoir :

- Une densité élevée (pouvoir d'absorption important) pour arrêter le rayonnement gamma sur une faible épaisseur, ce qui favorisera la réduction des dimensions des cristaux scintillateurs.
- Un Z_{eff} élevé qui permettra d'obtenir une fraction photoélectrique élevée.
- Un bon rendement de scintillation pour faciliter l'analyse des photons incidents et discriminer correctement les événements.
- Un temps de vie rapide pour minimiser les coïncidences aléatoires.

Parmi les scintillateurs qui répondent à ces critères, on trouve le NaI:Tl, qui est un scintillateur historique utilisé depuis 1948, mais il a plusieurs défauts: une faible fraction photoélectrique et une grande longueur d'atténuation ce qui ne favorise pas les interactions photoélectriques. Plus avantageux le BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) développé dans les années 1970, qui possède au contraire du NaI:Tl, une longueur d'atténuation courte et une fraction photoélectrique grande, malheureusement son rendement lumineux est assez faible (~20% de celui du NaI:Tl). A la fin des années 1980 est apparu le LSO:Ce ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$), il présente les qualités du BGO, auxquelles s'ajoute l'absence de composante lente dans le déclin et un rendement lumineux beaucoup plus important (~60% de celui du NaI:Tl). Toutefois, le LSO:Ce demeure difficile à produire en grande quantité de façon homogène. L'ajout d'Yttrium dans la matrice cristalline de LSO permet une cristallogenèse plus facile (par l'abaissement du point de fusion), ainsi une incorporation du cérium dans la matrice plus aisée [38]. Dans ce cas, l'yttrium se substitue en partie au lutécium et on obtient du $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LYSO:Ce). Les ions Yttrium Y^{3+} et Lutécium Lu^{3+} ayant des rayons proches,

respectivement 0.892Å et 0.848Å, donc leur substitution se fera facilement au sein de la matrice cristalline [42,43]. Le LYSO obtenu conserve des caractéristiques de luminescence proche de celles du LSO, seules les fractions électriques et la longueur d'atténuation seront légèrement dégradées.

I.2.4.L'exploration géophysique :

L'exploration Géophysique a pour but d'étudier la croûte terrestre et de localiser les couches d'hydrocarbures ou de gaz, d'en estimer la taille, de caractériser les différentes compositions de roches et même étudier la composition des corps célestes (planètes, météore...etc).

Le principe est de faire descendre dans un puits de forage une sonde à différentes profondeurs, dans laquelle on a placé des détecteurs (scintillateurs et photomultiplicateurs). Il existe trois méthodes de mesures dans le domaine de l'exploration géophysique selon la procédure appliquée (figure I.20) :

- mesure de la radioactivité gamma naturelle. En l'absence de source radioactive artificielle des rayonnements gamma naturels peuvent être détectés, les couches composées de granites ou argiles sont les plus radioactives, les sols composés de grès et sables le sont moins et les sols composés de calcaire sont les plus faibles.
- irradiation par source gamma (^{137}Cs , 622KeV) par effet Compton et effet électrique, permet de mesurer la densité de la roche et donc déterminer sa nature.
- irradiation par source de neutrons, permet de déterminer la concentration élémentaire de Carbone et oxygène dans la roche et conduit au rapport entre ces deux éléments, ce qui permet d'en déduire la présence d'hydrocarbures ou non. Deux détecteurs sont employés, un proche de la source et l'autre éloigné pour minimiser l'influence des conditions extérieures.

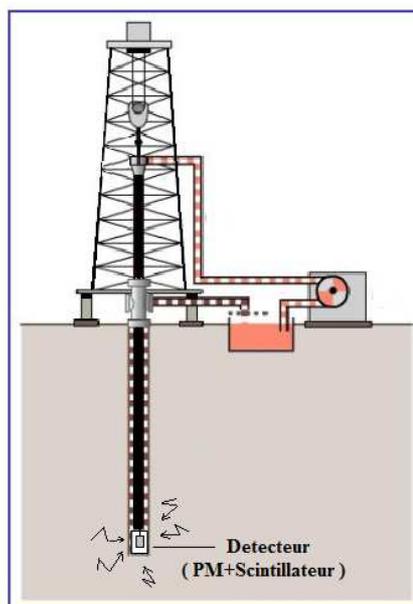


Figure I.20 - Principe de l'exploration géophysique.

Références Bibliographiques du chapitre I :

- [1] On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules. *Philos. Trans. R., Soc.*, 170, 135-164, 1878.
- [2] W. C. Röntgen, *Über eine neue art von strahlen. Annalen der Physik*, 300 , 12-17, 1898.
- [3] M. J. Weber, Scintillation : mechanisms and new crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. vol. 527, p. 9-14, Juil. 2004.
- [4] H. Becquerel, *Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents, comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 501-502, 1896.
- [5] W. Moses, S. Derenzo, T. Budinger, PET detector modules based on novel detector technologies. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A - Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 353 , 189-194, 1994.
- [6] R. Hofstadter, *Phys. Rev.*, 74-100, Alkali halide scintillation counters, 1948.
- [7] R. Hofstadter, *Phys. Rev.*, 74-796, The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals, 1949.
- [8] M. J. Weber, *J. Lumin*, 100-35, Inorganic scintillators: today and tomorrow, 2002.
- [9] W. W. Moses, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 487, 123-128, Current trends in scintillator detectors and materials, 2002.
- [10] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*. John Wiley, New York, 1997.
- [11] P. A. Rodnyi, *Physical Processes in Inorganic scintillators*. CRC Press, New York, 1997.
- [12] A. N. Vasil'ev, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 107, 165, Polarization approximation for electron cascade in insulators after high energy excitation, 1996.
- [13] R. Kirkin, V. V. Mikhailin & A. N. Vasil'ev, Recombination of Correlated Electron-Hole Pairs With Account of Hot Capture With Emission of Optical Phonons, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 59, 2057-2064, 2012.
- [14] C. W. E. van Eijk, Development of inorganic scintillators, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipement*, vol. 392, p. 285-290, Juin 1997.
- [15] A. Belsky, K. Ivanovskikh, A. Vasilev, M. Joubert & C. Dujardin, Estimation of the electron thermalization length in ionic materials, *Journal of physical chemistry letter*, 4, 3534-3538. 2013.
- [16] M. J. Weber, Luminescence decay by energy migration and transfert : observation of diffusion-limited relaxation, *Phys. Rev. B*, vol. 4, p. 2932-2939, 1971.

- [17] P. A. Rodnyi, Core-valence luminescence in scintillators, *Radiation measurements*, vol. 38, N° 4-6, p.343-352, 2004.
- [18] G. Blasse, *Scintillator Materials, Chemistry of Materials*, Vol.6, N° 9, 1465-1475, 1994.
- [19] R. T. Williams and K. S. Song, The Self-Trapped Exciton, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol 51, No. 7, p.679-716, 1990.
- [20] L. Jacobsohn, B. Bennett, J. K. Lee, R. Muenchausen, J. Smith, B. Uberuaga, D. Cooke, The central role of oxygen on h+ irradiated Lu₂SiO₅ luminescence, *Journal Of Luminescence*, Vol. 124, p. 173-177, Mai 2007.
- [21] L. Jacobsohn, J. K. Lee, B. Bennett, R. Muenchausen, M. Nastasi, D. Cooke, Effects of ion beam irradiation on self-trapped defects in single crystal Lu₂SiO₅, *Journal Of Luminescence*, Vol. 124, p. 5-9, Mai 2007.
- [22] A. Belsky, I. Kamenskikh, V. Mikhailin, A. Vasilev, Crossluminescence in ionic crystals, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 79, 111-116, 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, 1996.
- [23] C. VanEijk, Cross-Luminescence, *Journal of Luminescence*, 60-1, 936-941, International Conference on Luminescence 93, Univ Connecticut, 1994.
- [24] P. Dorenbos, The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds, *Journal of luminescence*, vol. 91, p. 155-176, 2000.
- [25] L. Kappers, R. Bartram, D. Hamilton, C. Brecher et A. Lempicki, After-glow, low-temperature radioluminescence and thermoluminescence of Lu₂O₃ : Eu ceramic scintillators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 537, p. 443-445, Jan. 2005.
- [26] F. Kroger, J. Bakker, Luminescence of cerium compounds, *Physica*, 8, 628-646, 1941.
- [27] P. Dorenbos, C. Van Eijk, A. Bos, C. Melcher, Scintillation and thermoluminescence properties of Lu₂SiO₅:Ce fast scintillation crystals, *journal of luminescence*, vol. 60-61, p. 979-982, Avril 1994.
- [28] J. de Haas, P. Dorenbos, C. Van Eijk, Measuring the absolute light yield of scintillators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated*, vol. 537, p. 97-100, Jan. 2005.
- [29] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Clarendon Press : Oxford, p. 459-460, 1989.
- [30] A. Lempicki, A. J. Wojtowicz, *Journal of Luminescence* 60-61, 942, Fundamental limitations of scintillators, 1994.

- [31] C. Van Eijk, P. Dorenbos, R. Visser, IEEE Trans. Nucl. Sci., 41, N°4, 738, Nd³⁺ and Pr³⁺ doped inorganic scintillators, 1994.
- [32] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Ch. 3, In Luminescent materials, Springer Verlag, 1994.
- [33] Y. Koechlin, A. Raviart, Nuclear Instruments and Methods 29, 45. Analyse par échantillonnage sur photons individuels des liquides fluorescents dans le domaine de la sub-nanoseconde, 1964.
- [34] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Ch. 8, In Luminescent materials, Springer Verlag, 1994.
- [35] L. M. Bollinger, G. E. Thomas, Rev. Sci. Instrum., 32, N°. 9-1044, Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method, 1961.
- [36] W.W. Moses, Nucl. Instr. and Meth. A, 336-253, A method to increase optical timing spectra measurement rates using a multi-hit TDC, 1993.
- [37] A. Lempicki, A. Wojtowicz, E. Berman, Fundamental limits of scintillator performance, Nucl. Inst. Meth., A333, 304, 1993.
- [38] P. Dorenbos, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 486, 208, Light output and energy resolution of Ce³⁺ doped scintillators, 2002.
- [39] K. K. Shimokanzo, Photomultiplier tubes-Basics and applications, Hamamatsu photonics, Iwata City, Japan, 2006.
- [40] J. de Haas, P. Dorenbos, Advances in yield calibration of scintillators, IEEE Transactions on Nuclear Science, 55 , 10861092, 2008.
- [41] C.W. E. van EIJK, Inorganic scintillators in medical imaging detectors, Nuclear Instruments and methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, vol. 509, p. 17-25, Aout 2003.
- [42] D. W. Cooke, K. J. McClellan, B. L. Bennett, J. M. Roper, M. T. Whittaker, R. E. Muenchausen, R. C. Sze, Crystal growth and optical characterization of cerium doped Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO₅, journal of applied physics, vol.88, p.7360, Dec.2008.
- [43] D. W. Cooke, B. L. Bennett, K. J. McClellan, M. T. Roper, A. M. Whittaker, Portis, Electron-lattice coupling parameters and oscillator strengths of cerium doped lutetium oxyorthosilicate, Physical Review B, vol. 61, p. 11973-11978, 2000.

CHAPITRE II

LES DIFFERENTES METHODES DE CROISSANCE CRISTALLINE

II.1. INTRODUCTION

La croissance des cristaux de hautes qualités et de grandes dimensions est un véritable challenge technologique, qui a occupé et occupe toujours de nombreux chercheurs, impliquant des grands moyens financiers et techniques. Depuis les premiers tirages, de nombreuses méthodes ont été développées, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients.

La croissance cristalline est la formation d'un cristal d'une façon artificielle. Ce phénomène, appelé cristallisation, est tout simplement le passage d'un état liquide (état désordonné: matériau fondu) vers un état solide (état ordonné: fibre cristalline). Ce passage est géré par des lois cinétiques complexes de la cristallogenèse qui nécessitent une bonne connaissance des conditions thermodynamiques de synthèse (composition chimique, diagramme de phase, température de fusion, pression, ...) en parallèle avec des connaissances en mécanique des fluides et les propriétés physico-chimique (viscosité, mouillabilité, etc...) du matériau fondu.

Pour faire croître un monocristal, plusieurs méthodes de croissance cristalline existent. L'ensemble de ces dernières reposent sur le procédé du passage de l'état fondu à l'état solide du matériau par un gradient de température (refroidissement). Nous présentons ci-dessous les principales méthodes d'élaboration de monocristaux en mettant l'accent sur celles utilisées à l'ILM-Lyon1 au sein de l'équipe luminescence et principalement celle utilisée dans mon travail de recherches qui est la méthode de micro-pulling down (μ PD).

II.2. TECHNIQUES DE CROISSANCE CRISTALLINE :

II.2.1. Méthode Bridgman :

Le procédé de Bridgman-Stockbarger, ou méthode de Bridgman verticale est un procédé de croissance de monocristaux (figure II.1) [1]. Elle est basée sur la cristallisation progressive d'un cristal à partir de l'état liquide et l'utilisation d'un creuset maintenu en position verticale placé dans un four. Le creuset contient le matériau à synthétiser (la charge) et un germe monocristallin au fond, puis le creuset est déplacé lentement dans un gradient de température à une vitesse contrôlée qui varie de 0.1 à 200 mm/h (de la zone chaude vers la zone froide), La cristallisation est amorcée à partir du germe en bas du creuset et un monocristal commence à se former. Le refroidissement peut s'accomplir par d'autres façons donnant lieu à plusieurs méthodes, comme par exemple le déplacement du four, le creuset restant fixe.

Suivant la nature du matériau et du creuset, il est possible d'obtenir des monocristaux préformés de forme simple-cylindres, parallélépipèdes... - donnés par la forme du creuset. La qualité du cristal obtenu dépend du contrôle précis du gradient de température et la vitesse de tirage pour le matériau à faire croître. Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage souvent difficile des cristaux.

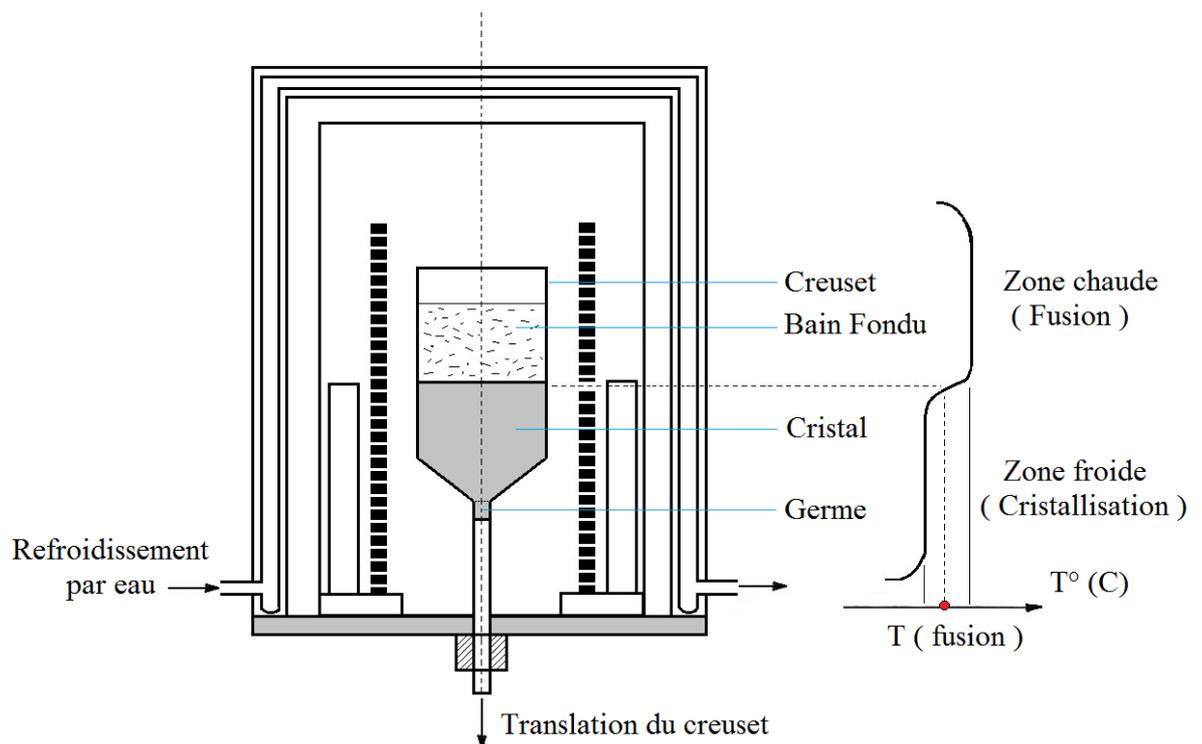


Figure II.1. Principe de la méthode de tirage Bridgman et diagramme de la variation de température à l'intérieur du four.

II.2.2. Méthode Czochralski :

La méthode Czochralski est un procédé qui a permis de faire croître des monocristaux de grande taille et de bonne qualité optique, homogènes et peu contraints. Elle doit son nom à son inventeur Jan Czochralski, qui a réalisé le premier tirage en 1916 (figure II.2) [2,3]. A l'échelle industrielle, de nombreux matériaux, souvent des oxydes, sont élaborés par ce procédé [4], citons par exemple le BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}$) et les grenats. Le composé, sous forme de poudre ou de craquelé (charge) est fondu dans un creuset, un germe monocristallin animé d'un mouvement de rotation, est approché du centre de la surface du bain, formant un ménisque. Par effet de capillarité le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché au germe, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur, cette interface est maintenue à proximité de la surface du bain, de telle sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise au contact du germe (phénomène de solidification endothermique). Si on travaille avec un creuset en iridium, une atmosphère inerte est indispensable pour le protéger d'éventuelles oxydations. L'orientation de croissance cristallographique du monocristal est alors induite par le germe, mais la création de nouveaux germes parasites lors de la cristallisation, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut à des vitesses de croissance de l'ordre de quelques mm/heure pour les matériaux non dopés. Pour les matériaux dopés, il est nécessaire de tiré avec des vitesse très faible jusqu'à quelques dixièmes de millimètre par heure, entre 0,6 et 2,5 mm/h, afin d'éviter les défauts liés à des phénomènes de surfusion (striations) et d'obtenir une répartition le plus possible homogène en dopant dans le cristal. Comme par exemple dans le cas de la croissance du YAG dopé à 0.8% de Nd, la vitesse de tirage idéale est de 0.8 à 1 mm/h [5].

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 de croissance, que l'on peut ajuster en jouant sur la vitesse de rotation du germe, qui doit être la plus plate possible afin d'éviter les tensions qui ont pour effet d'augmenter fortement la densité de dislocations. La quantité de matière déposée sur le germe augmente peu à peu jusqu'à obtenir un gros volume. L'apport de matière déposer au cours de la croissance se fait à la fois par diffusion et par convection, en régime purement diffusif, le cristal serait difforme, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique, également elle influe sur l'homogénéité du cristal.

L'industrialisation du procédé est facilitée dans les cas où le matériau a une fusion congruente (liquide et solide obtenu par cristallisation ont la même composition). La méthode de tirage Czochralski se distingue de la technique Bridgman par l'interface liquide-solide qui ne migre pas, mais le cristal formé est extrait progressivement du bain fondu.

Cette technique s'avère très efficace pour l'élaboration des monocristaux de grandes tailles qui induit des applications industrielles des semi-conducteurs ou l'élaboration des monocristaux transparents tels que le rubis ou le YAG pour des applications laser. L'appareillage Czochralski est composé de 2 parties, une partie supérieure supportant la tête de tirage et une partie inférieure où se trouve le creuset calorifugé, chauffé par induction. Pour certains cristaux qui ne demandent pas un grand apport en chaleur (silicium, LiNbO_3 , par exemple) un chauffage résistif peut être utilisé, de même pour le creuset qui peut être en quartz ou carbone et pas seulement de l'Iridium ou platine.

En apparence le principe de la technique Czochralski est simple mais demande un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de tous les paramètres thermiques.

Derrière cette apparence simplicité se cache une mise en œuvre assez coûteuse et délicate. Cela est du essentiellement à deux raisons.

- La première difficulté est que la majorité des oxydes traités par cette méthode ont un point de fusion élevé, qui peut atteindre les 2000°C pour certains matériaux, comme le cas de LuAG 2010°C. Cela impose de trouver une alternative à la méthode classique de chauffage résistif qui permet d'atteindre de telles températures. La méthode la plus efficace consiste en l'utilisation d'un creuset conducteur chauffé par induction. Donc on place le creuset à l'intérieur d'une spire inductrice alimentée par un générateur de haute fréquence. Le creuset ne doit pas seulement supporter la haute température, mais aussi il doit être inerte chimiquement vis à vis du matériau à faire fondre. Le matériau choisi qui répond à ces deux conditions est l'iridium (Ir), car le point de fusion de ce métal atteint 2446°C [6], par contre pour les matériaux à faible point de fusion, un creuset en platine peut être utilisé. Or se dispositif : chauffage par induction et creuset en iridium, coûte très cher, car l'iridium est un métal précieux extrêmement coûteux. Par malchance l'iridium s'oxyde fortement en présence d'oxygène à haute température, ce qui impose la réalisation de la croissance dans un milieu inerte à l'abri de l'air, sous atmosphère azote ou argon. Mais parfois la composition stœchiométrique des matériaux tirés par Czochralski impose l'utilisation de l'oxygène à faible taux, comme par exemple le cas du LGT, afin d'éviter l'évaporation de galium. L'utilisation de gaz argon avec un très faible taux d'oxygène de l'ordre de 0.1% est inévitable. De ce fait, les creusets d'iridium s'usent par oxydation au fil des tirages, et finissent par se fissurer, ou pire encore par polluer le bain fondu par l'oxyde d'iridium, ce qui entraîne par la suite des fissures et des germinations parasites du cristal au cours des tirages.
- la seconde difficulté est que le cristal tiré doit avoir un profil le plus régulier possible, car les variations de température à l'interface solide-liquide entraîne une non régularité du profil et donne naissance à des contraintes et des défauts au sein du cristal formé. Donc il est nécessaire de faire un contrôle constant sur le processus de cristallisation en jouant sur la température du creuset et cela est rendu possible par le contrôle de la puissance fourni par le générateur HF, et afin de limiter les pertes de chaleur un confinement thermique sur le creuset et le cristal par des matériaux réfractaires (Zircone) est apprécié.

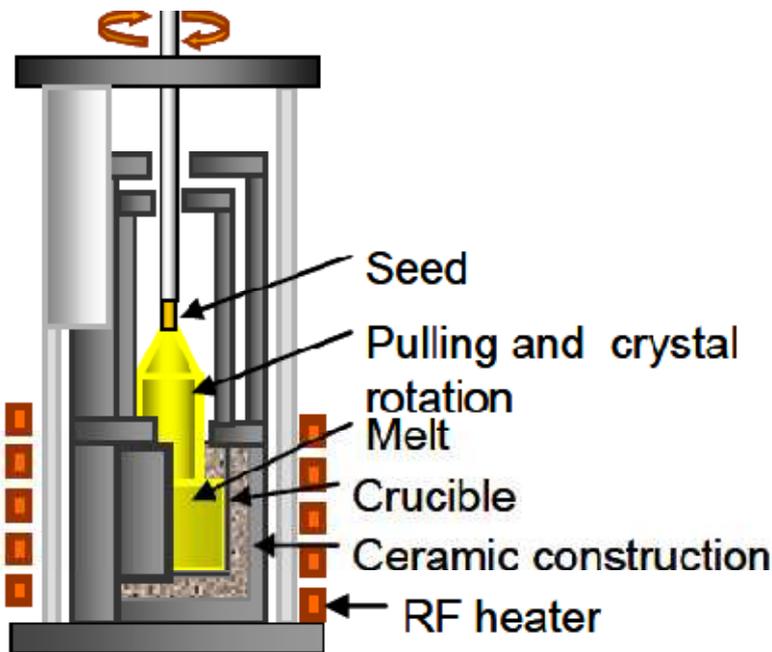


Figure II.2. Principe de la méthode de tirage Czochralski (à gauche), un cristal de YAG:Ce (à droite).

i- Les principaux avantages de la méthode Czochralski :

- Elle s'adapte facilement aux tirages de divers matériaux purs ou dopés, avec un dopage aisé des cristaux.
- la possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille avec une vitesse de croissance relativement élevée de l'ordre de quelques mm/h.
- L'absence de contact entre le creuset et le cristal qui donne une meilleure qualité cristalline.
- une vision directe sur le cristal en plein croissance, et donc possibilité d'intervenir en cas de problème et éventuellement corriger les paramètres de croissance, comme la vitesse de rotation et/ou translation du germe ou bien la température du bain fondu.
- possibilité d'ajouter un four auxiliaire de recuit pour les cristaux particulièrement sensibles aux chocs thermiques.

De ce fait le contrôle précis de tous les paramètres thermiques est primordial pour avoir une bonne qualité cristalline.

ii- L'importance de la régulation thermique :

L'équilibre de l'interface triple : solide-liquide-vapeur est très fragile et instable, il suffit d'une petite variation de température dans le bain, conduisant aussitôt à une migration de cette dernière. En migrant, elle modifie le diamètre du cristal et provoque ainsi l'apparition de défauts et de contraintes dans la masse cristalline. La visualisation directe de la taille du ménisque nous donne une information précise sur la température du bain, et donc éventuellement modifier la puissance calorifique délivrée en conséquence, chose qui n'est pas toujours vraie, car la visualisation directe dans la plupart des machines Czochralski n'est pas possible, à cause de la conception de la machine elle-même ou bien à cause du confinement thermique appliqué sur le creuset, pour éviter tout choc thermique sur le cristal en pleine

croissance. Pour cela la solution qui donne les meilleurs résultats consiste à peser le cristal en cours de croissance. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau; il faut éventuellement modifier la puissance calorifique délivrée au bain en conséquence, ou mieux encore laisser toute l'opération gérer par un automate qui doit être programmé au préalable.

iii- L'influence de rotation du germe sur la croissance du cristal :

La rotation du cristal influe directement sur le bain en fusion, elle est bénéfique au processus de croissance, d'une part car grâce à cette rotation on s'affranchit des écarts à la symétrie de révolution de la thermique du système [7].

La symétrie de révolution du processus s'en trouve donc renforcée, et cela permet d'obtenir des cristaux de section circulaire. D'autre part la rotation du cristal entraîne une partie du liquide dans son mouvement qui a pour effet de modifier localement les mouvements de convection naturels et donc modifié l'interface solide - liquide [8]. Cet effet est amplifié lorsque le diamètre du cristal est plus grand et la vitesse de rotation est plus élevée.

Supposons que le diamètre du cristal soit constant, dans ce cas si la vitesse de rotation du cristal est faible, seuls les mouvements de convection naturelle sont présents dans le bain, la forme de l'interface solide-liquide qui en résulte est convexe (voir figure II.3.a) [9,10].

Une rotation plus importante du cristal donne naissance à un mouvement de suction du liquide situé exactement sous le cristal. Le liquide ainsi aspiré est éjecté tangentiellement à la surface du cristal, qui va à l'encontre des mouvements de convection naturels, avec pour résultat d'adoucir la forme de l'interface. Pour des vitesses de rotation plus grandes, les mouvements forcés compensent parfaitement la convection naturelle et l'interface devient plane (voir figure II.3.b). Enfin, pour des vitesses de rotation de plus en plus grandes, les mouvements forcés deviennent dominants et l'interface se creuse et devient concave (voir figure II.3.c).

En résumé la vitesse de rotation joue un rôle important sur la forme de l'interface, en pratique pour une meilleure qualité cristalline, la vitesse de rotation est imposée de façon à former une interface légèrement convexe, car l'interface plane est instable et la concave génère beaucoup de défauts au sein de la matrice cristalline [11].

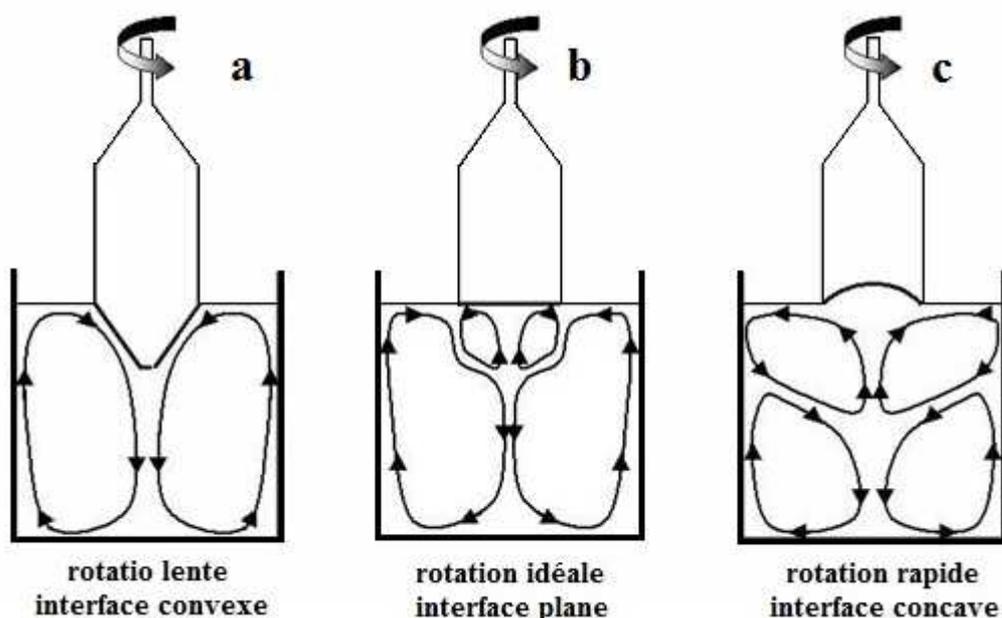


Figure II.3. Schéma des courants de convection dans le bain fondu

II.2.3. Méthode EFG (Edge Defined Film Fed Growth) :

La méthode de croissance par EFG est une amélioration de la méthode Stepanov, qui est dérivée de la méthode Czochralski. L'EFG se différencie par l'ajout d'une filière dans le bain fondu du matériau. La filière possède un ou plusieurs éléments capillaires qui ont pour but de faire remonter le liquide au sommet. Le principe est de faire remonter et stocker la matière première fondue au sommet de la filière et de venir accoler un germe monocristallin orienté, que l'on tire vers le haut (Figure II.4). Après contact du germe avec le liquide présent au sommet de la filière, il s'établit un ménisque liquide qui met en jeu les conditions de mouillage et de tension superficielle entre le matériau fondu et le germe. La croissance est amorcée avec des faibles vitesses de tirage pour atteindre par la suite un régime stationnaire dépendant de la puissance de tirage. Cette méthode permet de tirer des cristaux directement en forme de plaquette, de carré où tous simplement des tubes, tous ça est rendu possible grâce à la forme du sommet de la filière, qui va imposer au liquide qui se solidifie lors du déplacement du germe dans le gradient de température la forme voulue.

Cette méthode a en particulier été utilisée pour réaliser du silicium et du saphir. Harold Labelle qui a joint le laboratoire TYCO Waltham, Massachusetts en 1962 est à l'origine de cette méthode. Au début, elle a été utilisée pour le développement de filament de saphir pour le renforcement de matériaux composites [12,13]. En 1970, TYCO a créé la division Saphicon à Waltham qui a été par la suite implantée à Milford, New Hampshire. En 1980, Saphicon a cédé la licence EFG à Kyocera, RCA, Corning et Allied Signal. En 1985 LaBelle a acquis la société Saphicon et l'a vendu en 2000 à Saint Gobain. Aujourd'hui, Kyocera au Japon est un leader mondial dans la production et la commercialisation du saphir par EFG. Ils produisent des plaques orientées suivant les plans r, a ou c avec des longueurs de 30cm, largeurs 20cm et des épaisseurs entre 0.02 et 2cm. De nombreux articles et brevets décrivent les perfectionnements successifs et les utilisations industrielles de la technique EFG. La revue « Crystal Growth » a consacré plusieurs numéros spéciaux aux méthodes donnant des cristaux préformés [14].

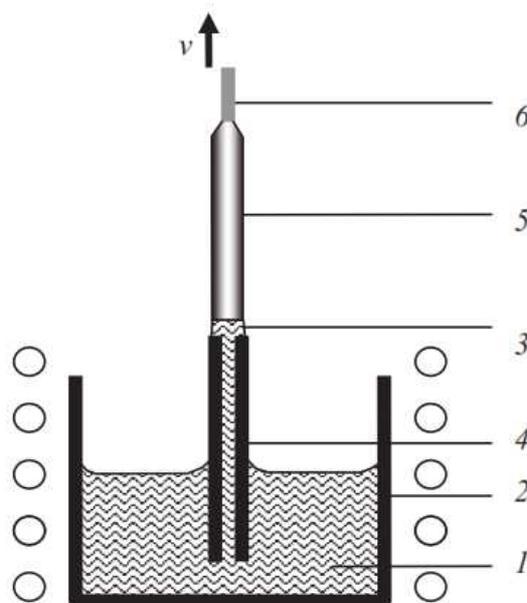


Figure II.4. Principe de la méthode EFG [14].
1.Liquide; 2.Creuset; 3.Ménisque; 4.Capillaire; 5.Cristal; 6.Germe

Les principaux avantages de la méthode EFG :

- Le cristal se solidifie sans contact et l'état de surface est de bonne qualité.
- le gradient thermique imposé au cristal est faible et très bien contrôlé au niveau de l'interface solide / liquide.
- Les vitesses de cristallisation sont importantes, de l'ordre du mm/min, et qui sont de l'ordre de mm/h pour d'autres techniques.
- tirage aisé de cristaux de grandes dimensions.
- possibilité de faire croître en simultanée plusieurs cristaux, donc la méthode en terme de productivité et rendement est très intéressante pour les industriels.

II.2.4. Technique micro pulling down (goutte pendante) :

La technique micro-Pulling Down (μ -PD) permet de faire croître directement des matériaux cristallins de différentes formes, sous forme monodimensionnelle : fibre (matériau allongé dans une direction, avec un diamètre variant du μm au mm), bidimensionnelle : plaque, ou bien tridimensionnelle : barreau; tout ces formats contrôlés sont imposés par la géométrie du capillaire au fond du creuset. C'est une méthode dérivée de la technique de goutte pendante imaginée et développée par J. Ricard en 1975 [15], développée par IMRAM université Tohoku-Japan durant les années 90 [16] et K. Lebbou , LPCML (ILM) université Lyon1 vers les années 2000 [17], et par la société Fibercryst, en France, qui assure également le développement industriel et commercial des fibres et préformes monocristallines (figure II.5).

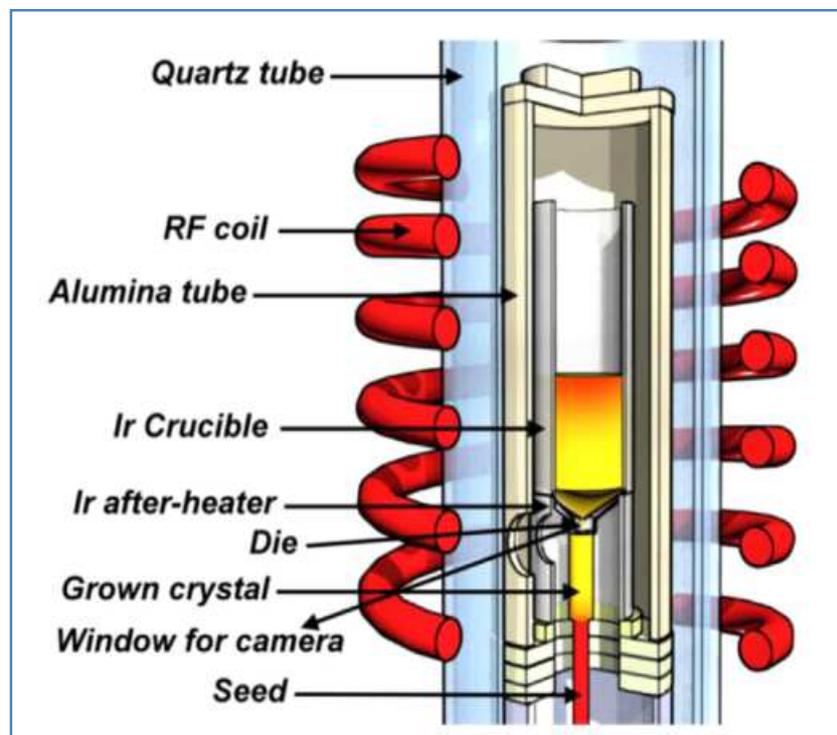


Figure II.5. Dispositif de technique μ PD utilisé au laboratoire (ILM).

La technique est basée sur le maintien en équilibre d'une colonne de liquide (matériau en fusion) à l'intérieur d'un creuset avec une goutte pendante à son extrémité inférieure, comme

un compte goutte. Dans un creuset contenant une matière première à la température de fusion (T_f) où supérieure, une colonne de liquide se forme et subsiste à l'intérieur du conduit capillaire à l'extrémité duquel pend une goutte (figures II.6). Cette colonne de liquide et la goutte pendante constituent un système auto équilibré sans oscillation à l'équilibre [18].

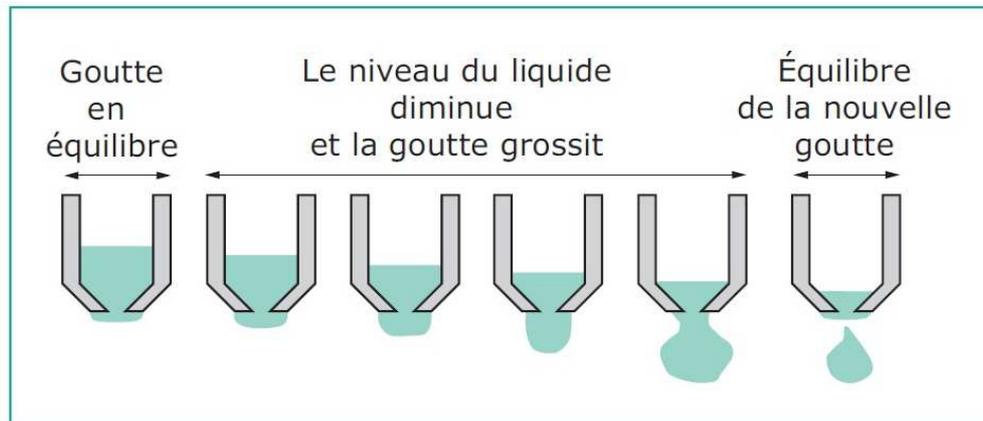


Figure II.6. Formation de la goutte pendante en fonction du niveau du liquide

Le matériau est déposé au fond d'un creuset de platine ou d'iridium sous forme de poudre ou de craquelés. La technique repose sur le maintien en équilibre du liquide à l'intérieur du creuset qui est percé en dessous d'un capillaire micrométrique. Le liquide va ensuite passer à travers le capillaire pour former une goutte pendante; cette goutte va entrer en contact avec un germe orienté de même nature que le matériau à synthétiser. Une fois l'interface solide-liquide établie, le germe est tiré vers le bas avec une vitesse bien définie entraînant avec lui le matériau fondu par capillarité, sortant du creuset. Un anneau de recuit (After Heater) permet de fixer et de contrôler le gradient thermique. Le liquide se solidifie et donne des fibres, plaques ou barreaux (carrés ou rectangles), cela dépend uniquement de la géométrie du capillaire (figures II.7). Si les conditions de tirage sont bonnes, les cristaux sont homogènes en composition et ne portent aucun défaut.

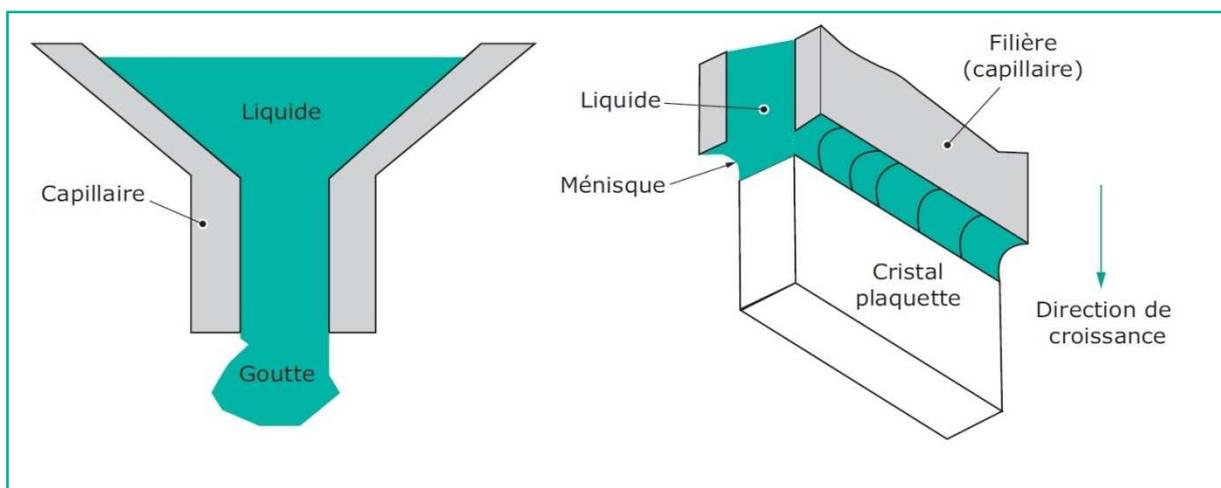


Figure II.7. Capillaire de section cylindrique et rectangulaire

i- Les principaux avantages de la méthode micro pulling down :

Cette technique offre de multitudes avantages dans le tirage des fibres monocristallines :

- C'est une méthode qui permet d'obtenir des monocristaux sous une forme prédéterminée.
- les fibres tirées peuvent atteindre 1 mètre de longueur, chose qui n'est pas possible avec d'autres méthodes.
- on peut contrôler la forme et la section de la fibre, on posant un creuset bien adapté à nos besoins.
- le creuset utilisé est de très faibles dimensions, ce qui est particulièrement intéressant compte tenu du prix élevé des matériaux qui le constituent.
- La technique est très rapide
- le contrôle est parfait sur le gradient de température à l'interface solide-liquide, qui a pour effet de réduire considérablement les défauts.
- La possibilité de faire un dopage élevé en concentration, néanmoins les fibres synthétisées par cette technique présentent une forte migration de l'ion dopant sur les bords de la fibre, donnant ainsi une disparité radiale de la répartition de ce dernier [19].

II.2.5. Technique LHPG :

LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) dérive de la méthode de la fusion de zone, a vu le jour à Stanford en 1984. Dans cette technique la zone fondue est créée par un chauffage laser CO₂ très puissant, focalisé grâce à un système optique mis au point par Fejer [20], ce qui permet la création d'une zone fondue à l'extrémité d'un barreau source assez dure du matériau que l'on veut élaborer. Un germe monocristallin est alors plongé dans cette zone tenue en équilibre par les seules forces de tension superficielle. Une fibre monocristalline est obtenue entre le germe et le barreau source, qui sont tous les deux en translation continue vers le haut dans la même direction. Le rapport des vitesses du barreau et du germe fixe le diamètre de la fibre. La translation du barreau source permet d'alimenter la zone fondue par la matière première.

Avantages de la technique LHPG :

- Pas de risque de contamination, car la croissance se fait sans creuset.
- Faible quantité de matières premières.
- Méthode d'élaboration rapide.

Ces conditions de tirage sont très favorables pour la recherche sur les oxydes lourds, compte tenu du prix élevé des oxydes de terre rare, surtout pour des essais préliminaires.

Afin d'obtenir des fibres exploitables ultérieurement, il est important d'élaborer des fibres de diamètre uniforme, homogènes en composition au niveau des constituants de la matrice et du dopant et qui présentent un minimum de défauts macroscopiques (inclusions, bulles, fractures) et microscopiques (dislocations, macles). Pour cela, une bonne connaissance des phénomènes d'échange thermique, mis en jeu lors du tirage, est nécessaire; ces phénomènes étant liés d'une part à la nature du matériau mais également à la géométrie de la zone fondue.

En résumé le processus de croissance se déroule de la façon suivante :

Un barreau source assez compact et bien formé est chauffé par un faisceau laser à CO_2 qui est focalisé par un système optique. Le système optique transforme le faisceau laser en faisceau annulaire à l'aide de deux miroirs coniques situés en vis à vis. le faisceau annulaire est ensuite réfléchi par un miroir concave qui focalise le faisceau laser sur le barreau source, réalisant ainsi un chauffage annulaire uniforme. Dès que l'extrémité du barreau source est fondue, un germe monocristallin orienté est immergé dans la zone fondue, une zone fondue flottante est créée entre le barreau source et le germe, elle est maintenue en équilibre par les forces de tension superficielle. Lorsque le germe est tiré hors de la zone fondue, le barreau source nourrit continuellement cette zone fondue. Tous ce système de croissance se trouve dans une enceinte fermé et étanche qui permet d'exécuter le tirage sous atmosphère et sous pression contrôlées.

La zone fondue joue un rôle très important dans la méthode LHPG. Le schéma de la zone fondue est représenté dans la figure II.8. elle est très sensible à la puissance de chauffe, quand cette puissance varie le volume de la zone varie lui aussi. Des études menées sur la forme et la stabilité de la zone fondue ont montré qu'il existe une limite de longueur pour que la zone fondue soit stable, qui est généralement la circonférence du barreau source. Hors de cette limite, la zone fondue ne sera plus stable et risque de se couper.

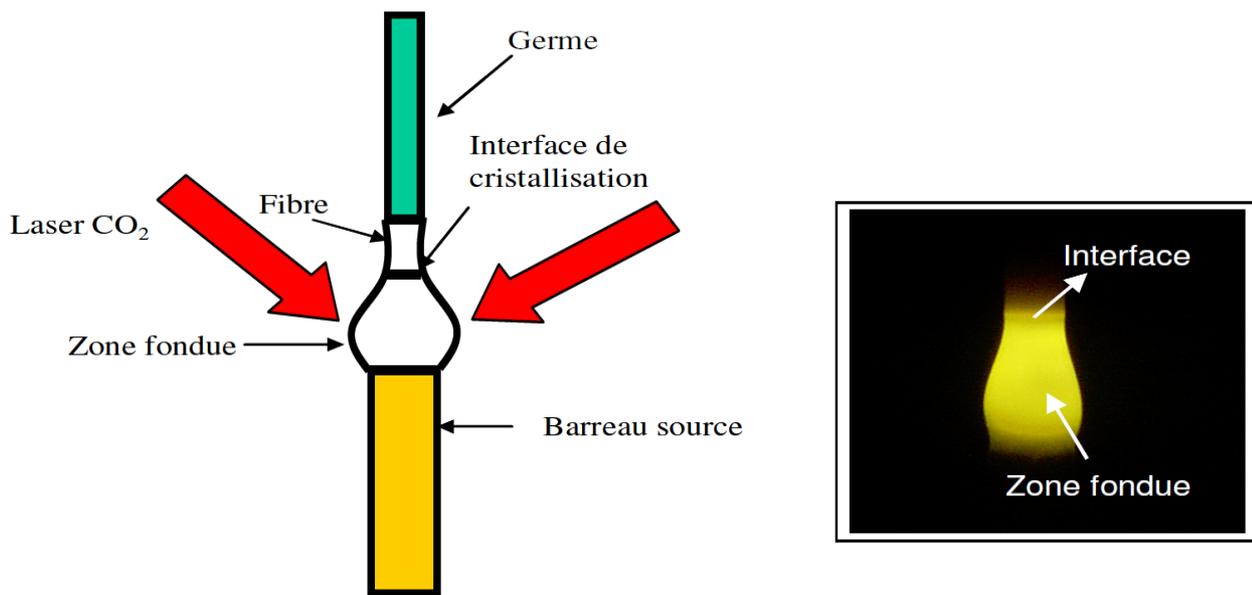


Figure II.8. Principe de croissance de la méthode LHPG (ILM- UCB Lyon1) [21].

Pour un tirage stable et équilibré, le diamètre de la fibre est fixé par le rapport entre la vitesse de tirage du germe et la vitesse d'alimentation du barreau source, en respectant la conservation de la matière. La qualité de la fibre dépend de la stabilité mécanique du système du tirage (linéarité de la vitesse de tirage), de la stabilité de puissance du laser CO_2 , de la qualité cristalline du barreau source ou encore de la stabilité des 2 interfaces solide-liquide de part et d'autre de la zone fondue.

i- Montage utilisé au laboratoire

Le montage, mis au point au laboratoire ILM (UCB Lyon 1), a été réalisé par la société Cyberstar-Grenoble depuis octobre 1994. Le montage utilise un laser à CO₂ (Synrad) . Grâce à un jeu de miroirs, le faisceau du laser à CO₂ est focalisé dans le four du tirage grâce à un système optique constitué de deux cônes de réflexion en vis à vis, d'un miroir plan et d'un miroir concave permettant d'obtenir un faisceau annulaire autour du barreau source (figure II.9). Le laser peut fournir une puissance de 200W modulable de 0 à 100%. Cette puissance élevée du laser CO₂ utilisé permet de faire fondre la majeure partie des oxydes, pour des barreaux source de l'ordre de 1mm de diamètre. Un germe est mis en contact au dessus du barreau source, ce contact est maintenu par une tension superficielle. Un système de contrôle est utilisé pour positionner horizontalement les deux cannes qui supportent le barreau source et le germe et les faire déplacer verticalement en haut (en dehors de la zone chaude) avec une vitesse constante et qui varie de 0.01mm/h à 99 mm/min. Les hublots sont équipés d'un microscope binoculaire et d'une caméra vidéo qui permettent d'aligner le barreau source et le germe, et de vérifier la formation de la zone fondue, ainsi le tirage de la fibre.

Le montage est à l'intérieur d'une enceinte en acier refroidie par un courant d'eau. L'enceinte est hermétique, et permet de travailler sous atmosphère contrôlée (gaz inerte) où tous simplement sous vide et ainsi d'élaborer des cristaux avec des conditions optimales de croissance. LHPG est une technique sans creuset donc en réduit considérablement les sources de contamination, l'utilisation du laser comme source de chauffage permet d'atteindre des températures plus élevés que dans d'autres méthode ce qui induit la possibilité de traiter plus de matériaux à très haute température de fusion, le diamètre de la fibre tirée est contrôlé par les vitesses de translation du germe et du barreau source [22]. Malgré tous les avantages de cette technique, elle reste peu utilisée en raison des complexités de réglages à faire et des défauts qui peuvent engendrés.

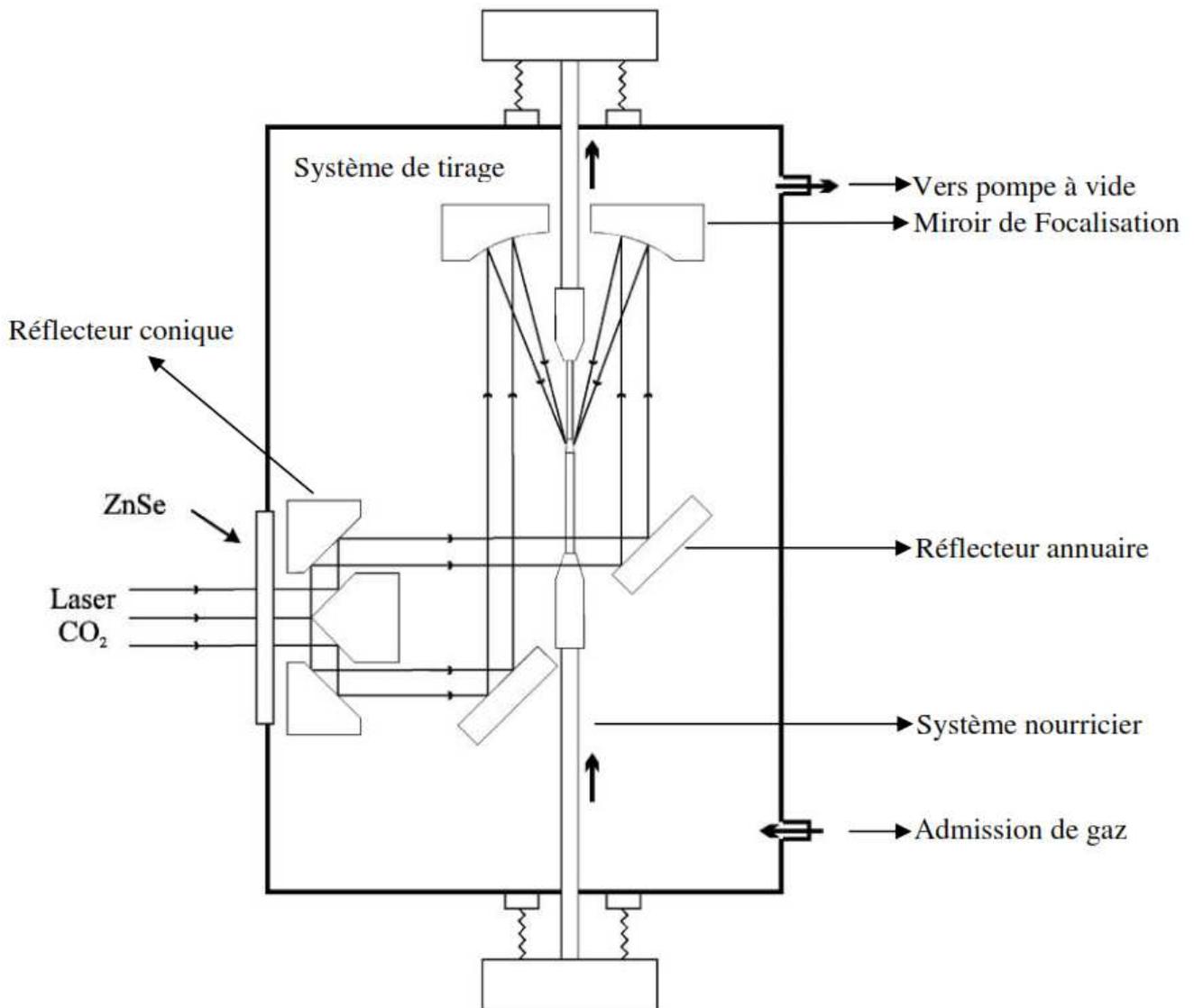


Figure II.9. Schéma de la technique de croissance de fibres cristalline LHPG.

Cette méthode est l'une des plus répandues dans le monde de la recherche sur la croissance des fibres cristallines, et la plus ancienne à avoir permis d'obtenir des fibres de qualité acceptable, mais difficile à réaliser, toutefois, cette méthode reste très prometteuse grâce aux améliorations et aux modifications apportés par les chercheurs au fil du temps.

II.3. CONCLUSIONS SUR LES TECHNIQUES DE LA CROISSANCE CRISTALLINE :

L'élaboration de nouveaux cristaux avec des compositions et des géométries particulières, pour des applications spécifiques, donne naissance à une nouvelle génération de composés, et de nouvelles techniques de croissance, qui ne cessent de se développer. Néanmoins les principes physiques mis en jeu demeurent à peu près les mêmes pour toutes ces techniques.

Une production commerciale de certain types de cristaux pour satisfaire un marché en pleine expansion, surtout pour des applications de détection, nécessite l'amélioration de la qualité des cristaux et comprendre les phénomènes liés à la cristallisation. La majeure partie de la production est assurée par les techniques de croissance conventionnelles telle que les méthodes Czochralski et Bridgman. Cependant en raison du besoin de cristaux avec des formes différentes telle que les fibres monocristalline ou plaques, de ce fait de nouvelles techniques de croissance ont vu le jour, comme la micro-pulling down (μ PD) ou la technique de la zone fondu (LHPG), qui ont l'avantage de produire des cristaux (fibre ou plaque) avec des dimensions bien contrôlées et une très bonne qualité optique. Le développement d'un scintillateur à fibre cristalline de grenat dopée Cérium ou praséodyme est donc conditionné par les possibilités de réalisation de cette géométrie avec une qualité cristalline et optique suffisante.

Les techniques de croissances usuelles comme les méthodes Czochralski, EFG où celles dont nous n'avons pas parlé comme la méthode Verneuil, etc.. permettent d'obtenir des cristaux de bonne qualité, mais dont les dimensions restent limitées par le post-traitement (découpe, érosion, polissage...). La dimension minimale accessible avec ces méthodes de post-traitements sans risquer de trop fragiliser le milieu est de 1 mm de diamètre.

Pour obtenir directement la géométrie souhaitée, et en particulier des diamètres inférieurs à 1 mm, il est alors possible d'utiliser les méthodes de croissance comme les techniques de LHPG et de μ PD. Cependant, il est apparu dans les descriptions précédentes que la technique LHPG souffre en général de problèmes de qualité cristalline (du fait des conditions de croissance délicates à maîtriser). Ainsi, nous nous sommes naturellement orientés vers la technique micro-pulling down qui avait déjà donné de très bons résultats.

Le projet de réaliser des fibres cristallines en YAG:Ce a été lancé avec le début de ces travaux de thèse par la collaboration d'un projet européen entre le Laboratoire ILM Ex Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) Lyon-France, l'Institute for Scintillation Materials ISMA-Ukraine et l'Organisation européenne pour la recherche nucléaire (CERN). Nous sommes parvenus à identifier clairement la voie d'élaboration des fibres cristallines en YAG et LuAG dopées au cérium et praséodyme. Compte tenu des particularités des fibres et leur utilisation en scintillations, leur élaboration et caractérisation sont l'objet des prochains chapitres.

II.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS:

L'étude de la structure fine de nos matériaux, a nécessité tout au long de notre travail l'utilisation et la maîtrise de diverses techniques de caractérisation les plus récentes. Celles-ci sont toutes basées sur le même principe qui consiste à envoyer une excitation sur un échantillon afin de créer une interaction, et à analyser par la suite la réponse que l'on obtient. Il n'existe pas de techniques meilleures que d'autres, mais en fonction du besoin l'une ou l'autre sera privilégiée.

Pour le choix des techniques de caractérisation, on doit prendre en compte au moins ces paramètres:

- Nature de l'échantillon.
- La forme et la taille de l'échantillon.
- Sensibilité de détection de la méthode.
- la précision voulue.
- Durée et coût de l'analyse.

II.4.1. Diffraction des rayons X

Dans notre cas, la diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de maille sont autant de données facilement accessibles par cette technique. La caractérisation structurale des matériaux (dans notre étude ce sont des fibres monocristallines) par diffraction des rayons X (DRX), consiste à déterminer la structure des phases présentes dans ces fibres.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, en configuration de réflexion Bragg-Brentano, L'échantillon est broyé finement, est réparti de façon à former une surface plane. 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. La radiation émise provient d'une anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha=1,5418 \text{ \AA}$). 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). Le diffractomètre est couplé à un ordinateur via un logiciel d'enregistrement et de traitement des données (EVA). L'identification des phases a été effectuée par comparaison avec les fiches JCPDS et les paramètres cristallins ont été calculés en utilisant un programme sous Excel.

II.4.2. Analyse optique :

L'analyse optique est une technique permettant d'examiner la morphologie des fibres, et donc obtenir une image des structures à l'échelle microscopique. Le principe de fonctionnement repose sur l'envoi d'une onde sur l'échantillon, qui est récupérée par la suite et captée par un objectif qui la concentre et passe par un oculaire qui crée une image. Cette image passe par une camera CCD reliée à un ordinateur, pour la stocker et faire une analyse complète, ou tout simplement la visualiser directement à l'œil nu. On peut identifier de façon précise les défauts et les visualiser sur écran, et faire une analyse quantitative et qualitative (taille, nombre). Au labo nous avons utilisé un microscope optique, qui peut travailler soit en transmission soit en réflexion de type Leica DMR-XRE, équipé de cinq objectifs de grossissements , X50, X100, X200, X500, X1000 et d'un appareil photo numérique fixé sur

un support. Ce microscope nous permet d'analyser des échantillons opaques (vision surfacique) ou translucides, grâce a ses deux sources lumineuses. tous ca est piloté par un système d'analyse et de traitement d'images (logiciel Quantimet 500).

II.4.3. Spectroscopie d'absorption (la spectroscopie uv-visible) :

Les mesures d'absorption consistent simplement à comparer l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ , avant et après son passage à travers l'échantillon étudié. Le rapport de ces deux intensités respectivement $I_0(\lambda)$ et $I(\lambda)$ dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de sa concentration en ions dopants et de la section efficace d'absorption à cette longueur d'onde suivant la loi de Beer-Lambert (II.1) :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-L \cdot N \cdot \sigma_a(\lambda)} = I_0(\lambda) \cdot e^{-L \cdot \alpha_a(\lambda)} \quad \text{II.1}$$

Où L est l'épaisseur de l'échantillon (en cm), N est le nombre d'ions par unité de volume dans l'état fondamental (égal à la concentration en ions dopants du matériau (en at.cm^{-3}) et $\sigma_a(\lambda)$ est la section efficace d'absorption (en cm^2). L'expression (II.1) définit également le coefficient d'absorption $\alpha_a(\lambda)$ (en cm^{-1}).

Les spectrophotomètres donnent généralement la valeur de la densité optique (II.2), définie de la manière suivante :

$$D_0(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad \text{II.2}$$

A partir de laquelle on obtient facilement la section efficace d'absorption (II.3)

$$\alpha_a(\lambda) = \frac{\ln(10) \cdot D_0(\lambda)}{L \cdot N} \quad \text{II.3}$$

Un spectrophotomètre à double faisceaux Perkin Elmer Lambda 900 a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption des monocristaux. Le faisceau lumineux utilisé est issu d'une lampe halogène. Ce faisceau est séparé en deux faisceaux identiques après passage dans un monochromateur. L'intensité du faisceau ayant traversé l'échantillon est comparée à celle du faisceau référence (figure II.10).

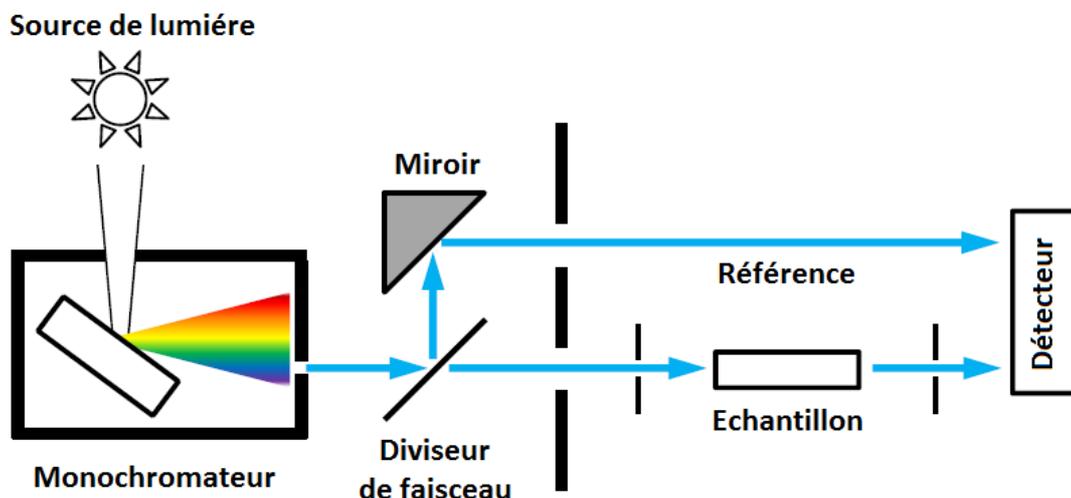


Figure II.10. Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-Visible double faisceau

II.4.4. Test de scintillation :

Afin d'évaluer les propriétés de scintillation et d'optique des fibres monocristallines synthétisées, un banc de test sous une excitation bien déterminée a été mis au point au laboratoire ILM (figure II.11). Les fibres, polies aux deux extrémités, sont maintenues horizontalement sur un support mobile en aluminium qui permet une translation sur toute la longueur de la fibre.

Une très large gamme d'énergie d'excitation peut être utilisée pour ces études. Les caractéristiques de scintillation, tels que le rendement (LY), sont généralement étudiées avec des sources de rayonnement γ d'énergie de plusieurs centaines de keV, comme le Césium ^{137}Cs qui émet des photons avec une énergie de 662 keV. La scintillation a aussi lieu sous excitation VUV - UV pour les photons, et des sources d'autres rayonnements ionisants, comme les électrons, qui peuvent aussi être utilisées.

Lorsqu'un faisceau traverse perpendiculairement la fibre, une partie du rayonnement va être guidée par la fibre et va être récupérée à son extrémité par une fibre optique. Une caméra CCD permet ensuite de mesurer la lumière à la sortie de cette fibre optique. Le spectre d'émission est enregistré à l'aide du logiciel Spectra-Max.

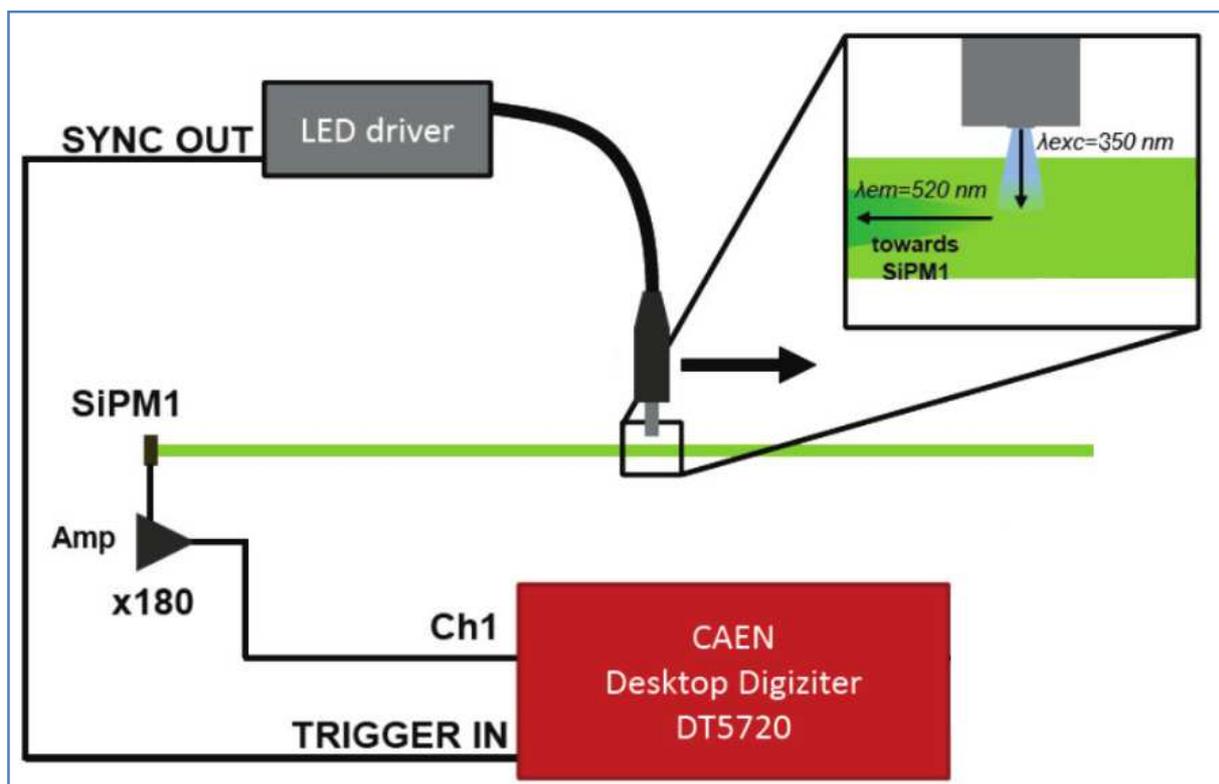


Figure II.11. Schéma du Banc de test pour les mesures de scintillation.

II.4.5. Mesure du rendement de scintillation :

Les rendements de scintillation appelés aussi Light Yield (LY) ont été déterminés par l'expérience de "pulse height" disponible à l'ILM - Lyon1 [23]. Cette mesure permet de compter directement le nombre de photons émis par le cristal après interaction avec des rayons γ .

La caractérisation du rendement de scintillation, où Light Yield, s'effectue en mesurant la quantité de lumière émise à la suite de l'absorption totale de l'énergie des particules émises par une source monochromatique. Il s'agit d'exposer un scintillateur à une source radioactive, de détecter la lumière due à chaque événement de scintillation et d'étudier leur distribution en nombre de photons sous forme d'histogramme. Le nombre de photons détectés sera lié à la quantité d'énergie déposée.

Le montage expérimental est composé d'un détecteur de photons auquel est couplé le scintillateur à caractériser, ainsi que la source d'excitation qui est placée à proximité. Le traitement du signal obtenu peut se faire de différentes manières, et l'ensemble de ces techniques sont décrites dans la littérature. La détection des photons est réalisée grâce à un photomultiplicateur accolé à la fibre par graisse en silicone pour minimiser les pertes par effet Fresnel.

II.4.6. Mesure du déclin de scintillation :

Quand des ions optiquement actifs sont portés dans un état excité, ils mettent un certain temps à regagner leur niveau fondamental. Une partie de la désexcitation correspond à une émission de lumière. La variation de l'intensité de la scintillation en fonction du temps est appelée courbe de déclin. En raison des autres processus mis en jeu lors d'un événement de scintillation, les déclins de scintillation sont généralement différents des déclins de luminescence, où l'état émetteur est directement excité. Cependant les techniques de caractérisation sont identiques si ce n'est la source d'excitation. Une technique complètement duale est le comptage de photon unique en corrélation temporelle (time-correlated single photon counting - TCSPC) qui peut être utilisée avec une source pulsée dans la gamme permettant l'observation de la luminescence ou dans la gamme des rayons X pour la scintillation. Il est aussi possible de mesurer les déclins avec une source radioactive comme excitation. Dès lors, le montage expérimental est similaire à celui utilisé pour le rendement de scintillation à la différence que l'on enregistre la trace temporelle de chaque événement. Une moyenne de ces événements permet d'améliorer le rapport signal à bruit. Pour certains matériaux, dans lesquels les processus de diffusion des charges sont importants, l'énergie du rayonnement ionisant utilisé comme source d'excitation peut avoir un rôle sur la forme du déclin. Cette caractérisation peut se faire en utilisant des sources radioactives émettant à des énergies différentes. La mesure des déclins en fonction de la température est aussi intéressante afin d'étudier ces processus de diffusion des charges.

II.4.7. Spectre de luminescence :

La luminescence est un phénomène physique bien connu qui se caractérise par la propriété d'un matériau à émettre un rayonnement lumineux à la suite d'une absorption d'énergie, donc cette technique consiste à exciter les atomes à l'aide d'une source d'excitation pour provoquer des transitions électroniques. La source excite l'atome dont les électrons transitent sur des niveaux d'énergie plus importants, puis l'atome se désexcite lorsque ses électrons transitent vers le niveau fondamental en émettant des photons, comme on peut le voir sur la figure II.12.

La source d'excitation peut être thermique, optique ou électrique. On parle de photoluminescence quand l'excitation est obtenue par une source de photons.

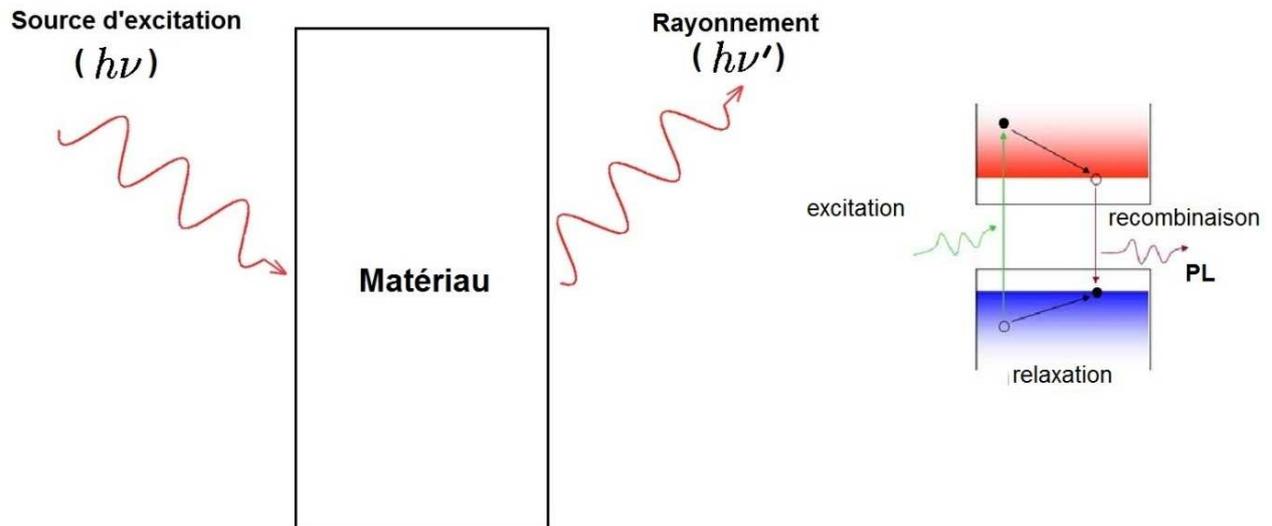


Figure II.12. Schéma de principe de la photoluminescence.

II.4.8. Cathodoluminescence :

La cathodoluminescence (CL) est l'émission de lumière par un solide soumis à un bombardement électronique (rayon cathodique), voir figure II.13. La technique de caractérisation par cathodoluminescence est principalement non destructive, et simple à réaliser, car elle nécessite très peu de préparation de l'échantillon (polissage des surfaces à traiter et métalliser dans le cas d'un matériau isolant). L'émission lumineuse est simplement observée avec un microscope optique, comme on peut envisager une observation plus précise avec un microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique permet de mettre en évidence localement les variations spatiales des propriétés optiques d'un matériau solide non métallique. Ainsi, la CL permet l'identification, à l'échelle locale, des défauts ponctuels et des impuretés responsables des propriétés de luminescence d'un matériau, dans notre cas l'activateur cérium ou praséodyme. Le domaine de sensibilité de la CL va jusqu'à la détection d'une variation en concentration d'impuretés de l'ordre de 10^{14} atomes/cm³. Par contre il n'est pas possible de déterminer de façon quantitative la concentration d'impuretés dans le matériau. En faisant varier la tension d'accélération des électrons incidents, on fait varier avec la profondeur d'émission du signal, et donc ça nous permet de localier les défauts dans les trois directions de l'espace d'où l'intérêt de la cathodoluminescence par rapport à la photoluminescence [24].

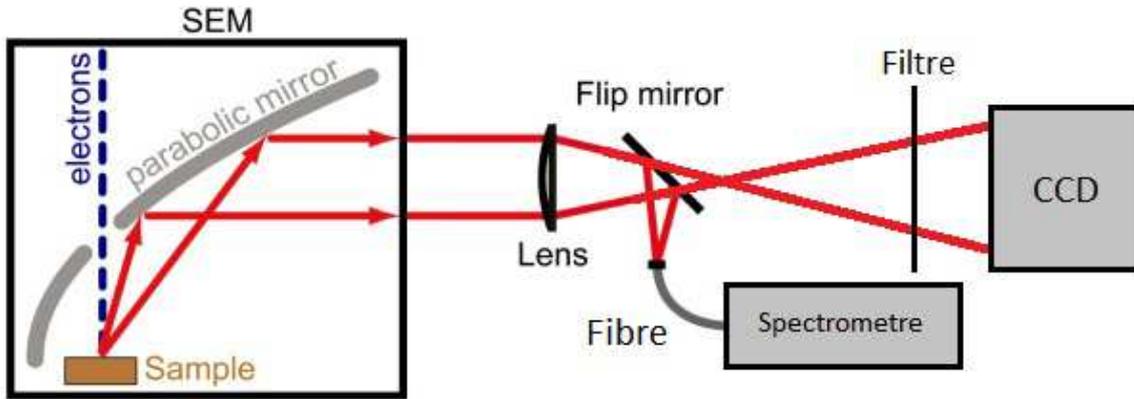


Figure II.13. Schéma de principe de la cathodoluminescence

La répartition de l'intensité CL à travers les fibres a été mesurée par le Pike AVT F-100B caméra CCD, avec un grossissement de 3.95X. Les fibres monocristalline de YAG et LuAG ont été coupés perpendiculairement à l'axe de croissance et bien polies. elles sont exposées a un faisceau du canon à électrons EMG-4212 Kimball Physics non focalisé pour avoir une répartition homogène des électrons sur la surface étudié.

II.5. CONCLUSION :

Les diverses techniques mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales ont été détaillées lors du présent chapitre, c'est un autre aspect important de ce travail de thèse. Il concerne la caractérisation des fibres monocristallines à base de YAG et LuAG dopées au Cérium et praséodyme. Ceux-ci ont été élaborés par la technique micro-pulling down. Les différentes caractérisations menées sur ces deux types de matériaux ont permis de mettre en évidence leurs propriétés.

Références Bibliographiques du chapitre II :

- [1] P. Bridgman, Proc.Amer.Acd.Scie, vol.60, p.305, 1941.
- [2] J. Czochralski, Z. Physik Chem. 92 - 219, 1918.
- [3] M. Spiesser, Jan Czochralski et la méthode du tirage des cristaux. Bulletin GFCC, Mai 1999.
- [4] C. D. Brandle, Journal of Crystal Growth, 264 - 593, Czochralski growth of oxides, 2004.
- [5] R. F. Belt, R. C. Puttbach, D. A. Lepore, Crystal growth and perfection of large Czochralski Nd:YAG single crystals, Journal of Crystal Growth 13/14 - 268, 1972.
- [6] D. R. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton, New York, 78th Edition, 1997-1998.
- [7] D. J. T. Hurle, Handbook of crystal growth, Bulk crystal growth, a: Basic techniques, vol.2, p.337-339, 1994.
- [8] G. Müller, J. Métois, P. Rudolph, Crystal Growth - From Fundamentals to Technology, Elsevier, p.259, 2004.
- [9] C. D. Brandle, Czochralski growth of large oxide crystals, Crystal Growth : a tutorial approach, North Holland Publishing Company, 1979.
- [10] B. Cockayne, Development in Melt-Grown Oxide Crystals, Journal of Crystal Growth 3(4), 60, 1968.
- [11] S. Brown, A. Marshall, P. Hirst, The growth of single crystals of lead molybdate by the Czochralski technique, Materials Science and Engineering A173, 23, 1993.
- [12] H. E. LaBelle, Experimental Work Leading to EFG, Am. Assoc. Crystal Growth Newsletter, vol.50, p.8-17, 1980.
- [13] H. E. LaBelle, J. Serafino, J. J. Fitzgibbon, Recent Developments in Growth of Shaped Sapphire Crystals, Proc. SPIE, vol.683, p.36-40, 1986.
- [14] T. Duffar, Crystal Growth Processes Based On Capillarity : Czochralski, floating zone, shaping and crucible techniques, John Wiley & Sons Ltd, New York, Chap 5, p277, 2010.
- [15] J. Ricard, French Patent n°2321326, Procédé de fabrication en continu de monocristaux préformés, 1975.
- [16] D. H. Yoon et al., Crystal growth of dislocation-free LiNBO₃ single crystals by micro pulling down method, Journal of Crystal Growth 142 (3-4), 339-343, 1994.
- [17] J. Didier jean, N. Aubry, D. Perrodin, J. Fourmigue, F. Balembois, X. Délen, I. Martial, A. Aubourg, P. Georges, Oxyde crystal fibers grown by micro pulling down technique and application for laser and scintillators. Photonics West-LASE : oxide-based materials and devices III, San Franscico, United States, 8263, Jan. 2012.
- [18] K. Lebbou, F. Balembois, J.M. Fourmigue, Procédé de fabrication de fibres monocristallines, Technique de l'ingénieur, p.1-16, 2008.

- [19] X. Xu, K. Lebbou, F. Moretti, K. Pauwels, P. Lecoq, E. Aubray, C. Dujardin , Ce-doped LuAG single-crystal fibers grown from the melt for high-energy physics, *Acta Materialia*. 67:232-238, April 2014.
- [20] M. M. Fejer, J. L. Nightingale, G. A. Magel, R. L. Byer, Laser-heated miniature pedestal growth apparatus for single-crystal optical fibers, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 55, Issue 11, p. 1791-1796, 1984.
- [21] H. Farhi, S. Belkahla, K. lebbou, B. Hautefeuille, A. Caramanian, C. Dujardin, O. Tillement, C. Pedrini, *Optical Materials*, Vol.30, P.1461–1467, 2008.
- [22] T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda, *Fiber crystal growth from the melt*, Springer-Verlag, Berlin Allemagne, 2004.
- [23] G. F. Knoll, Ch. 4&18, In *Radiation detection and measurement*, 3rd edition ed., J.Wiley & Sons: New York, 2000.
- [24] B. Sieber, *Cathodoluminescence : Principes physiques et systèmes de détection*, *Technique de l'ingénieur*, p.41-42, Juin 2012.

CHAPITRE III

CROISSANCE ET CARACTERISATION DE FIBRES MONOCRISTALLINES $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) DOPEES CERIUM (Ce^{3+})

III.1. INTRODUCTION :

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, l'objectif principal de ce travail de thèse était d'élaborer des fibres monocristallines de haute qualité et qui peuvent être utilisés comme matériaux scintillateurs et plus précisément dans une nouvelle génération de calorimètres. Notre choix s'est porté sur la matrice $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) et $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) du fait de leurs bonnes propriétés physico-chimiques et optiques lorsqu'elles sont activées par des ions de terres-rares (les lanthanides) comme le Ce^{3+} et le Pr^{3+} auxquels nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail. Ces matrices présentent des domaines d'absorption en bonne adéquation avec les répartitions spectrales des sources d'excitation envisagées.

Dans ce chapitre on s'intéresse à la matrice YAG, les propriétés optiques du YAG en font de lui une matrice idéale pour un milieu scintillateur, d'autant qu'il est facile à faire croître. Nous allons voir dans ce chapitre les propriétés optiques et de scintillations (spectre d'absorption, spectre d'émission, déclin de fluorescence ...). La matrice YAG est naturellement neutre, d'où le besoin d'un élément activateur. Les éléments de la série des lanthanides du cérium à l'ytterbium forment un groupe d'éléments chimiques similaires qui ont en commun la couche électronique interne 4f partiellement remplie. Ces éléments sont connus pour émettre de la lumière à des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Au vu du nombre des terres rares et des possibilités de leurs transitions, les émissions couvrent un large domaine de longueur d'onde. De tous les éléments de la série des lanthanides, notre choix c'est porté sur le cérium (numéro atomique 58). Les ions Ce^{3+} peuvent être excités de différentes façons, par absorption d'un photon, par capture d'une paire électron-trou etc.. Les ions excités dans un état de la configuration 5d subissent une relaxation non radiative très rapide qui les amène dans le niveau fondamentale de cette configuration. A partir de là, la relaxation s'effectue de façon radiative, par des transitions 5d-4f (Chapitre I, Figure I.9). Ces transitions sont permises à l'ordre dipolaire électrique et donne donc une émission intense avec une durée de vie très courte (~ 30 ns), ce qui justifie l'intérêt porté aux composés à base de cérium pour des applications aux scintillateurs rapides.

Notons dès à présent que les matériaux étudiés dans ce chapitre, ont été élaborés par le procédé micro-pulling down que nous tenterons de détailler. Les spectres d'excitation, d'émission et les déclins de fluorescence de l'ion Ce^{3+} dans la matrice YAG étudiée ont été enregistrés à 300 °K.

III.2. LA MATRICE YAG :

III.2.1. Rappel Bibliographique :

La matrice $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) est l'une des trois phases cristallines issues du système pseudo-binaire $Y_2O_3-Al_2O_3$ [1,2] les deux autres phases étant $YAlO_3$ et $Y_4Al_2O_9$. Ces trois phases sont respectivement appelées YAG, YAP et YAM du fait de leurs structures grenat cubique, perovskite orthorhombique et monoclinique. Les études portant sur les conditions de stabilité de ces trois phases dans le système $Y_2O_3-Al_2O_3$, rapportées par Cockayne [3], et par Warshaw et Roy [4], ont montré que les phases YAG et YAM sont stables tandis que la phase YAP est métastable (figure III.1).

Les nombreuses études menées sur la structure du YAG dopé ou non [5], ou sur la famille des grenats ont montré que cette matrice appartient au groupe d'espace $Ia3d (O_h^{10})$, et cristallise dans un système cubique avec un paramètre de maille égale à 12 Å.

Le YAG est un composé chimiquement stable, mécaniquement et physiquement robuste ($\rho = 4.56 \text{ g/cm}^3$, $Z_{\text{eff}} = 32.6$), optiquement isotrope et possède une fenêtre de transparence allant de 0,3 μm à 4 μm , il fond à une température de 1980°C. A savoir qu'expérimentalement, la température de fusion mesurée au laboratoire est à $\pm 40^\circ\text{C}$.

Il est possible d'incorporer des ions trivalents terres rares comme le cérium (Ce^{3+}) et/ou provenant des métaux de transition en tant qu'activateurs; il faut souligner que cette incorporation est réalisable pour la plupart d'entre eux sans provoquer de déformation irréversible du réseau cristallin.

La croissance cristalline du matériau YAG a été réalisée pour la (où les) premières fois à la fin des années 1950 dans plusieurs entreprises et laboratoires :

- The National Lead Company,
- The Linde Company,
- The Bell Telephone Laboratory.

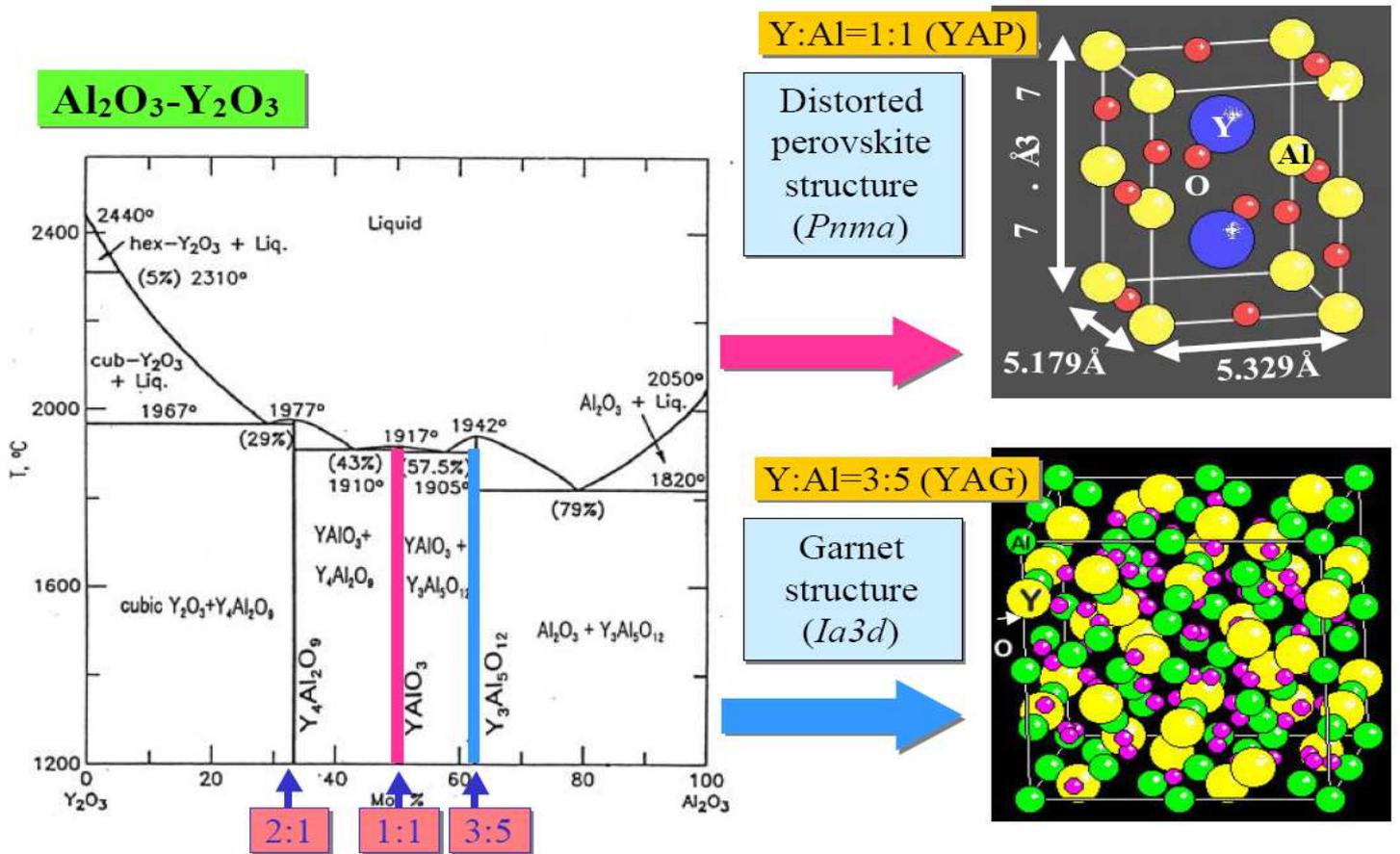


Figure III.1. Diagramme binaire du système Y₂O₃-Al₂O₃

III.2.2. Structure cristallographique :

Les monocristaux de YAG ont une structure cubique et font partie des grenats $\{A^{III}_3\}[B^{III}_2](C^{III}_3)O_{12}$ avec un groupe d'espace *Ia3d*. Ils appartiennent au système binaire Y₂O₃-Al₂O₃ (Figure III.1). Les sites cationiques proposent un large degré de substitutions: dodécaédrique {A}, octaédrique, [B] and tétraédrique (C). Dans le cas d'Y₃Al₅O₁₂, l'ytrium est localisé dans les sites dodécaédriques (les plus larges) et l'aluminium occupe les sites octaédriques et tétraédriques. A cause de leur taille, les dopants terre rares se substituent partiellement à l'Y³⁺ dans les sites dodécaédriques (Figure III-4). La structure cubique du YAG (paramètre de maille $a = 12.01 \text{ \AA}$) est stable de la température ambiante jusqu'à la température de fusion où le matériau fond de manière congruente à 1980°C.

Les données caractéristiques du YAG sont réunies dans le tableau III.1

Structure (groupe d'espace)	Cubic (Ia3)
Densité (g/cm ³)	4.553
Clivage	non
Energie de phonon (cm ⁻¹)	700
Dureté (Mohs)	8.5
Conductivité thermique à 300K (W/m/K)	13
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ m/K)	7.5
Fenêtre de transmission optique (µm)	0.24-6
Point de fusion (°C)	1980
Comportement à la cristallisation	Congruent
Indice de réfraction	1.823

Tableau III.1. : Propriétés du YAG

III.2.3. Voies de synthèse de la matrice YAG :

De nombreuses voies de synthèses ont été utilisées pour l'élaboration de la matrice YAG, qu'on peut classer en trois catégories :

- les techniques classiques d'élaboration des monocristaux
- les techniques classiques de céramisation pour les poudres et céramiques transparentes
- les procédés par chimie-douce développés plus récemment

La voie solide menant à la matrice YAG:RE (RE : Rare-Earth-ion de terre rare servant de dopant) consiste à faire réagir à très haute température les oxydes métalliques correspondants

(Y_2O_3 , Al_2O_3 et l'oxyde de terre rare généralement RE_2O_3) intimement mélangés au préalable, avec des quantités bien précises. C'est un protocole relativement simple à mettre en œuvre puisqu'il permet l'obtention de la phase YAG en une seule étape. De plus, il engendre un faible coût de par la nature des réactifs mis en jeu, c'est pourquoi c'est le protocole le plus utilisé en milieu industriel.

En revanche il est nécessaire de chauffer le mélange de poudres à des températures supérieures à $1500^\circ C$ et ce pendant plusieurs heures (une dizaine d'heures).

Nous avons travaillé avec des craquelés de YAG:Ce (figure III.2), qui nous ont été fournis par ISMA (Institute for Scintillation Materials NAS - Ukraine), qui est un partenaire dans le projet.



Figure III.2. Charge (Craquelé) utilisée pour le tirage du YAG-Ce par μ -PD.

III.3. CARACTERISTIQUE DE LA MATRICE YAG DOPEE CERIUM:

Afin de générer les propriétés de scintillation dans le composé YAG, ce dernier doit être dopé avec un élément terre rare qui est l'activateur. Pour remplacer l'yttrium dans la matrice YAG, le choix se porte naturellement sur la famille des Lanthanides. Dans cette étude de la matrice YAG, nous avons examiné une seule alternative à l'yttrium : le cérium. La taille de l'ion Ce^{3+} ($1,143 \text{ \AA}$) reste très proche de celle de l'ion Y^{3+} ($1,019 \text{ \AA}$) en coordinence 8 respectivement, ce qui offre une bonne conservation et stabilité de la structure initiale YAG.

Les propriétés de luminescence de l'ion Ce^{3+} dans la matrice YAG sont particulières en raison de l'influence du champ cristallin. En effet, l'ion cérium présente une configuration $[Xe]4f^1$: les niveaux d'énergie des états excités de cet ion sont donc très sensibles à la matrice dans laquelle il se trouve et à la force du champ cristallin imposé dans cette matrice [6].

L'ion de cérium, dans l'état trivalent (Ce^{3+}), présente une fluorescence permise du type 5d-4f par l'ordre dipolaire électrique qui est généralement très intense et rapide.

Dans la plupart des matrices, l'ion Ce^{3+} conduit à une émission sous forme d'une double bande dans le domaine de l'UV ou dans le domaine du bleu, l'excitation du YAG:Ce³⁺ conduit à une fluorescence vert-jaune caractérisée par une très large bande d'émission allant de 470 nm à 710 nm environ.

Ce signal d'émission regroupe en réalité les deux signaux généralement observés et issus des transitions 5d-4f, le niveau fondamental 4f étant lui-même éclaté en deux sous-niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ sous l'effet du couplage spin-orbite. Ces deux sous-niveaux sont séparés d'environ 2000 cm^{-1} . Pour faciliter la compréhension des spectres d'émissions présentés dans ce chapitre, le diagramme d'énergie de l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice YAG peut être schématisé par figure III.3. [7].

Cependant, l'incorporation des concentrations élevées de Ce^{3+} dans les sites de Y^{3+} reste difficile. Selon la loi de Vegard, si la différence de rayon entre le dopant et l'élément à substitué est supérieur à 10%, le risque d'avoir le phénomène de ségrégations est élevés. En effet, une concentration trop élevée de cérium conduirait à une ségrégation de ce dernier, car le rayon de cérium est 12% plus élevé que celui de l'yttrium.

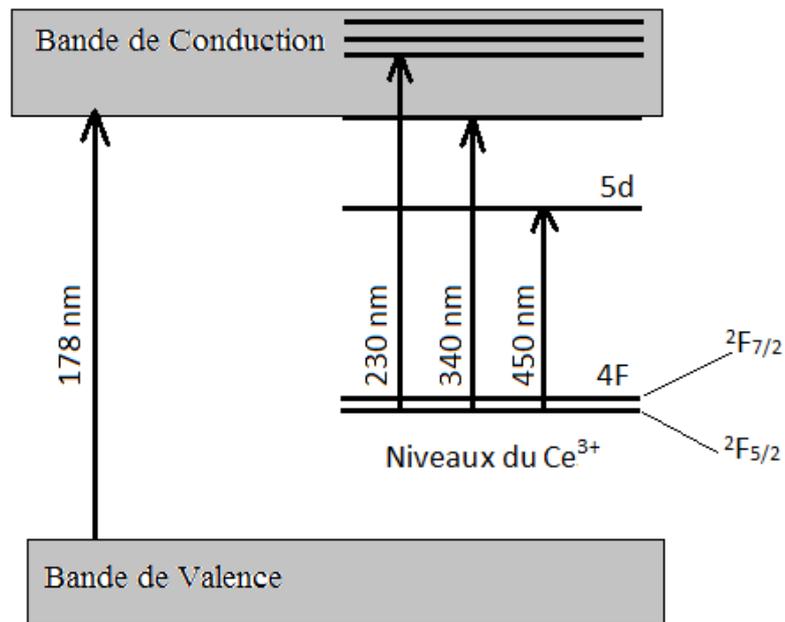


Figure III.3. Schéma des niveaux d'énergie du Ce^{3+} dans la matrice YAG.

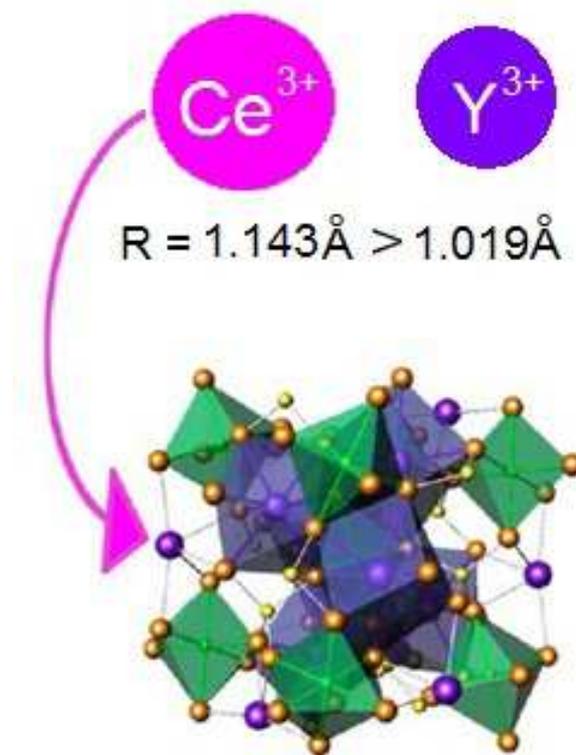


Figure III.4. Sites de substitution des ions Cérium dans la structure YAG.

III.4. ELABORATION DE CRISTAUX :

Le besoin de produire des cristaux de haute qualité optique destinés notamment pour applications en physique de haute énergie a engendré le développement de différentes méthodes de croissance cristalline. Nous nous intéressons ici aux techniques présentes au laboratoire utilisées pour obtenir des cristaux où des fibres de YAG.

La première étape à réaliser est l'élaboration de fibres monocristallines possédant une qualité matériau optimale. Cette opération, déjà menée à bien dans les recherches de V. Chani [8] est une étude de longue haleine car l'implantation d'une machine de croissance et la définition des paramètres de tirage représentent à elle seule un travail considérable.

III.4.1. Tirage de fibres YAG-Ce par la méthode micro-pulling down :

Un bon cristal est fabriqué avec un système de tirage de qualité. La conception d'un équipement performant nécessite une bonne considération pour la création d'un environnement qui permet de faire croître le cristal correspondant aux propriétés désirées.

La spécification de l'environnement de la croissance cristalline nécessite la maîtrise de plusieurs paramètres (la température, l'atmosphère, les creusets, la matière première, les puissances de chauffage, le couplage creuset-inducteurs, les vitesses de croissance), et l'obtention d'un état stationnaire de tirage. La croissance des fibres cristallines pour des applications de scintillation, nécessite des formats et des compositions chimiques bien maîtrisés.

III.5. PRINCIPE DE LA MICRO-PULLING DOWN (μ -PD) :

On place un germe à l'extrémité inférieure de la goutte et si l'on établit à ce niveau un gradient de température convenable, on peut tirer un cristal vers le bas à condition qu'on alimente, en même temps, le capillaire en liquide. Cette disposition est valable pour les capillaires de section cylindriques (fibres, barreaux cylindriques) ou de section rectangulaire (plaque) (figure III.5). Si l'on remplit le capillaire en continu par le haut, on fait gonfler la goutte qui se détache, comme dans un compte goutte [9]. La goutte suivante peut être maintenue en équilibre si l'on cesse d'alimenter le capillaire. Dans ce dernier cas on observe expérimentalement qu'une colonne capillaire de liquide est en équilibre avec une goutte pendante qui remplit la condition d'équilibre de la loi de TATE. Le poids de la goutte est égal à la force verticale produite par la tension superficielle (équation III.1).

$$P = 2\pi KR\tau \quad \text{III.1}$$

Avec :

P : Poids de la goutte.

K : Facteur de proportionnalité propre au capillaire.

R : Rayon d'étranglement (goutte).

τ : Tension superficielle.

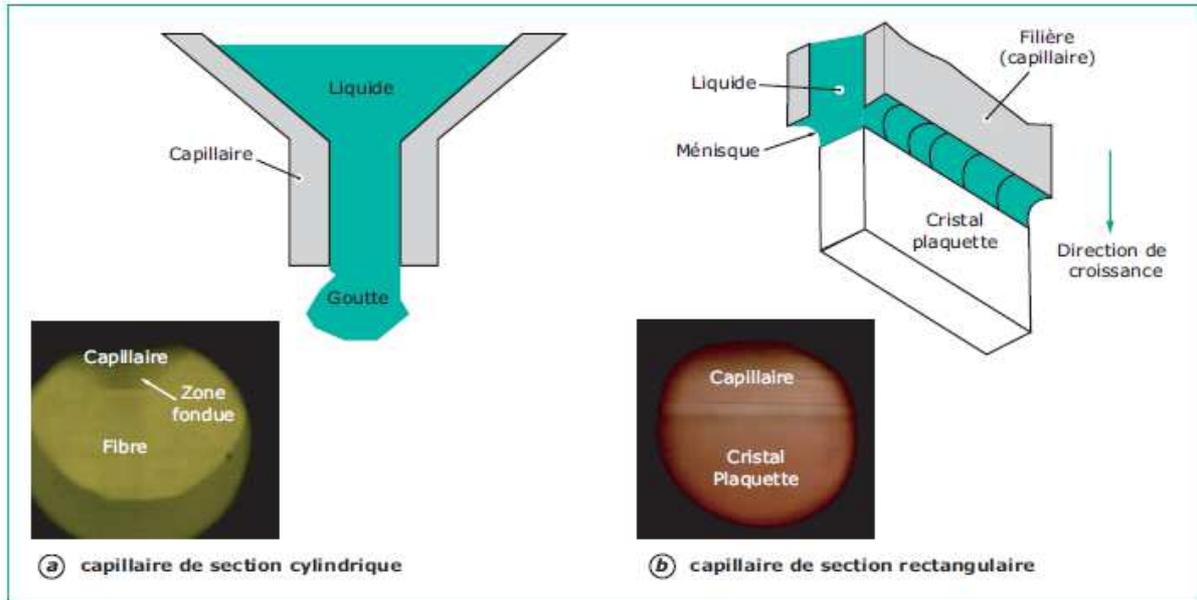


Figure III.5. Principe de la technique micro pulling down
 (a) Tirage d'une fibre de forme cylindrique (b) Tirage d'une plaquette rectangulaire [10].

Un germe monocristallin de même nature que le matériau en fusion est placé sous la goutte pendante (dans notre cas YAG non-dopé), donnera une interface de cristallisation solide-liquide dont la position dépend de la température du capillaire. La hauteur du ménisque h dépend essentiellement de la température dans la zone fondue et du flux de chaleur évacué par le cristal c'est-à-dire la façon dont il est refroidi (rayonnement, convection). Une fois h fixée, la capillarité (format du capillaire) impose la forme du ménisque et peut introduire des situations instables suivant la thermique, l'écoulement du liquide et les vitesses de tirage. La loi de Jurin donnée par l'équation III.2, donne la hauteur (h) du liquide dans le capillaire en équilibre avec la goutte pendante.

$$h = \frac{2\tau(1 + K_R)}{R\rho_l g} \quad \text{III.2}$$

- τ : Tension superficielle.
- K_R : Coefficient dépendent de la géométrie du capillaire.
- R : Rayon du capillaire.
- ρ_l : Densité du liquide.
- g : Accélération.

III.5.1. Conditions d'une croissance stationnaire:

Pour que la zone fondue soit stable (volume constant), les équations de conservation suivantes doivent être respectées :

i- Conservation de la matière :

$$R^2V = R_{\text{cap}}^2 V_{\text{cap}} \quad \text{III.3}$$

- R : Rayon de la fibre.
V : Vitesse de tirage de la fibre.
R_{cap} : Rayon du capillaire.
V_{cap} : Vitesse d'écoulement à l'intérieur du capillaire.

ii- Conservation de l'énergie :

Elle traduit que le flux thermique traversant l'interface de cristallisation est constant et s'exprime par la relation de l'équation III.4 :

$$Q_f = Q_c + Q_{zf} \quad \text{III.4}$$

Avec

Q_f flux de chaleur entre l'interface de cristallisation et la fibre :

$$Q_f = SK_f \left(\frac{\delta T}{\delta X} \right)_f \quad \text{III.5}$$

Q_c chaleur latente de cristallisation :

$$Q_c = -S\rho_f \Delta H_f \left(\frac{dx}{dt} \right)_f \quad \text{III.6}$$

Q_{zf} flux de chaleur entre la zone fondue et l'interface de cristallisation :

$$Q_{zf} = SK_l \left(\frac{\delta T}{\delta X} \right)_l \quad \text{III.7}$$

Avec:

S : surface de l'interface de cristallisation.

ρ_f : densité du cristal.

ΔH_f : enthalpie de cristallisation.

$\left(\frac{\delta X}{\delta T} \right)_f$: la vitesse de tirage.

K_l et K_f les conductivités thermiques respectifs dans le liquide et le solide. Si on appelle G_l et G_f les gradients thermiques dans le liquide et dans la fibre, l'équation du flux thermique traversant l'interface de cristallisation se résume à l'équation III.8 :

$$K_l G_l + \rho_f \Delta H_f V_f = K_f G_s \quad \text{III.8}$$

Cette équation décrit la balance d'échange de chaleur à l'interface de cristallisation.

III.5.2. Condition de la stabilité de la forme :

L'angle \emptyset de mouillage cristal/zone fondue est défini par la relation suivante (équation III.9) :

$$\cos \emptyset = \cos \emptyset_0 = \sigma_{sg}^2 + \sigma_{lg}^2 - \left(\frac{\sigma_{sl}}{2\sigma_{sg}\sigma_{lg}} \right) \quad \text{III.9}$$

σ_{sl} : tension superficielle liquide-solide.

σ_{lg} : tension superficielle liquide-gaz.

σ_{sg} : tension superficielle solide-gaz.

L'angle \emptyset_0 est caractéristique du matériau et traduit la mouillabilité du cristal au contact de la zone fondue. Il est indépendant des forces capillaires entre la fibre et la zone fondue (figure III.6).

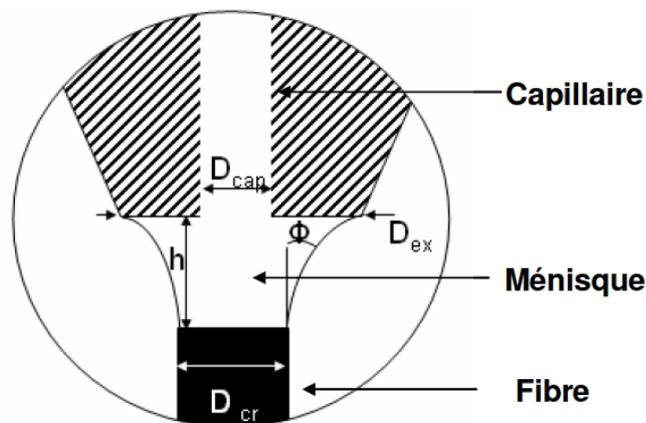


Figure III.6. Zone fondue, hauteur du ménisque (h), angle de contact (\emptyset).

La variation du diamètre de la fibre causée essentiellement par une déviation à l'angle idéal \emptyset_0 , est dû à une perturbation de la zone fondue liée dans la majorité des cas à une valeur de puissance mal adaptée, qui induit une variation de la hauteur du ménisque, est décrite par la relation suivante équation III.10. :

$$\frac{dR_f}{dt} = V \tan(\emptyset - \emptyset_0) \quad \text{III.10}$$

R_f : Rayon de la fibre tirée.

III.5.3. Croissance de cristaux de YAG par micro-pulling down :

Nous avons utilisé le procédé micro pulling down (μ -PD) et la machine implantée à l'ILM pour le tirage des fibres monocristalline du YAG ou LuAG (figure III.7).

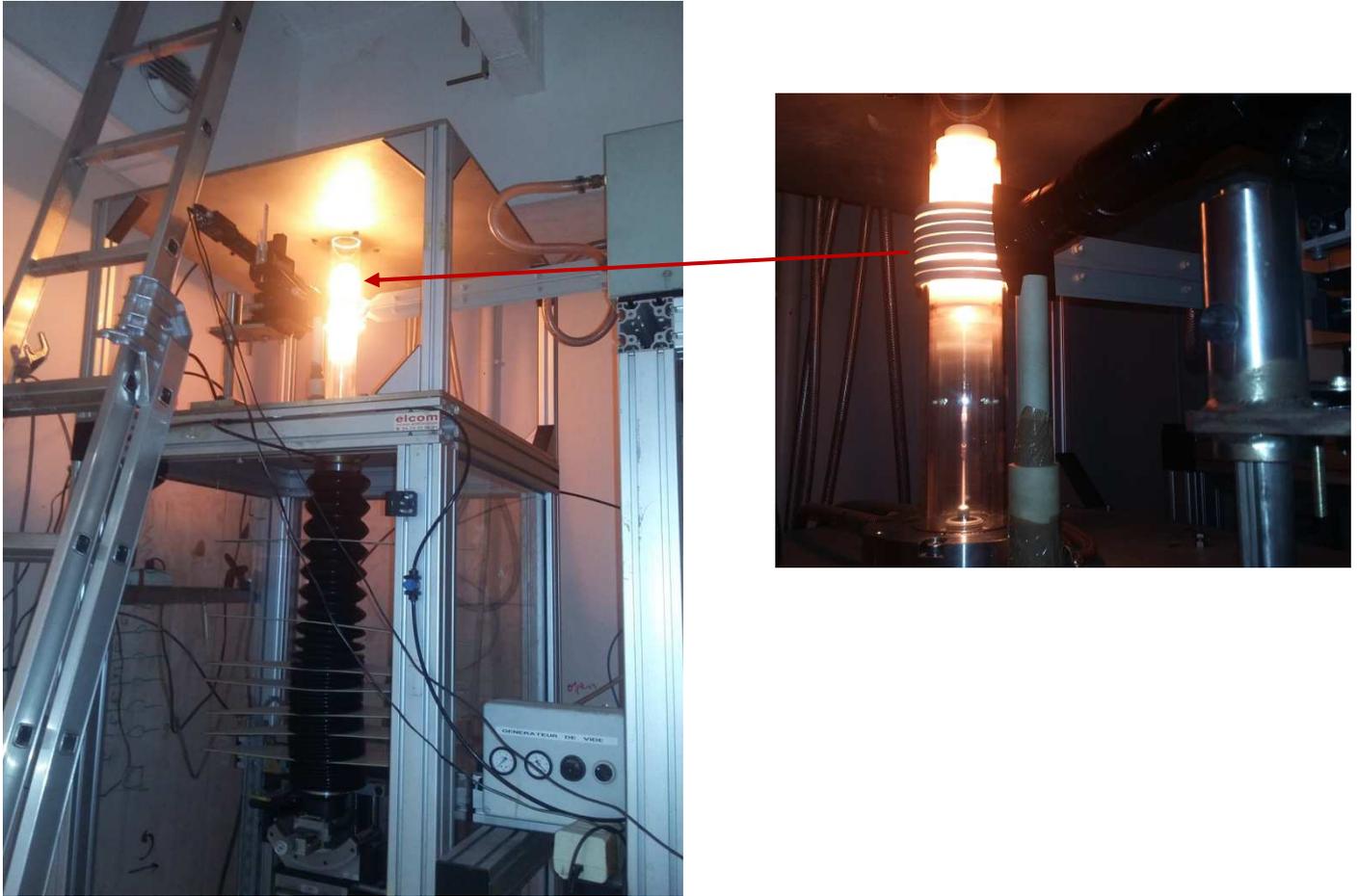


Figure III.7. Machine de tirage μ -PD implantée à ILM

La machine est complètement automatisée. Elle est composée d'une enceinte en silice de très haute pureté avec deux extrémités refroidies à l'eau. Une caméra CCD permet de suivre le tirage en temps réel ainsi qu'un logiciel et une carte d'acquisition qui nous a permis de sauvegarder la procédure de tirage, pour pouvoir l'utiliser pour l'observation du tirage ainsi que pour d'autres calculs (calcul du ménisque) et aussi pour comprendre et suivre certains phénomènes. Une tête de tirage de translation vers le bas avec une course de 1 mètre se trouve à la base de l'enceinte. Le générateur est un modèle Celes de 25 kW avec des fréquences de sortie variant dans la gamme 21-40 KHz en fonction du couplage creuset, charge et l'inducteur. Au cours du tirage, la fréquence enregistrée est stable aux environs de 33.8 KHz. Pour raison de stabilité du procédé, nous avons utilisé une spire circulaire.

Nous avons essayé différentes formes d'inducteur pour arriver à la bonne fréquence et à une bonne visualisation du système. Il est indispensable que le raccord entre deux spires consécutives soit en face de l'axe des lèvres du creuset afin d'éviter le refroidissement préférentiel d'un côté plus rapidement que de l'autre. La hauteur optimale du creuset dans

l'inducteur se détermine également de manière empirique de façon à permettre une bonne visibilité des lèvres de tirage et un gradient thermique minimal entre l'intérieur du creuset et la sortie horizontale. Nous avons choisi d'utiliser le chauffage par induction en raison de la température de fusion du YAG 1980°C, il permet aussi d'avoir un chauffage homogène en raison du bon couplage des creusets avec l'inducteur. La méthode de chauffage d'un creuset métallique par induction est très connue et utilisée par d'autres méthodes, tel que Czochralski, Bridgman ou encore EFG. En outre, l'induction peut provoquer certains problèmes à haute température. Par exemple, certains réfractaires peuvent coupler avec le champ d'induction dans les hautes températures induisant des points chauds provoquant la fusion du creuset. Dans notre cas, nous avons utilisé des protections céramiques en alumine dense.

III.5.4. Creuset :

Le choix du creuset joue un rôle très important pour un tirage stable avec la technique micro-pulling down. Du point de vue forme et matériau, le creuset doit assurer la fusion de la charge et amener le liquide obtenu par le conduit capillaire qui le façonne sous la forme désirée. Le rayon et la hauteur du liquide dans le capillaire sont fortement dépendant des propriétés du liquide (loi de Jurin-équation III.2).

Le choix du creuset est basé sur sa compatibilité avec le matériau en fusion, sa température de fusion (comparer à celle du matériau étudié), ses propriétés mécaniques et le type de chauffage utilisé.

Comme nous avons travaillé avec la technique produisant des cristaux préformés, un autre facteur très important doit être pris en compte. Ce facteur est la forme du creuset car elle impose les dimensions et le format du cristal à croître (figure III.8).



Figure III.8. Les différents formes des creusets utilisés dans la technique μ -PD.

La profondeur de pénétration (δ) du champ d'induction dans le creuset est donnée par l'équation suivante:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot f \cdot \mu}} \quad \text{III.12}$$

Avec:

ρ : Résistivité (Ohm.m)

μ : Perméabilité (H/m)

f : Fréquence (Hz)

Les joints de grains qui forment le creuset doivent être aussi exempts d'impuretés, pour remédier à ce problème, on utilise un creuset spécifique pour chaque matériau et s'il y'a eu un dopage, il faut le nettoyer après chaque utilisation, en faisant une vidange avec le même matériau pur. La conception et l'usinage du creuset doit être le plus précis possible, car toute variation de l'épaisseur des parois du creuset provoquerait un changement localisé de la résistance qui engendre un déséquilibre thermique. De faibles irrégularités de la géométrie des creusets provoqueraient une dégradation de la qualité des fibres cristallines, en particulier en déstabilisant la zone fondue et en faisant varier le diamètre de la fibre.

Dans le cadre de ce travail de thèse, vue la température de fusion des matériaux grenat (aux alentours de 2000°C), nous avons utilisé un creuset d'iridium (Figure III.9), sous atmosphère d'argon. On peut signaler que l'usinage de l'iridium est complexe et couteux, cette opération constitue le problème majeur dans la fabrication des creusets.

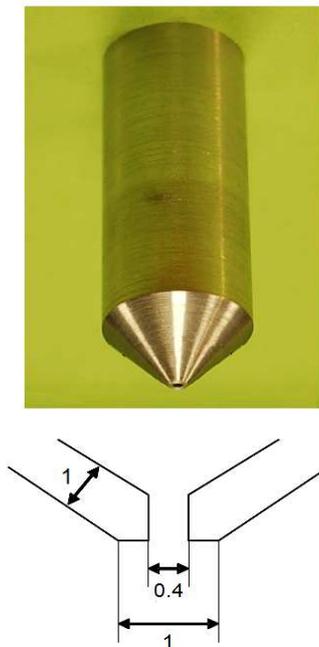


Figure III.9. Creuset d'iridium utilisé pour le tirage des fibres monocristallines par la μ PD.

III.5.5. Germes :

Nous avons utilisé un germe de YAG non dopé de sections circulaires ayant 1 mm de diamètre orienté suivant l'orientation $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. Le germe est porté par un goniomètre, il doit être bien centré pour s'aligner avec le capillaire. Il est mobile par des micro déplacements X-Y ainsi que des inclinaisons θ_x - θ_y . En raison du fort rayonnement de la zone fondue, et pour éviter de fondre le porte germe, nous avons choisi un germe long (figure III.10).

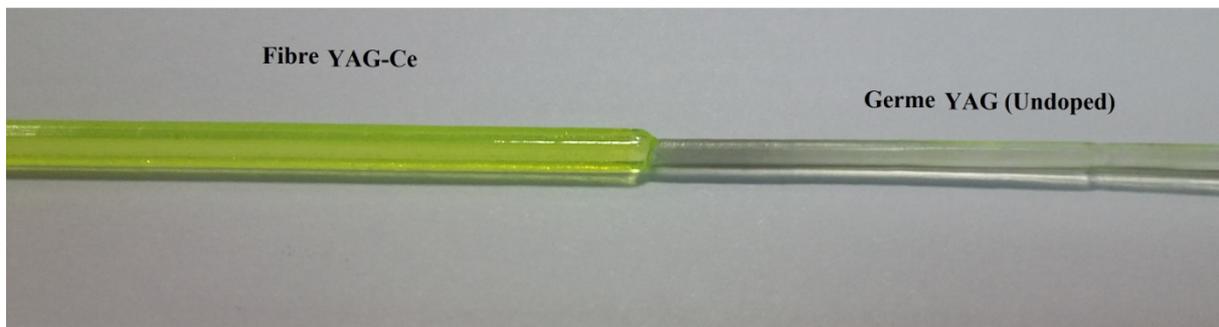


Figure III.10. Germe utilisé dans la croissance de fibre YAG:Ce

III.6. PREPARATION ET INSTALLATION POUR LE TIRAGE :

Les préparations pour un bon déroulement de tirage de fibres par la technique micro-pulling down, commence par le placement de la matière première sous forme de poudre ou craquelé dans le creuset, puis on passe à l'isolation thermique qui est composée de pièces en céramique d'alumine coupées dans les bonnes dimensions afin d'avoir les gradients de température adéquate autour du capillaire et du creuset, comme le montre le montage de la figure III.11.

Le creuset est placé sur un after-heater en iridium troué à l'avant pour permettre une visualisation directe avec une caméra CCD connecté à un ordinateur, elle permet de suivre les étapes de croissance pas à pas et faire si besoin des enregistrements. L'after-heater permet de réduire les gradients thermiques au cours du procédé de cristallisation, est donc minimisé les contraintes thermiques qui peuvent exister.

Notons que le système de tirage dans la technique micro-pulling down et sans rotation du germe, et que le cristal croît dans la direction qui correspond au minimum de chaleur transmise du liquide vers le cristal, c'est pour ça la symétrie thermique est très importante. Si l'équipement n'a pas une bonne symétrie thermique le long de l'axe de croissance, le cristal sera dévié de l'axe de croissance, comme le montre la figure III.13.b.

Tous le dispositif de la figure III.11 est placé dans une chambre en quartz bien scellé sous atmosphère d'argon, pour éviter l'oxydation du creuset et l'after-heater. Ainsi le chauffage peut commencer avec une puissance de chauffe de 0.3%/min, jusqu'à atteindre la température de fusion estimé à la puissance de 37%. Une fois la température de fusion atteinte, on laisse reposer tous le système pendant 5 à 10 minutes pour donner le temps au mélange en fusion de s'équilibrer thermiquement. Puis vient la phase la plus délicate du tirage, connexion du germe avec la goutte pendante ou les lèvres du capillaire, qui reste le moment le plus difficile, qui demande beaucoup d'attention et de concentration. Une fois que le germe est connecté au liquide, une zone fondue est observée est un ménisque est formé figure III.12. Au début de tirage, on utilise des vitesses très basse pour s'assurer de la bonne puissance et la connexion

du germe au liquide, et qu'on fait augmenter avec un pas de $10 \mu\text{m}/\text{min}$ chaque trente seconde, jusqu'à atteindre la vitesse cible de tirage $300 \mu\text{m}/\text{min}$. Dans des bonnes conditions de tirage, on arrive à une déconnection après avoir consommé toute la matière fondue dans le creuset, ce qui est un avantage pour le nettoyage du creuset et un gain de temps précieux, en nous évitant de refaire le nettoyage une deuxième fois. On arrive à la phase finale, on lance le refroidissement de la chambre avec un pas de $0.3\%/ \text{min}$, pour éviter le choc thermique et minimiser la formation de contraintes résiduelles au sein de la fibre; au bout de deux heures on peut arrêter le gaz et extraire la fibre de l'intérieur de la chambre.

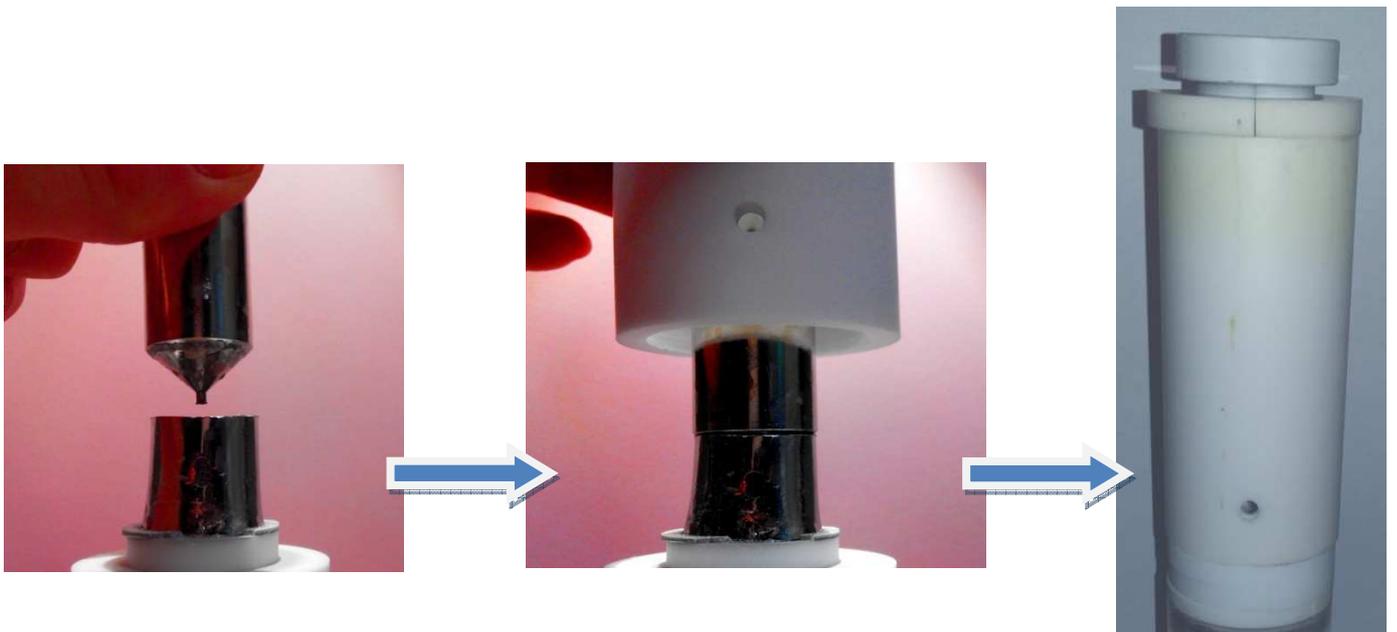


Figure III.11. Montage du creuset, after-heater, et céramique dans la technique $\mu\text{-PD}$.

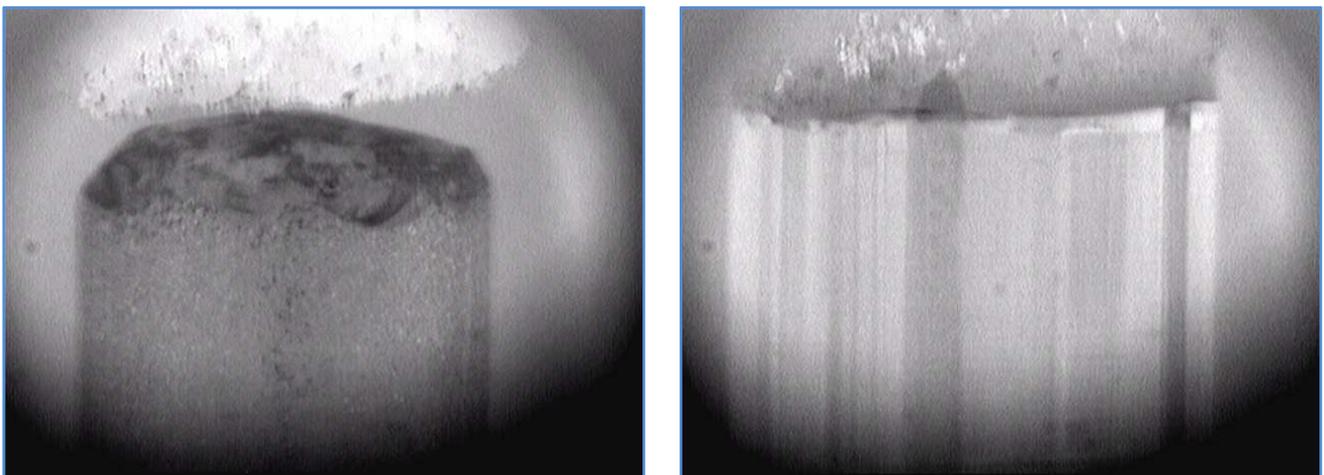


Figure III.12. Croissance cristalline par la technique $\mu\text{-PD}$, rapprochement du germe du capillaire (à gauche), tirage stationnaire vers le bas avec la formation d'un ménisque et une interface de cristallisation plane (à droite) .

En résumé, le protocole de tirage de fibres monocristallines par la technique micro-pulling down est le suivant :

1. préparation de la matière première sous forme de craquelé ou de poudre et Chargement du creuset à froid.
2. montage du creuset et l'after-heater avec les céramiques d'alumine dans la chambre de tirage.
3. remplissage de la chambre par le gaz argon.
4. chauffage du creuset par induction jusqu'à atteindre la température de fusion et l'obtention d'une goutte pendante avec une rampe de montée en puissance d'environ deux heures.
5. connexion du germe avec la goutte pendante et amorçage du tirage par la translation du germe vers les bas.
6. déconnexion après avoir épuisé toute la matière fondue dans le creuset, et lancement du refroidissement du creuset avec les mêmes consignes appliquées pour la montée (deux heures pour atteindre 0% de puissance).

Pour optimiser les conditions de tirage, et obtenir un état stationnaire de tirage on doit contrôler les deux paramètres suivants :

- Puissance de chauffage.
- Vitesse de tirage.

III.6. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

III.6.1. Observations et état de surface des fibres :

Après la croissance et la soustraction, nous pouvons faire les premières observations directes « à l'œil nu » des fibres cristallines. Les fibres cristallines obtenues par la technique micro-pulling down ont une bonne transparence et sous lampe UV on note un scintillement uniforme et continu le long de la fibre (figure III.13). L'introduction d'une espèce dans le champ cristallin se traduit par une modification de la densité électronique qui influe sur l'indice de réfraction et les fibres paraissent plus opaques.



Figure III.13. Fibres YAG-Ce – (a) fibres sans défauts apparents – (b) fibres avec des défauts

III.6.2. Caractérisations structurales du matériau:

III.6.2.1. Détermination de la phase par diffraction X :

La première caractérisation a été de vérifier la phase et la qualité de nos fibres cristallines obtenues à l'aide de la mesure du spectre de diffraction aux rayons X, les mesures ont été effectuées au centre de diffractométrie de l'Université Lyon 1, sur un diffractomètre Bruker D8 Advance. Ces mesures ont été réalisées sur des fibres issues du micro-pulling down réduites en poudre, et comparées sur la figure III.14 à la référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) du YAG.

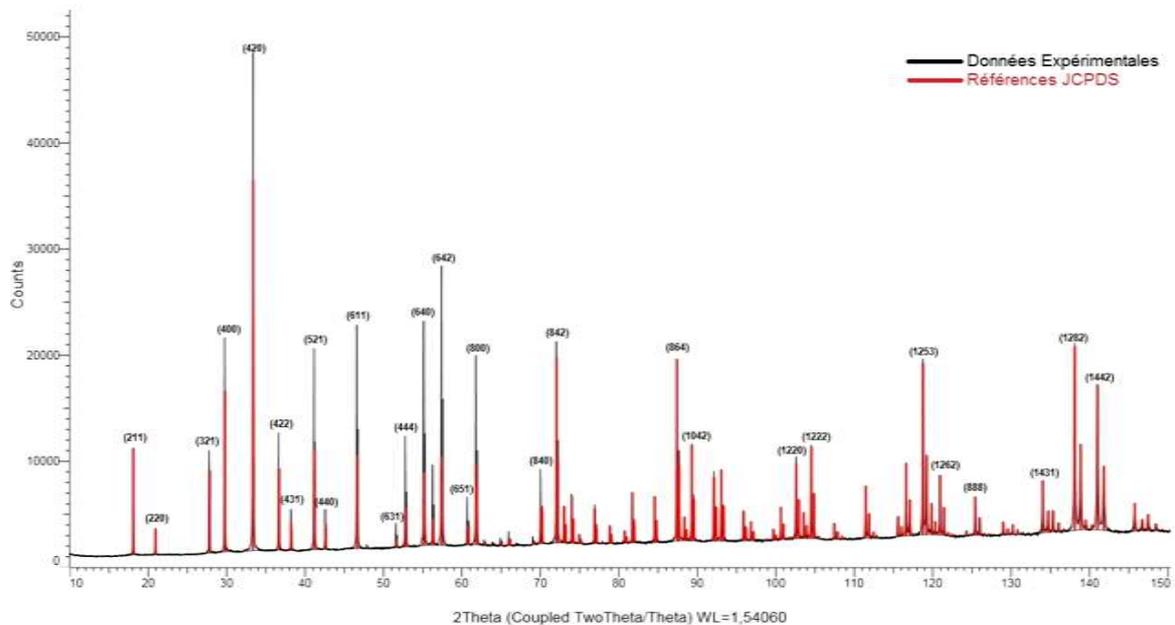


Figure III.14. Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre monocristalline de YAG:Ce Comparaison à la référence tabulée.

Le spectre de diffraction donné sur la figure III.14 correspond parfaitement à l'indexation des pics du YAG que l'on peut trouver dans la base de données de « l'International Center for Diffraction Data » (ICDD®). Comme on peut le voir, l'accord entre la référence fiche PDF 04-007-2667 et les données expérimentales avec l'absence de pics parasites confirme l'obtention de la phase $Y_3Al_5O_{12}$ et que la phase de $Y_3Al_5O_{12}$ est la seule présente : il n'y a ni pollution ni apparition d'autres phases lors du processus d'élaboration.

On définit la position des pics et leurs index, structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace Ia-3d (230), paramètre de maille $a=12,006\text{Å}$.

On applique la loi de Bragg (équation III.13) :

$$2. d. \sin \theta = n. \lambda \quad \text{III.13}$$

sachant que la valeur de λ est égale à $1,5406\text{Å}$. on peut déduire le d, et par la suite calculer la valeur du paramètre de maille "a" (forme cubique) (équation III.14).

$$a = d. \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{III.14}$$

III.6.2.2. Calcul du paramètre de maille en fonction de la longueur de la fibre :

YAG-Ce : fiche PDF 04-007-2667, structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace Ia-3d (230), paramètre de maille $a=12,006\text{Å}$, sachant que les valeurs 1,2,3 sur l'axe des X de la figure III.15, correspondent au début, milieu et fin de la fibre.

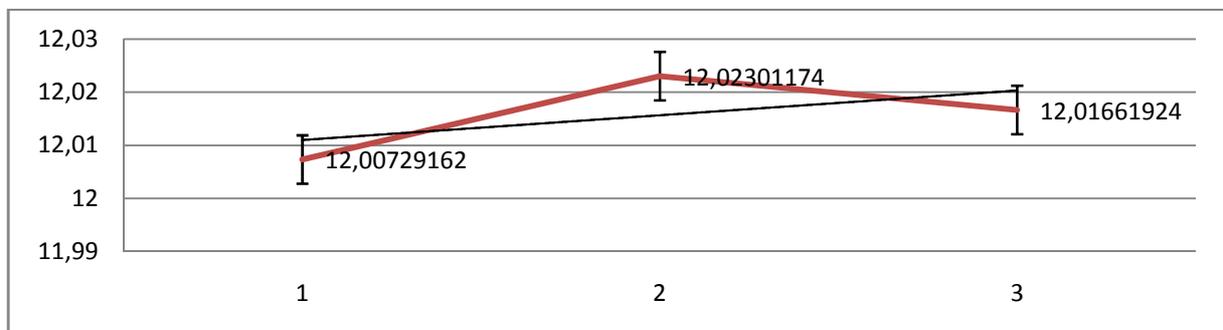


Figure III.15. Variation du paramètre de la maille 'a' en fonction de la longueur de la fibre YAG:Ce.

III.6.2.3. Variation du diamètre de la fibre en fonction de sa longueur :

A l'aide d'un pied à coulisse à affichage digital, nous avons pu mesurer le diamètre de la fibre YAG:Ce le long de sa longueur, est nous avons représenter ces mesures sur la Figure III.16.

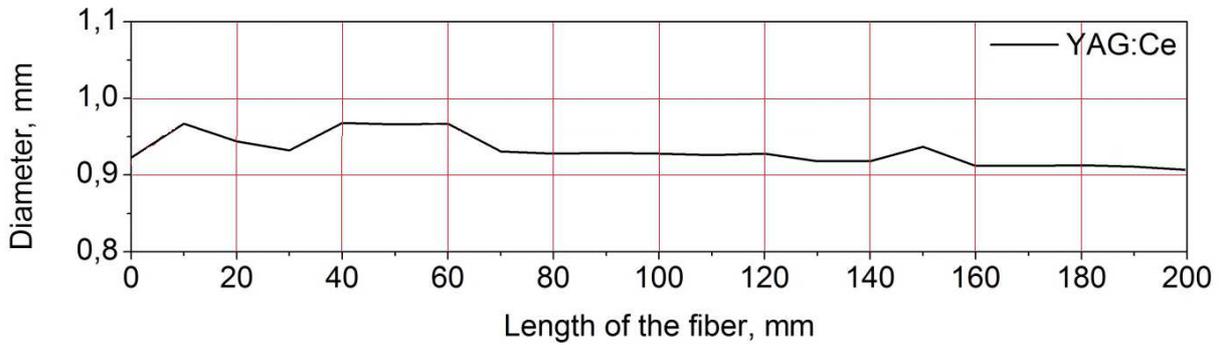


Figure III.16. Variation du diamètre de la fibre en fonction de sa longueur.

- On note que le diamètre est pratiquement stable sur toute la longueur de la fibre avec une très légère tendance à diminuer à la fin de la croissance.

III.6.3. Caractérisations spectroscopiques :

III.6.3.1. Mesure du spectre d'absorption :

Cette caractérisation consiste à mesurer la réponse de l'échantillon à la lumière en fonction de la longueur d'onde, et donc de savoir comment le matériau absorbe la lumière incidente.

Les mesures du spectre d'absorption ont été effectuées sur un spectromètre à double faisceau de type Perkin Elmer Lambda 900. On détermine ainsi l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde grâce à la loi de Beer-Lambert. Le résultat de l'expérience, réalisée à température ambiante, est sur la figure III.17.

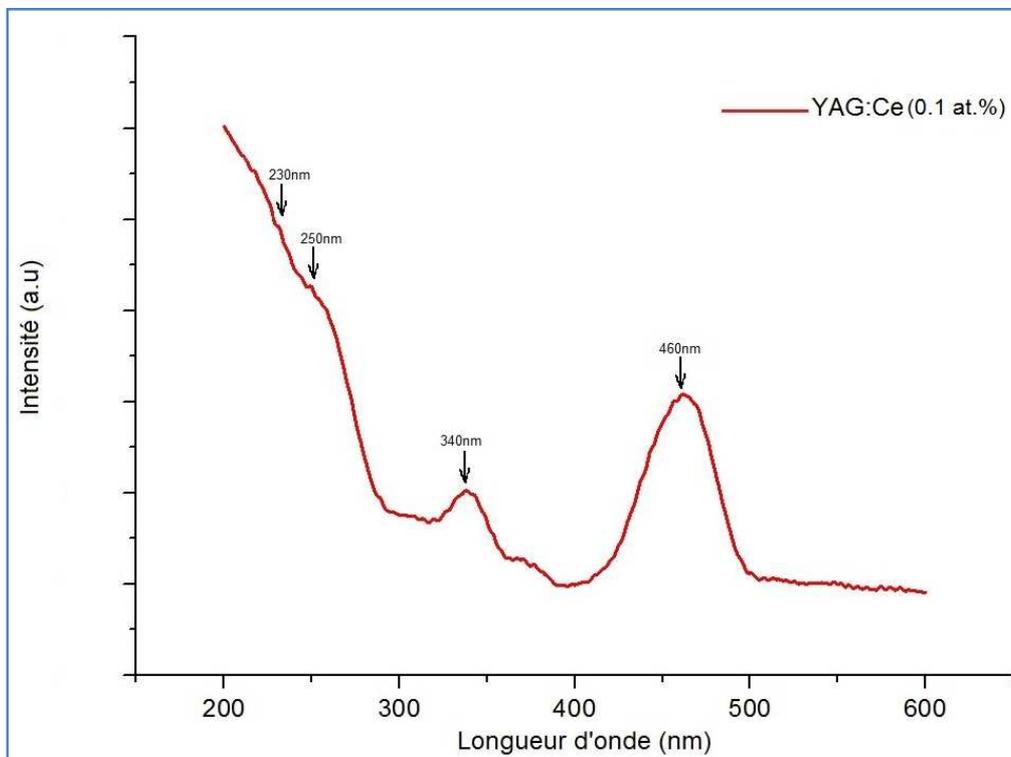


Figure III.17. Spectre D'absorption YAG-Ce (Ce at. 0.1%), avec une vitesse de tirage de 300 μ m/min.

Cette mesure est concordante avec le spectre d'absorption du YAG:Ce de la littérature des recherches menées, de plus si on le compare avec le diagramme énergétique de la figure III.3, on trouve les pics d'absorption à 230nm, 250nm, 340nm et 460nm.

III.6.3.2. Mesure du spectre d'émission :

Divers dispositifs expérimentaux ont été nécessaires pour l'étude spectroscopique de l'ion Cérium (Ce^{3+}) dans la matrice YAG. En effet afin de démontrer les transitions structurales dans cette matrice, diverses sources d'excitation lumineuses et d'appareillages de détection de la réponse des échantillons ont été utilisées. Les ions cérium présents dans l'échantillon sont portés dans un état excité après absorption de photons d'une longueur d'onde égale à 450nm, ils se désexcitent ensuite et nous avons pu enregistrer les spectres d'émission le long de la fibre. On faisant déplacer le laser avec des pas réguliers (5mm pour chaque mesure), on a pu tracer le spectre de la figure III.18.

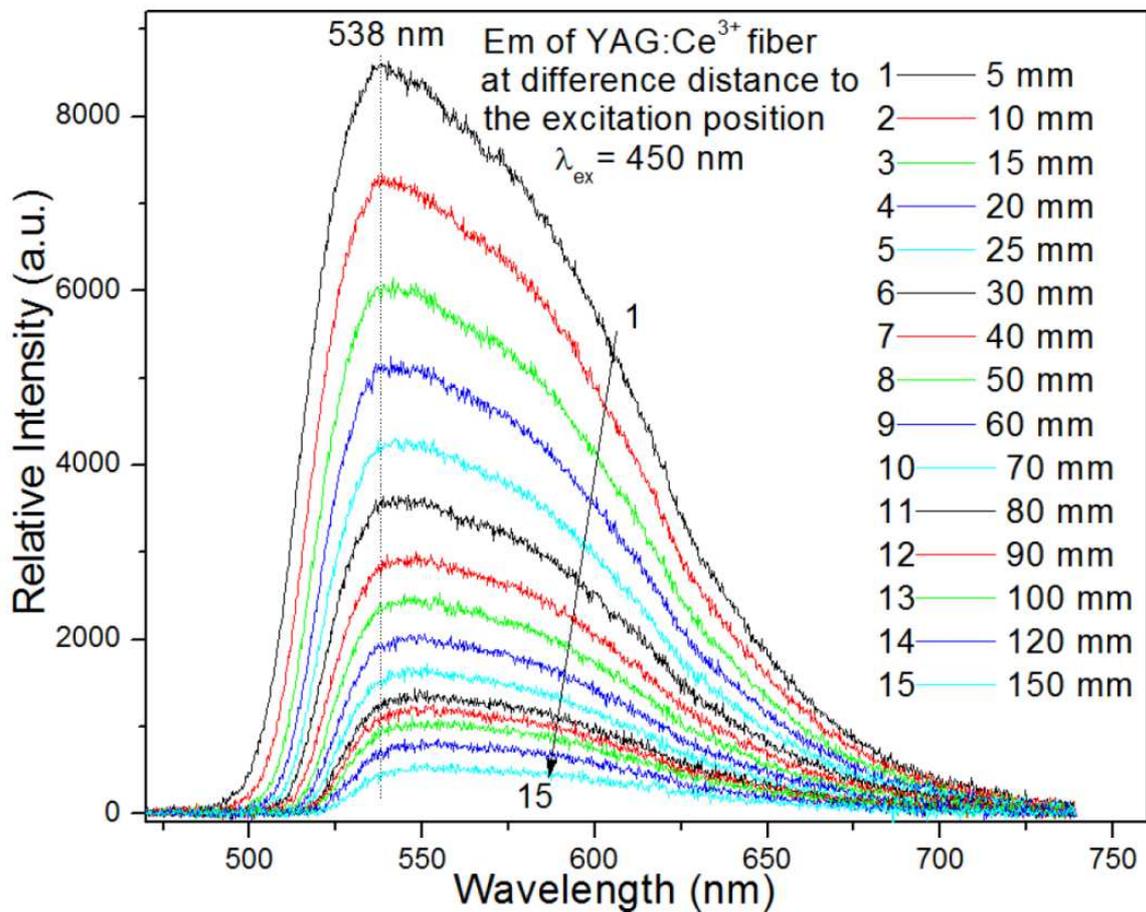


Figure III.18. Spectre d'émission d'une fibre YAG-Ce (Ce at. 0.1%), tirée à 300 µm/min

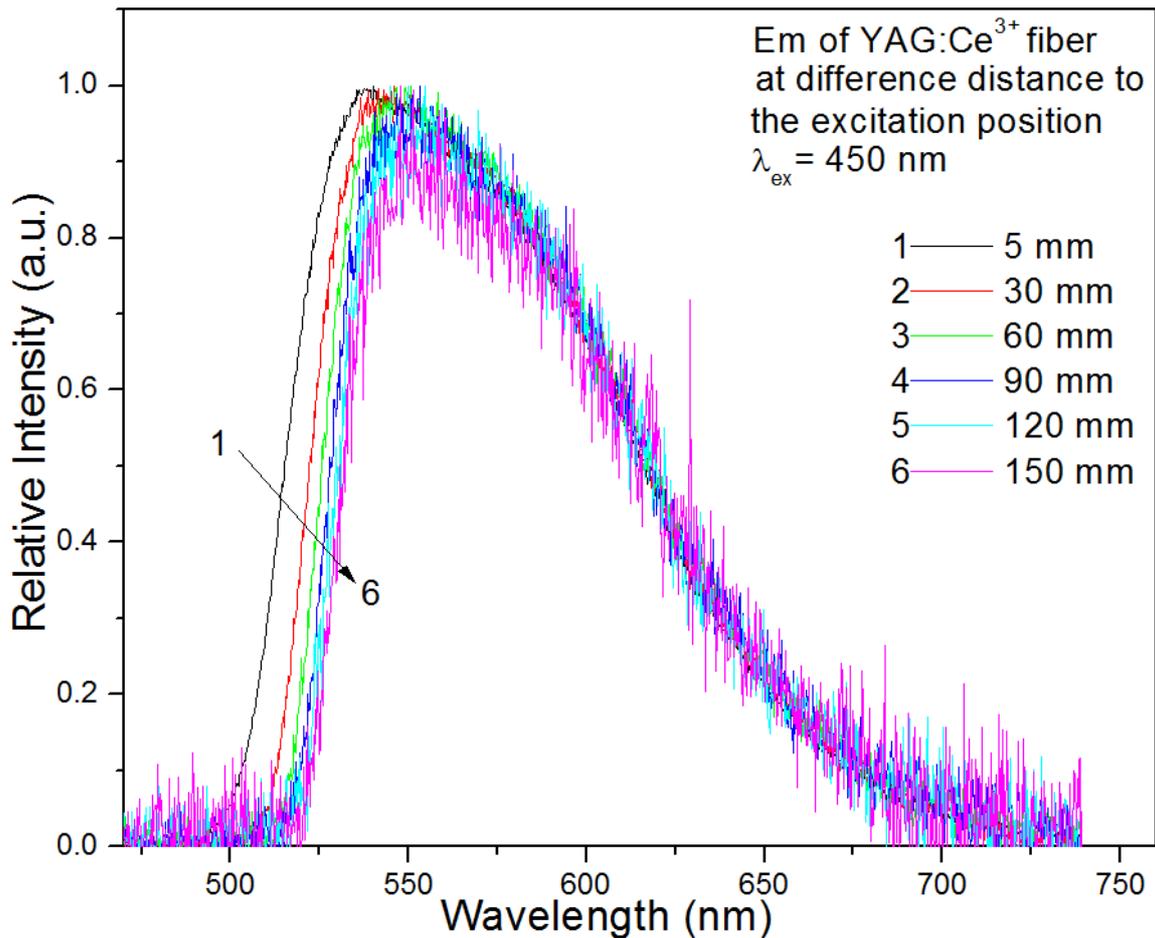


Figure III.19. Spectre normalisé de l'émission d'une fibre YAG-Ce (Ce at. 0.1%), tirée a 300 $\mu\text{m}/\text{min}$

On normalise les spectres obtenus dans la figure III.18 pour les positions: 5, 30, 60, 90, 120, 150 mm et on les traces sur la figure III.19. On remarque un shift des pics vers les grandes longueurs d'ondes et ca est du à la réabsorption [11,12] au sein de la fibre elle même, car dès qu'on déplace l'excitation d'une position a l'autre, on augmente avec la probabilité d'interaction des ions du cérium qui interagissent avec le faisceau des photons incidents. Si on prend la position 1 sur la figure III.18 et la position 6, le déplacement du spectre est beaucoup plus net, on revanche on perd a l'intensité du signal, et sa peut s'expliqué par l'augmentation de l'atténuation de la fibre, car si on se réfère à la courbe de la figure III.20, on remarque une forte atténuation vers les grandes distances.

III.6.4. Caractérisations de scintillation :

Les tests de scintillations ont été réalisés sous excitation lumineuse d'une longueur d'onde égale à 420nm en différents points de la fibre le long de l'axe longitudinal.

III.6.4.1. Photoluminescence :

La mesure de la luminescence a été pratiqué sur une fibre d'une longueur de 70cm et de 1mm de diamètre, les deux extrémités de la fibre n'on subi aucun polissage optique. L'atténuation de la luminescence de la fibre a été mesurée en utilisant une LED à 420 nm (Thorlabs). La

lumière émise par la LED a été transportée sur l'échantillon (fibre YAG:Ce) par un faisceau de fibres optiques de 2 mm avec un système de focalisation composé d'un collimateur à fibre et d'une lentille de 30 mm (Thorlabs), la distance entre le système optique et l'échantillon est ajustée d'une manière à avoir une tache lumineuse d'environ 3 mm de diamètre.

La lumière émise par l'échantillon a été recueillie à partir de l'une des extrémités de l'échantillon en utilisant une fibre optique VIS-NIR (sr-opt-8019, Andor) connectée à un monochromateur Shamrock 500i et à un détecteur Newton EMCCD.

On a utilisé un réseau de 150 raies/mm, permettant d'obtenir des spectres de 300nm de large. Le temps d'intégration a été fixé à 1s. Les spectres obtenus n'ont pas été corrigés pour la réponse expérimentale du système de détection. La mesure d'atténuation est obtenu après intégration du spectre de photoluminescence sur l'intervalle 490 nm à 700 nm.

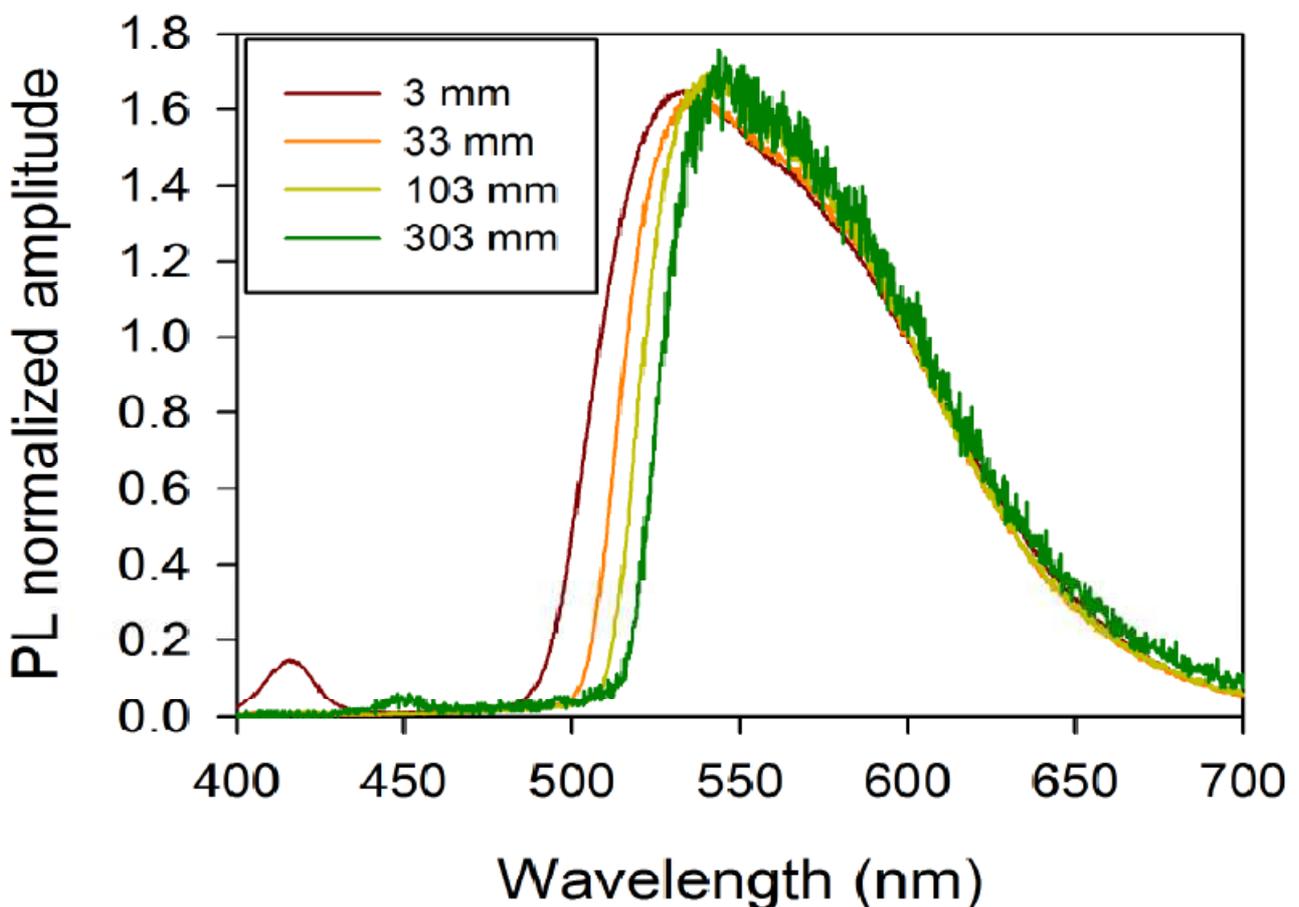


Figure III.20. Spectre de luminescence d'une fibre YAG-Ce, tirée à 300 µm/min.

La figure III.20 montre les spectres de PL obtenus à différentes distances entre le point d'excitation et le système de collecte du signal lumineux (pour les positions 3, 33, 103, 303 mm), normalisé à 600 nm.

Dans ce cas, il n'y a pas de surprises, l'émission de Ce^{3+} se déplace vers des grandes longueurs d'onde au fur et à mesure que la distance entre la zone d'excitation de la fibre et le système de collecte du signal lumineux augmente, en raison de la réabsorption (ou auto-absorption) de l'ion Ce^{3+} des longueurs d'ondes courtes.

Le spectre obtenu à 3 mm montre également la présence d'un pic à 420 nm qui est lié à la diode d'excitation.

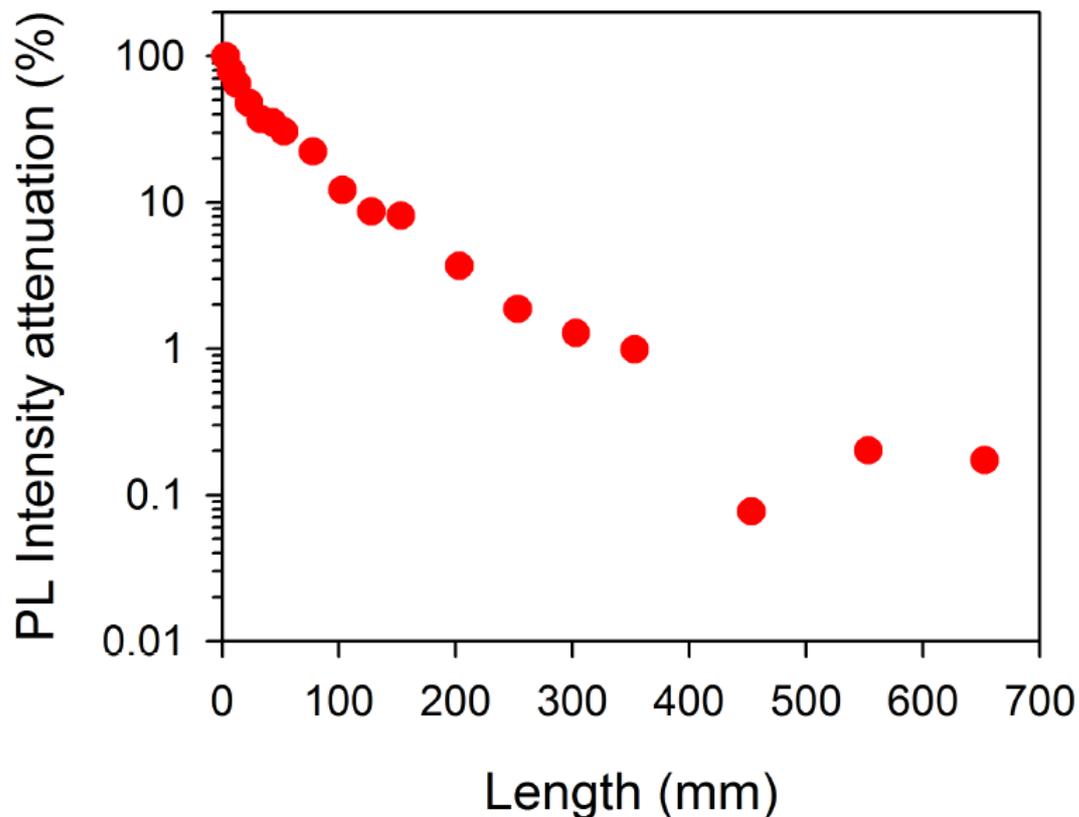


Figure III.21. Mesure d'atténuation de YAG:Ce, tirée à 300 $\mu\text{m}/\text{min}$.

La figure III.21 représente la courbe d'atténuation de la même fibre en fonction de la distance entre la zone excitée et le système de collection du signal lumineux lié à la fibre optique. La courbe présente quelques légers changements dans la dérivée première à environ 80, 150 mm, qui sont probablement causés par le fait que la fibre se courbe légèrement sous son propre poids, recevant ainsi un peu moins de lumière que dans une autre position. Une autre raison possible pour expliquer certains changements dans la dérivée première, est liée au fait que, pour mesurer toute la longueur de la fibre, la source de lumière devait être déplacée. Cela pourrait être la cause, encore une fois, de légers changements dans la position de la tache lumineuse par rapport à la fibre, Cela pourrait être une autre source d'erreur.

Le point à 450 mm est définitivement erroné. L'atténuation ne semble pas suivre une seule courbe exponentielle.

III.6.4.2. Test d'atténuation :

La fibre YAG:Ce d'une longueur de soixante centimètres et de un mm de diamètre a été découpé en trois parties, début de la fibre : JDLC11(1), milieu de la fibre JDLC11(2) et la fin de la fibre JDLC11(3), puis chaque partie a part est passé sur le bon de teste d'atténuation, les résultats obtenues sont dans la figure III.22

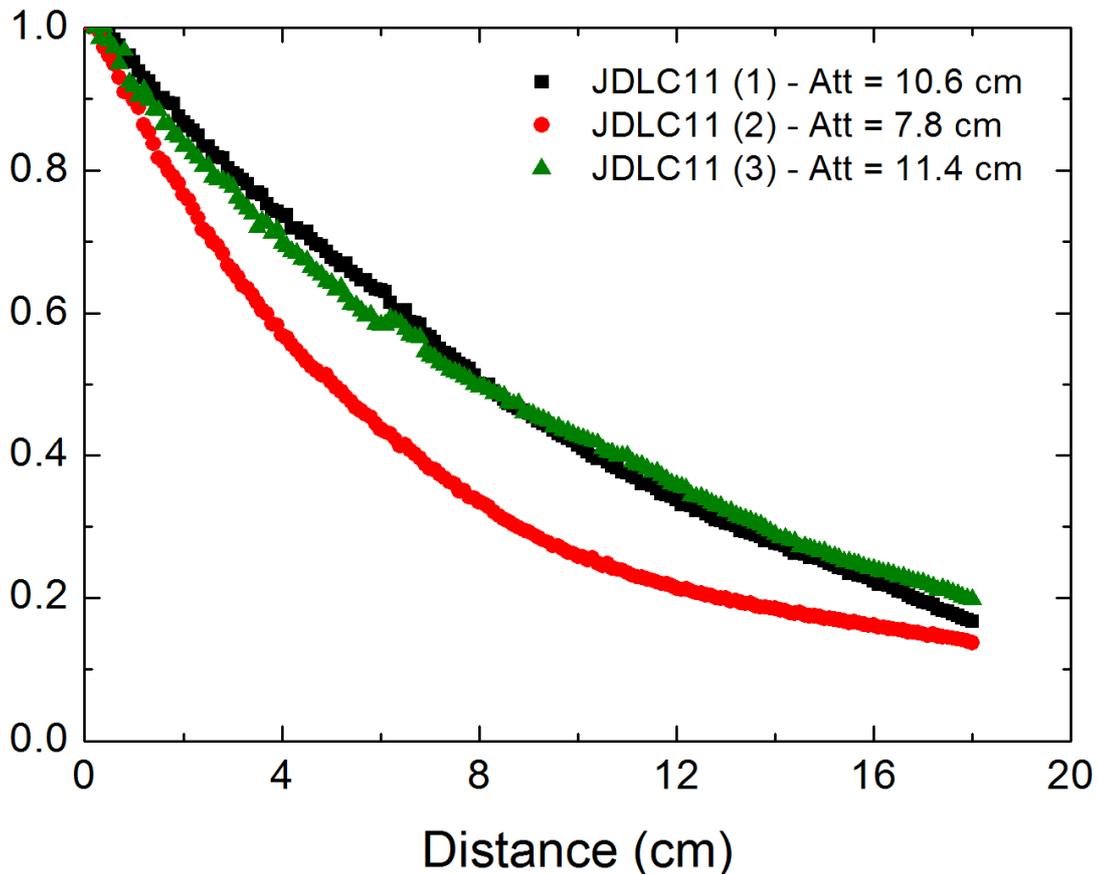


Figure III.22. Teste d'atténuation d'une fibres YAG:Ce

la remarque est que le milieu de la fibre présente une forte atténuation comparée à celle du début et de la fin de la fibre.

III.6.4.3. Rendement de Scintillation (Light Yield) :

Les mesures du rendement lumineux ont été effectuées avec une source gamma de ^{59}Co ($E = 122,1 \text{ Kev}$) sur les échantillons de YAG:Ce. Tous les échantillons sont très petits (environ 1 cm de longueur et environ 1 mm de diamètre), avec des surfaces d'extrémité plutôt bien polies.

Les mesures ont été effectuées en utilisant un photomultiplicateur XP2020Q, les échantillons (figure III.23), ont été placés horizontalement sur la fenêtre de la photocathode et en utilisant une graisse de silicone pour minimiser les pertes de Fresnel.

Plusieurs couches de ruban de Téflon ont été utilisées pour augmenter la quantité de lumière guidée vers la photocathode. Une céramique $\text{BaAl}_4\text{O}_7: \text{Eu}$ a été utilisée comme référence de rendement en lumière.

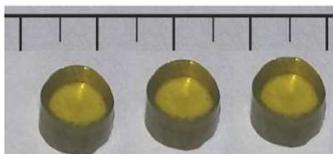


Figure III.23. Echantillons de fibres YAG:Ce préparé pour le test de rendement de scintillation

Compte tenu des échantillons étudiés qui ont des faibles dimensions, on s'attendait à avoir des difficultés pour mesurer le rendement lumineux (Light Yield), et c'est effectivement le cas comme le montre la figure III.24. Dans aucun des échantillons, le photopic est visible, et toute estimation « précise » du LY est pratiquement impossible. Compte tenu de la forme des spectres de hauteur d'impulsion, nous pouvons avoir une estimation très approximative de 20000 Ph/MeV pour la fibre YAG:Ce. Ces valeurs sont plutôt conformes à celles rapportées dans la littérature.

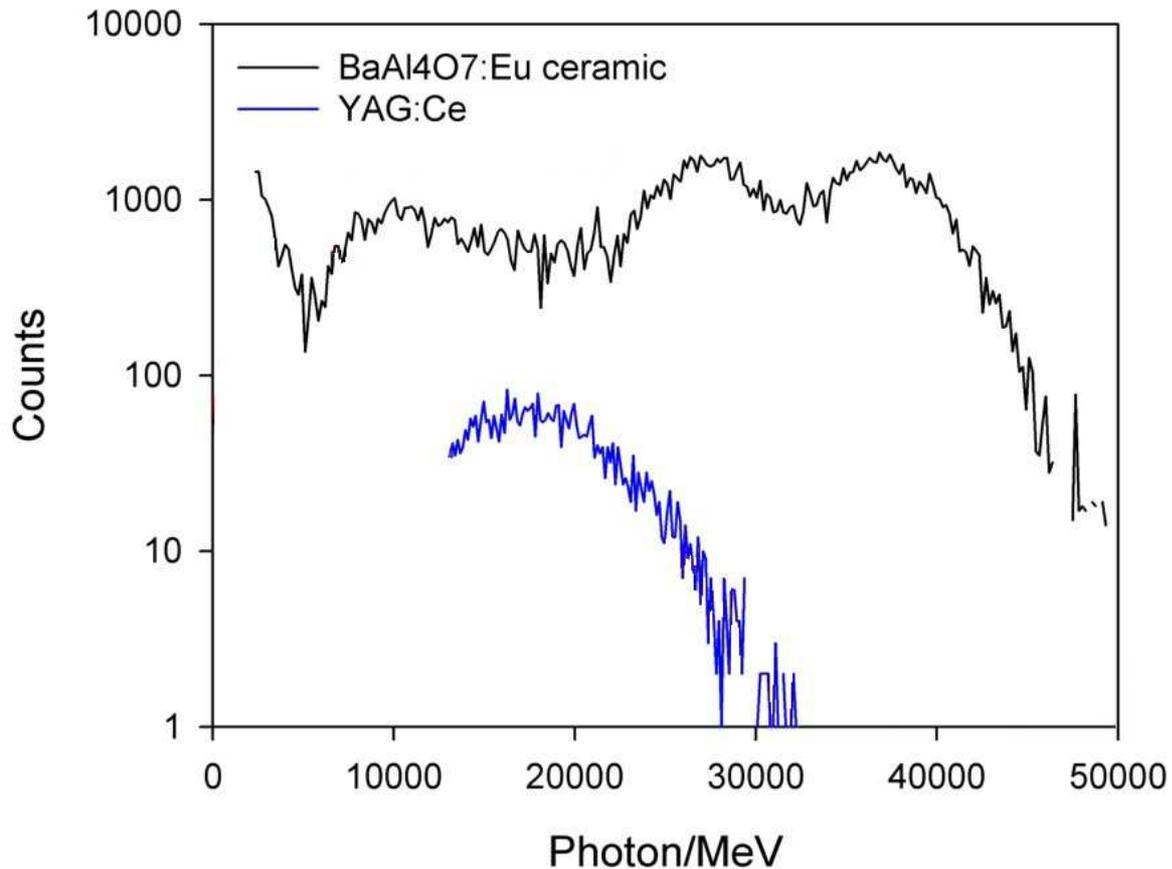


Figure III.24. Mesure du rendement de scintillation (LY) pour une fibre YAG:Ce

III.6.4.4. Déclin de scintillation :

A partir de la mesure du rendement de scintillation, nous avons pu obtenir également les désintégrations de scintillation pour les échantillons (figure III.25).

Des déclin de scintillation assez longs sont clairement visibles, dans ce cas, avec des caractéristiques qui semblent dépendre de l'échantillon. Dans notre cas de la fibre (YAG:Ce), le déclin de luminescence Ce^{3+} typique n'est pas très clair.

La légère bosse à environ 400 ns est liée à un artefact expérimental, dont la nature n'est pour le moment pas claire.

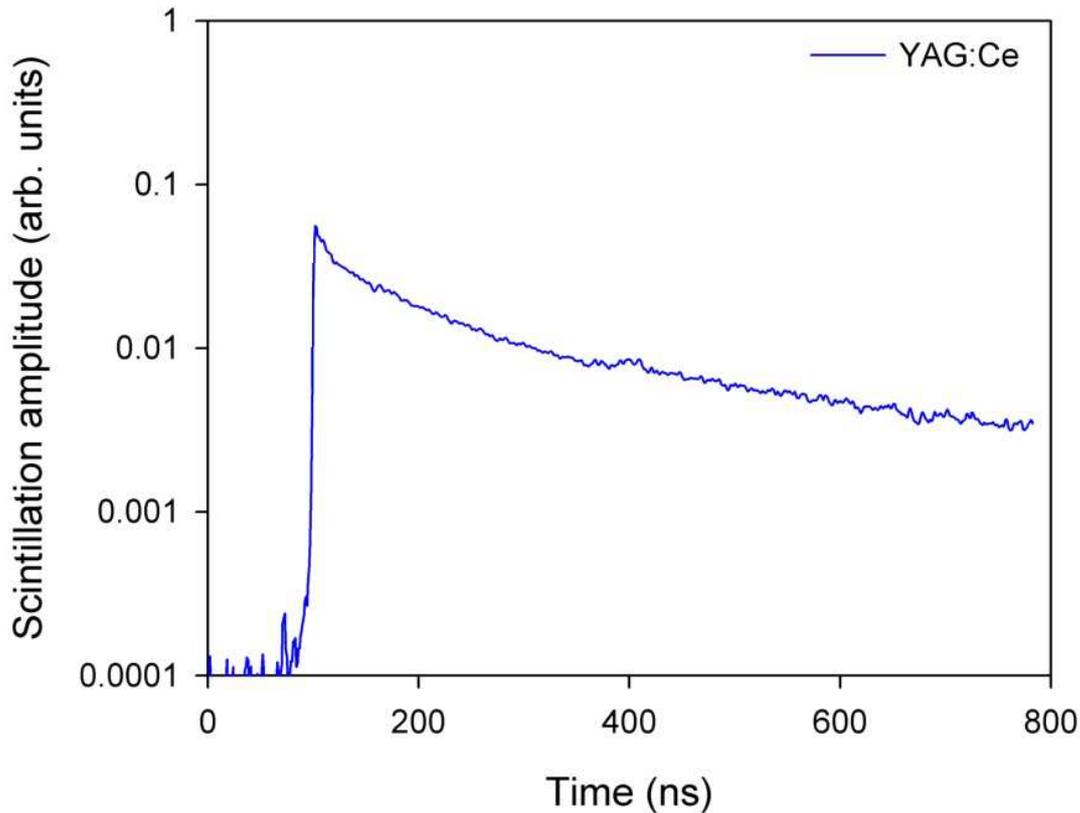


Figure III.25. Mesure du déclin de scintillation pour une fibre YAG:Ce

Par une décomposition mathématique de la courbe en fonctions exponentielles on a pu déterminer l'intensité $I(t)$

$$I(t) = 0.1e^{-t/88ns} + 0.02e^{-t/2211ns} + 1605e^{-t/8.9ns} - 0.01$$

A partir de cette équation, on peut conclure que le temps de déclin mesuré sur notre fibre est de l'ordre de 88ns ce qui est en accord avec celui donné par la littérature.

III.6.5. Localisation du dopant :

La maîtrise de notre technique de croissance est liée à la connaissance des phénomènes de ségrégation des espèces chimiques. Ces phénomènes dépendent des gradients thermiques et des mouvements de convection dans la zone fondue.

III.6.5.1. Répartition radiale :

La fibre utilisée pour cette étude est l'une des fibres obtenues par micro-pulling down au sein du laboratoire, elle est découpée et finement polie aux deux extrémités comme le montre la Figure III.26. Un gradient important de la concentration de Cérium pourrait apparaître également dans la direction radiale [13] et avoir un impact négatif sur les caractéristiques de scintillation.

Avant l'installation sur le support, des fibres de YAG dopé Ce^{3+} et LuAG dopé Ce^{3+} , le côté non exposé au faisceau incident d'électrons a été recouvert d'une peinture noire, afin d'éviter la réflexion de lumière. Le faisceau du canon à électrons EMG-4212 Kimball Physics a été

laissé non focalisé afin d'avoir un flux d'électrons uniforme sur toute la Surface de l'échantillon.

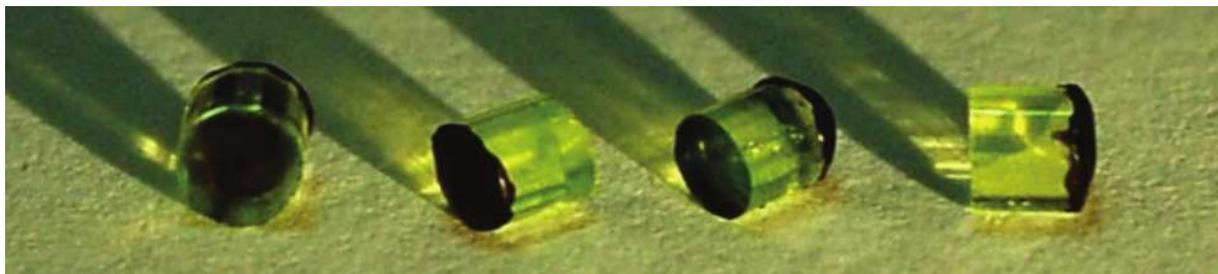


Figure III.26. Echantillon de fibres préparé pour des mesures de cathodoluminescence

L'imagerie par microscopie cathodoluminescence de la section transversale des fibres, est la méthode la plus simple pour évaluer la distribution de l'activateur dans les fibres, car la concentration du dopant (activateur) est proportionnel à l'intensité lumineuse des émissions. De ce fait on remarque que la distribution de la luminosité aux plans, est forte vers les bords de la fibre, ce qui induit que la plus grande partie de l'activateur est concentrée à la périphérie de la fibre (figure III.27).

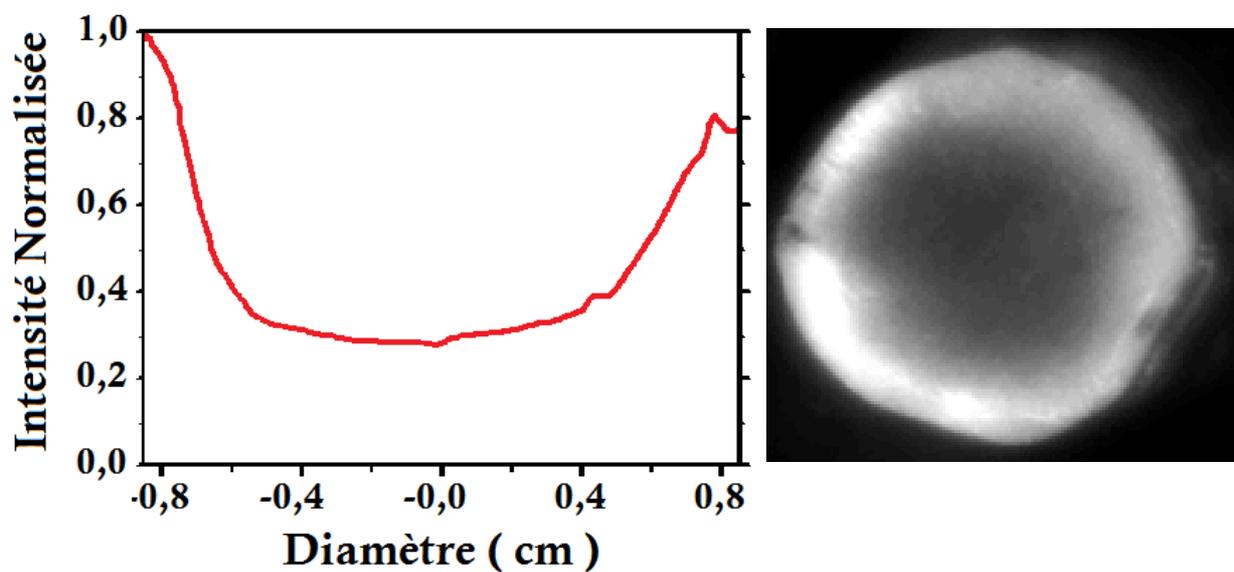


Figure III.27. Distribution radiale du cérium dans une fibre du YAG:Ce (at 0.1%).

des tests similaires on été pratiqués sur des fibres de YAG:Ce de forme carrée (2x2) mm² (figure III.28), mais avec une méthode plus simple et plus rapide, cette fois-ci à l'aide d'un microscope et sous excitation d'une lampe UV (365nm), on a pu enregistrer les images présentées dans la figure III.29

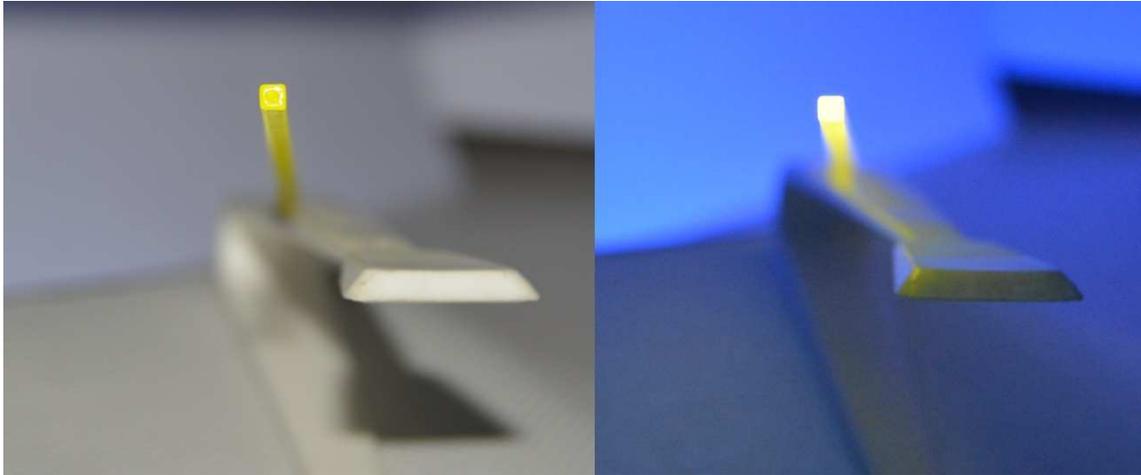


Figure III.28. Fibre YAG:Ce carrée 2x2mm sous excitation UV.

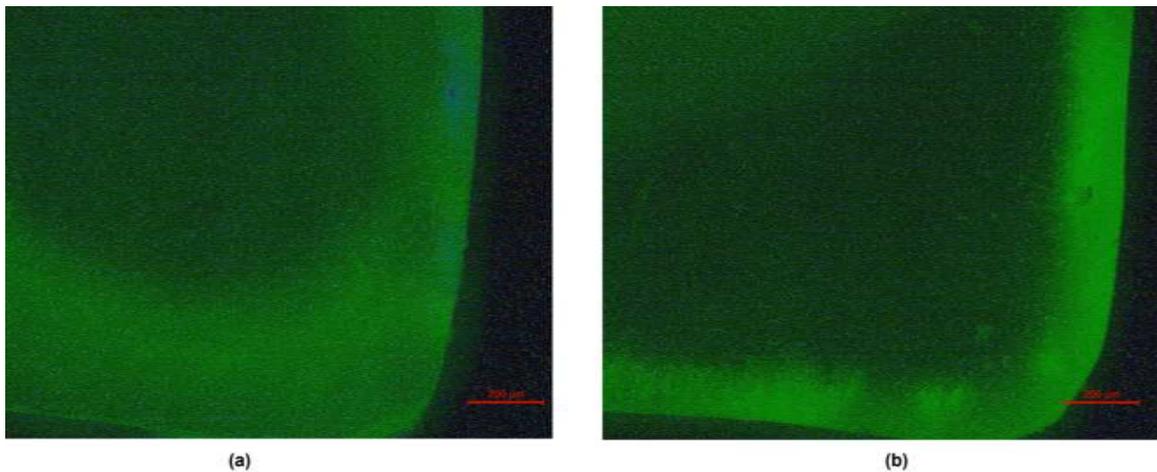


Figure III.29. Distribution radiale du cérium dans une fibre du YAG:Ce carrée 2x2mm, avec une concentration de 0.015% (a), et une concentration de 0.1% (b) .

La fibre (a) présente une bonne répartition du cérium, car le taux de concentration du cérium est faible (0.015%) est la vitesse de tirage 300µm/min, ce pendant la fibre (b) avec un taux de concentration de cérium élevé (0.1%) présente une ségrégation dans les bords, et ceci vient confirmer nos remarques pour les fibres circulaires.

III.7. CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons vu en détail le principe de la technique micro-pulling down que nous avons utilisée pour le tirage des fibres monocristallines de YAG:Ce qui entre dans ce travail de thèse. Nous avons décrits les lois qui régissent la dynamique de cristallisation et l'état stationnaire de tirage qui est l'élément clé pour la croissance de fibres de haute qualité cristalline.

Au cours de notre étude, nous avons tirés des fibres monocristalline dont la majorité sont de haute qualité et performantes, grâce au savoir faire et l'expérience de l'équipe du Professeur K. Lebbou dans le domaine de la croissance par la technique micro-pulling down. Nous avons mené des caractérisations des fibres obtenues YAG:Ce selon différents niveaux. Le premier consistait à s'assurer de la bonne qualité des fibres d'un point de vue structural et spectroscopique, le deuxième d'un point de vue luminescence et scintillation.

Références Bibliographiques du chapitre III :

- [1] J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne & B. Lent, *J. Mater. Sci.* 9, pp.527-537, An investigation of phase stability in the Y_2O_3 - Al_2O_3 system, 1974.
- [2] S. K. Ruan, J. G. Zhou, A. M. Zhong, J. F. Duan, X. B. Yang & M. Z. Su, *J. Alloys Compd.* 275-277, pp.72-75, Synthesis of $Y_3Al_5O_{12} : Eu^{3+}$ phosphor by sol-gel method and its luminescence behaviour, 1998.
- [3] B. Cockayne, *J. Less-Common Met.* 114, pp.199-206, The uses and enigmas of the Y_2O_3 - Al_2O_3 phase system, 1981.
- [4] I. Warshaw, R. Roy, J. Amer, *Ceram. Soc.* 42, pp.434-438, Stable and metastable equilibria in the systems Y_2O_3 - Al_2O_3 , and Gd_2O_3 - Fe_2O_3 , 1956.
- [5] A. Emiraliev, A. G. Kocharov, R. V. Bakradze, I. Karimov, Z. I. Akhmedzhanov, *Kristallografiya KRISA* 21, pp.211-213, The Neutron diffraction redefinition of the coordinates of the atoms of oxygen in yttrio-aluminium garnet, 1976.
- [6] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [7] E. Zych, C. Brecher, J. Glodo, *J. Phys. : Condens. Matter* 12, pp.1947-1958, Kinetics of emission in YAG : Ce single crystal - the role of traps, 2000.
- [8] V. I. Chani, T. Fukuda, P. Rudolph , S. Uda, *Fiber Crystal Growth from the Melt*, Springer - Verlag , Berlin, 2004.
- [9] J. Ricard, Brevet 4565600, Processes for the continuous preparation of single crystals, Mai 1983.
- [10] K. Lebbou, F. Balembois, J.M. Fourmigue, Procédé de fabrication de fibres monocristallines, *Technique de l'ingénieur*, p.1-16, 2008.
- [11] R. Visser, A. Meijerink, G. Blasse, H. W. den Hartog, *J. Phys.: Condens. Matter*, 5-1659 Energy transfer processes involving different luminescence centres in BaF₂: Ce, 1993.
- [12] A. J. Wojtowicz, E. Berman, A. Lempicki, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 39, No. 5-1542 Stoichiometric cerium compounds as scintillators, II. CeP₅O₁₄, 1992.
- [13] V. Bondar et al. Optico-luminescent properties and mechanical strength of G(Y)SO:Ce crystals, *International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, Alushta, Ukraine, 19-23, book of abstracts. P. 98-100, September 2005.

CHAPITRE IV

CROISSANCE ET CARACTERISATION DE FIBRES MONOCRISTALLINES $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) DOPE CERIUM (Ce^{3+}) ET PRASEODYME (Pr^{3+})

IV.1. INTRODUCTION :

Comme ce fut le cas dans le chapitre III, nous dévoilerons dans ce chapitre la croissance d'un deuxième matériau connu lui aussi pour ses qualités et performances comme matériau scintillateur de haute qualité.

Le grenat de lutétium et d'aluminium, de formule $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, et communément désigné par son acronyme anglais LuAG (Lutetium Aluminium Garnet).

Il a une bonne stabilité chimique et de rayonnement, d'excellentes propriétés mécaniques et montre une luminescence efficace lorsqu'il est dopé avec des ions Lanthanides.

En raison de sa structure cubique, il est possible de préparer des scintillateurs de très haute transparence. Le $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a une densité et un nombre atomique élevé, de ce fait il possède un pouvoir d'arrêt plus élevée que celui du YAG. Cela le rend plus attrayant comme une matrice hôte scintillatrice que le YAG de densité inférieure, et qui a été étudié en profondeur dans les trente dernières années pour diverses applications [1].

IV.2. LA MATRICE LuAG :

IV.2.1. Rappel bibliographique :

La matrice $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) est l'une des trois phases cristallines issues du système pseudo-binaire $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]

C'est un matériau très intéressant en raison de sa densité élevée comparé au YAG ($\rho = 6.76 \text{ g/cm}^3$, $Z_{\text{eff}} = 63$), il fond à une température de 2060°C .

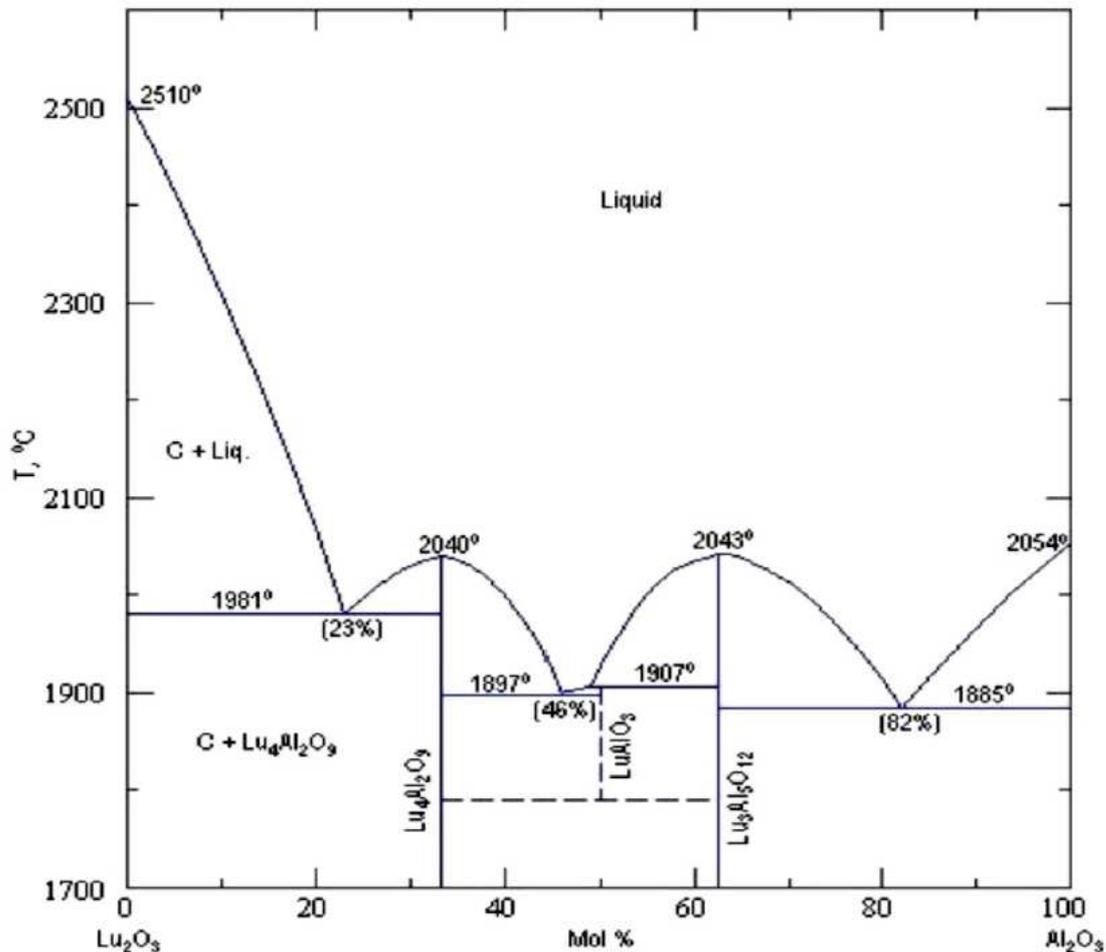


Figure IV.1. Diagramme binaire du système $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

IV.2.2. Structure cristallographique :

Les monocristaux de LuAG ont une structure cubique et font partie des grenats $\{\text{A}^{\text{III}}_3\}\{\text{B}^{\text{III}}_2\}(\text{C}^{\text{III}}_3)\text{O}_{12}$ avec un groupe d'espace $\text{Ia}3\text{d}$. Ils appartiennent au système binaire $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure IV.1). Les sites cationiques proposent un large degré de substitutions: dodécaédrique {A}, octaédrique, [B] and tétraédrique (C). Dans le cas du $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, le lutécium est localisé dans les sites dodécaédriques (les plus larges) et l'aluminium occupe les sites octaédriques et tétraédriques. A cause de leur taille, les dopants terre rares se substituent

partiellement à Lu^{3+} dans les sites dodécaédriques (Figure IV.2). La structure cubique du LuAG (paramètre de maille $a = 11.92 \text{ \AA}$) est stable de la température ambiante jusqu'à la température de fusion où le matériau fond de manière congruente à 2060°C .

Structure (groupe d'espace)	Cubic (Ia3)
Densité (g/cm^3)	6.76
Clivage	Non
Energy de phonon (cm^{-1})	700
Dureté (Mohs)	8.5
Conductivité thermique à 300K (W/m/K)	13
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6}m/K)	7.5
Fenêtre de transmission optique (μm)	0.24-6
Point de fusion	2060
Comportement à la cristallisation	Congruent
Indice de réfraction	1.85

Tableau IV.1. Propriétés du LuAG

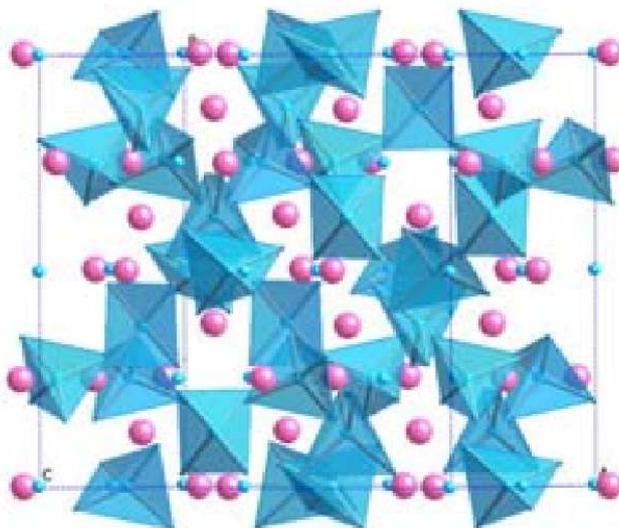


Figure IV.2. Sites de substitution des ions terre rare dans la structure LuAG

IV.2.3. Incorporation du dopant dans la matrice LuAG :

L'incorporation de l'ion dopant Ce^{3+} ou bien Pr^{3+} doit se faire via la substitution de l'ion Lu^{3+} . La comparaison des rayons ioniques du Ce^{3+} (1.143 Å), Pr^{3+} (1.126 Å) et des cations Lu^{3+} (0.977 Å) indique que les sites de lutécium offrent la meilleure position [3].

En l'occurrence la différence entre les rayons ioniques de Lu^{3+} et Ce^{3+} (Pr^{3+}) peut rendre difficile l'incorporation du cérium ou du praséodyme, et qui conduit à une concentration en dopant inférieure à celle souhaitée[4], c'est pour cela nous allons étudier la ségrégation du dopant dans les fibres tirées par la technique micro-pulling down.

IV.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Nos premières observations des fibres cristallines LuAG obtenues par la technique micro-pulling down à d'œil nu, est que les fibres monocristallines ont une bonne transparence et pas de défauts apparents visibles et même sous lampe UV à 350nm; on note un scintillement uniforme et continue tous le long de la fibre (voir Figure IV.3).

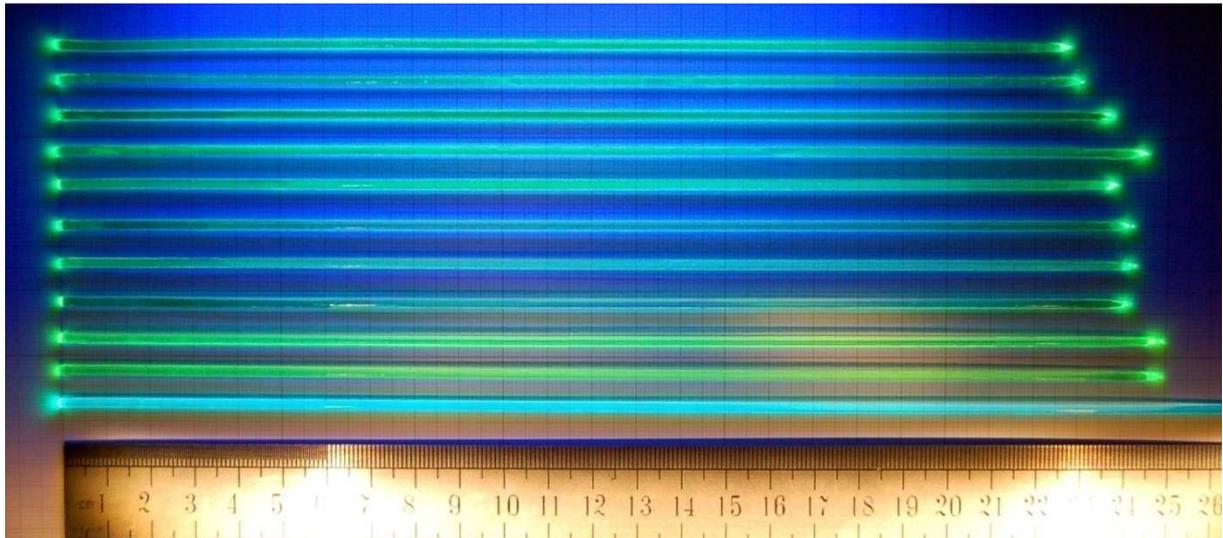


Figure IV.3. Fibres LuAG:Ce sous UV

Les fibres monocristallines LuAG:Pr semblent optiquement sans défaut. Les applications attendues de ces fibres monocristallines sont sensibles à des inclusions même de petites taille ou bien à des variations locales d'indices qui demeurent invisibles à l'œil nu. Nous poursuivons notre étude avec d'autres tests pour traquer ces imperfections, au cas où elles seraient présentes dans notre matériau.

IV.3.1. Caractérisations structurales du matériau:

IV.3.1.1. Détermination de la phase par diffraction X :

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre sont réalisés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance. Chaque échantillon de fibre finement broyé est réparti et pressé sur une lame de verre, la surface plane de la poudre est constituée de la superposition des orientations cristallines statistiquement présentes dans le composé. Les diffractogrammes obtenus donnent l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Le diffractomètre est couplé à un ordinateur via un logiciel d'enregistrement et de traitement des données (EVA). Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons (figure IV.4) montrent que les composés de formule $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sont monophasés.

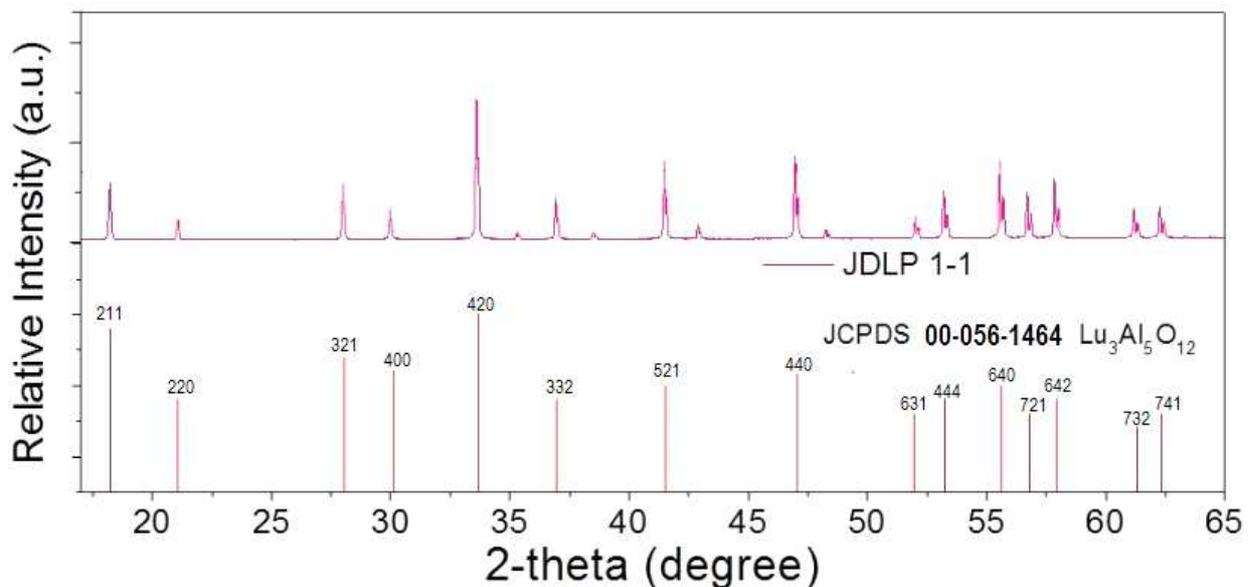


Figure IV.4. Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre monocristalline de LuAG:Pr
Comparaison à la référence tabulée.

Le spectre de diffraction donné par la figure IV.4, correspond parfaitement à l'indexation des pics du LuAG ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) que l'on peut trouver dans la base de données de « l'International Center for Diffraction Data » (ICDD[®]). Comme on peut le voir, l'accord entre la référence fiche PDF 00-056-1464 et les données expérimentales avec l'absence de pics parasites confirme l'obtention de la phase $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et que cette phase est la seule présente : il n'y a ni pollution ni apparition d'autres phases lors du processus d'élaboration.

On définit les positions des pics et leurs index, structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace Ia-3d (230), paramètre de maille $a = 11.920\text{\AA}$.

IV.3.1.2. Calcul du paramètre de maille en fonction de la longueur de la fibre :

- LuAG:Pr : fiche PDF 00-056-1464, structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace Ia-3d, paramètre de maille $a = 11,920\text{\AA}$.

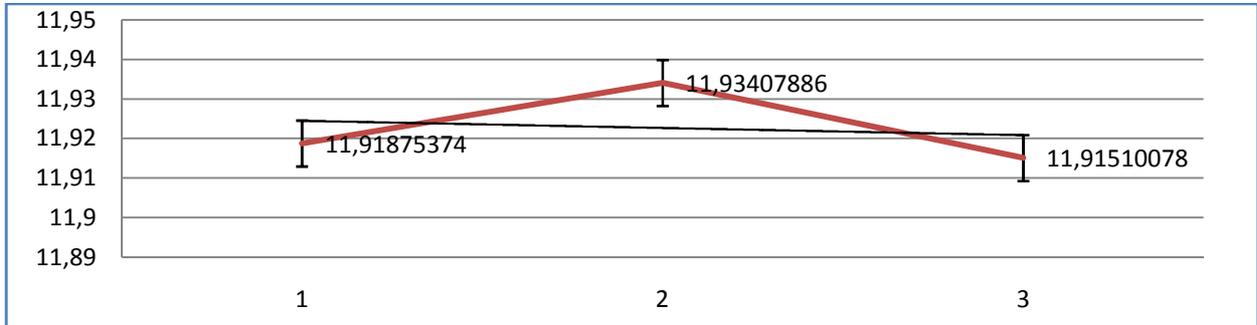


Figure IV.5. Variation du paramètre de la maille 'a' en fonction de la longueur de la fibre LuAG:Pr

La figure IV.5. représente la variation du paramètre de maille sur les trois positions 1,2,3 qui correspondent au début, milieu et fin de la fibre, ce qui attire notre attention et l'augmentation de ce dernier vers le milieu de la fibre et qui a tendance à baisser vers sa fin.

Une seule explication possible est que l'augmentation du paramètre est synonyme d'augmentation en concentration du dopant dans cette partie, car la substitution du Lutécium par les atomes du dopant (Praséodyme) influe directement sur le volume de la maille car le rayon ionique du praséodyme est plus grand que celui du lutécium.

IV.3.1.3. Variation du diamètre de la fibre en fonction de sa longueur :

La figure IV.6. représente la variation du diamètre en fonction de la longueur de la fibre.

Le minimum enregistré est de 0.915 mm vers la fin de la fibre et le maximum est de 1.009 mm vers 15 cm de sa longueur, nous pouvons noter une variation de l'ordre de 8% du diamètre sur une longueur de 20 cm.

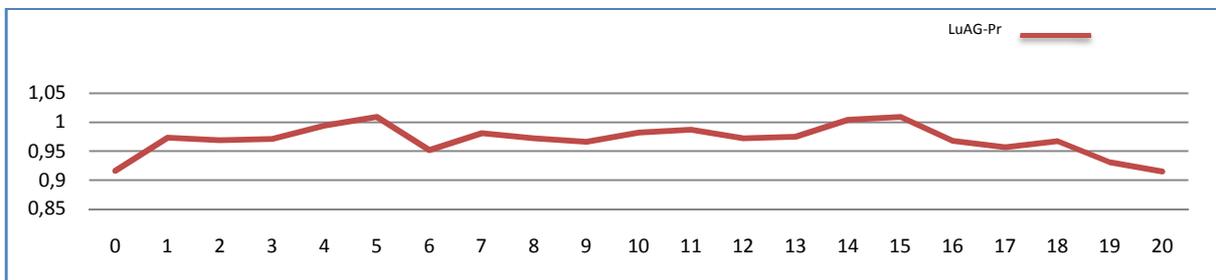


Figure IV.6. Variation du diamètre de la fibre en fonction de sa longueur.

IV.3.2. Caractérisations spectroscopiques :

IV.3.2.1. Mesure du spectre d'absorption :

Les spectres d'absorption décrivent comment les échantillons absorbent la lumière en fonction de la longueur d'onde. Cette caractérisation consiste à mesurer la réponse de l'échantillon à la lumière en fonction de la longueur d'onde, et donc de savoir comment le matériau absorbe la lumière incidente. Les mesures du spectre d'absorption ont été effectuées sur un spectromètre à double faisceau de type Perkin Elmer Lambda 900. On détermine ainsi l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde grâce à la loi de Beer-Lambert. Le résultat de l'expérience réalisée à température ambiante, est présenté sur la figure IV.7.

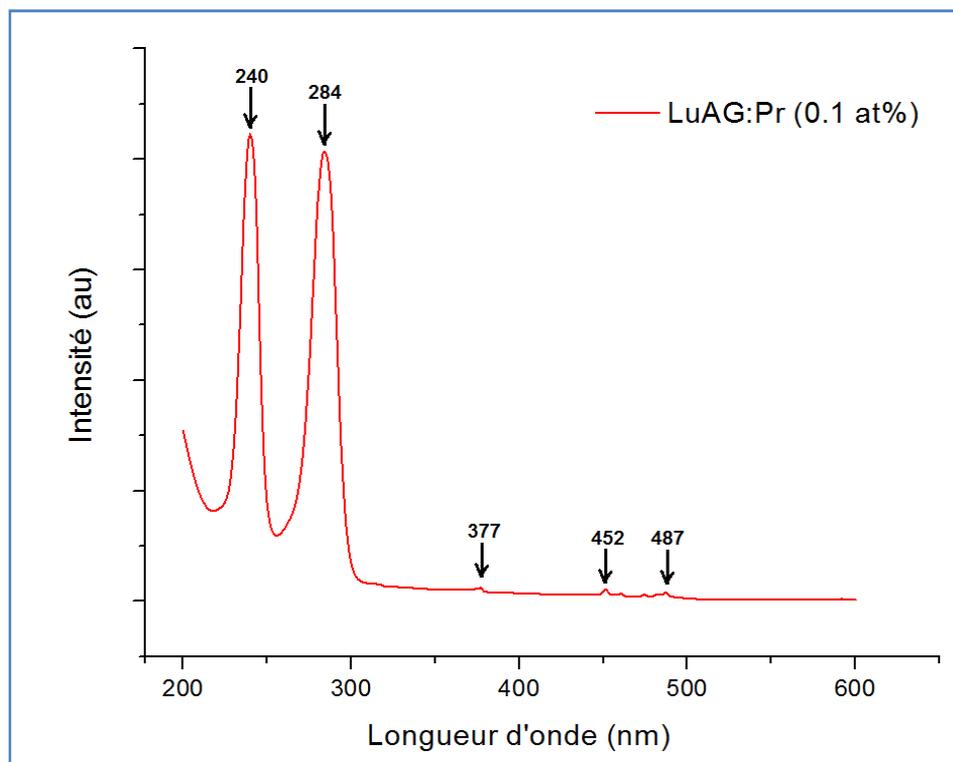


Figure IV.7. Spectre D'absorption LuAG:Pr (Pr at. 0.1%), avec une vitesse de tirage de 300 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Le spectre d'absorption à température ambiante du LuAG contenant 0.1 atome pour-cent de praséodyme, montre clairement cinq pics dont deux pics intenses où les maxima se situent vers 240 et 284 nm.

IV.3.2.2. Mesure du spectre d'émission :

Les ions praséodyme présents dans l'échantillon sont excités par diverses sources d'excitation lumineuse, après absorption de photons d'une longueur d'onde égale à 280nm, ils se dés excitent ensuite et nous avons pu enregistrer les spectres d'émission le long de la fibre. On fait déplacer le laser avec des pas réguliers (5mm pour chaque mesure), on a pu tracer le spectre de la figure IV.8.

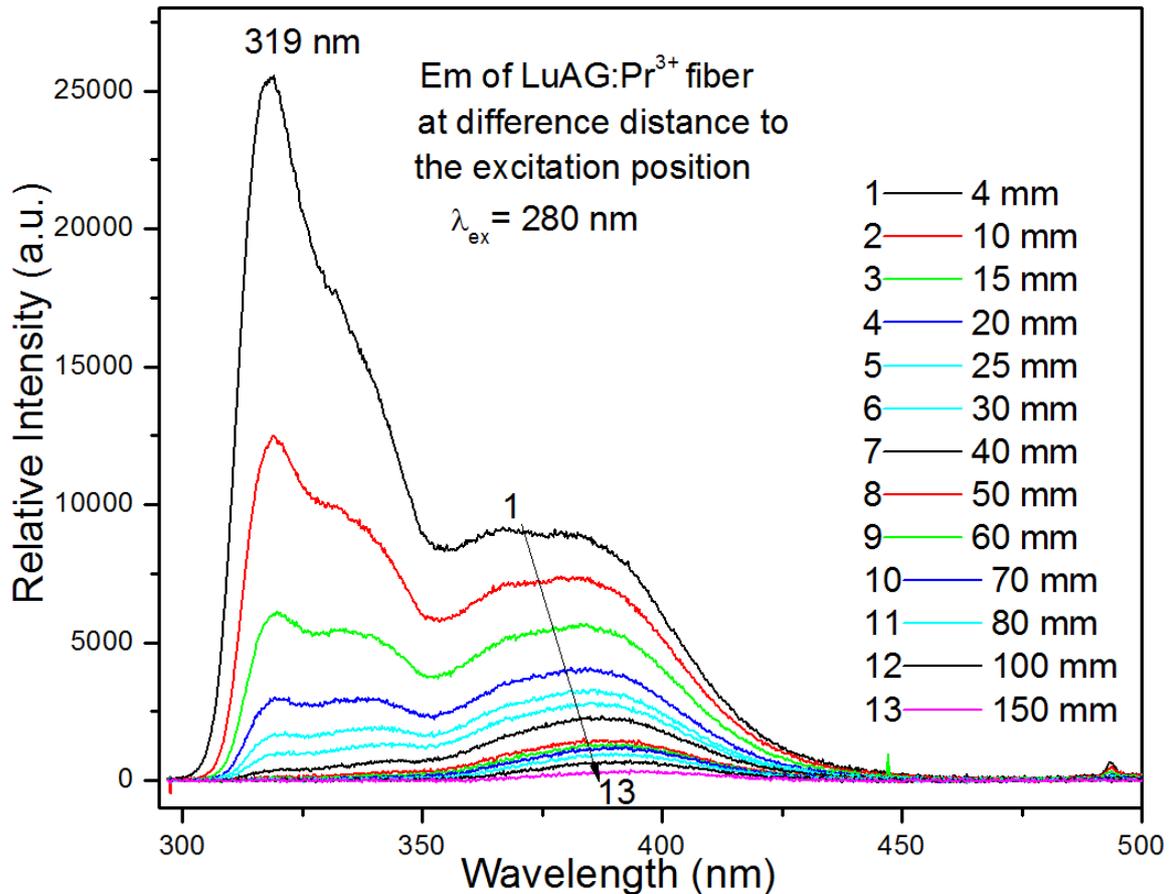


Figure IV.8. Spectre d'émission d'une fibre LuAG:Pr (Pr at. 0.1%), tirée à 300 μ m/min.

En cours de mesure, la manipulation de la fibre optique par rapport à la fibre cristalline, ainsi que son déplacement le long de la fibre cristalline entraîne des pertes de signal (nombre de photons détectés) et ainsi influe directement sur la qualité de la mesure. Dans ce cas la normalisation est utilisée pour faire face à d'éventuelles variations et pertes, est donne l'évolution générale de la courbe.

Au niveau des spectres normalisés, il est préférable de montrer un décalage de la bande de luminescence vers la zone de plus grande longueur d'onde, du à la réabsorption au sein de la fibre, lorsque la position d'interaction a été déplacée d'une extrémité à l'autre (figure IV.9).

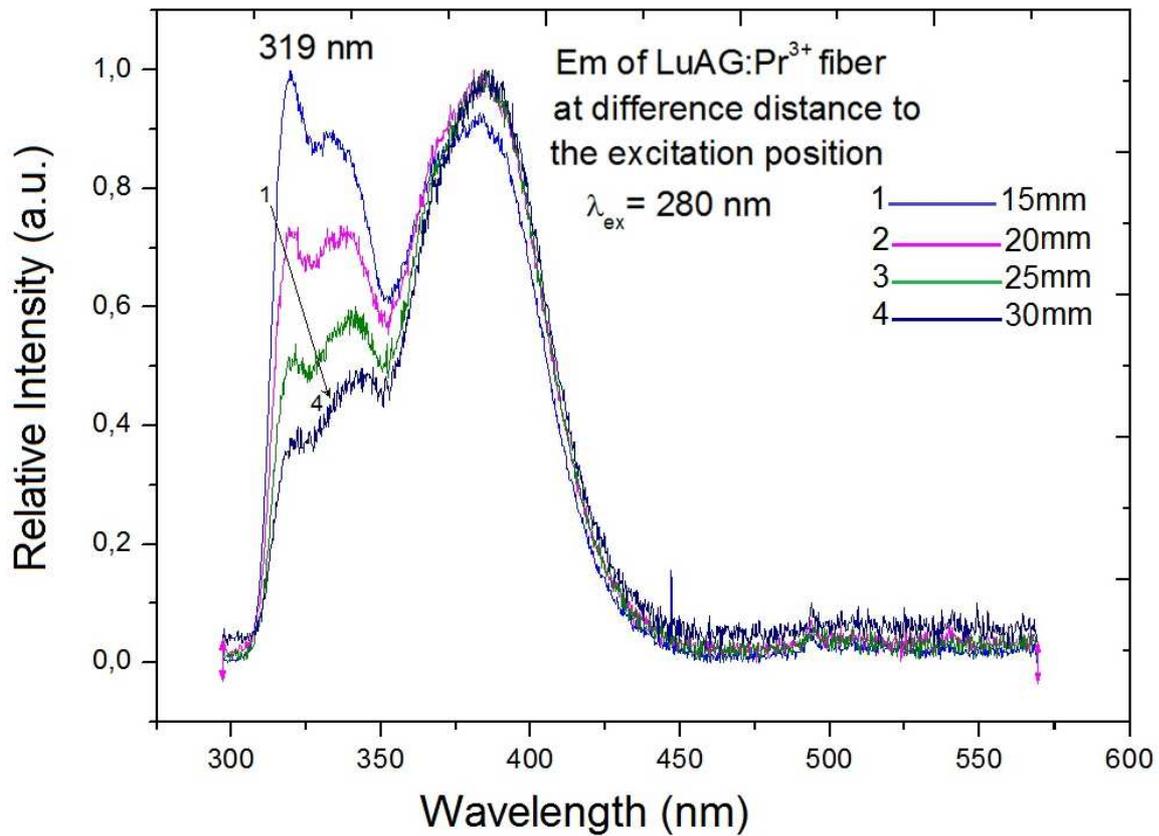


Figure IV.9. Spectre normalisé de l'émission d'une fibre LuAG:Pr (Pr at. 0.1%), tirée a 300 $\mu\text{m}/\text{min}$.

On peut noter sur la figure IV.9, qu'une perte significative de l'intensité du signal détecté à l'extrémité de la fibre lorsque la position d'interaction augmente le long de la fibre cristalline, c'est-à-dire lorsque la distance parcourue par les photons augmente. Selon la littérature [5,6] Cette atténuation de la lumière transmise peut être expliquée par deux facteurs:

- l'auto-absorption, qui est l'absorption intrinsèque de la lumière au sein de la fibre elle même. Des études ont montré que ce phénomène a une relation directe avec la température, car l'auto-absorption est minimal lorsque la température tend vers zéro kelvin (0°K), est s'amplifie lorsque la température augmente [7,8].
- Pertes de réflexion dans les cristaux dues à des différents phénomènes physiques et/ou à la présence des impuretés.

IV.3.2.3. l'effet de la vitesse de tirage sur le spectre d'émission :

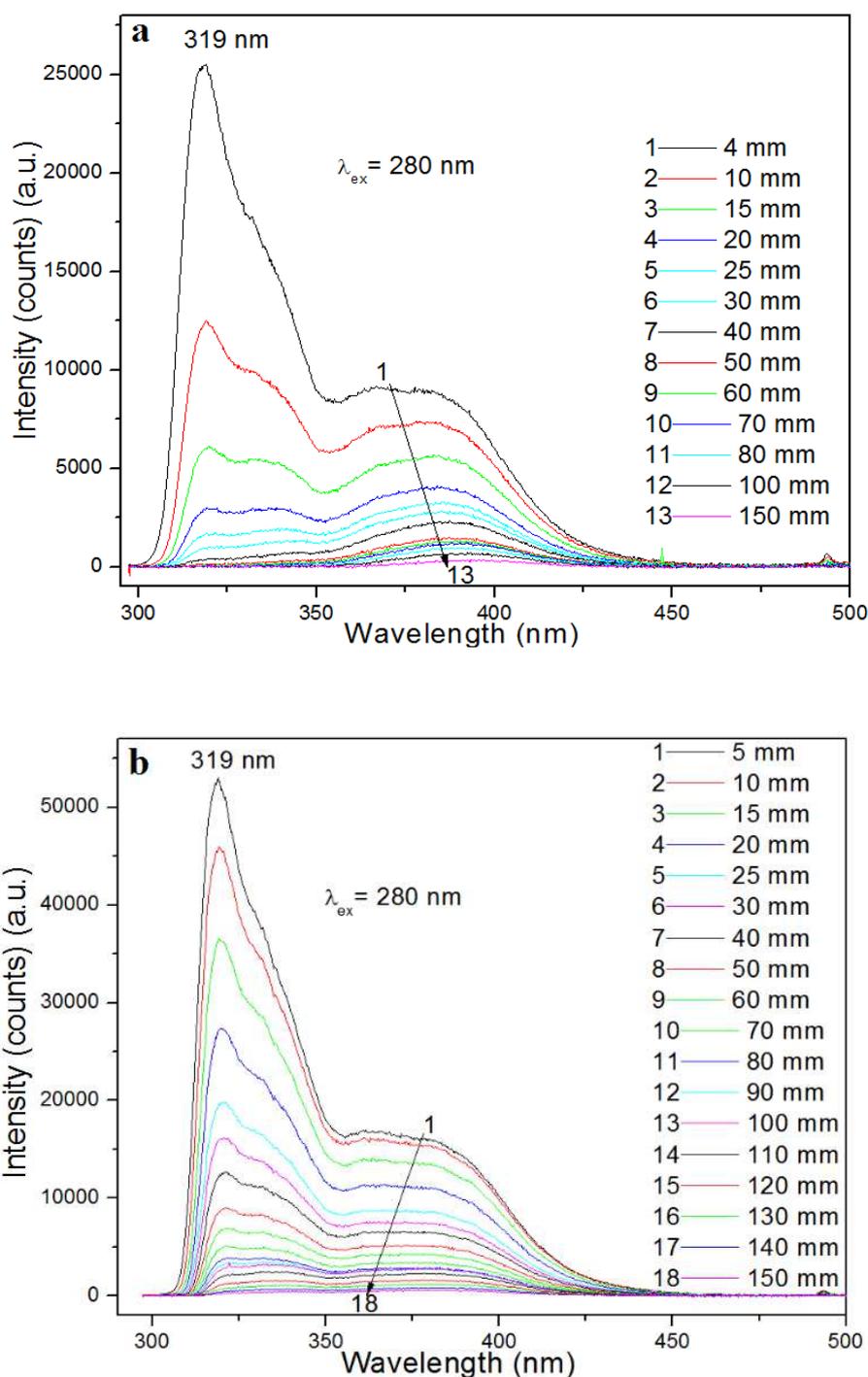


Figure IV.10. Spectre s'émission d'une fibre monocristalline de LuAG:Pr avec les vitesse de tirage (a) 300 $\mu\text{m}/\text{min}$, (b) 600 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Dans la région de 300nm à 450nm, la luminescence rapide entre les niveaux $4f5d$ à $4f^2$ peut être attribuée au dopant Pr^{3+} . Les deux spectres ont une allure semblable et très proches, sauf que pour la fibre tirée à 300 $\mu\text{m}/\text{min}$, le spectre décroît rapidement en comparaison à celui de la fibre tirée à 600 $\mu\text{m}/\text{min}$.

IV.3.3. Caractérisations de scintillation :

IV.3.3.1. Rendement de Scintillation (Light Yield) :

Compte tenu de la taille des échantillons étudiés, qui ont des faibles dimensions de l'ordre de 1cm de hauteur avec un diamètre de 1mm, la mesure du rendement lumineux (Light Yield) c'est avéré très difficile, comme le montre la figure IV.11.

Le photopic n'est visible sur aucun des échantillons présent, ce qui a rendu l'estimation du Light Yield incertain où même impossible. Compte tenu de la forme des spectres et de l'hauteur de l'impulsion, nous pouvons avoir une estimation très approximative de 25000 Ph/MeV pour la fibre LuAG: Pr. Ces valeurs sont plutôt conformes à celles rapportées dans la littérature [9].

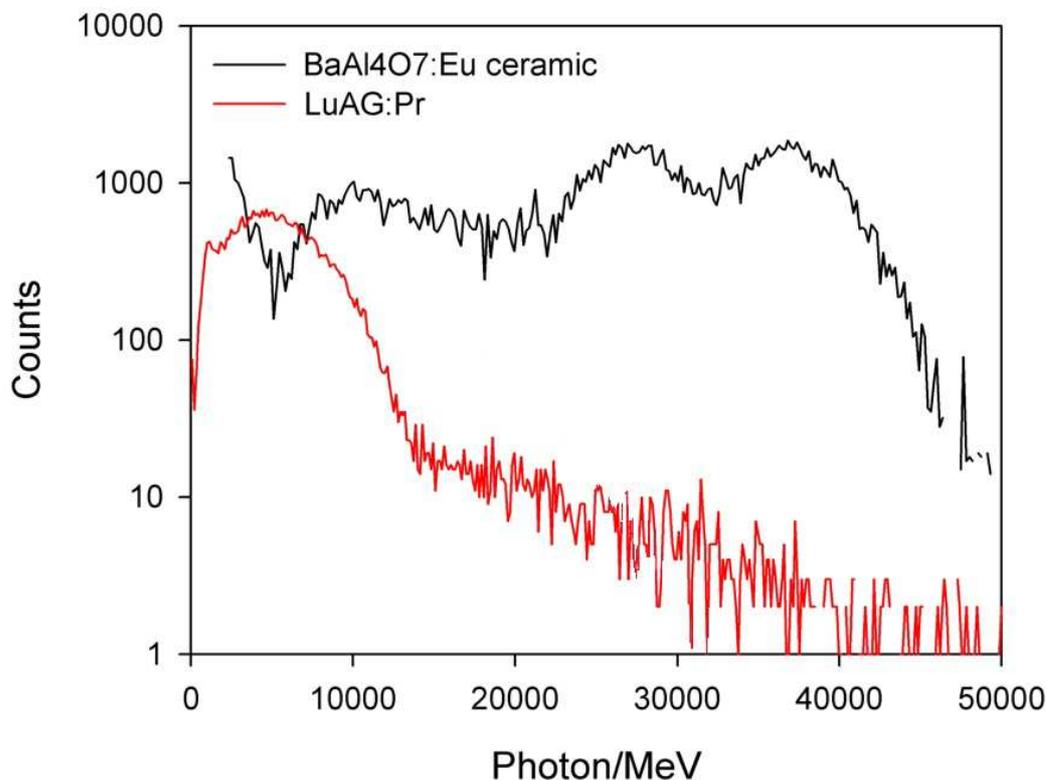


Figure IV.11. Mesure du rendement de scintillation (LY) pour une fibre LuAG:Pr

IV-3-3-2-Déclin de scintillation :

Comme pour les déclins de scintillation pour le YAG:Ce, à partir de la mesure du rendement de scintillation, nous avons pu obtenir également les déclins de scintillations du LuAG:Pr. Il y'a toujours cette légère bosse à environ 400 ns, qui est liée à un artefact expérimental, dont la nature reste à déterminer (figure IV.12).

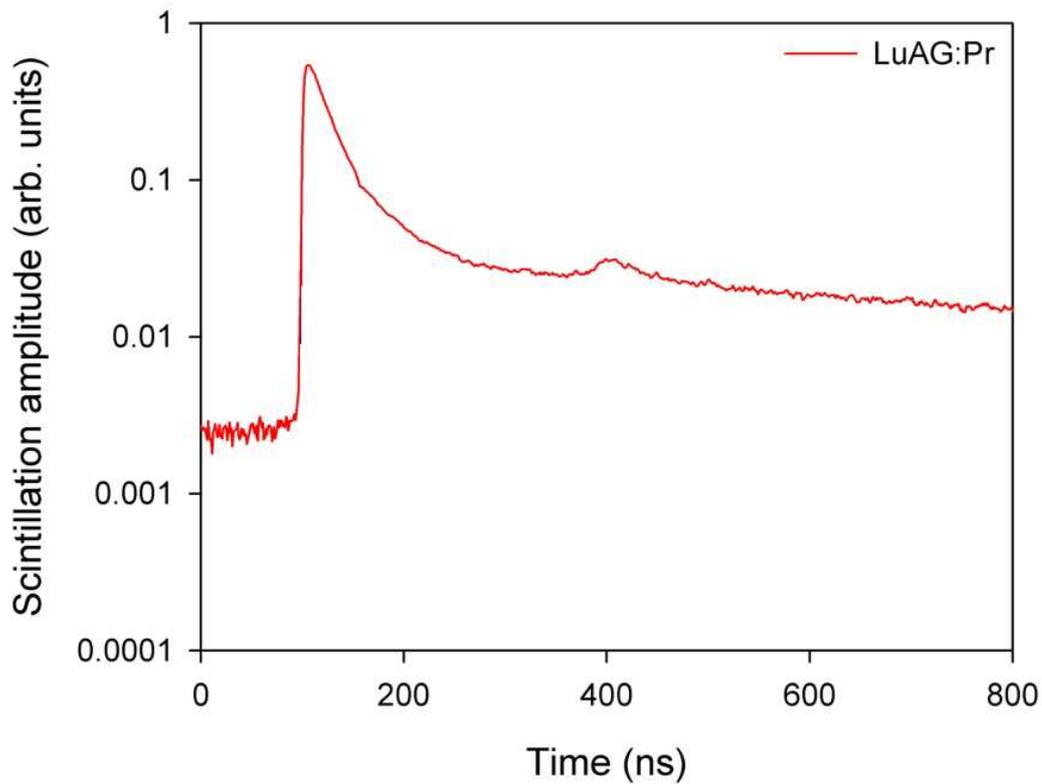


Figure IV.12. Mesure du déclin de scintillation pour une fibre LuAG:Pr

Par une représentation mathématique de la courbe en fonctions exponentielles, on a pu définir l'intensité $I(t)$.

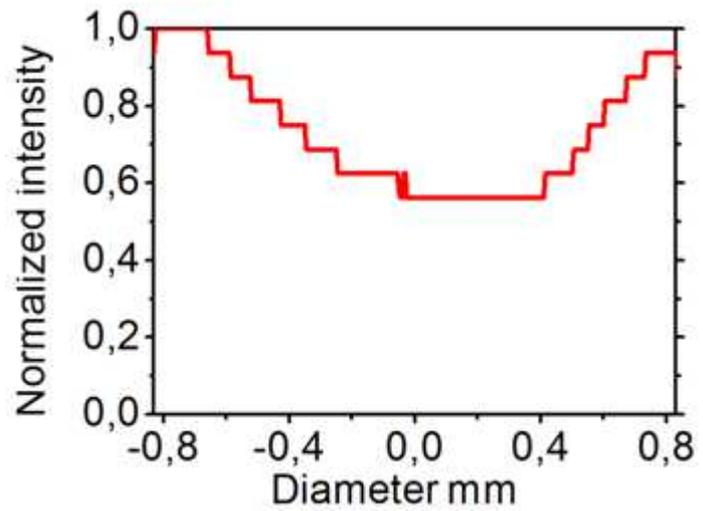
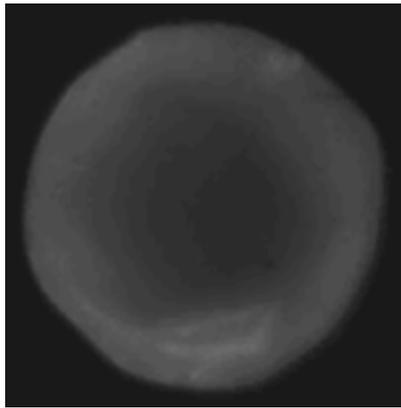
$$I(t) = 0.6e^{-t/52ns} + 79.6e^{-t/21ns} + 0.2e^{-t/6701ns} - 0.1$$

A partir de cette équation, on peut conclure que le temps de déclin mesuré sur notre fibre est de l'ordre de 52ns ce qui est en accord avec celui donné par la littérature.

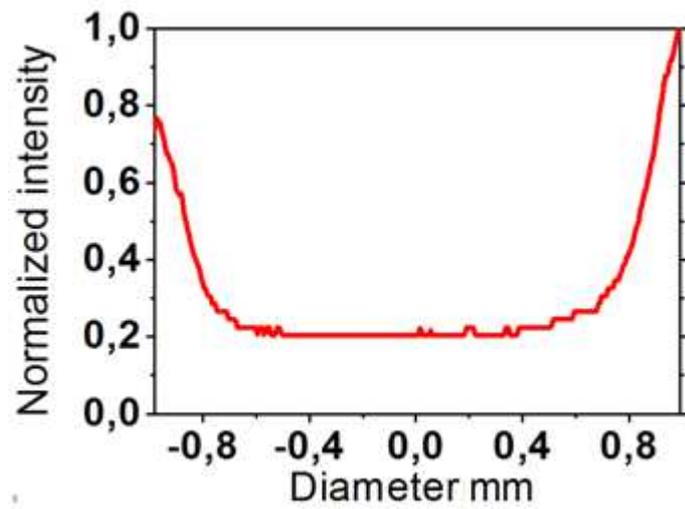
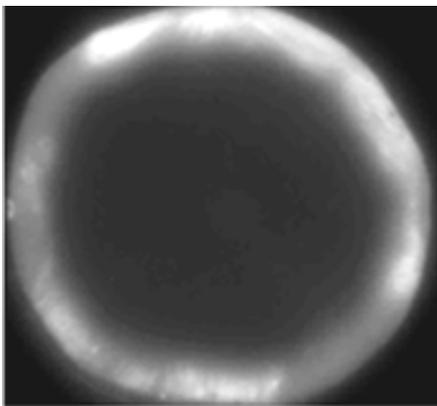
IV.3.4. Localisation du dopant :

A cet effet nous avons caractérisé deux fibres de LuAG dopé au Cérium de même concentration et de différentes vitesses de tirages.

Comme dans le cas de la fibre YAG dopé Cérium, le dopant se comporte de la même façon dans la fibre LuAG. Le dopant se concentre vers la périphérie [9], comme le montre la figure IV.13, de plus l'apparition de ce phénomène s'accroît avec la vitesse de tirage, on voit clairement dans la figure que la ségrégation du cérium est beaucoup plus intense dans le cas de la vitesse de tirage à 500 $\mu\text{m}/\text{min}$ que celle de 350 $\mu\text{m}/\text{min}$.



LuAG:Ce tiré avec une vitesse de 350 $\mu\text{m}/\text{min}$.



LuAG:Ce tiré avec une vitesse de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Figure IV.13. Distribution radiale du cérium dans une fibre du LuAG avec différentes vitesse de tirage.

Références Bibliographiques du chapitre IV:

- [1] R. Atrata, P. Schauer, J. Kvapil, A single crystal of YAG – new fast scintillator in SEM, *Journal of Physics E* 11, p.707-708, 1978.
- [2] P. Wu et al., Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide aluminium oxide binary systems, *Journal of alloys and compounds*, I. 179. – N°. 1. – P. 259-287, 1992.
- [3] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, 25, 925, Effective ionic radii in oxides and fluorides, 1969 .
- [4] D. J. T. Hurle, *Crystal pulling from the melt*, Springer Verlag, Ch. 6, 1993.
- [5] C. Dujardin, C. Mancini, D. Amans, G. Ledoux, D. Ablar, E. Auffray et al., LuAG:Ce fibers for high energy calorimetry, *journal of applied physics*, 108:013510, 2010.
- [6] M. Sugiyama, Y. Fujimoto, T. Yanagida, A. Yamaji, Y. Yokota, A. Yoshikawa, *Journal of crystal Growth*, 362:178, 2013.
- [7] R. Visser, A. Meijerink, G. Blasse, H. W. den Hartog, *J. Phys.: Condens. Matter*, 5-1659 Energy transfer processes involving different luminescence centres in BaF₂: Ce, 1993.
- [8] A. J. Wojtowicz, E. Berman, A. Lempicki, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 39, No. 5-1542 Stoichiometric cerium compounds as scintillators, II. CeP₅O₁₄, 1992.
- [9] X. Xu, K. Lebbou, F. Moretti, K. Pauwels, P. Lecoq, E. Aubray, C. Dujardin , Ce-doped LuAG single-crystal fibers grown from the melt for high-energy physics, *Acta Materialia*. 67:232-238, April 2014.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était l'élaboration et le tirage des fibres monocristallines de composition grenat par la technique micro-Pulling Down (μ -PD) et leur caractérisations afin de les intégrer dans des applications de scintillations.

Le choix s'est porté sur les matrices transparentes YAG et LuAG. Ces deux matériaux, déjà connus, ont donné des fibres avec une très bonne qualité cristalline et un bon rendement de scintillation. Le YAG et le LuAG appartiennent à la famille des grenats de formule générale $\{A^{III}_3\}[B^{III}_2](C^{III}_3)O_{12}$ avec un groupe d'espace $Ia3d$. Ils appartiennent aux systèmes binaires $Y_2O_3-Al_2O_3$ et $Lu_2O_3-Al_2O_3$. Les sites cationiques proposent un large degré de substitutions : dodécaédrique {A}, octaédrique [B] et tétraédrique (C). Dans le cas du $Y_3Al_5O_{12}$, l'Yttrium est localisé dans les sites dodécaédriques (les sites les plus larges) et l'Aluminium occupe les sites octaédriques et tétraédriques. Dans ce cas de figure, les dopants terre rares se substituent partiellement aux ions Y^{3+} (cas de la matrice YAG) et Lu^{3+} (cas de la matrice LuAG), dans les sites dodécaédriques à cause de leur taille.

La bonne sélection des ions substitutionnels par rapport aux ions constitutifs dans nos deux matrices transparentes est un paramètre incontournable pour garantir la stabilité des propriétés chimiques et stœchiométriques du composé résultant. Ainsi, les ions Yttrium (Y^{3+}) et Lutétium (Lu^{3+}) sont sensés être remplacés par d'autres ions de terre rares dont le rayon ionique est égale ou proche. En conséquence, notre choix du dopant c'est porter sur le Cérium (Ce) et le Praséodyme (Pr) qui sont deux terre rares dont l'efficacité en tant qu'activateur de haute qualité est approuvée dans la littérature.

La technique utilisée pour le tirage des fibres monocristallines est la technique micro-Pulling Down (μ -PD) utilisée par l'équipe luminescence de l'ILM dans la croissance des fibres du type YAG et LuAG. La qualité de tirage autrement dit ; l'optimisation de la qualité des fibres, dépend de la maîtrise des différents paramètres de la croissance. Une fois que nous avons bien cerné ces paramètres, les fibres obtenues sont transparentes et exemptes de défauts macroscopiques. Ces dernières sont d'une très bonne qualité cristalline et optique. Les caractéristiques de scintillation déduites ont donné des résultats de même ordre voir de meilleur qualité que celles cités dans la littérature.

En fin, nous avons pu améliorer le coefficient de ségrégation grâce à la maîtrise des conditions de tirage (confinement thermique, vitesse de tirage). Du point de vue composition chimique, les fibres monocristallines tirées présentent une grande homogénéité sur toutes leurs longueurs. De même, pour la distribution de l'activateur luminescent.

Les mesures de cathodoluminescence ont montré que la technique μ -PD permet d'avoir une bonne reproductibilité des fibres avec une parfaite distribution du dopant, ce qui a réduit considérablement le temps de déclin et augmenter le rendement de scintillation.

Résumé

Dans le cadre d'une collaboration regroupant notre laboratoire de Cristallographie de l'université des Frères Mentouri de constantine1- Algérie, l'institut lumière et matière (ILM) à lyon1-France, le centre européen pour la recherche nucléaire (CERN) à Genève-suisse, et l'Institute for Scintillation Materials NAS , kharkov- Ukraine (ISMA), nous avons développé et caractériser des fibres cristallines dopées cérium et praséodyme élaborées par la technique de croissance micro-pulling down.

Des études des propriétés de scintillation des grenats dopés cérium et praséodyme ont été réalisées sur des fibres cristallisés par la méthode micro-pulling down (μ -PD). Des aluminates de formulation $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Y$ ou Lu) dopés par les ions Ce^{3+} ou Pr^{3+} ont été synthétisés sous forme de fibres monocristallines.

Les études réalisées par DRX, spectroscopies d'absorption et émission démontrent que les phases YAG et LuAG sont obtenues seules sans d'autres phases parasites. Des mesures d'atténuation le long des fibres et de La distribution de l'activateur terre rare (Ce^{3+} ou Pr^{3+}) ont donné une cartographie spatiale de la répartition de dopants dans les fibres, qui a permis l'évaluation des inhomogénéités lumineuses au sein du matériau en fonction des différents paramètres de tirage, ce qui a permis d'effectuer une évaluation de l'efficacité de chacun des deux matériaux a la détections des rayons gamma.

L'ensemble de ce travail montre clairement les potentialités d'applications de ces deux matériaux.

Mots-clés : YAG, LuAG, Fibres, Scintillation, croissance, micro-pulling Down.

Abstract

The work of thesis was realized in collaboration with Our laboratory of Crystallography - University frères Mentouri, Constantine1- Algeria, institut lumière - matière (ILM) Lyon1-france, the European Center for Nuclear Research (CERN) in Geneva-Switzerland, and the Institute for Scintillation Materials NAS, Kharkov-Ukraine (ISMA), we developed and characterized crystal fibers doped with cerium and praseodymium by micro-pulling down technique.

Studies of the scintillation properties of cerium and praseodymium doped garnets, were performed on crystal fibers elaborated by the micro-pulling down growing technique. Aluminates of $A_3Al_5O_{12}$ ($A = Y$ or Lu) doped with Ce^{3+} or Pr^{3+} ions were synthesized as mono-crystals fibers.

The studies carried out by DRX, absorption and emission spectroscopy demonstrate that the YAG and LuAG phases are obtained alone without any other parasitic phases. Measurements of attenuation along the fibers and distribution of the rare earth activator (Ce^{3+} or Pr^{3+}) gave spatial mapping of the distribution of dopants in the fibers, which made it possible to evaluate the luminous in-homogeneities within the fiber Material as a function of the different growing parameters, which made it possible to evaluate the efficiency of each of the two materials in detecting the gamma rays.

The whole of this work clearly shows the potential applications of these two materials.

Keywords: YAG, LuAG, Fibers, Scintillation, Growth, micro-pulling Down.

الملخص

في إطار تعاون شمل مخبر البلورات بجامعة قسنطينة 1- الجزائر و معهد ILM ليون1- فرنسا، والمركز الأوروبي للأبحاث النووية (CERN) جنيف، سويسرا، ومعهد ISMA-NAS كركوف-أوكرانيا ، قمنا بتصنيع و الكشف على ألياف بلورية مطعمة بالسيريوم والبراسيوديميوم بواسطة تقنية النمو بالسحب إلى أسفل - μ PD.

أجريت دراسات على خصائص التلألؤ من الغارنيت مطعم بالسيريوم أو البراسيوديميوم على الألياف بلورية من قبل مصنعة بطريقة (μ -PD). ألومينات ذات الصيغة $A_3Al_5O_{12}$ حيث (Y = A أو Lu) مطعم بأيونات من Ce^{3+} أو Pr^{3+} تم تصنيعها على شكل ألياف وحيدة البلورة.

دراسات قمنا بها بواسطة الأشعة السينية و طيفي الامتصاص والانبعاث يشير إلى أنه تم الحصول على مراحل YAG و LuAG فقط دون المراحل الطفيلية الأخرى. قياسات التخفيف على طول الألياف وتوزيع المنشط (Ce^{3+} أو Pr^{3+}) أعطت خريطة توزيع المطعم في الألياف، والتي مكنت من تقييم التجانس الضوئي داخل الألياف وفقا لشروط الإنماء المختلفة، والذي سمحت بتقييم فعالية كل من المادتين في الكشف عن أشعة غاما.

كل هذا العمل يدل بوضوح على التطبيقات المحتملة لهاتين المادتين.

الكلمات المفتاحية : YAG ، LuAG ، ألياف ، وميض ، انماء ، μ -PD