

Halogénures de lanthane dopés cériumDes scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale

Olivier Sellès

▶ **To cite this version:**

Olivier Sellès. Halogénures de lanthane dopés cériumDes scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale. Matériaux. Chimie ParisTech, 2006. Français. NNT : . tel-00135649

HAL Id: tel-00135649
https://pastel.hal.science/tel-00135649

Submitted on 8 Mar 2007

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

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

UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE
LA SCIENCE A PARIS

Thèse de doctorat
de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Sciences des Matériaux

Halogénures de lanthane dopés cérium
Des scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale

Présentée par Olivier SELLÈS

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Soutenue le 18 décembre 2006,

devant le jury composé de

M. Georges Calas	Président
M. Jean-Marc Costantini	Rapporteur
M. Christian Pédrini	Rapporteur
M. Pieter Dorenbos	Examinateur
M. Martin Nikl	Examinateur
M. Didier Gourier	Directeur de thèse
M. Bruno Aléonard	Invité

Préparée à l'École nationale supérieure de chimie de Paris

ensc p chimie paris

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
r_i *(pm)*	122	120	118	116	114	113	112	111	104	103	102	100	99	99	98
n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

r_i : rayons ioniques effectifs des lanthanides de valence III en coordinence 9, *n* : nombre d'électrons f à l'état fondamental

	Groupe d'espace	distances cation-anion plus proche voisin	a (Å)	c(Å)	V (Å^3)	coordonnées de l'anion dans la maille primitive
$LaCl_3$	$P6_3/m$	dans le plan miroir : 2,953 Å hors du plan miroir : 2,950 Å	7,4779	4,3745	211,85	x = 0,38741 y = 0,30155
$LaBr_3$	$P6_3/m$	dans le plan miroir : 3,156 Å hors du plan miroir : 3,095 Å	7,9648	4,5119	247,88	x = 0,38506 y = 0,29878

Données structurales de $LaCl_3$ et de $LaBr_3$. Les coordonnées de l'anion dans la maille primitive y sont données de sorte que les cations soient aux coordonnées ±(1/3 ; 2/3 ; 1/4) et les anions aux coordonnées ±(x ; y ; 1/4), ±(-y ; x-y ; 1/4) et ±(y-x ; -x ; 1/4).

Matériaux	R (%)	Y (ph/MeV)	ρ	Z_{eff}	$\lambda_{émission}$ (nm)	τ (ns)
$LaBr_3:Ce^{3+}$	2,7	61 000	5,29	47	370	16
$LaCl_3:Ce^{3+}$	3,3	41 000	3,79	50	340	28
$LuAlO_3:Ce^{3+}$(LUAP)	15	12 000	8,34	65	365	18
$Lu_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ (LPS)	10	30 000	6,2	64	385	30
$YAlO_3:Ce^{3+}$ (YAP)	4,3	21 000	5,55	34	350	30
$Lu_2SiO^5:Ce^{3+}$ (LSO)	7,9	26 000	7,4	66	420	40
$Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO_5:Ce^{3+}$ (LYSO)	8,1	34 000	7,1	65	420	48
$Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ (GSO)	7,8	8 000	6,7	59	430	60
$NaI:Tl^+$	5,6	41 000	3,67	51	415	250
$Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO)	9,0	9 000	7,13	75	480	300
$CsI:Na^+$	7,4	40 000	4,51	54	420	630
$CsI:Tl^+$	6,6	66 000	4,51	54	550	1000
$CdWO_4$	6,8	20 000	8,0	64	475	5000

Caractéristiques de la scintillation de quelques matériaux utilisés en imagerie médicale. R : résolution énergétique à 662 keV ; Y : rendement lumineux ; ρ : densité ; Z_{eff} : numéro atomique effectif ; $\lambda_{émission}$: longueur d'onde d'émission ; τ : temps de vie de scintillation

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu M. *le professeur Didier Gourier*, qui dirige le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) à l'ENSCP et qui a accepté de diriger cette thèse. Tout au long de ces trois années, il m'a apporté des conseils et des encouragements très appréciés et m'a fait découvrir, par ses discussions sur des sujets très variés, l'intérêt d'éclairages différents sur un même problème. La grande autonomie qu'il m'aura laissée m'a aussi permis d'acquérir une plus grande confiance en moi, c'est un enrichissement personnel pour lequel je lui sais gré. Et malgré ses très nombreuses obligations, il a toujours été disponible pour de rapides mais intenses discussions. Pour tout cela, je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, M. *le professeur Christian Pédrini*, du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, et M. *Jean-Marc Costantini*, du Commissariat à l'Énergie Atomique, pour leur disponibilité et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également à M. *le professeur Georges Calas*, qui a bien voulu présider le jury de thèse, et à MM. *Pieter Dorenbos* et *Martin Nikl*, qui ont accepté de juger ce travail en qualité d'examinateurs.

Ce travail a été fait dans le cadre d'une convention CIFRE entre le LCMCP et Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs. Je remercie M. *Bruno Aléonard*, qui m'a confié ce sujet de thèse, et M. *Alain Iltis*, qui en a assuré le suivi durant la plus grande partie de ces trois années.

J'ai eu le plaisir de collaborer étroitement avec plusieurs laboratoires durant cette thèse. Ik wil graag *Pr.dr. Carel van Eijk* bedanken voor het welkom binnen zijn groep. Ik wil ook *Dr. Pieter Dorenbos*, *Dr. Adrie Bos* en alle medewerkers op het RD&M-lab bedanken, in het bijzonder *Mr. Johan De Haas*, *Mr. Danang Birowosuto* en *Dr. Grégory Bizarri*. MM. *Patrick Echegut* et *Domingos De Sousa Meneses*, du Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température du CNRS Orléans, m'ont initié aux mesures spectrales dans l'infrarouge et ont pu partager avec moi les affres des mesures optiques sur les matériaux hygroscopiques. Ce fut un plaisir de travailler avec eux, je tiens à les en remercier. Vorrei ringraziare *il prof. Marco Martini* e *la prof. Anna Vedda* per la loro accoglienza e disponibilità nel Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università degli Studi di Milano Bicocca. Vorrei anche ringraziare tutti gli studenti del laboratorio per l'ospitalità e gli spiegazioni sulla differenzia tra « i » e « gli » in italiano. Grazie a *Mauro Fasoli* per il suo aiuto con gli apparecchi di termoluminescenza.

Cette thèse a également été ma première véritable expérience professionnelle. J'ai eu l'occasion de découvrir une entreprise au grand savoir-faire. Je tiens à remercier M. Alain-Pierre Lilot, directeur-général, pour son accueil à Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs, et à exprimer ma gratitude à l'ensemble des employés du site de Saint-Pierre-lès-Nemours pour ces trois années passées parmi eux, riches en échanges professionnels et humains. Je me dois de remercier tout particulièrement les personnes qui m'ont rendu service en allant plus vite que ce que leur planning demandait, et tout particulièrement MM. *Philippe Derouineau*, *Jérôme Thomas* et *Alain Lefèvre* pour les avoir bien souvent embêtés. Je n'oublie pas l'équipe

des tireurs et des chimistes du projet LaX. En particulier, merci à M. *Jean-Luc Ménard* pour avoir aidé quelqu'un d'aussi peu doué que moi en bricolage, à M. *Philippe Teixeira* pour sa maîtrise du tirage, à M. *Marc Dumortier* pour m'avoir si souvent aidé à mettre la main sur tel ou tel ustensile, à M. *Carl Gutzer* pour m'avoir permis de faire mes dosages dans son espace de travail et à M. *Éric Père* pour m'avoir fait les dosages plus complexes dans son planning de travail. Vous m'avez fait partager votre bonne humeur, votre gentillesse, et donné votre confiance en plus de votre disponibilité, je vous en suis très reconnaissant. Merci à M. *Vladimir Ouspenski* pour les échanges sur divers points de ma thèse et sa rigueur précieuse pour la préparation du manuscrit. Le plaisir de parcourir 90 km en train à l'aube pour rejoindre le Gâtinais doit beaucoup à Mlle *Nadia Pires* et MM. *Frédéric Bernard, Hugues Cabane, Pierrick Defossez, Olivier Dufresne, Guillaume Gautier, Dominique Richaud* et *Thierry Salvetat*. J'espère vous revoir souvent et garder longtemps contact avec vous.

Une thèse au LCMCP, c'est l'occasion de pouvoir échanger avec des personnes aux compétences très variées. J'ai eu l'occasion de demander un conseil, de l'aide ou un service un jour ou l'autre à toutes les personnes de ce laboratoire sans exception, et de passer trois années dans la bonne humeur générale. Merci à vous tous. Je sais particulièrement gré à Mme *Andrée Kahn-Harari* de m'avoir accueilli dans son bureau pendant un an et d'avoir échangé et devisé sur des sujets aussi variés que les indices de Miller ou les subtilités grammaticales du français. M. *Jean-François Engrand*, notre Géo Trouvetou, se sera montré plus d'une fois indispensable, et peu de problèmes de cryogénie en RPE auront résisté à Mme *Danielle Simons*. Mlle *Hélène Gervais*, Mme *Isabelle Santacroce* et M. *Jean-Baptiste Laurent* sont d'une efficacité redoutable pour régler les problèmes et tracas administratifs. M. *Laurent Binet* sait communiquer mieux que quiconque avec l'appareil et le logiciel de RPE. M. *Patrick Aschehoug* résout à la vitesse du laser les problèmes d'IP et inversement. Je leur exprime toute ma gratitude pour ces talents indispensables à la bonne avancée de la thèse.

Et puis il y a les thésards du LCMCP. Ceux de mon année, *Géraldine* et *Cyrille*, avec qui j'aurai partagé des affres de la rédaction aux affres de l'organisation des pots de l'ATCP. Ceux qui ont démarré avant moi, *Virginie, Audrey, Johan, Pauline* et *Ludivine*, qui m'aura aidé plus d'une fois par son expérience de thésarde CIFRE Saint-Gobain. Les plus jeunes, *Ke*, *Arnaud* et *Olivier* (même s'il est plus vieux), et les colocataires du « bureau commun », *Hélène, Philippe* et *Pierre-Olivier*. Et notre post-doc du « bureau commun », *Amina*. Je vous remercie tous du fond du cœur pour tous les fous rires, les discussions sans queue ni tête, les distractions et les sourires quotidiens, si importants. Je vous souhaite à tous beaucoup de succès et j'espère bien vous recroiser souvent mon chemin.

Mes amis m'auront été indispensables. Pouvoir s'épanouir avec eux hors de la thèse permet de résoudre bien des questions difficiles de la thèse. *Mathieu, Will* et *JP*, tout particulièrement, merci d'être là. Merci enfin à *ma famille*, présente à mes côtés tout au long de mes études, par son soutien et ses encouragements. Et par son conseil lors des moments où il faut choisir.

Je dédie cette thèse à *mes grands-parents*.

Sommaire

Introduction générale **7**

Chapitre 1 – Les scintillateurs rapides en imagerie médicale **9**
I. Historique ***11***
II. Applications des scintillateurs en imagerie médicale ***12***
II.A. L'imagerie TEP 13
II.B. Les gamma caméras et l'imagerie SPECT 15
II.C. L'imagerie CT 16
III. Les mécanismes de scintillation ***18***
III.A. L'interaction rayonnement-matière 18
III.B. Transfert d'énergie 22
III.C. La luminescence 24
IV. Caractérisation et évaluation des scintillateurs ***27***
IV.A. Pouvoir d'absorption 28
IV.B. Rendement lumineux 29
IV.C. Résolution énergétique 30
IV. D. Temps de vie de scintillation 32
IV.E. Longueur d'onde d'émission 34
V. Des scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale ***35***
Références **37**

Chapitre 2 – Les halogénures de lanthane dopés cérium **41**
I. Propriétés de scintillation ***44***
II. Synthèse industrielle ***45***
II.A. Synthèse de monocristaux 45
II.B. Découpe et montage des pièces 45
III. Intérêt de notre étude ***46***
IV. Techniques de caractérisation ***47***
IV.A. Cristallogénèse 47
IV.B. Caractérisations chimiques et structurales 50
IV.C. Propriétés de scintillation 51
IV.D. Mise en évidence de défauts et impuretés 56
IV.E. Spectroscopies optiques et de photoélectrons 62
Références **64**

Chapitre 3 – Propriétés structurales et physico-chimiques **67**
I. Structure et propriétés physiques ***69***
I.A. Description structurale 69
I.B. Propriétés physiques 73
II. Propriétés chimiques et de croissance du matériau ***86***
II.A. Diagrammes de phase 86
II.B. Impuretés du matériau 90
II.C. Étude RPE de l'ion Ce^{3+} dans LaX_3 93

III. Propriétés optiques *100*
III.A. Spectroscopie d'absorption infrarouge : expérience et simulation 101
III.B. Propriétés optiques UV-visible – simulation quantique ab initio 113
Conclusion *114*
Références **116**

Chapitre 4 – Mécanismes de scintillation **119**
I. Identification des centres luminescents *121*
I.A. Étude par radioluminescence 121
I.B. Étude des centres excitoniques 126
II. Processus de luminescence dans les halogénures de lanthane dopés cérium *137*
II.A. Les transferts d'énergie vers les centres luminescents 137
II.B. Modulation des performances de scintillation 142
III. Caractérisation des défauts du matériau industriel *149*
III.A. Étude par thermoluminescence à basse température 151
III.B. Étude par thermoluminescence à haute température 160
III.C. La luminescence persistante (afterglow) 175
IV. Pistes d'amélioration du matériau *184*
Conclusion *184*
Références **185**

Conclusion générale et perspectives de l'étude **189**

Annexes **193**
Annexe A : Tables internationales de cristallographie de la structure $P6_3/m$ 195
Annexe B : Principe de la RPE de l'ion Ce^{3+} 197
Annexe C : Traitement des mesures spectrales de systèmes multicouches 195
Annexe D : Fonctions diélectriques des matériaux étudiés 205
Annexe E : Localisation des niveaux d'énergie des lanthanides trivalents dans la matrice $LaBr_3$ 207
Annexe F : Données spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} dans la matrice LaX_3 (X = Cl, Br) 209
Annexe G : Fiche produit des halogénures de lanthane dopés Ce^{3+} - BrilLanCe® 211

Introduction générale

Les rayonnements ionisants de type X ou γ sont utilisés aujourd'hui dans des domaines aussi variés que la sécurité aux frontières, la détermination de paramètres physiques de pièces en production industrielle, la recherche pétrolière, la physique des hautes énergies ou l'imagerie médicale. Au cœur du dispositif de détection de ces rayonnements ionisants, le scintillateur est le matériau qui convertit le photon X ou γ détecté en lumière visible ou proche du visible. Cette lumière émise sera alors convertie en un signal électrique, lequel sera ensuite analysé dans le cadre de l'application concernée.

Les enjeux géostratégiques, médicaux et scientifiques actuels font que le marché des scintillateurs est aujourd'hui en pleine expansion. Loin de se contenter d'une quête du « scintillateur idéal », la recherche dans le domaine des matériaux scintillants s'attache de nos jours à considérer les propriétés les plus utiles pour une application donnée. L'approche par tâtonnements ne suffit plus, la compréhension des mécanismes à l'origine de la scintillation devient nécessaire à l'obtention de scintillateurs mieux adaptés au marché visé.

L'imagerie médicale est demandeuse de scintillateurs donnant l'image la plus précise possible du patient, tout en limitant la dose de rayonnement ionisant utilisée. Pour cela, un scintillateur capable de distinguer et de localiser précisément un tissu ou une activité fonctionnelle particulière de l'organisme sera privilégié. Les scintillateurs les plus couramment utilisés jusqu'à présent sont le GSO($Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$) , NaI:Tl^+ et le BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$).

Le chlorure de lanthane dopé cérium ($LaCl_3:Ce^{3+}$) et le bromure de lanthane dopé cérium ($LaBr_3:Ce^{3+}$), réunis sous l'appellation générique d'halogénures de lanthane dopés cérium, sont des scintillateurs découverts récemment et dont l'utilisation en imagerie médicale n'en est qu'au stade du prototype. Néanmoins, ils possèdent un réel avantage sur les autres scintillateurs inorganiques du marché par leur capacité à distinguer des rayonnements d'énergie très voisine (pour fournir une image plus précise), par leur excellent rendement de conversion de rayonnement ionisant en photons (pour améliorer le contraste de l'image) et par leur très faible temps de conversion de ce rayonnement ionisant (ce qui permettra d'obtenir des informations temporelles très utiles dans des techniques d'imagerie particulières).

Ces matériaux sont en revanche particulièrement hygroscopiques : sous l'action de l'humidité de l'atmosphère ambiante, ils deviennent déliquescents. L'étude des propriétés physico-chimiques, préalable nécessaire à toute application industrielle d'un matériau, est donc rendue parfois difficile. D'autre part, seule la connaissance du mécanisme de

scintillation permettra de prévoir et d'optimiser le comportement du scintillateur selon les propriétés que l'on souhaite privilégier. Enfin, au-delà de l'intérêt industriel d'une meilleure compréhension d'un matériau donné, l'étude des scintillateurs est également très intéressante sur un plan scientifique. Elle permet d'approfondir notre connaissance de phénomènes complexes : l'absorption de rayonnement ionisant, les processus qui gouvernent les électrons et les trous électroniques de haute énergie au cœur de la matière, les transferts d'énergie et la désexcitation par émission lumineuse.

La finalité de ce travail de thèse est d'accompagner ces deux matériaux au cours de leur développement industriel par une meilleure compréhension de leurs propriétés et par l'optimisation possible du matériau qui naîtra de cette connaissance. Du fait de la diversité des caractéristiques à étudier et des techniques pouvant être employées, ce travail ne peut se faire sans la collaboration de différents acteurs aux compétences et aux savoir-faire complémentaires. Ces recherches ont donc été faites dans le cadre de la coopération du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP – UMR 7574) et de Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs (Nemours), avec la participation de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université Technologique de Delft (Pays-Bas), du Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température (CRMHT – CNRS Orléans) et du Département de Sciences des Matériaux de l'Université de Milan-Bicocca (Italie).

Dans une première partie, nous préciserons le contexte de cette étude en évoquant tout d'abord quelques généralités concernant l'imagerie médicale, les mécanismes de scintillation, les critères de caractérisation des scintillateurs, puis en montrant le lien avec le choix des matériaux choisis pour cette étude. Les méthodes de synthèse et de croissance cristalline et les diverses techniques expérimentales qui ont permis de caractériser ces matériaux seront ensuite présentées au chapitre 2.

Le chapitre 3 est une étude approfondie des propriétés structurales, physiques, chimiques et optiques des halogénures de lanthane dopés cérium. La difficulté inhérente à la nature hygroscopique de ces matériaux a nécessité des modes opératoires adaptés et des méthodes d'interprétation des données tenant compte de cette contrainte. Le chapitre 4 sera enfin consacré au mécanisme de scintillation. Un modèle qualitatif de transfert d'énergie sera présenté et son application permettra de prévoir le comportement possible du scintillateur selon le taux de dopage ou la température. L'étude des défauts qui nuisent aux performances du matériau doit permettre d'évaluer les possibilités d'optimisation industrielle. Ce chapitre se conclura par la présentation de quelques pistes d'améliorations, dans une partie qui sera confidentielle.

Chapitre 1

Les scintillateurs rapides en imagerie médicale

« Quelle grande lumière tu apportes à ma maison !
c'est la splendeur du jour qui sort de la nuit noire »
Eschyle, *Les Perses*

I. Historique 11
II. Applications des scintillateurs en imagerie médicale 12
II.A. l'imagerie TEP 13
II.B. Les gamma caméras et l'imagerie SPECT 15
II.C. L'imagerie CT 16
III. Les mécanismes de scintillation 18
III.A. L'interaction rayonnement-matière 18
III.B. Transfert d'énergie 22
III.B.1. les pièges à électrons 23
III.B.2. les pièges à trous 23
III.B.3. les excitons 23
III.C. La luminescence 24
IV. Caractérisation et évaluation des scintillateurs 27
IV.A. Pouvoir d'absorption 28
IV.B. Rendement lumineux 29
IV.C. Résolution énergétique 30
IV.D. Temps de vie de scintillation 32
IV.E. Longueur d'onde d'émission 34
V. Des scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale 35

Les scintillateurs rapides en imagerie médicale

I. HISTORIQUE

Le 8 novembre 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, directeur à l'institut de physique de l'université de Würzburg, s'intéresse au fonctionnement d'un tube à décharge gazeuse afin d'étudier les *rayons cathodiques* récemment découverts par William Crookes. Au cours d'une expérience, il s'aperçoit que chaque décharge provoque la luminescence verte d'un panneau formé d'une plaque de verre enduite de platinocyanure de baryum $Ba(PtCN_4)$. Il a alors l'idée d'enfermer le tube dans un caisson opaque, pour constater que le phénomène a toujours lieu. A la suite de quoi il intercale entre le tube et le panneau divers objets plus ou moins denses pour observer le résultat sur la plaque. En intercalant sa main, il peut même voir les os de son squelette. Röntgen vient de découvrir « le rayon invisible qui pénètre les corps», le rayon X [1].

Rapidement, de nombreux matériaux, outre le platinocyanure de baryum, sont utilisés pour révéler les rayons X. Thomas Edison réalise ainsi trois mois après la découverte de Röntgen un écran à base de tungstate de calcium $CaWO_4$, le fluoroscope. La découverte d'autres types de rayonnements ionisants suite aux travaux d'Antoine-Henri Becquerel sur la radioactivité, conduit à s'intéresser à la détection des rayonnements de haute énergie en général. Aujourd'hui, on retrouve parmi eux les rayons X, γ, et les particules chargées de haute énergie. Les matériaux qui absorbent ces rayonnements pour en réponse émettre des photons de longueur d'onde plus longue sont appelés scintillateurs (du latin *scintilla*, étincelle).

Les appareils de détection mettant en œuvre des scintillateurs ont été mis au point peu de temps après les travaux de Röntgen et Becquerel. En 1903, Crookes crée le spinthariscope (du grec *spintharis*, étincelle), un appareil contenant une petite quantité de sel de radium et un écran de sulfure de zinc. Aujourd'hui, ces appareils peuvent mettre en œuvre des matériaux scintillants de natures très diverses : des gaz, des liquides organiques, des couches minces, des solides organiques, des monocristaux isolants ou encore des semi-conducteurs [2].

En 1948, Robert Hofstadter découvre l'iodure de sodium dopé thallium NaI:Tl^+ [3,4] qui, couplé au photomultiplicateur inventé quelques années auparavant, représente une véritable amélioration technique face aux détecteurs à matériaux organiques utilisés à l'époque (comme l'anthracène). Il reste encore de nos jours le matériau scintillateur le plus utilisé.

Aujourd'hui, la recherche de nouveaux scintillateurs met en œuvre deux stratégies [5] :

- l'amélioration des propriétés de matériaux déjà connus, ce qui nécessite en général une bonne compréhension du mécanisme de scintillation impliqué : $PbWO_4$, $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Al_5O_{12}$.
- la conception de matériaux nouveaux à partir de considérations théoriques. Les matériaux dopés au cérium sont une illustration de cette seconde stratégie, en raison des excellentes propriétés du cérium en tant qu'activateur comme nous le verrons dans la suite de cette étude.

II. APPLICATIONS DES SCINTILLATEURS EN IMAGERIE MEDICALE

Les premières applications de la découverte simultanée des rayons X et des scintillateurs eurent lieu en imagerie médicale. Dès 1897, Antoine Béclère créa le premier service de radiologie en France, à l'hôpital Tenon à Paris. Aujourd'hui, l'imagerie médicale reste un des domaines majeurs d'application des scintillateurs, au côté des quatre domaines suivants :

- **Le domaine industriel**, qui utilise des scintillateurs pour la mesure de paramètres physiques tels que l'épaisseur ou l'absorption de rayonnement, pour l'inspection non destructrice de matériaux, ou pour les systèmes de sécurité contrôlant la radioactivité aux points d'entrée et de sortie de sites sensibles.
- **Le domaine géophysique**, qui se sert de détecteurs pour évaluer la radioactivité naturelle dans la croûte terrestre et en déduire des informations sur la composition du sol, tout particulièrement en recherche pétrolière [6,7].
- **Le domaine de la sécurité publique**, pour lequel les scintillateurs permettent le contrôle fixe et mobile, actif et passif, des bagages, véhicules

et conteneurs afin d'y détecter des matières dangereuses ou des passagers clandestins.

- **Le domaine de la physique fondamentale** : les calorimètres nécessitent ainsi de grandes quantités de scintillateurs afin de détecter des événements très rares [8].

Depuis les premières radiographies par Wilhelm Röntgen, les techniques d'imagerie médicale employant des scintillateurs se sont sensiblement diversifiées[9] et peuvent être divisées en deux grandes familles selon le rayonnement utilisé:

- **les techniques à rayons γ:** elles regroupent les techniques TEP, SPECT et gamma caméra
- **les techniques à rayons X**: on y trouve en particulier la radiographie X et la tomographie axiale calculée (*Computed Tomography, CT*)

II.A. l'imagerie TEP

La Tomographie par Émission de Positrons (TEP) [10,11] est une technique d'imagerie médicale dont l'objectif premier est l'étude fonctionnelle des tissus : l'intérêt est moins porté sur les caractéristiques anatomiques, à l'instar de la radiographie aux rayons X, que sur le fonctionnement des tissus ou organes étudiés.

Le principe de l'étude fonctionnelle des tissus est fondé sur l'observation du métabolisme des cellules par assimilation d'un marqueur radioactif. Des radionucléides sont injectés dans l'organisme étudié afin de servir de traceurs pour sonder les processus physiologiques. La molécule marquée généralement utilisée est le ^{18}F-fluorodésoxyglucose (en abrégé ^{18}F-FDG), injecté dans le bras du patient par voie intraveineuse. Les cellules utilisent le glucose comme source d'énergie, et leur consommation de glucose est directement fonction de leur activité. Or, le ^{18}F-FDG se comporte comme du glucose lors de son injection dans l'organisme, mais n'est pas assimilable par les cellules. Son accumulation permet donc d'intensifier les zones tissulaires de forte activité (cas du cerveau, du cœur, mais aussi des cellules cancéreuses) ou à l'inverse d'activité anormalement basse (cas des portions du cerveau atteintes par la maladie d'Alzheimer). Un exemple d'image reconstruite d'un cerveau normal et d'un cerveau touché par la maladie d'Alzheimer est représenté figure I-2. La demi-vie du fluor étant de 112 min, son élimination par le patient se fera dans la journée.

D'autres traceurs peuvent être utilisés, en particulier en imagerie cérébrale (neurologie et neurosciences cognitives), en utilisant le fait que certains ligands se fixent

sur des neurorécepteurs bien particuliers. Le marquage radioactif de ces ligands permet donc de visualiser l'activité de ces récepteurs.

Enfin, une application en pharmacologie existe également : le « scanner TEP petit animal ». En marquant la molécule active d'un médicament en phase précoce de test, on peut, par injection à un animal (souris ou singe en général), étudier le transport, l'assimilation et l'élimination de la molécule par l'organisme.

Le scanner TEP a pour fonction de détecter la concentration en radionucléides dans les différentes zones de l'organisme. Les radionucléides émettent lors de leur désintégration des positrons qui par leur rencontre avec les électrons du tissu provoquent une annihilation électron-positron conduisant à l'émission de deux photons γ. L'angle entre les deux photons est égal à approximativement 180° avec une énergie de 511 keV chacun. Les photons sont alors détectés en anti-coïncidence dans un anneau circulaire ce qui permet de savoir qu'un événement de désintégration a eu lieu sur la ligne formée par la trajectoire des deux photons (ligne de réponse – voir schéma figure I-1). En effectuant l'assemblage de ces lignes de réponse, par un logiciel de reconstruction tridimensionnelle d'image, on peut obtenir une représentation de l'activité des tissus et donc leur fonctionnalité.

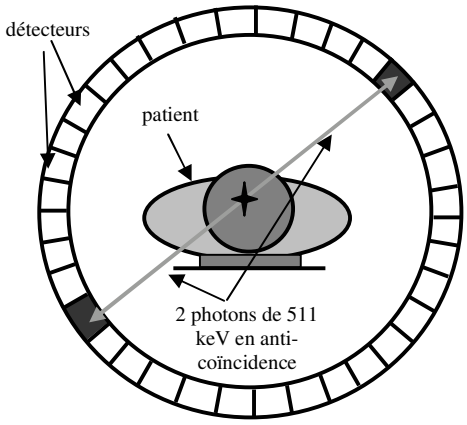


Fig. I-1 : schéma du principe de fonctionnement d'un scanner TEP

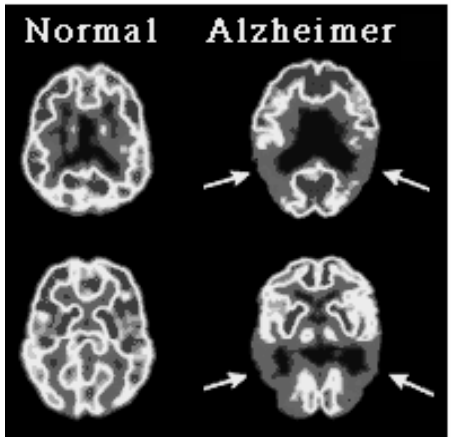


Fig. I-2 : images obtenues par scanner TEP du cerveau d'un patient normal et d'un patient atteint de la maladie d'Alzheimer. Les zones les plus foncées indiquent une moindre consommation de glucose

Une variante du scanner TEP est le scanner TOFPET (*Time-Of-Flight Positron Emission Tomography*, tomographie en temps de vol par émission de positrons), où la différence temporelle entre la détection des deux photons γ est mesurée afin d'en déduire

le lieu de la désintégration radioactive avec une précision accrue et donc d'améliorer la qualité de l'image reconstruite de l'organisme [12].

Les critères déterminants pour le choix d'un scintillateur en imagerie TEP sont, par ordre décroissants d'importance [13] :

- un bon pouvoir d'arrêt (longueur d'atténuation courte) pour arrêter le rayonnement γ sur une faible épaisseur
- une réponse rapide pour minimiser les coïncidences aléatoires
- un coût réduit, le scintillateur représentant déjà une part non négligeable du prix de revient d'un scanner
- une bonne luminosité pour faciliter l'analyse de l'image par un meilleur contraste
- une longueur d'onde d'émission du scintillateur adaptée aux photomultiplicateurs

II.B. Les gamma caméras et l'imagerie SPECT

Autre technique d'imagerie fonctionnelle, l'imagerie par gamma caméra utilise la même technique de radiomarquage des tissus que l'imagerie TEP, mais avec l'obtention d'une image en deux dimensions du patient. Une gamma caméra est composée d'un collimateur spatial chargé d'améliorer la résolution spatiale de l'image, du scintillateur sous forme de plaque suffisamment épaisse pour absorber les photons γ, et de photomultiplicateurs reliés à l'électronique du système (voir figure I-3). Le collimateur spatial permet une résolution pouvant aller jusqu'à 1,8 cm.

L'imagerie SPECT (*Single-Photon Emission Computed Tomography*, tomographie d'émission monophotonique) est une variante de l'imagerie par gamma caméra, où cette fois la gamma caméra tourne autour du patient pour prendre différents clichés et ainsi obtenir par reconstruction une image tridimensionnelle du patient. C'est le principe de la tomographie (du grec *tomos*, coupe, tranche) que l'on retrouve également en imagerie TEP. La résolution spatiale se trouve ainsi améliorée, et peut atteindre 3 mm.

A la différence de l'imagerie TEP, les radionucléides utilisés sont eux-mêmes directement émetteurs γ, une émission de deux photons gamma en anti-coïncidence n'étant pas nécessaire. On utilise ainsi couramment l'isomère nucléaire ^{99m}Tc qui émet des photons γ à 140 keV pour suivre la circulation sanguine à l'intérieur du myocarde ou du cerveau.

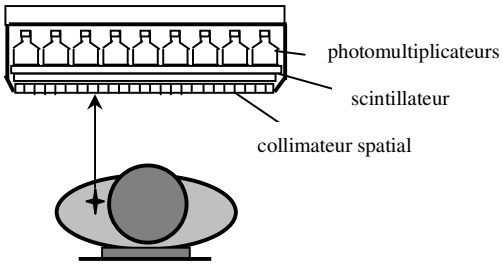


Fig. I-3 : schéma du principe de fonctionnement d'une gamma caméra

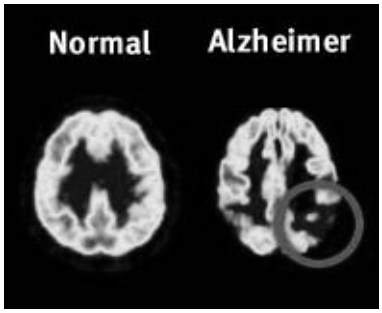


Fig. I-4 : images obtenues par scanner SPECT du cerveau d'un patient normal et d'un patient atteint de la maladie d'Alzheimer. Les zones les plus foncées indiquent une circulation sanguine réduite

Les critères déterminants en imagerie SPECT sont par ordre décroissant d'importance [14] :

- une bonne luminosité, en raison de la perte importante de signal due au collimateur spatial
- une longueur d'atténuation courte afin de limiter l'épaisseur du scintillateur
- un coût surfacique réduit, en prenant en compte la surface de la plaque de scintillateur et une épaisseur idéalement égale à trois fois la longueur d'atténuation du matériau
- une longueur d'onde d'émission du scintillateur adaptée aux photomultiplicateurs
- une réponse rapide

II.C. L'imagerie CT

La tomographie axiale calculée ou imagerie CT (*Computed Tomography*), est une technique complémentaire des imageries TEP et SPECT, fondée sur l'acquisition d'images bidimensionnelles par radiographie X et reconstruction tridimensionnelle par ordinateur, selon le principe de la tomographie. Cette technique joue donc sur la différence de pouvoir d'absorption des rayons X par les différents tissus et organes, éventuellement avec l'injection d'un agent de contraste pour mettre en valeur les vaisseaux sanguins ou la vessie. L'imagerie CT est principalement une méthode d'étude

anatomique, même si l'utilisation de ces agents de contraste peut également en faire une méthode d'étude fonctionnelle de l'organisme.

La résolution spatiale en imagerie CT peut atteindre 0,5 mm dans le cas d'un scanner médical (et une dizaine de micromètres en application industrielle), ce qui en fait une technique très précise en comparaison des imageries TEP et SPECT. Pour combiner cet avantage de résolution spatiale avec la possibilité d'étude fonctionnelle offerte par les scanners TEP et SPECT, on construit maintenant des scanners hybrides TEP/CT ou SPECT/CT, offrant une image reconstruite tridimensionnelle alliant les informations anatomiques et fonctionnelles.

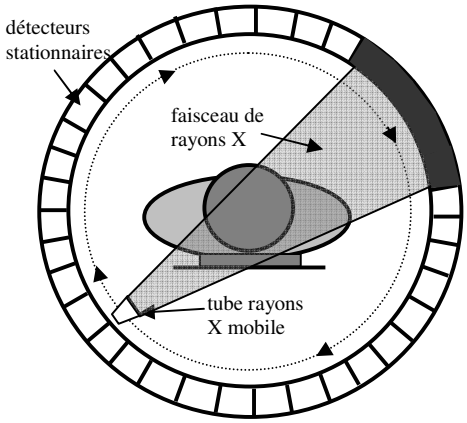


Fig. I-5 : schéma du principe de fonctionnement d'un scanner CT

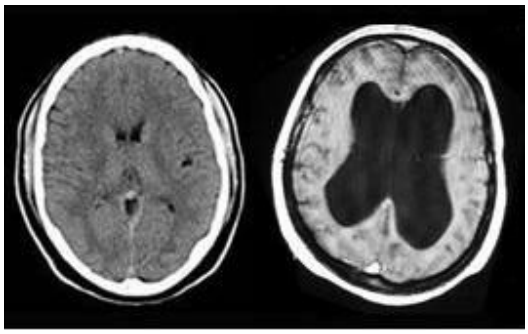


Fig. I-6 : images obtenues par scanner CT du cerveau d'un patient normal (à gauche) et d'un patient atteint de la maladie d'Alzheimer (à droite). Les zones les plus claires indiquent une circulation sanguine réduite

Une condition essentielle pour l'imagerie CT est l'absence de luminescence persistante. Les images sont prises à des intervalles de temps très réduits, le tube à rayons X parcourant un tour autour du patient en quelques dixièmes de secondes. Il est donc important de ne pas perturber la qualité de l'image par une rémanence excessive. En pratique, l'émission lumineuse du scintillateur doit revenir à 0,01% de son intensité maximale au bout de 3 ms [15]. De plus, les critères déterminants évoqués précédemment pour les autres techniques s'appliquent également à l'imagerie CT. Il est à noter que la longueur d'onde d'émission du scintillateur doit être comprise entre 500 et 800 nm en raison de l'utilisation de photodiodes au silicium comme détecteurs couplés au

scintillateur, ce qui n'est pas nécessairement le cas pour les autres techniques d'imagerie [16].

III. LES MECANISMES DE SCINTILLATION

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique ionisant interagit avec un cristal inorganique isolant, une fraction du rayonnement est en général absorbée. Cette absorption engendre des excitations électroniques et la création de défauts ioniques, donnant lieu à leur tour à la formation d'électrons et de trous électroniques qui peuvent transférer leur énergie à des centres luminescents. On peut donc diviser le processus de scintillation en trois parties :

- l'interaction rayonnement-matière, qui provoque la création de paires électrons-trous primaires, suivie de leur multiplication et de leur relaxation
- la formation d'états excités et le transfert d'énergie de ces états vers des centres luminescents
- la luminescence

III.A. L'interaction rayonnement-matière

Dans la gamme d'énergie qui concerne les scintillateurs (1 keV – 10 MeV), l'absorption d'un photon du rayonnement incident par la matière donne lieu à trois processus principaux : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création de paires électron-positron [17,18].

L'effet photoélectrique consiste en un transfert de la totalité de l'énergie du photon incident à un électron de l'atome (en général des couches K ou L), ce qui provoque son éjection avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie d'ionisation de l'électron éjecté. La lacune électronique ainsi créée est remplie par la capture d'un électron du milieu environnant ou le réarrangement électronique des autres couches de l'atome. Ce dernier cas conduit alors à une émission X ou l'émission d'un électron Auger, l'émission X étant en général réabsorbée par le matériau par effet photoélectrique (en général avec un parcours moyen inférieur au millimètre). En négligeant l'échappement de ces rayons X hors du matériau, on peut donc considérer que la somme des énergies cinétiques des électrons créés sera égale à l'énergie du photon incident.

Cet effet est l'effet dominant dans le cas des photons de faible énergie (quelques dizaines de keV – voir figure I-8) et est favorisé dans le cas des atomes à numéro atomique Z élevé. En première approximation, la section efficace d'absorption d'un photon d'énergie E_γ par effet photoélectrique par atome de numéro atomique Z est proportionnelle à :

$$\kappa_{phel} \approx \frac{Z^n}{E_\gamma^{3,5}}$$

où n est compris entre 4 et 5.

Pour les photons d'énergie supérieure à une centaine de keV et inférieure à quelques MeV, **la diffusion Compton** devient l'effet dominant. C'est en particulier le cas pour les radiomarqueurs utilisés en imagerie médicale.

Le photon transfère cette fois-ci une partie seulement de son énergie à un électron au repos. Ce transfert provoque à la fois l'éjection de l'électron (alors appelé « électron de recul ») et la déviation du photon d'un angle θ de sa trajectoire initiale (d'où le nom de *diffusion* Compton), angle fonction de l'énergie du photon, de l'énergie transférée à l'électron et de la masse de l'électron au repos (511 keV). Ce photon secondaire pourra éventuellement être réabsorbé par le milieu selon les mêmes conditions que le photon gamma primaire.

Chaque électron de l'atome étant susceptible d'être éjecté, la probabilité de diffusion Compton par atome de numéro atomique Z est elle-même proportionnelle à Z. De plus, cette probabilité diminue pour des photons incidents d'énergie croissante, cette dernière dépendance, complexe, étant fonction du matériau.

Enfin, aux énergies supérieures à 1,02 MeV, le processus de **création de paires électron-positron** est énergétiquement possible (la masse au repos d'un électron et de son antiparticule étant égale à 0,511 MeV/c^2), et devient dominant aux très hautes énergies (plusieurs MeV). L'excédent d'énergie est transmis sous forme d'énergie cinétique à l'électron et au positron. Le positron sera ensuite annihilé par sa rencontre avec un électron du milieu, conduisant à l'émission de deux photons gamma. En pratique, le parcours moyen du positron est suffisamment faible pour que les deux photons gamma puissent être considérés comme émis à l'endroit même de la création de paire originelle.

La section efficace d'absorption par atome de numéro atomique Z par cet effet est proportionnelle à :

$$\kappa_{paire} \approx Z^2 \ln(\frac{2E}{m_o c^2})$$

où m_oc^2 est égal à l'énergie de masse d'un électron au repos (511 keV)

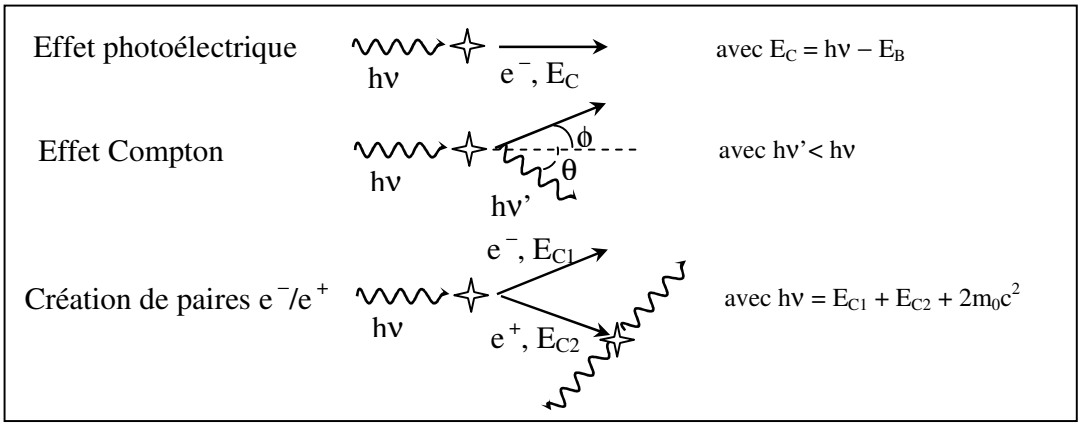


Fig. I-7 : principes des différentes interactions entre rayonnement et matière

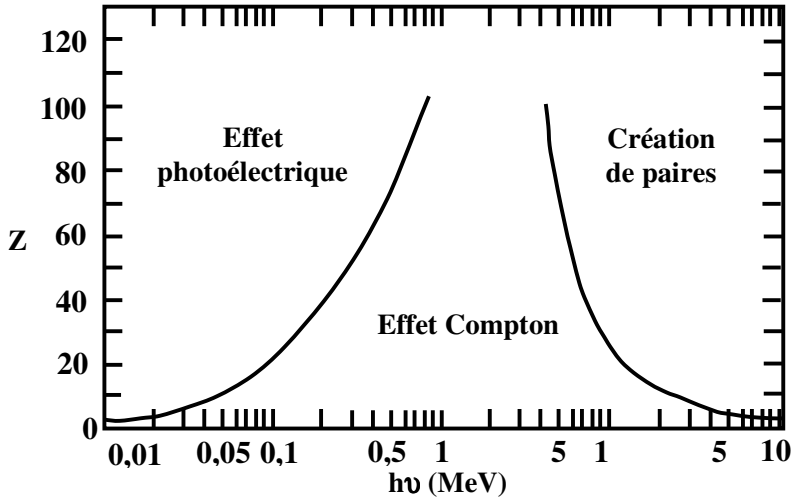


Fig. I-8 : interaction dominante entre rayonnement et matière en fonction du numéro atomique Z de l'atome et de l'énergie hν du photon incident

Des trois effets, seul l'effet photoélectrique conduit à une absorption totale de l'énergie du photon incidente, sous forme d'énergie cinétique d'électrons primaires émis à l'endroit de l'interaction ou à moins d'un millimètre. Les interactions par diffusion Compton ou par création de paire vont à l'inverse conduire à la perte d'une fraction de l'énergie du photon incident et à la diffusion de photons secondaires dans tout le matériau, susceptibles d'interagir à leur tour à une distance de plusieurs centimètres ou de s'échapper du matériau. La capacité du détecteur à obtenir des informations fiables sur le

lieu d'interaction et l'énergie du photon incident s'en trouvera donc dégradée. Pour cette raison, on cherchera à maximiser la fraction du rayonnement qui sera absorbée par effet photoélectrique. Les dépendances des sections efficaces d'absorption par atome selon chacun des trois processus nous montrent qu'il faut pour cela un numéro atomique Z élevé (dépendance en Z^n avec n compris entre 4 et 5). L'étude du numéro atomique fournit donc 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}, donné par:

$$Z_{eff}{}^{x} = \sum_i w_i Z_i^x$$

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 des énergies favorisant l'effet photoélectrique (moins de 100 keV) mais reste un indicateur utile pour comparer différents matériaux dans une gamme d'énergie de largeur raisonnable.

D'autres événements peuvent dégrader la fiabilité de la réponse du scintillateur soumis à un rayonnement électromagnétique ionisant. On peut ainsi citer l'échappement des électrons hors du matériau pour les matériaux de petite taille, l'échappement des rayons X secondaires créés par effet photoélectrique dans le cas des matériaux au rapport surface/volume important, et le rayonnement par *bremsstrahlung* dans le cas des photons d'énergie très élevée (plusieurs MeV). Les matériaux environnants peuvent aussi avoir une réponse au rayonnement ionisant, en particulier si le scintillateur est encapsulé, et engendrer des photons gamma rétrodiffusés (d'énergie inférieure à 0,25 MeV) ou émettre des photons X qui seront à leur tour absorbés par le scintillateur.

Après la formation des électrons et trous primaires créés par l'interaction rayonnement-matière a lieu **l'étape de multiplication** [19]. Les électrons primaires vont entrer en collision avec les autres électrons du milieu et leur transmettre une fraction de leur énergie, pour donner naissance à des paires électron – trou secondaires, dont les électrons suffisamment énergétiques pourront eux aussi céder par collision une fraction de leur énergie aux autres électrons du milieu. Ce processus de formation de paires électron – trou par avalanche se poursuit jusqu'à ce que l'énergie des électrons ne soit plus suffisante. **L'étape de thermalisation** consiste alors à la relaxation des électrons vers le bas de la bande de conduction et des trous vers le haut de la bande de valence. Des espèces dont le niveau énergétique se situe dans la bande interdite peuvent piéger une

partie de ces électrons ou de ces trous, en fonction de leur position par rapport au niveau de Fermi. Une partie de l'excédent d'énergie à l'issue de l'étape de multiplication peut également se retrouver sous la forme de phonons optiques excités. Le temps caractéristique nécessaire pour ces deux étapes est de l'ordre de la picoseconde. Il n'existe pas de modèle complet interprétant de façon satisfaisante ce processus pour l'ensemble des scintillateurs inorganiques. Toutefois, on peut retenir que l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou après multiplication et relaxation est souvent égale à deux à trois fois l'énergie de la bande interdite, 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 [20].

III.B. Transfert d'énergie

Entre l'étape de thermalisation et la formation d'une espèce susceptible de se désexciter radiativement, il peut exister des processus intermédiaires qui auront eux aussi un impact sur les propriétés de scintillation d'un matériau donné.

Le processus le plus simple est le transfert direct d'énergie par transfert de charge : un électron et un trou libres sont capturés par un centre luminescent ainsi excité et qui pourra ensuite donner lieu à de la luminescence par désexcitation radiative. Ce processus est en général très rapide et donc avantageux pour les applications nécessitant une réponse rapide du scintillateur. Le transfert d'énergie peut aussi s'effectuer par résonance ou par excitation radiative. Enfin, des donneurs mobiles peuvent aussi intervenir. L'efficacité de cette étape dépendra donc des différents processus observés.

Les scintillateurs solides à base de monocristaux isolants, tels que ceux étudiés dans ce mémoire, ont de par leur nature d'isolant la capacité, dans certains cas, de pouvoir piéger des charges lors de l'étape de transfert d'énergie. Cette faculté de piégeage peut être caractéristique de la nature même du matériau (piégeage intrinsèque) ou liée à la présence d'impuretés ou d'espèces crées par irradiation (piégeage extrinsèque) et a souvent un rôle crucial dans les propriétés du scintillateur. Ces différents pièges peuvent se déplacer par diffusion jusqu'à un centre luminescent, ou bien libérer par activation thermique l'énergie sous forme radiative ou non, par exemple sous forme de porteurs de charge.

On peut distinguer les pièges à électrons et les pièges à trous, ainsi que les excitons (c'est-à-dire une paire électron-trou en interaction coulombienne).

III.B.1. les pièges à électrons

En 1933, Landau a émis l'idée qu'il était intéressant du point de vue énergétique qu'un électron se piège spontanément dans un isolant, par polarisation du voisinage et déformation locale de l'arrangement ionique [21]. Une telle charge autopiégée (polaron) est en générale très mobile.

Un électron peut également être piégé par un défaut ponctuel. S'il s'agit d'une lacune anionique dans un halogénure alcalin (et par extension dans un halogénure de terre rare), on parle alors d'un centre F. La lacune anionique peut éventuellement être au voisinage immédiat d'une impureté A qui a remplacé un cation : l'électron piégé dans une telle lacune constituera alors un centre F_A. Deux centres F voisins constituent un centre M, trois centres F voisins constituent un centre R. Il existe ainsi une grande variété de pièges à électrons [22].

III.B.2. les pièges à trous

A l'instar des électrons, les trous peuvent être aussi bien autopiégés par polarisation du réseau qu'être piégés par un défaut ponctuel [23]. Lorsqu'un trou autopiégé se forme près d'un halogénure X^-, il se forme un défaut quasi-atomique de type X^0. Un tel défaut évoluera généralement vers un complexe X_2^- par relaxation du réseau et liaison avec un halogénure voisin. On parle alors d'un centre V_K. Si ce centre V_K se déplace pour occuper un site anionique, il s'agira d'un centre H. Un tel centre H a une charge nette par rapport au cristal parfait égale à zéro, à la différence du centre V_K qui porte une charge nette +e.

III.B.3. les excitons

Lorsqu'un trou autopiégé capture un électron, il se forme un exciton autopiégé (*self-trapped exciton*, STE). La description la plus simple de cette espèce est donc une paire V_K-électron [24]. Toutefois, l'autopiégeage de l'exciton est dû à la relaxation de la maille cristalline au voisinage de la paire électron – trou autopiégé, et cette relaxation peut conduire à une configuration de l'exciton auto-piégé sensiblement différente de celle d'une paire V_K-électron. On peut ainsi distinguer les excitons autopiégés centrés et décentrés [25], selon que l'exciton autopiégé conserve ou non le même emplacement que le trou auto-piégé d'origine après relaxation de la maille cristalline. Un exciton autopiégé décentré pourra ainsi adopter dans certains cas une configuration identique à celle d'une

paire centre F-centre H. Les excitons peuvent également être autopiégés à proximité d'une impureté, où la présence de l'impureté est requise pour provoquer une relaxation suffisante de la maille au voisinage immédiat de l'exciton. Enfin, dans quelques cas, l'exciton peut parfois exister sous forme libre, c'est-à-dire sans autopiégeage par interaction avec le réseau cristallin, et se déplace ainsi librement dans le matériau jusqu'à son interaction avec une autre espèce.

Les excitons autopiégés sont des espèces transitoires, à durée de vie limitée, et pouvant évoluer de façon diverse, radiativement ou non. Cette diversité rend difficile la prévision du comportement de ces espèces dans l'étape de transfert d'énergie vers les centres luminescents et nécessite une étude expérimentale approfondie.

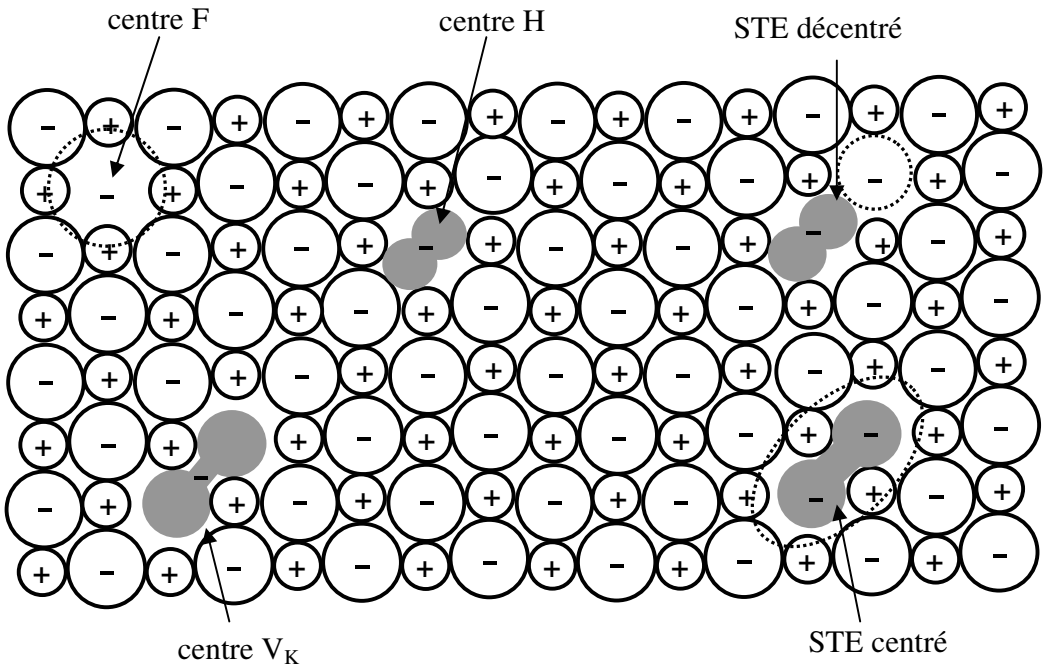


Figure I-9 : schéma des porteurs de charge piégés dans une maille cubique à faces centrées d'halogénure alcalin. Les centres formés à partir de trous piégés par un halogénure et liés à un autre halogénure sont en gris. Les orbites des électrons piégés sont représentées en pointillés.

III.C. La luminescence

Le transfert d'énergie vers un centre luminescent excite ce dernier, et la désexcitation constituera alors la dernière étape du processus de scintillation. Si cette désexcitation se fait sous forme radiative, on parle alors de luminescence. On distingue

différents types de luminescence dans les monocristaux isolants, plus ou moins rapides et intenses, qui dépendent de la nature du centre luminescent [26,27].

Lorsque le trou formé par interaction avec le rayonnement énergétique se trouve dans un niveau de cœur, il peut se recombiner avec un électron situé dans la bande de valence. La recombinaison radiative donne alors lieu à une émission appelée **luminescence de cœur** (*core-valence luminescence*, CVL). Cette luminescence est en général peu intense mais très rapide, et est observée en particulier dans le fluorure de baryum BaF_2. Elle ne peut avoir lieu que si l'écart énergétique entre le niveau de cœur concerné et la bande de valence est inférieur à la largeur de la bande interdite, le cas contraire conduisant à la réabsorption de l'émission par le matériau [28,29].

Des transitions radiatives par **transfert de charge** ont lieu lorsqu'un électron passe d'un ligand à un centre métallique (ou plus rarement l'inverse). On observe ces transitions pour des complexes d'ions de transition de configuration d^0 ($PbWO_4$, $CdWO_4$) ou d^{10} (Zn^{2+}, Ga^{3+},...), ainsi que dans certains matériaux dopés par des terres rares (Yb^{3+} en particulier) [30].

Lorsque deux ions excités interagissent et forment donc une paire, la désexcitation des deux ions peut se faire simultanément, avec émission d'un photon d'énergie égale à la somme des énergies des transitions radiatives de chaque ion isolé. Ce phénomène **de luminescence coopérative** a été observé pour la première fois pour des paires d'ions Yb^{3+} dans $YbPO_4$ [31].

Les ions de configuration ns^2 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 $\Delta S\neq 0$), son temps de vie est donc relativement long [26]. Parmi les matériaux scintillateurs présentant ce type de luminescence, on peut retenir en particulier le BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$), très utilisé en imagerie PET, et $NaI:Tl^+$, le scintillateur le plus utilisé encore de nos jours.

Les lanthanides peuvent présenter des **transitions intraconfigurationnelles $4f^n$** lorsque le champ cristallin lève la dégénérescence de ces niveaux d'énergie [26]. En raison de l'écrantage par les électrons $5s^2$ et $5p^6$, l'écart entre les niveaux d'énergie ainsi séparés est faible (quelques centaines de cm^{-1}). La parité ne changeant pas lors d'une telle transition intraconfigurationnelle, ces transitions sont interdites de symétrie et ont donc

des temps de vie caractéristiques longs, de l'ordre de la milliseconde, ce qui en fait des scintillateurs peu intéressants pour les applications nécessitant des transitions rapides. On utilise toutefois couramment des matériaux comme $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ et $LaOBr:Tm^{3+}$ en imagerie par radiographie X [32].

On peut également observer dans les lanthanides des **transitions interconfigurationnelles $4f^{n-1}5d^1$ - $4f^n$**. Ces transitions sont permises de symétrie et de spin, ce qui conduit à des temps de vie caractéristiques très brefs et constitue souvent l'intérêt de scintillateurs présentant une telle luminescence [26].

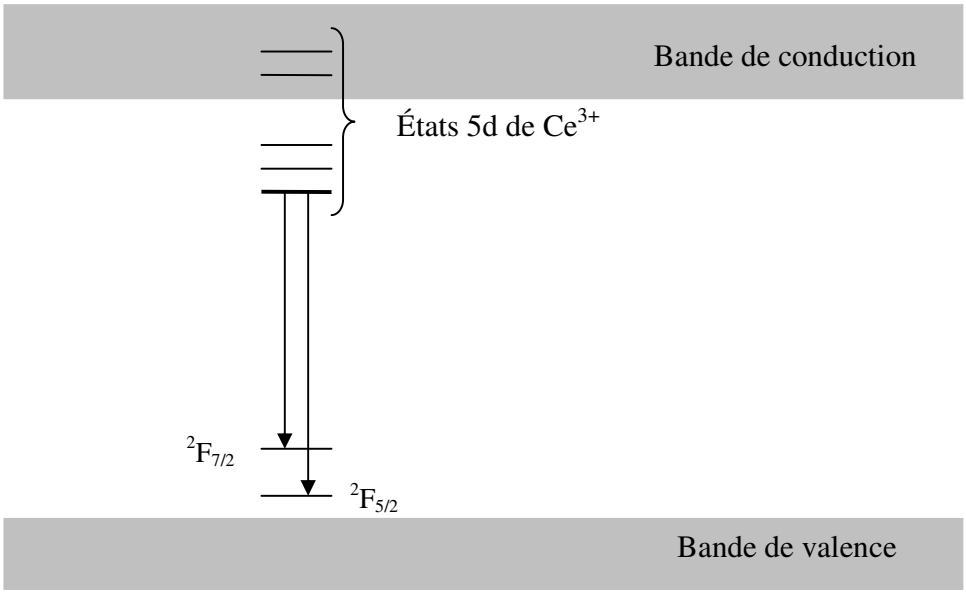


Fig. I-10 : Transitions interconfigurationnelles de l'ion Ce^{3+}

L'ion Ce^{3+} est l'exemple le plus simple et celui qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de cette étude. 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 I-10 représente ces transitions en diagramme de bande. Le temps de vie caractéristique de cette transition est communément compris entre 15 et 60 ns. La différence d'énergie entre les états 5d et 4f étant supérieure à 2,5 eV [33], 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 Lu_2O_3 :Ce^{3+} et LaI_3:Ce^{3+} 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.

Enfin, il faut mentionner la **luminescence par émission excitonique**, où l'exciton auto-piégé peut émettre de la lumière directement en se recombinant, ou bien en présence d'un ion dopant [34]. On rencontre en particulier ce type d'émission dans CsI:Tl^+ et CsI:Na^+.

IV. CARACTERISATION ET EVALUATION DES SCINTILLATEURS

Nous avons déjà évoqué les principaux critères déterminants pour le choix d'un scintillateur en imagerie médicale. De façon plus générale, on peut distinguer les critères qui sont directement liés au mécanisme de scintillation, et ceux plus large faisant référence à la compatibilité avec les contraintes d'utilisation (propriétés physico-chimiques), aux impératifs industriels (possibilité de production à grande échelle) et et compétitivité. En ce qui concerne les propriétés liées au mécanisme de scintillation, on peut retenir les critères suivants :

- bon pouvoir d'absorption : le scintillateur doit absorber par effet photoélectrique une grande partie du rayonnement pour diminuer la dose d'irradiation subie par le patient ;
- rendement lumineux élevé : il doit convertir une grande partie de l'énergie reçue en lumière visible ;
- bonne résolution énergétique : il doit être capable de discriminer des événements selon leur énergie afin de distinguer le signal des parasites ;
- il doit émettre le rayonnement de scintillation dans un délai bref, ce qui implique un temps de vie caractéristique de la scintillation court, avec le moins possible de luminescence persistante ;

- la localisation précise du lieu de la désintégration γ dans le cas de l'imagerie TOFPET suppose une résolution temporelle élevée ;
- longueur d'onde d'émission appropriée : le matériau doit être transparent au rayonnement qu'il émet pour ne pas réabsorber la lumière émise, cette dernière devant de plus être dans une gamme spectrale compatible avec le détecteur employé.

IV.A. Pouvoir d'absorption

Le pouvoir d'absorption par effet photoélectrique d'un matériau est déterminé par la somme des sections efficaces d'absorption de chaque atome présent dans le matériau :

$$\mu_{phel} = \sum_i \kappa_{phel,i} \frac{N_A \rho w_i}{A_i}$$

où l'élément i de masse atomique A_i et de section efficace d'absorption photoélectrique $\kappa_{phel,i}$ a une fraction massique w_i dans le matériau de densité ρ (N_A étant le nombre d'Avogadro). Pour une énergie donnée, ce pouvoir d'absorption est alors proportionnel à :

$$\mu_{phel} \propto \rho \sum_i \frac{w_i Z_i^n}{A_i} \propto \rho \sum_i w_i Z_i^{n-1}$$

avec n compris entre 4 et 5 et en considérant que le numéro atomique est approximativement proportionnel à la masse atomique. En utilisant la notion de numéro atomique effectif Z_{eff} précédemment définie, on trouve alors la relation de proportionnalité suivante :

$$\mu_{phel} \propto \rho Z_{eff}^{n-1}.$$

La comparaison de différents scintillateurs selon leur pouvoir d'absorption photoélectrique pourra donc se faire de façon simplifiée par l'étude de leur densité et de leur numéro atomique effectif. Le tableau suivant rassemble la valeur du paramètre ρZ_{eff}^4, la longueur d'atténuation à 511 keV et la probabilité d'absorption par effet photoélectrique à cette même énergie pour quelques scintillateurs :

On y remarque qu'à l'exception du YAP, les oxydes ont un meilleur pouvoir d'absorption que les halogénures.

scintillateur	ρZ_{eff}^{4} (10^6)	longueur d'atténuation (mm)	probabilité d'absorption par effet photoélectrique (%)
$YAlO_3:Ce^{3+}$ (YAP)	7	21,3	4,2
$LaCl_3:Ce^{3+}$	**23,2**	**27,8**	**14**
$NaI:Tl^+$	24,5	29,1	17
$LaBr_3:Ce^{3+}$	**25,6**	**21,3**	**13**
$CsI:Na^+$ / $CsI:Tl^+$	38	22,9	21
$Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ (GSO)	84	14,1	25
$Lu_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ (LPS)	103	14,1	29
$CdWO_4$	134	11,1	29
$Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO_5:Ce^{3+}$ (LYSO)	140	11,5	34
$Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ (LSO)	143	11,4	32
$LuAlO_3:Ce^{3+}$ (LuAP)	148	10,5	30
$Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO)	227	10,4	40

Tableau I-1 : ρZ_{eff}^{4}, longueur d'atténuation à 511 keV et probabilité d'absorption par effet photoélectrique à 511 keV pour quelques matériaux scintillateurs utilisés en imagerie médicale [9,35].

IV.B. Rendement lumineux

Le rendement lumineux se définit comme le nombre de photons visibles émis par énergie reçue par le matériau. Ce rendement s'exprime en général en photons par MeV (ph/MeV). Il reflète l'efficacité du mécanisme de scintillation pour les étapes de multiplication et thermalisation des paires électron-trou (qui dépend de la largeur de la bande interdite E_{VC}), du transport d'énergie (d'efficacité S) et de la luminescence des centres concernés (d'efficacité Q). On utilise donc couramment l'équation [36] :

$$Y = \frac{10^6 SQ}{\beta E_{VC}}$$

où βE_{VC} est l'énergie nécessaire à la production d'une paire électron – trou, exprimée en eV. Le facteur β est souvent pris égal à 2 ou 3, mais comme indiqué précédemment peut atteindre 8 ou 10 selon les pertes par thermalisation [20]. L'efficacité de luminescence Q est en générale proche de l'unité dans le cas des ions Ce^{3+} dont la relaxation multiphonons de l'état excité est peu probable, à condition que le niveau 5d le plus bas en énergie soit suffisamment éloigné de la bande de conduction du matériau. En revanche, la valeur de S est difficile à prévoir, en ce qu'elle dépend des différents mécanismes de transfert d'énergie pouvant avoir lieu dans le matériau. Cette équation permet néanmoins de donner une limite maximale atteignable pour le rendement lumineux d'un scintillateur donné.

La figure I-11 présente les rendements lumineux mesurés pour différents scintillateurs en fonction de la largeur de la bande interdite [37]. La courbe décrit la limite théorique dans le cas d'efficacités Q et S maximales de 1 et un coefficient β pris égal à 2,5. Les zones hachurées donnent l'ordre de grandeur des largeurs de bande interdite selon le type de matériau. On y constate que le rendement lumineux expérimental des bromures et des chlorures est proche du rendement théorique maximal, à l'inverse des oxydes et des fluorures. Les raisons précises de cette différence de comportement entre ces différentes classes de matériaux restent incertaines même si on suppose que des 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 entraîne une valeur de S faible [19]. L'incertitude sur le facteur β peut également expliquer certains écarts observés.

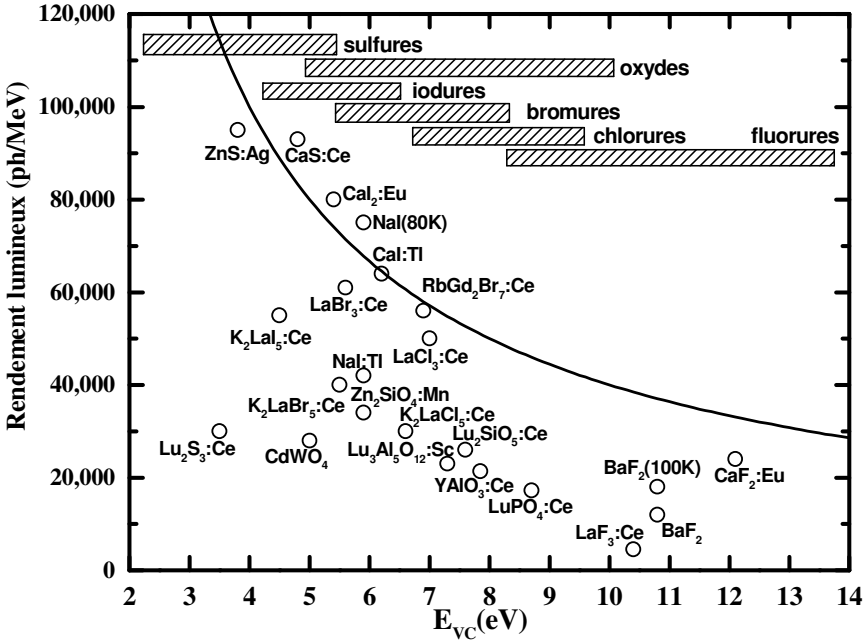


Fig. I-11 : Rendements lumineux expérimentaux de différents scintillateurs et luminophores, en fonction de l'énergie de leur bande interdite E_{VC} [37]

IV.C. Résolution énergétique

Le rendement lumineux se caractérise par le nombre de photons émis par énergie reçue. Lorsqu'un scintillateur est soumis à des rayonnements d'énergies différentes, il doit être capable de distinguer les sources en ayant une réponse clairement différenciée selon l'énergie du photon incident. On appelle alors résolution énergétique la capacité du

scintillateur à distinguer deux photons d'énergie voisine. On considère [38] en général quatre contributions à la résolution énergétique R :

$$R^2 = R_{np}^2 + R_{inh}^2 + R_p^2 + R_M^2$$

La contribution R_{np} correspond à la non-proportionnalité de la réponse du matériau à un photon d'énergie donnée. Un matériau dit « non-linéaire » aura donc un rendement lumineux qui sera fonction de l'énergie du photon incident. C'est la contribution fondamentale du matériau, c'est-à-dire que les conditions de synthèse et d'utilisation du matériau ne peuvent réduire cette contribution. La non-proportionnalité d'un matériau est due à trois effets [39,40] : la formation en cascade de rayons X secondaires et d'électrons Auger suite à l'absorption photoélectrique, l'absorption de rayons γ d'énergie variable par effet Compton et l'absorption de rayons δ (correspondant aux électrons secondaires de faible énergie diffusés dans le matériau).

Le terme R_{inh} correspond aux inhomogénéités du matériau responsables de variations locales du rendement lumineux. La géométrie du matériau intervient également dans ce paramètre [41].

Les termes R_p et R_M sont liés au détecteur et correspondent respectivement à la résolution de transfert, qualifiant l'efficacité du parcours du photon depuis le centre luminescent vers le premier dispositif de collecte des photons au sein du détecteur, et à la résolution de multiplication du dispositif de photomultiplication du détecteur. En général, R_p est négligeable tandis que R_M est décrit par une loi de Poisson [42] :

$$R_M = 2{,}35\sqrt{\frac{1+v(M)}{\overline{N_{ph}}\,\overline{p}}}$$

où $\overline{N_{ph}}$ est le nombre moyen de photons créés dans le matériau scintillateur lors de l'absorption du photon incident et $\overline{p}$ est la probabilité qu'un photon émis par un centre luminescent soit transformé en un photoélectron au sein du détecteur. Le nombre moyen de photons créés par photon incident d'énergie E absorbé est lié au rendement lumineux par la simple relation $N_{ph} = Y \times E$. On en déduit donc qu'un matériau ayant un rendement lumineux plus élevé aura une meilleure résolution énergétique (c'est-à-dire plus faible), et que la résolution énergétique s'améliore aux énergies de rayonnement incident plus élevées. Pour cette raison, la résolution énergétique d'un scintillateur se donne toujours en précisant l'énergie du rayonnement incident considéré. Une référence fréquemment utilisée est le rayonnement γ de ^{137}Cs, dont l'énergie vaut 662 keV.

scintillateur	rendement lumineux (10^3 ph/MeV)	résolution énergétique à 662 keV (%)
$YAlO_3:Ce^{3+}$ (YAP)	21	4,3
$LaCl_3:Ce^{3+}$	**46**	**3,3**
$NaI:Tl^+$	41	5,6
$LaBr_3:Ce^{3+}$	**61**	**2,7**
$CsI:Na^+$	40	7,4
$CsI:Tl^+$	66	6,6
$Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ (GSO)	8	7,8
$Lu_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ (LPS)	30	≈10
$CdWO_4$	20	6,8
$Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO_5:Ce^{3+}$ (LYSO)	34	8,1
$Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ (LSO)	26	7,9
$LuAlO_3:Ce^{3+}$ (LuAP)	12	≈15
$Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO)	9	9,0

Tableau I-2 : rendement lumineux et résolution énergétique à 622 keV pour quelques matériaux scintillateurs utilisés en imagerie médicale [9,43,44].

Le tableau I-2 rassemble le rendement lumineux et la résolution en énergie de quelques scintillateurs utilisés en imagerie médicale. Les oxydes, malgré leur pouvoir d'absorption plus élevé, ont donc des performances moins bonnes en terme de réponse énergétique. On voit en outre que $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ ont une très bonne résolution énergétique, et que ce dernier possède en plus un rendement lumineux très élevé.

IV.D. Temps de vie de scintillation

Le temps de vie de scintillation décrit le temps caractéristique nécessaire à l'émission par le scintillateur après absorption du rayonnement ionisant. Il est déterminé par les constantes de temps des étapes de transfert et de luminescence. Ces deux étapes étant consécutives, le temps de vie de scintillation est déterminé par l'étape la plus lente des deux [45]. Alors qu'en principe 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 [46]:

$$\tau_r \propto \frac{\lambda^2}{n(n^2+2)^2}$$

Des émissions lumineuses dans l'ultraviolet seront donc plus rapides que celles dans la partie visible du spectre. Néanmoins, la sensibilité des détecteurs est meilleure dans la partie visible du spectre. Le choix d'un scintillateur rapide doit donc se faire en considérant ces deux paramètres.

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 [26]. 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 [47] la constante de temps τ d'un mécanisme par la relation qui lie l'intensité I de la lumière émise avec le temps t :

$$I(t) = I_o e^{-t/\tau}$$

Le paramètre I_o 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 [15].

Le temps de vie de scintillation influe également sur une propriété importante en imagerie TOFPET : la résolution temporelle en coïncidence [12]. Cette dernière caractérise la capacité d'un scintillateur à définir de manière précise l'instant où le photon est absorbé par le scintillateur. Sa valeur dépend de la forme du pic de scintillation émis par le matériau lors de l'absorption d'un photon et de facteurs dépendant du détecteur

couplé au scintillateur [48,49]. En pratique, un temps de vie de scintillation plus faible et un rendement lumineux élevé conduit à une meilleure résolution temporelle en coïncidence [50]. Les caractéristiques temporelles des scintillateurs déjà présentés sont rassemblées dans le tableau I-3.

Deux scintillateurs sont remarquables quant à leurs propriétés temporelles : il s'agit du LuAP et de $LaBr_3:Ce^{3+}$. Ces scintillateurs seront donc intéressants pour les utilisations où un nombre élevé d'événements de désintégration par seconde est attendu.

IV.E. Longueur d'onde d'émission

Au-delà de l'efficacité lumineuse du mécanisme de scintillation d'un matériau, un rendement lumineux élevé suppose une faible réabsorption du rayonnement émis ainsi qu'une bonne sensibilité du détecteur couplé au scintillateur.

Pour éviter toute réabsorption du rayonnement par le matériau, il faut d'une part un décalage de Stokes suffisant pour le centre luminescent, d'autre part que la matrice soit transparente dans la gamme spectrale d'émission [2]. Ceci suppose en particulier une largeur de bande interdite supérieure à l'énergie du photon émis. Ainsi, les dopants dont les niveaux d'énergie impliqués dans la transition radiative sont situés dans la bande interdite réalisent cette condition, ce qui explique la grande proportion de matériaux dopés dans les scintillateurs utilisés aujourd'hui.

Les détecteurs modernes les plus répandus sont de deux types : les photomultiplicateurs et les photodiodes. Dans un photomultiplicateur, la photocathode détermine en premier lieu la sensibilité du détecteur. On définit pour cela l'efficacité quantique (*quantum efficiency*, QE) par le nombre de photoélectrons émis par photon reçu par le détecteur. Les photocathodes les plus répandues sont à base de K_2CsSb – on les désigne couramment par le nom de photocathodes bi-alcalines – et ont une efficacité quantique pouvant atteindre 30% et une sensibilité spectrale allant de 160 nm à 650 nm avec un maximum vers 390 nm [51]. La nature de la fenêtre d'entrée du photomultiplicateur peut toutefois réduire ce domaine de sensibilité. Les photodiodes ont pour leur part une efficacité quantique qui peut atteindre 80% pour les photodiodes à avalanche, avec une sensibilité maximale dans une gamme allant en général de 600 à 800 nm [52].

scintillateur	Temps de vie de scintillation (ns)	remarques
$YAlO_3$:Ce (YAP)	30	
$LaCl_3:Ce^{3+}$	**28**	**composante lente de 213 ns (30% de l'émission totale)**
$NaI:Tl^+$	250	
$LaBr_3:Ce^{3+}$	**16**	**résolution temporelle ≈200 ps**
$CsI:Na^+$	630	
$CsI:Tl^+$	1000	luminescence persistante à 3 ms : 10%
$Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ (GSO)	30	
$Lu_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ (LPS)	30	
$CdWO_4$	5000	luminescence persistante à 3 ms <0,1%
$Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO_5:Ce^{3+}$ (LYSO)	48	résolution temporelle ≈400 ps
$Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ (LSO)	40	forte luminescence persistante
$LuAlO_3:Ce^{3+}$ (LuAP)	18	forte luminescence persistante
$Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO)	300	luminescence persistante à 3 ms <0,005%

Tableau I-3 : temps de vie de scintillation pour quelques matériaux scintillateurs utilisés en imagerie médicale [9,43,53-55].

Les générations actuelles de scanners utilisent en général des photomultiplicateurs, en particulier pour les modalités TEP et SPECT. On privilégiera donc les scintillateurs ayant un maximum d'émission lumineuse vers 390 nm. Ainsi, les scintillateurs présentés dans les tableaux précédents ont tous, à l'exception de $CsI:Tl^+$ et $CdWO_4$, une émission maximale comprise entre 330 et 450 nm.

V. DES SCINTILLATEURS RAPIDES POUR L'IMAGERIE MEDICALE

Aujourd'hui, les scintillateurs solides inorganiques les plus utilisés pour l'imagerie médicale sont le GSO, le BGO et le LSO dans le cas du scanner TEP, $NaI:Tl^+$ dans le cas du scanner SPECT, et $CdWO_4$ et le GSO pour l'imagerie CT. L'amélioration des scintillateurs utilisés dans les modalités faisant appel à des photomultiplicateurs (TEP et SPECT essentiellement) passe aujourd'hui par des images plus nettes tout en gardant un coût raisonnable et une rapidité satisfaisante de la mesure.

Le choix de l'ion Ce^{3+} comme dopant reste à privilégier, en raison de sa longueur d'onde d'émission adaptée aux photomultiplicateurs, de son temps de vie de scintillation réduit, de l'absence d'isotope radioactif naturel du cérium – ce qui évite les rayonnements parasites – et de son rayon atomique adapté au dopage de matrices à éléments lourds privilégiées pour leur pouvoir absorbant [56,57]. De plus, la faible concentration de l'ion Ce^{3+} dans la matrice préviendra une auto-absorption préjudiciable au rendement lumineux du matériau.

Parmi les scintillateurs dopés au cérium, les halogénures de terres rares, en particulier les halogénures de lanthane [58-60] ($LaCl_3:Ce^{3+}$, $LaBr_3:Ce^{3+}$), possèdent une excellente résolution énergétique, inégalée à ce jour pour les matériaux inorganiques isolants et associée à un rendement lumineux élevé. Une meilleure résolution énergétique permet une meilleure élimination des photons secondaires de moindre énergie émis par diffusion Compton et donc une meilleure localisation des radiomarqueurs dans l'organisme. De plus, un rendement lumineux élevé permettra un meilleur contraste de l'image tout en diminuant le nombre de photomultiplicateurs nécessaires, donc le coût total du scanner. Enfin, le diagnostic médical pourra être encore amélioré par utilisation de la modalité TOFPET grâce à la très bonne résolution temporelle.

Ces deux matériaux possèdent des propriétés en tous points meilleures que $NaI:Tl^+$ dans l'optique d'une utilisation en modalité SPECT [61]. En revanche, leur faible pouvoir d'absorption nécessitera une utilisation en grande quantité pour la modalité TEP, ce qui aura une incidence non négligeable sur le coût final du scanner et place ces matériaux en concurrence face aux scintillateurs denses de la famille des oxydes, en particulier le LYSO ($Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO_5:Ce^{3+}$) [43].

Références

[1] Dam, H. W. H. **McClure's Magazine *6***, (1896), 403. *The new marvel in photography*
[2] Knoll, G. F., *Ch. 8*; In **Radiation detection and measurement**; J. Wiley & Sons: New York, 2000.
[3] Hofstadter, R. **Phys. Rev. *74***, (1948), 100. *Alkali halide scintillation counters*
[4] Hofstadter, R. **Phys. Rev. *75***, (1949), 796. *The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals*
[5] Melcher, C. L. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *537***, (2004), 6. *Perspectives on the future development of new scintillators*
[6] Kerr, S. A.; Worthington, P. F. **IEEE Transactions on Nuclear Science *1***, (1988), 794. *Nuclear logging techniques for hydrocarbon, mineral and geological applications*
[7] Schweitzer, J. S.; Ellis, D. V. **IEEE Transactions on Nuclear Science *1***, (1988), 800. *Review of nuclear techniques in subsurface technology*
[8] Novotny, R. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *537***, (2004), 101. *Inorganic scintillators - a basic material for instrumentation in physics*
[9] Van Eijk, C. W. E. **Phys. Med. Biol. *47***, (2002), R85. *Inorganic scintillators in medical imaging*
[10] Moses, W. W. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *471***, (2001), 209. *Trens in PET imaging*
[11] Budinger, T. F.; Brennan, K. M.; Moses, W. W.; Derenzo, S. E. **Nuclear Medicine & Biology *23***, (1996), 659. *Advances in positron tomography for oncology*
[12] Moses, W. W. **IEEE Transactions on Nuclear Science *50***, (2003), 1325-1330. *Time of flight in PET revisited*
[13] Moses, W. W.; Derenzo, S. E.; Budinger, T. F. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *353***, (1994), 189. *PET detector modules based on novel detector technologies*
[14] Moses, W. W. In *International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications SCINT99*; Mikhailin, V., Ed.; M.V. Lomonosov Moscow State University: Moscow, Russia, 1999, p 11.
[15] Blasse, G.; Grabmaier, B. C., *Ch. 8*; In **Luminescent materials**; Springer Verlag: Berlin, 1994.
[16] Grabmaier, B. C. **Journal of Luminescence *60&61***, (1994), 967. *Luminescent materials for medical application*
[17] Blasse, G.; Grabmaier, B. C., *Ch. 9*; In **Luminescent materials**; Springer Verlag: Berlin, 1994.
[18] Knoll, G. F., *Ch. 2 & 10*; In **Radiation detection and measurement**; 3rd edition ed.; J. Wiley & Sons: New York, 2000.
[19] Pédrini, C.; Dujardin, C.; Gacon, J. C.; Belsky, A. N.; Vasil'ev, A. N.; Petrosyan, A. G. **Radiation Effects and Defects in Solids *154***, (2001), 277. *Cerium doped fluorescent and scintillating ionic crystals*
[20] Vasil'ev, A. N. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B *107***, (1996), 165. *Polarization approximation for electron cascade in insulators after high-energy excitation*
[21] Landau, L. D. **Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion *3***, (1933), 664. *The motion of electrons in a crystal lattice*

[22] Stoneham, A. M., *Ch. 15, 16 & 17*; In **Theory of defects in solids**; Clarendon Press: Oxford, 2001.
[23] Song, K. S.; Williams, R. T., *Ch. 2*; In **Self-trapped excitons**; 2nd edition ed.; Springer Verlag: Berlin, 1996.
[24] Stoneham, A. M., *Ch. 18 & 19* In **Theory of defects in solids**; Clarendon Press: Oxford, 2001.
[25] Song, K. S.; Williams, R. T., *Ch. 5*; In **Self-trapped excitons**; 2nd edition ed.; Springer Verlag: Berlin, 1996.
[26] Blasse, G.; Grabmaier, B. C., *Ch. 3*; In **Luminescent materials**; Springer Verlag, 1994.
[27] Viana, B. **Actualité chimique *3***, (2002), 107. *Matériaux scintillateurs pour X et gamma*
[28] Rodnyi, P. A. **Sov. Phys. - Solid state *34***, (1992), 1053. *Core-valence band transitions in wide-gap ionic crystals*
[29] Van Eijk, C. W. E. **Radiation Effects and Defects in Solids *119-121***, (1991), 9. *Fast scintillators and their applications*
[30] Nikl, M. **Opticals Materials *26***, (2004), 545. *Charge transfer luminescence in Yb^{3+} containing compounds*
[31] Nakazawa, E. **Phys. Rev. Lett. *25***, (1970), 1710. *Cooperative luminescence in $YbPO_4$*
[32] Blasse, G. **Chem. Mater. *6***, (1994), 1465. *Scintillator materials*
[33] Dorenbos, P. **Journal of Luminescence *91***, (2000), 155. *The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds*
[34] Nikl, M. **Phys. Stat. Sol (A) *178***, (2000), 595. *Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding*
[35] Zaidi, H.; Montandon, M.-L. **Current Medical Imaging Reviews *2***, (2006), 3. *The new challenges of brain PET imaging technology*
[36] Nikl, M. **Meas. Sci. Technol. *17***, (2006), R37. *Scintillation detectors for x-rays*
[37] Dorenbos, P. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *486***, (2002), 208. *Light output and energy resolution of Ce^{3+}-doped scintillators*
[38] Dorenbos, P.; De Haas, J. T. M.; Van Eijk, C. W. E. **IEEE Transactions on Nuclear Science *42***, (1995), 2190. *Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals*
[39] Narayan, G. H.; Prescott, J. R. **IEEE Transactions on Nuclear Science *NS-15***, (1968). *The contribution of the NaI(Tl) crystal to the total line width of NaI(Tl) scintillation counters*
[40] Prescott, J. R.; Narayan, G. H. **Nuclear Instruments and Methods *75***, (1969), 51. *Electron response and intrinsic line-widths in NaI(Tl) crystals*
[41] Pirard, B.; d'Uston, C.; Maurice, S.; Gasnault, O. **Lunar and Planetary Science *XXXVI***, (2005), 2187. *Performance limits of new generation scintillators for planetary gamma-ray spectroscopy*
[42] Dorenbos, P.; Marsman, M.; Van Eijk, C. W. E. In *Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95*; Delft University Press: Delft, 1995, p 148.
[43] Pidol, L.; Université Pierre et Marie Curie - Paris VI: Paris, 2004.
[44] Saint-Gobain, 2006.

[45] Henderson, B.; Imbusch, G. F., *Optical spectroscopy of inorganic solids*; Clarendon Press: Oxford, 1989, pp 459-460.
[46] Lempicki, A.; Wojtowicz, A. J. **Journal of Luminescence *60&61***, (1994), 942. *Fundamental limitations of scintillators*
[47] Koechlin, Y.; Raviart, A. **Nuclear Instruments and Methods *29***, (1964), 45. *Analyse par échantillonnage sur photons individuels des liquides fluorescents dans le domaine de la sub-nanoseconde*
[48] Hyman, L. G. **Rev. Sci. Instr. *36***, (1965), 193. *Time resolution of photomultiplier tube systems*
[49] Moszynski, M.; Ludziejewski, T.; Wolski, D.; Klamra, W.; Avdejchikov, V. V. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *372***, (1996), 51. *Timing properties of GSO, LSO and other Ce doped scintillators*
[50] Van Eijk, C. W. E. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *509***, (2003), 17. *Inorganic scintillators in medical imaging detectors*
[51] Hamamatsu ***Photomultiplier tubes***; 3rd edition ed.; Hamamatsu Photonics K.K., 1988.
[52] Hamamatsu "Characteristic and use of Si APD (Avalanche Photodiode)," brochure technique, 2004.
[53] Bizarri, G.; De Haas, J. T. M.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E. **IEEE Transactions on Nuclear Science *53***, (2006), 615. *Scintillation properties of Φ1x1 inch^3 $LaBr_3:Ce^{3+}$ crystals*
[54] Menge, P.; Saint Gobain Crystals: Newbury, OH, 2006.
[55] Cooke, D. W.; McClellan, K. J.; Bennett, B. L.; Roper, J. M.; Whittaker, M. T.; Muenchausen, R. E. **Journal of Applied Physics *88***, (2000), 7360. *Crystal growth and optical characterization of cerium-doped $Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO_5$*
[56] Wojtowicz, A. J.; Berman, E.; Lempicki, A. **IEEE Transactions on Nuclear Science *NS-39***, (1992), 1542. *Stoichiometric Cerium Compounds as Scintillators, II: CeP_5O_{14}*
[57] Lempicki, A.; Wojtowicz, A. J.; Brecher, C., *Inorganic scintillators*; In **Wide-gap materials: Theory and applications**; Rotman, S. R., Ed.; Kluwer Academic Press, 1997.
[58] Van Loef, E. V. D.; TU Delft: Delft, Netherlands, 2003, p 125.
[59] Van Loef, E. V. D.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U. **Appl. Phys. Lett. *77***, (2000), 1467. *High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated $LaCl_3$*
[60] Van Loef, E. V. D.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U. **Appl. Phys. Lett. *79***, (2001), 1573. *High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated $LaBr_3$*
[61] Moses, W. W.; Shah, K. S. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *537***, (2005), 317. *Potential for $RbGd_2Br_7:Ce$, $LaCl_3:Ce$, $LaBr_3:Ce$ and $LuI_3:Ce$ in nuclear medical imaging*

Chapitre 2

Les halogénures de lanthane dopés cérium

« Si tu m'expliques comment, je ne refuse plus d'agir. »
Sophocle, *Philoctète*

I. Propriétés de scintillation ***44***

II. Synthèse industrielle ***45***

II. A. Synthèse de monocristaux **45**

II. B. Découpe et montage des pièces **45**

III. Intérêt de notre étude ***46***

IV. Techniques de caractérisation ***47***

IV. A. Cristallogenèse **47**

IV. A. 1. Synthèse polycristalline non contrôlée 47

IV. A. 2. Principe de la croissance Bridgman 48

IV. B. Caractérisations chimiques et structurales **50**

IV. B. 1. Analyses élémentaires 50

IV. B. 2. Diffraction des rayons X 51

IV. C. Propriétés de scintillation **51**

IV. C. 1. Rendement lumineux et résolution énergétique 51

IV. C. 2. Principe de la mesure de “pulse height” 53

IV. C. 3. Interprétation du spectre de “pulse height” 54

IV. C. 4. Calculs du rendement lumineux absolu[26] 55

IV. C. 5. Rendements lumineux relatifs 56

IV. D. Mise en évidence de défauts et impuretés **56**

IV. D. 1. Thermoluminescence 56

IV. D. 2. Résonance paramagnétique électronique (RPE) 59

IV. E. Spectroscopies optiques et de photoélectrons **62**

IV. E. 1. Émission sous excitation X 62

IV. E. 2. Luminescence persistante 62

IV. E. 3. Fluorescence et déclin sous excitation laser 63

Les halogénures de lanthane dopés cérium

Le choix de nouveaux matériaux scintillants inorganiques s'est entre autres orienté vers les matériaux dopés à l'ion Ce^{3+} pour tirer partie des propriétés intéressantes des transitions 5d-4f en terme de rapidité et d'intensité lumineuse, pour les raisons que nous venons de décrire. Si les oxydes dopés au cérium ont, depuis plusieurs décennies, fait l'objet de nombreuses études (par exemple $YAlO_3$ [1], $Y_3Al_5O_{12}$ [2], Lu_2SiO_5 [3]), les halogénures n'ont été étudiés que tardivement.

Dans la famille des halogénures de terres rares, où l'ion Ce^{3+} est un dopant facile à introduire dans la maille par substitution pour des raisons de compatibilité des rayons ioniques, les premiers composés à être étudiés de façon approfondies étaient CeF_3 [4,5], $LaF_3:Ce^{3+}$ [6,7] et $CeCl_3$ [8]. CeF_3 est un matériau relativement dense (6,16 g/cm^3) et au temps de vie de scintillation rapide (23 ns), mais au rendement lumineux peu avantageux (2400 ph/MeV). A l'inverse, $CeCl_3$ présente un rendement lumineux correct (28 000 ph/MeV) mais une densité moindre (3,90 g/cm^3).

En 1999, Olivier Guillot-Noël a poursuivi l'étude des halogénures de terres rares dopés cérium en s'intéressant au chlorure de lanthane dopé cérium $LaCl_3$:0,57%Ce^{3+} [9]. Si la densité de ce matériau est peu élevée (3,79 g/cm^3), c'est le très bon rendement lumineux (40 000 +/- 4000 ph/MeV) associé à une résolution énergétique de 7,0% à 662 keV, comparable aux meilleurs scintillateurs inorganiques de l'époque, qui ont rendu ce matériau intéressant. Poursuivant dans cette voie des halogénures, Edgar Van Loef a étudié les propriétés du bromure de lanthane dopé cérium $LaBr_3:Ce^{3+}$ à différentes concentrations en cérium, ainsi que $LaCl_3:Ce^{3+}$ à des dopages plus forts [10].

Il est amusant de noter que $LaBr_3:Ce^{3+}$ aurait pu être découvert dix ans plus tôt. En effet, au début des années 1990, William Moses avait passé en revue les propriétés de scintillation de nombreux matériaux préparés à l'avance, parmi lesquels devait figurer $LaBr_3$. Mais, et comme nous le verrons, le bromure de lanthane est très hygroscopique et l'échantillon mal conservé s'était totalement hydraté, empêchant toute étude [11]. Or le cérium constitue une impureté naturelle des composés à base de lanthane, en raison de l'origine commune de ces éléments dans les minerais de terres rares. L'échantillon de bromure de lanthane était donc naturellement dopé en ion Ce^{3+}, constituant donc un scintillateur dont la résolution énergétique aurait certainement été très bonne.

Dans la suite de ce mémoire, nous désignerons les scintillateurs $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ sous l'appellation générique d'halogénures de lanthane dopés cérium. Les performances de $LaF_3:Ce^{3+}$ (rendement lumineux moindre) et de $LaI_3:Ce^{3+}$ (absence de

luminescence à température ambiante par désactivation thermique [12]) étant moins bonnes, ces composés sont en effet exclus du champ d'étude de notre travail de recherche.

I. PROPRIETES DE SCINTILLATION

Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs fabrique et commercialise aujourd'hui les halogénures de lanthane dopés cérium sous licence exclusive de l'Université Technique de Delft, propriétaire du brevet sur ces matériaux. $LaCl_3$ est dopé en standard à 8,5% ± 1% en ion Ce^{3+} tandis que $LaBr_3$ l'est à 4,5% ± 1%. Les monocristaux sont commercialisés sous forme de détecteurs cylindriques de diamètre compris entre 1,3 cm et 7,6 cm (entre 0,5 pouce et 3 pouces en unités anglo-saxonnes), et de longueur identique au diamètre. Pour l'application TEP, Saint-Gobain fabrique des monocristaux sous la forme de parallélépipèdes de dimensions 4×4×30 mm^3 assemblés ensuite en panneaux de 1620 pixels (l'application TEP est à ce jour au stade de prototype et sa commercialisation est encore incertaine).

Les halogénures de lanthane sont particulièrement hygroscopiques et nécessitent une encapsulation hermétique ou une manipulation en boîte à gants pour pouvoir être étudiés. Les cristaux nus de $LaBr_3:Ce^{3+}$ ont une résolution énergétique à 662 keV de 2,8% ± 0,2% et un rendement lumineux d'environ 60.10^3 ph/MeV dont la valeur ne dépend pas de la taille du cristal, en raison de la faible réabsorption par le matériau (décalage de Stokes élevé et matrice transparente pour l'émission) [13]. Le temps de vie de scintillation est de 16 ± 1 ns sous excitation γ par ^{137}Cs. Les cristaux encapsulés de diamètre égal à 2,5 cm ont une résolution énergétique légèrement dégradée, égale à 3,1% à 662 keV, pour un rendement lumineux de 47.10^3 ph/meV. A noter que le rendement théorique maximal tel que présenté dans le chapitre précédent et en prenant une valeur de β égale à 2,5 est de 64.10^3 ph/MeV [14], soit une valeur très proche de la valeur expérimentale.

Les cristaux nus de $LaCl_3:Ce^{3+}$ sont moins bons en termes de rendement lumineux et de résolution énergétique, respectivement égaux à 49.10^3 ph/MeV et 3,8% à 662 keV. Pour les cristaux encapsulés de diamètre égal à 2,5 cm, ces valeurs sont de 36.10^3 ph/MeV et 4,2% [15]. Le rendement théorique maximal, avec le facteur β pris égal à 2,5, serait de 57.10^3 ph/MeV [14]. Le temps de vie de scintillation possède une composante rapide de temps de vie égal à 25 ± 2 ns et comptant pour 80% de l'intensité lumineuse totale, ainsi qu'une composante lente comptant pour les 20% restants et dont le temps de vie est égal à 600 ns à température ambiante [16].

Le mécanisme de scintillation de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$ est encore incertain. On suppose l'existence d'un processus rapide, consistant en la capture directe et séquentielle d'un trou et d'un électron par l'ion Ce^{3+}, et un processus lent où un exciton auto-piégé est capturé par l'ion Ce^{3+} après diffusion dans le matériau, capture suivie de la désexcitation radiative de Ce^{3+} [12].

Les premiers échantillons d'halogénures de lanthane dopés cérium avaient des propriétés en léger retrait par rapport aux cristaux fabriqués aujourd'hui. Ainsi, la résolution de $LaBr_3:Ce^{3+}$ était de 3,5 +/- 0,4% à 662 keV à taux de dopage identique. Seuls les échantillons faiblement dopés (0,5%) avaient des performances égales aux scintillateurs actuels. De plus, la composante rapide à 25 ns de la scintillation de $LaCl_3:Ce^{3+}$ constituait seulement 40% de l'émission totale de lumière pour les premiers échantillons étudiés, tandis que le temps de vie de scintillation de $LaBr_3:Ce^{3+}$ était de 35 ns. La maîtrise du processus de synthèse des cristaux est donc un point clef pour de meilleures performances de scintillation.

II. SYNTHESE INDUSTRIELLE

II. A. Synthèse de monocristaux

Le contenu de cette sous-partie est confidentiel

II. B. Découpe et montage des pièces

Une fois tiré, le cristal peut être conservé plusieurs mois en atmosphère sèche (point de rosée inférieur à -30°C à température ambiante). Après sa découpe dans le format désiré, le cristal pourra être poli sur une ou plusieurs de ses faces, avant d'être rapidement monté dans une pièce en aluminium pourvu de fenêtres transparentes dans le proche UV, afin de préserver l'état de surface. Un couplant optique atténuera les effets de saut d'indice entre la fenêtre et la face polie du cristal, et permettra d'améliorer la collecte de lumière émise par le cristal et devant être transmise au photomultiplicateur.

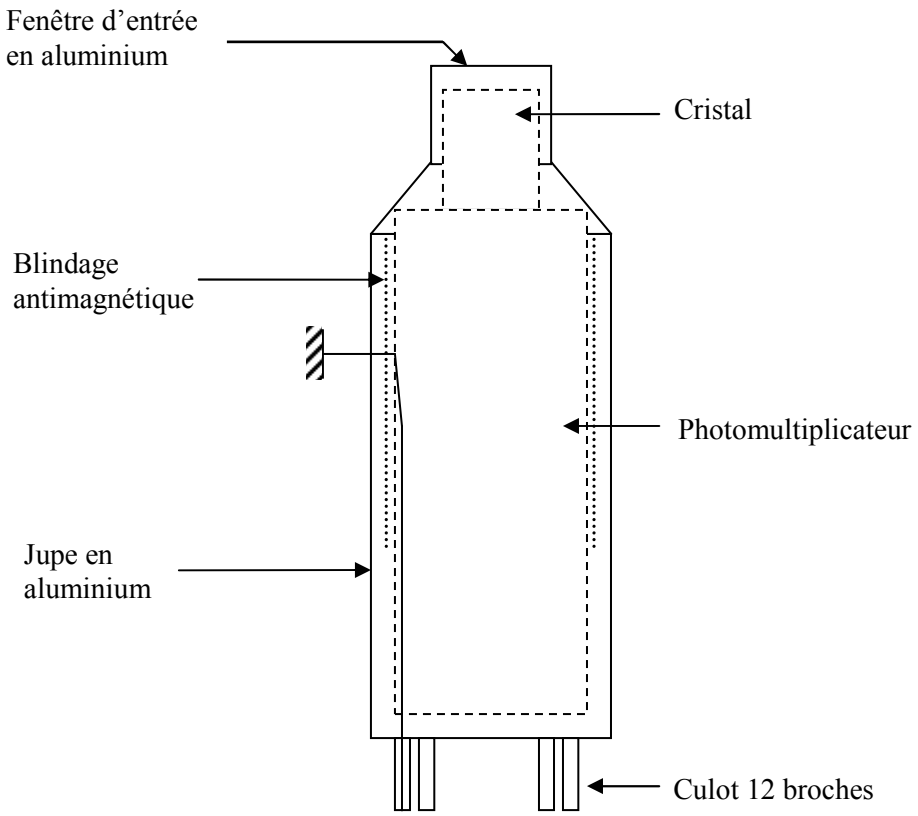


Fig. II-1 : schéma d'ensemble du détecteur intégré Scintibloc. L'échelle dépend de la taille du monocristal utilisé.

Les deux formats de découpe habituels sont le pixel, parallélépipède de $4\times4\times30$ mm^3 pour les panneaux utilisés en imagerie médicale, et le cylindre. Ce dernier est en général assemblé dans un détecteur intégré appelé « Scintibloc » dont l'intérêt est de minimiser les interfaces entre le cristal et l'électronique du détecteur, ainsi que de s'appuyer sur les connaissances du fabricant en terme de photomultiplicateurs adaptés aux propriétés du cristal. La figure II-1 reprend le schéma d'ensemble du Scintibloc.

III. INTERET DE NOTRE ETUDE

L'objectif de ce travail est la connaissance des propriétés du cristal afin de pouvoir accompagner son développement industriel.

Les matériaux hygroscopiques ont longtemps été délaissés du fait de la difficulté de la mise en œuvre d'un procédé industriel compétitif. Les excellentes performances de scintillation des halogénures de lanthane dopés Ce^{3+} rendent toutefois utile le développement industriel de ces derniers. Le défi posé par la nature hygroscopique appelle à une réflexion sur les modes opératoires d'étude des simples propriétés physico-chimiques. Ces propriétés, au-delà de l'intérêt scientifique de leur connaissance, doivent aussi permettre à l'industriel de

développer le matériau dans une direction plus compétitive face à des matériaux déjà connus et facilement étudiables, les oxydes en particulier. Ainsi, le mode de synthèse rend utile la compréhension de l'effet de l'oxydation et du dopage sur le point de fusion du matériau.

Une difficulté particulière pour l'étude des matériaux hygroscopiques concerne les propriétés optiques : indice de réfraction, propriétés de transmission et d'absorption de la lumière. Ce dernier point peut de plus intéresser un industriel par sa transposition à l'étude des transferts thermiques entre le monocristal en cours de croissance et le four.

En parallèle, les conditions de tirage peuvent grandement affecter les propriétés de scintillation du matériau [22]. Le mécanisme de scintillation du matériau est, à l'instar de nombreux scintillateurs, mal connu. On sait que les excitons auto-piégés jouent un rôle de diffusion de l'énergie vers les centres luminescents que sont les ions Ce^{3+}, au côté de la capture directe séquentielle d'un électron et d'un trou par les derniers [12]. Mais la nature de ces excitons auto-piégés ainsi que d'éventuelles autres espèces ayant une influence sur le mécanisme de scintillation restent inconnus. L'amélioration de la connaissance de ce mécanisme d'une part, la compréhension de l'effet particulier de défauts dans le matériau d'autre part, seront donc des points qui motiveront l'étude réalisée sur les halogénures de lanthane dopés Ce^{3+}.

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

IV. A. Cristallogenèse

Pour les besoins de l'étude, nous avons pu nous appuyer sur la disponibilité de monocristaux de grande taille synthétisés par Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs. Cette synthèse n'a toutefois concerné que des matériaux de composition standard ($LaCl_3$:8,5%Ce^{3+} et $LaBr_3$:4,5%Ce^{3+}), en raison du coût élevé d'une opération complète de tirage et l'impossibilité pour le fabricant de valoriser les parties non utilisées du cristal.
Lorsque des compositions particulières étaient nécessaires, deux méthodes de synthèse étaient à notre disposition, toutes deux utilisant la réaction à l'état solide : la synthèse polycristalline non contrôlée et la synthèse monocristalline par croissance Bridgman.

IV. A. 1. Synthèse polycristalline non contrôlée

Cette technique très simple est utilisée lorsqu'il est simplement nécessaire d'introduire des impuretés dans un solide sans se préoccuper de la cristallinité du matériau. Les matières

premières sont introduites dans les proportions désirées dans un tube de quartz, lui-même introduit ensuite dans la gaine d'un four. L'échantillon est porté à une température suffisante pour être entièrement fondu avant d'être refroidi jusqu'à température ambiante.

Deux points sont à prendre en compte lors de cette synthèse. Tout d'abord, le tube en quartz peut réagir avec les halogénures de lanthane pour former de l'halogénosilicate de lanthane. Un tel composé a été détecté dans nos échantillons par diffraction des rayons X, lorsque l'échantillon était porté à la fusion pendant une durée dépassant une dizaine d'heures. Les creusets en métal Nb, Ta, W ou Mo sont eux inertes vis-à-vis des halogénures de terre rare et peuvent éventuellement être utilisés à cet effet [23]. D'autre part, l'oxydation du matériau doit être évitée. On peut pour cela travailler sous flux d'azote si une petite oxydation peut-être tolérée, ou bien dans le cas contraire placer la matière première dans une ampoule de quartz scellée et sous vide. La descente en température devra alors être suffisamment lente pour ne pas créer de choc thermique susceptible de faire éclater l'ampoule. Une vitesse de descente en température de 5°C/h au-dessus de 600°C et de 20°C/h de 600°C à la température ambiante a été choisie à cet effet.

IV. A. 2. Principe de la croissance Bridgman

La méthode Bridgman consiste à déplacer lentement un bain fondu au travers d'un gradient de température faisant passer ainsi le bain de l'état liquide à l'état solide. Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures.

Le matériau à cristalliser est placé dans une ampoule en quartz puis l'ensemble est laissé au moins 24 h dans une étuve à 80°C sous vide primaire (pression inférieure à 50 hPa). Cette précaution vise à supprimer toute trace d'eau adsorbée sur le quartz. On sort ensuite l'ampoule de l'étuve avant de la sceller sous vide à la flamme oxyacétylénique. La pression dans l'ampoule une fois scellée est inférieure à 10 Pa. Cette technique permet d'éviter l'oxydation du matériau pendant la croissance, et évite toute surpression dans l'ampoule en cours de chauffage, surpression risquant d'engendrer une explosion de l'ampoule.

Après scellement, on place l'ampoule dans la partie supérieure d'un four Bridgman. Ce four est constitué de deux zones de chauffe par résistance et d'un plateau mobile couplé à un moteur d'entraînement. La zone de chauffe supérieure est chargée d'amener le matériau à cristalliser à une température supérieure au point de fusion, tandis que la zone de chauffe inférieure est à une température plus basse que le point de fusion. Une fois le matériau fondu, la translation de l'ampoule du haut vers le bas conduit à une cristallisation progressive, régulière et contrôlée, dans le champ de température. Une fois l'ensemble de l'ampoule passé sous le point de fusion, on réduit progressivement la température des deux zones de chauffe,

pour faire refroidir doucement l'échantillon. La figure II-2 reprend le schéma d'ensemble du dispositif.

Une descente trop rapide de l'ampoule dans le gradient de température entraînera une polycristallinité de l'échantillon, tandis qu'un refroidissement général trop rapide à l'issue de la cristallisation engendrera la fracturation du monocristal. Il est préférable de contrôler la cristallisation par déplacement dans le gradient thermique plutôt que par modification progressive du gradient thermique, étant donnée la difficulté de contrôler avec une précision suffisante la température en un endroit donné par simple modification de la puissance des résistances. La vitesse de descente utilisée est de 1 mm/h.

La méthode de croissance Bridgman est une méthode « à l'aveugle » pour les matériaux qui nous concernent. En effet, le contrôle de l'interface liquide-solide ne peut se faire en ampoule scellée : le contrôle visuel est rendu trop difficile du fait du rayonnement thermique de l'ampoule et le liquide est inaccessible par contrôle mécanique (en cas de creuset ouvert, une tige peut servir à sonder la profondeur de la couche liquide). De plus, il est difficile d'obtenir des monocristaux de grande taille. L'ampoule peut en effet engendrer une nucléation hétérogène en plusieurs points, et la différence de dilatation entre l'ampoule et le matériau une fois à l'état solide peut créer des tensions mécaniques à l'origine de fractures.

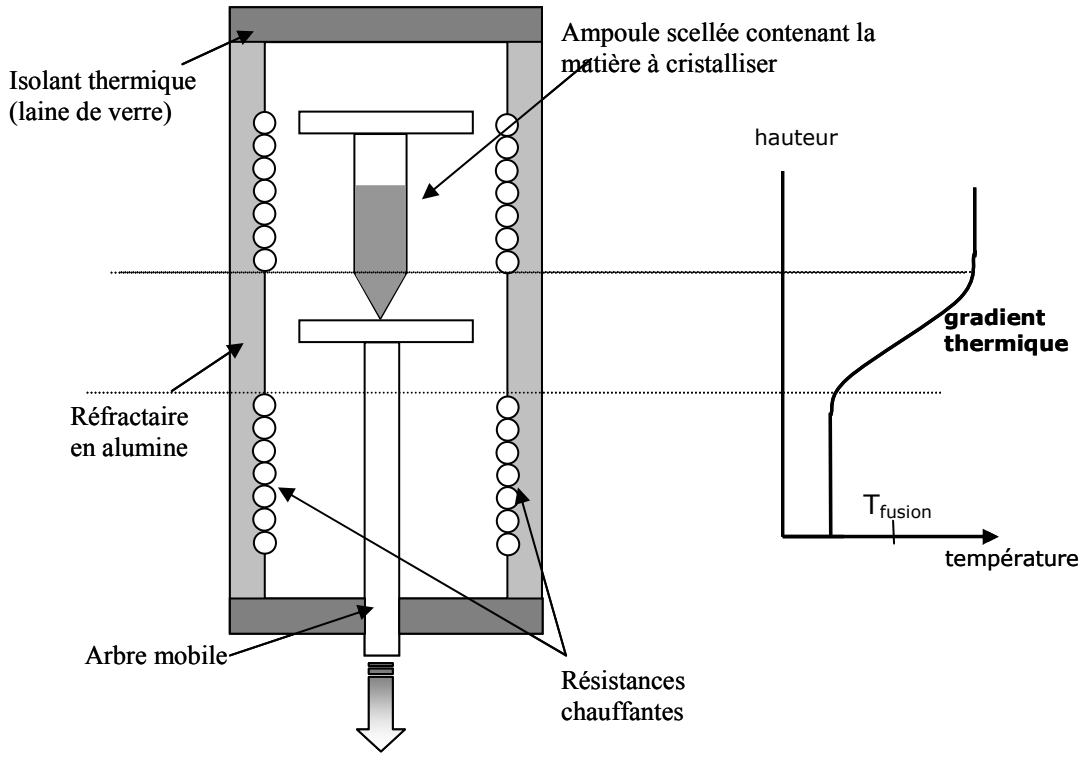


Fig. II-2 : schéma de principe du four Bridgman utilisé pour la croissance de monocristaux et diagramme de la variation de température à l'intérieur du four

Sa mise en œuvre très automatisée rend en revanche cette méthode pratique pour l'obtention de petits échantillons monocristallins en vue d'études sur les propriétés où le facteur de forme du matériau joue peu. De plus, la présence de la phase liquide au-dessus de la phase solide permet d'éviter l'insertion de bulles de gaz dans le cristal, responsables ensuite de diffusion de la lumière. Ces deux points ont justifié l'utilisation de cette méthode de croissance cristalline dans notre cas.

IV. B. Caractérisations chimiques et structurales

IV. B. 1. Analyses élémentaires

Les analyses concernant la plupart des éléments, à l'exception notable du fluor, ont été faites sur le site de Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs, au service d'analyse ICP, ou par l'entreprise Shiva Technologies (Toulouse), par GDMS.

L'analyse par absorption atomique (Inductively Coupled Plasma, ICP) consiste à dissoudre le composé dans une solution acide, puis à le nébuliser dans un fort champ électrique. Un plasma se forme alors, dont les caractéristiques spectroscopiques (longueur d'onde et intensité des pics) dépendent des éléments présents dans l'échantillon. La comparaison avec des solutions étalons permet de connaître la concentration de l'élément dans l'échantillon. L'incertitude sur les teneurs massiques est de 0,2% en théorie (>1% en réalité), donc peu adaptée aux impuretés présentes en faible quantité, mais suffisamment faible pour mesurer la teneur en cérium d'un échantillon dopé.

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

Le fluor, impureté attendue dans les chlorures et dans une moindre mesure dans les bromures, a été dosé par chromatographie ionique[1]. Cette technique est une des deux méthodes de référence pour le dosage des anions en solution liquide, au côté de l'électrophorèse capillaire. Son mécanisme d'action est apparenté à la séparation par échange d'ions sur colonne : une colonne est composée d'une résine chargée positivement (pour séparer des anions) à travers laquelle passe un éluant destiné à emporter les anions à séparer.

[1] Je tiens à exprimer ici ma gratitude à Anne Varenne pour sa disponibilité et son aide pendant les mesures par chromatographie ionique.

Selon que l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement. L'appareillage complet est un modèle Dionex DX100 composé d'un réservoir de phase éluante, d'une pompe à débit constant, d'un dispositif d'injection de l'échantillon, d'une colonne analytique IONPAC AG4-SC, d'un détecteur conductimétrique dont la sensibilité varie de 0,01 µS/cm à 1000 µS/cm, et d'un suppresseur électrochimique autorégénérant dont le but consiste à neutraliser l'éluant afin de ne contrôler que la conductivité des différents solutés à analyser et d'améliorer ainsi la sensibilité de la détection.. Toutes les opérations sont pilotées par l'intermédiaire d'une interface ACI grâce au logiciel AI 450. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Analytique de l'ENSCP (UMR 7575).

IV. B. 2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre sont enregistrés sur un diffractomètre à deux cercles Siemens D5000 à monochromateur secondaire, en configuration de réflexion Bragg-Brentano. 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 cobalt ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,78897 Å). Le diffractomètre est couplé à un ordinateur via un logiciel d'enregistrement et de traitement des données (Diffrac-AT). Les conditions habituelles d'acquisition des diagrammes sont un balayage pas à pas de 0,01° et 8 s.

IV. C. Propriétés de scintillation

IV. C. 1. Rendement lumineux et résolution énergétique

Les rendements lumineux absolus ont été déterminés par l'expérience de "pulse height" disponible à l'Université Technologique de Delft [24]. Cette mesure permet de compter directement le nombre de photons émis par le cristal après interaction avec des rayons γ. La détection des photons est réalisée grâce à un photomultiplicateur.

Principe de fonctionnement d'un photomultiplicateur

Les photons sont détectés par un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R1791 qui les convertit en signal électrique. Le photomultiplicateur [25] est fermé hermétiquement par une

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

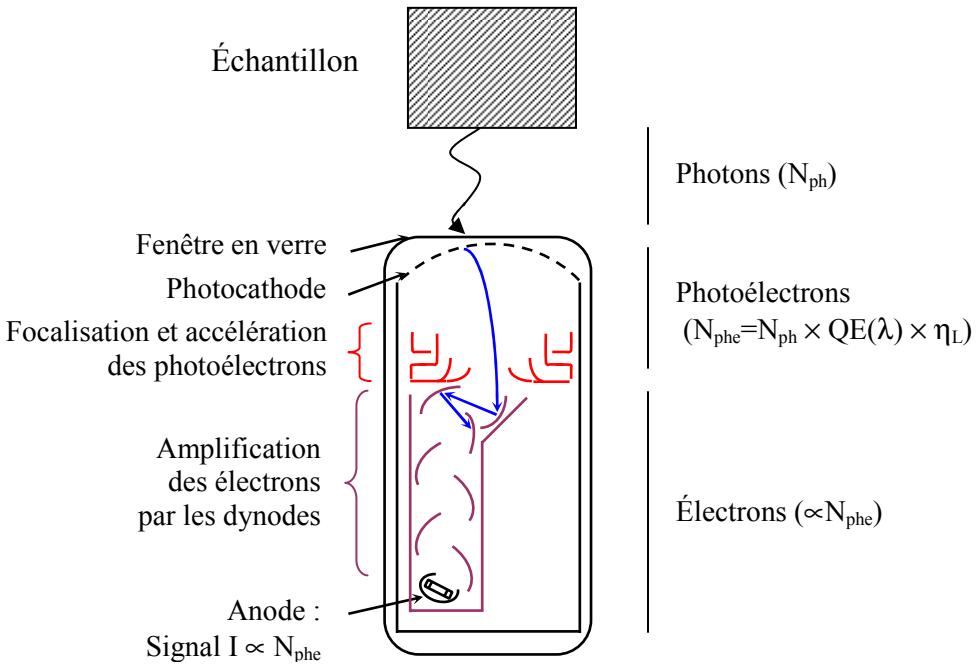


Fig. II-3 : Schéma d'un photomultiplicateur

Pour remonter au nombre de photons N_{ph} créés par le scintillateur, il faut tenir compte de l'efficacité de détection de la lumière η_L et de l'efficacité quantique du photomultiplicateur

QE(λ) (cf. Fig. II-3). L'efficacité de détection de la lumière dépend du couplage optique entre le cristal et le PM, du réflecteur utilisé, de l'indice de réfraction du matériau, de l'état de surface du cristal,… Elle est évaluée à 0,9 pour le montage utilisé. L'efficacité quantique *QE(λ)* est une caractéristique intrinsèque du PM, fournie par le fabricant. Elle est fonction de l'émission du matériau :

$$\mathrm{QE}(\lambda) = \frac{\int qe(\lambda) \times em(\lambda) d\lambda}{\int em(\lambda) d\lambda}$$

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

IV. C. 2. Principe de la mesure de "pulse height"

Le montage utilisé est schématisé sur la Figure II-4. Le cristal, couplé optiquement au photomultiplicateur avec de la graisse de silicone (General Electric, viscosité 60 000 cst) et recouvert de douze couches de Teflon de 0,1 mm d'épaisseur, est excité par le rayonnement γ d'une source ^{137}Cs (662 keV). Les photons créés par le scintillateur sont détectés par le photomultiplicateur qui fournit en réponse un signal à l'anode. Ce pulse, noté (a), est intégré avec un pré-amplificateur, fabriqué à l'Université de Delft. Le signal ainsi obtenu (b) est amplifié par un amplificateur Ortec et filtré en utilisant un profil gaussien (c).

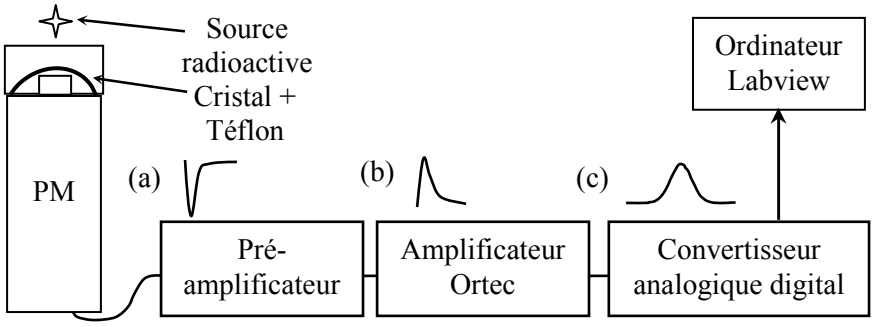


Fig. II-4: Schéma de l'appareillage de mesure de "pulse height".

Cet événement est comptabilisé comme un événement dans un canal de l'appareil de détection. Le numéro du canal dépend de l'intensité *I* du pulse à l'anode et par conséquent, du nombre de photoélectrons créés par la photocathode. Le nombre de canaux est un multiple de 512 (2048 pour le montage Saint Gobain, 15872 à l'Université Technique de Delft). Le spectre de "pulse height" est un histogramme : le nombre d'événements de même intensité I_p est comptabilisé au niveau du canal numéroté I_p (Figure II-5)

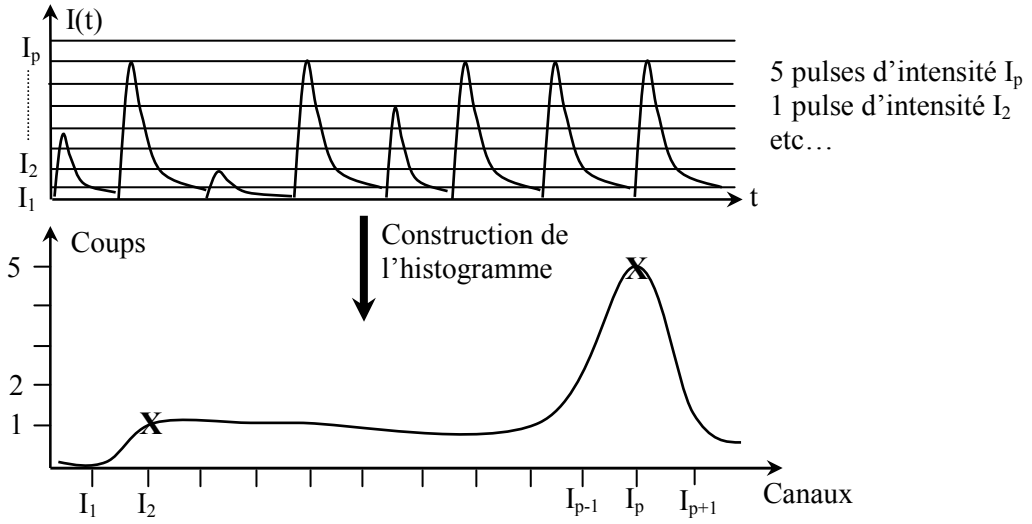


Fig. II-5: Construction du spectre de "pulse height".

IV. C. 3. Interprétation du spectre de "pulse height"

Un exemple de spectre de "pulse height" est présenté sur la figure II-6 pour un cristal de $LaBr_3:Ce^{3+}$ excité par une source de ^{137}Cs (photons d'énergie égale à 662 keV). Le nombre de photons créés par le scintillateur est proportionnel à l'énergie réellement absorbée (sauf cas de "non-proportionnalité") et comme nous l'avons vu, le canal de sortie est lié au nombre de photoélectrons créés par la photocathode, lui-même lié au nombre de photons émis. L'abscisse des événements en "pulse height" dépend donc de l'énergie réellement absorbée et donc du type d'interactions entre le rayonnement γ de 662 keV et le matériau. Le pic au canal le plus élevé (canal 800 sur la Fig. II-7), dit photopic (a), correspond à l'effet photoélectrique, pour lequel l'énergie γ incidente (à 662 keV) est totalement absorbée et donc pour lequel le maximum de photons est créé par le scintillateur. Si le rayonnement γ de la source interagit par effet Compton avec le matériau, il peut s'échapper du cristal sans avoir déposé toute son énergie. Le nombre de photons alors créés par le scintillateur est moindre et un événement, appelé "Compton edge" est observé à un canal inférieur (b). Le pic (c) correspond aux photons rétrodiffusés, c'est-à-dire les photons γ qui ont d'abord interagi par diffusion Compton avec l'un des matériaux entourant le scintillateur (la jupe en aluminium, par exemple). Le pic (d) est attribué à l'absorption photoélectrique de rayons X issus du baryum (d'énergie égale à 32 keV), provenant de la désintégration du césium ($Cs^+ \rightarrow Ba^{2+} + e^- + \gamma$). Les 20 premiers canaux ne sont pas représentés pour des raisons liées au logiciel utilisé par Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs.

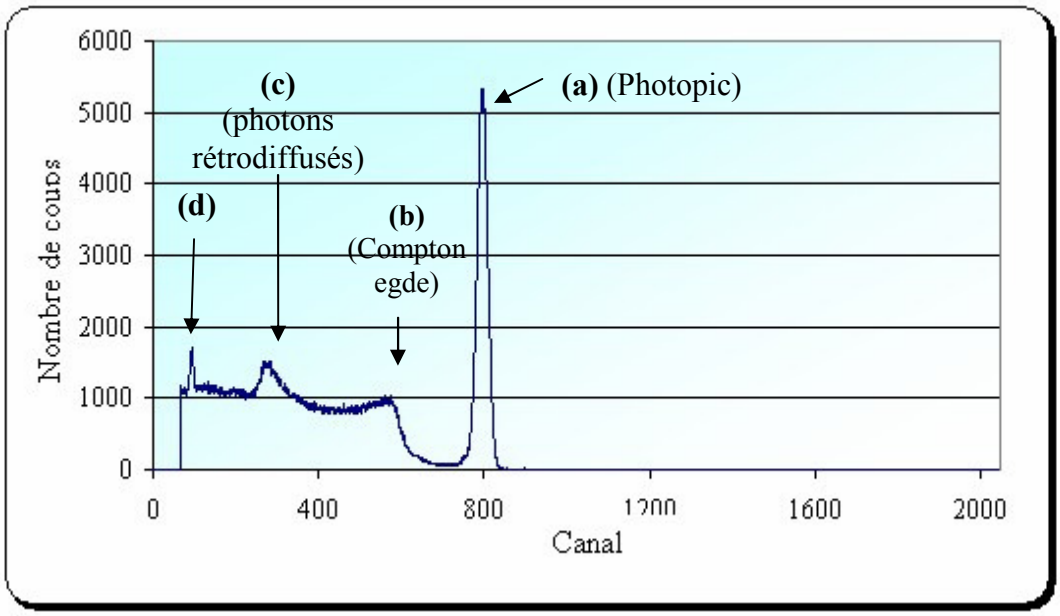


Fig. II-6 : Spectre de « pulse height » de $LaBr_3:Ce^{3+}$

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

$$R = \frac{FWHM}{Ch_{pp}}$$

IV. C. 4. Calculs du rendement lumineux absolu[26]

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

$$N_{phe} = \frac{Ch_{pp}}{Ch_{se}} \times \frac{A_{se}}{A_{pp}}$$

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

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

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

IV. C. 5. Rendements lumineux relatifs

La calibration du nombre de photoélectrons par rapport au canal de sortie par la mesure du "single electron" est délicate. Il est souvent plus aisé de faire les mesures de rendements de scintillation de façon relative. La position du photopic d'un matériau est comparée à celle d'une référence connue. Par rapport à la mesure sous excitation X en continu que nous décrirons au paragraphe II.D.5, cette méthode pulsée est beaucoup plus fiable, elle permet également d'utiliser une source gamma (^{137}Cs). Néanmoins, pour que la comparaison entre deux cristaux soit possible, il est essentiel de travailler toujours dans les mêmes conditions. L'état de surface, la géométrie du cristal, son couplage optique avec le photomultiplicateur, le réflecteur,... doivent être, si possible, identiques entre référence et échantillon. Les mesures de scintillation comparatives pour les cristaux obtenus par voie non industrielle (géométrie irrégulière, non poli…) sont par conséquent assez qualitatives.

IV. D. Mise en évidence de défauts et impuretés

IV. D. 1. Thermoluminescence

La thermoluminescence est l'émission de lumière déclenchée par le chauffage d'un isolant ou un semi-conducteur ayant été préalablement irradié. L'irradiation provoque en effet le déplacement de porteurs de charge dans le matériau, qui peuvent être capturés par des « pièges », en général liés à des impuretés ou à des défauts intrinsèques du matériau. Le chauffage progressif du matériau permet de libérer les porteurs de charges, qui peuvent

ensuite soit être recapturés par d'autres pièges, soit atteindre un centre luminescent (voir schéma fig. II-7). On représente ainsi une courbe de thermoluminescence par l'indication de la lumière émise par le matériau en fonction de la température, pour une vitesse de chauffage donnée. Un exemple est donné figure II-8.

Une expérience réussie de thermoluminescence doit conduire à la détermination de trois paramètres : E, s et β.

- E est la profondeur en énergie du piège, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le piège (localisé) et la bande délocalisée associée (la bande de conduction pour un piège à électron, la bande de valence pour un piège à trou).
- s est le facteur préexponentiel (appelé aussi facteur de fréquence) qui gouverne le mécanisme de thermoluminescence et peut donner des informations utiles sur la nature possible du piège.
- β est l'ordre cinétique du processus de dépiégeage du porteur de charge et peut donc nous renseigner sur la nature de ce processus et le mécanisme de thermoluminescence.

On mesure également parfois la longueur d'onde de la lumière émise, ce qui nous renseigne sur les centres luminescents impliqués dans le processus.

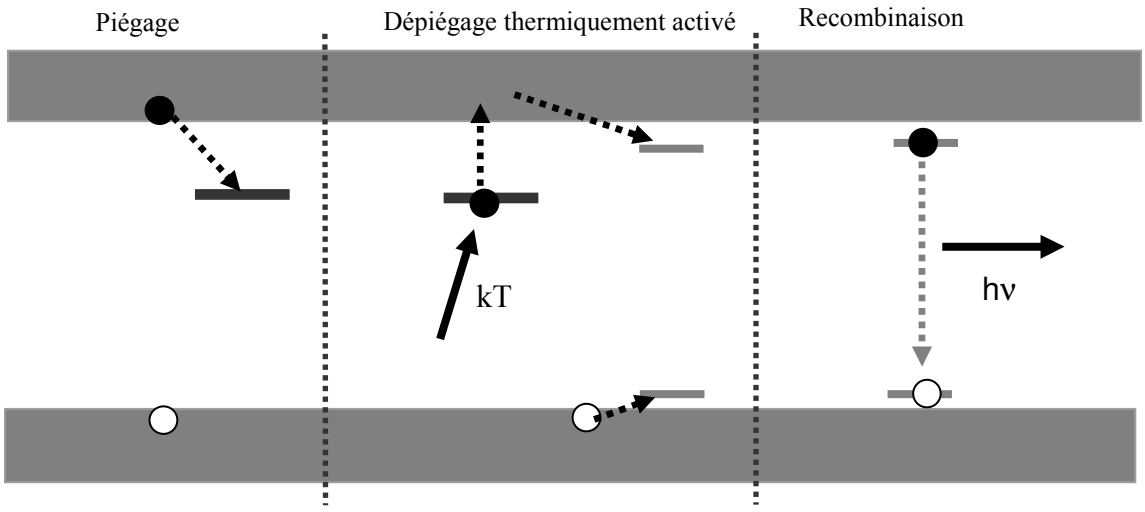


Fig. II-7 : schéma du principe de la thermoluminescence

Les mesures de thermoluminescence ont été réalisées à l'Université de Milan-Bicocca (mesures résolues spectralement) et à l'Université Technologique de Delft (mesures non résolues spectralement et à température supérieure à la température ambiante).

A l'Université Technologique de Delft, les mesures ont été effectuées avec un appareil automatisé TL-DA-15 fabriqué au Risø (Danemark). L'élément chauffant, le thermocouple et un ascenseur – permettant de positionner l'échantillon – se situent dans l'alignement du photomultiplicateur. A l'intérieur de la chambre d'analyse, une table pivotante peut positionner l'échantillon soit au niveau de la source radioactive pour l'étape d'irradiation, soit

entre l'élément chauffant et le photomultiplicateur pour les mesures de thermoluminescence. Avant chaque mesure, les cristaux sont chauffés à 60°C pendant une nuit puis clivés en échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur. Ils sont ensuite déposés dans les porte-échantillon puis immédiatement soumis à un flux d'azote. On irradie alors *in situ* les échantillons avec une source β $^{90}Sr/^{90}Y$ d'énergie maximale de 546 keV fournissant une dose de 3,6 Gray/h pendant une durée fixée avant d'enregistrer les courbes de thermoluminescence, avec une vitesse de chauffage constante, entre 300 K et 623 K. Les mesures à plus haute température sont rendues impossibles à cause du rayonnement du corps noir. Cette mesure est d'une bonne sensibilité, avec un rapport signal-bruit très satisfaisant. Néanmoins, elle ne permet pas de recueillir d'information sur le spectre de la thermoluminescence. De plus, la sensibilité du photomultiplicateur dépendant de la longueur d'onde de la lumière détectée, des comparaisons sur la quantité de lumière émise sont rendues hasardeuses en l'absence de certitude sur les centres luminescents du processus.

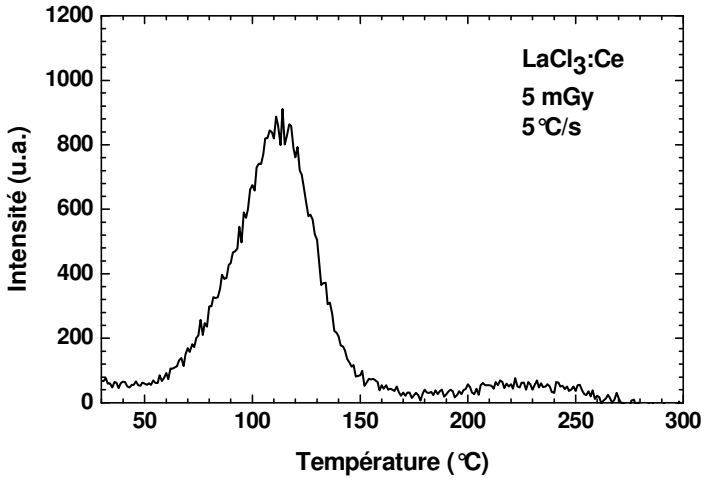


Fig. II-8 : Courbe de thermoluminescence d'un échantillon de $LaCl_3:Ce^{3+}$ avec chauffage de 5°C/s après irradiation β^- de 5 mGy

Des mesures ont donc également été effectuées à l'Université de Milan-Bicocca, au Département de Science des Matériaux. Pour les mesures à basse température (entre 10 K et 300 K), les échantillons fraîchement clivés sont fixés sur un porte-échantillon à l'aide de peinture d'argent. Le porte-échantillon est ensuite inséré dans un cryostat. Un vide poussé est créé dans le cryostat à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Puis chaque échantillon est soumis à une irradiation X par un tube Philips 2274 opérant à 20 kV. La lumière émise lors de la thermoluminescence est recueillie par un monochromateur couplé à une caméra CCD (Jobin-Yvon Spectrum One 3000). Les mesures à température supérieure à 300 K sont effectuées sur un montage similaire, avec toutefois un vide simplement primaire, les effets de gradients thermiques causés par la présence de gaz étant moins problématiques à température élevée. Les mesures spectralement résolues à haute température sont davantage bruitées que

les mesures effectuées à Delft et donc viennent en complément de ces dernières, pour pouvoir confirmer ou infirmer la présence de pics superposés de thermoluminescence et liés à des centres luminescents de nature différente. L'irradiation par rayonnement X ne se fait pas sur la totalité de l'échantillon, le faisceau incident ayant une section trop étroite, mais sur une surface difficilement déterminable. La comparaison des intensités lumineuses totales émises par les différents échantillons est donc infondée, même en tenant compte de la masse des échantillons.

IV. D. 2. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Principe

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

Supposons un système possédant un électron libre non apparié de spin S=1/2. Lorsque ce système est soumis à un champ magnétique $\vec{B}_o$, la dégénérescence des deux états m_s=±1/2 (m_s=-1/2 pour un spin parallèle à $\vec{B}_o$, m_s=-1/2 pour un spin anti-parallèle à $\vec{B}_o$) est levée. La différence d'énergie entre ces deux états est égale à $g_e\beta_e B_o$ où g_e est une valeur sans dimension appelée facteur g de l'électron libre, égale à 2,0023 dans ce cas, et β_e le magnéton de Bohr. Si l'on soumet le système à une radiation micro-onde hν, une transition entre ces deux états se produit lorsque la condition de résonance suivante est réalisée : $h\nu=g_e\beta_e B_o$. La figure II-9 donne l'énergie de ces deux états en fonction du champ magnétique appliqué.

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

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

Dans un solide, l'atome n'est pas isolé et l'électron non apparié subit de la part des atomes voisins plusieurs champs électrostatiques dont la résultante est le champ cristallin. Ce champ cristallin, en agissant sur le moment cinétique orbital $\vec{L}$ (dans le cas où $\vec{L}$ est non nul), va perturber le couplage spin-orbite. Même dans le cas des terres rares où le couplage spin-

orbite est très fort devant les effets de champ cristallin, un blocage partiel du moment cinétique est observé, si bien que le modèle vectoriel du couplage spin-orbite n'est plus valable. Le facteur g_J perd donc sa signification physique et il est remplacé par un facteur spectroscopique appelé facteur de décomposition spectrale ou plus simplement facteur g. Le facteur g va donc être sensible à l'environnement dans lequel se trouve l'atome et va refléter la symétrie du site dans lequel l'atome est placé. Le facteur g devient alors un tenseur noté $\tilde{g}$, de dimension 3×3. Dans la pratique, on ne connaît pas a priori le trièdre des axes principaux du tenseur $\tilde{g}$, mais plutôt un trièdre particulier correspondant à des caractéristiques physiques du matériau : par exemple le trièdre direct formé par les axes diélectriques du matériau (axes de polarisation de la lumière) ou lorsque la structure le permet les axes cristallographiques ; La difficulté de l'étude du tenseur $\tilde{g}$ réside donc dans la connaissance d'un trièdre direct de référence et l'expression des variations de g (ou de g^2) dans ce trièdre. Pour réaliser ces variations angulaires, l'échantillon, d'orientation connue, est placé dans la cavité RPE sur un support que l'on fait tourner autour d'un axe défini par pas réguliers (cf. figure II-10). A chaque pas est enregistré un spectre RPE et le facteur g du signal est mesuré par :

$$g = \frac{0{,}714484 \times \nu}{B_o}$$

où la fréquence ν est exprimée en MHz et le champ B_o en Gauss (1 G = 10^{-4} T).

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

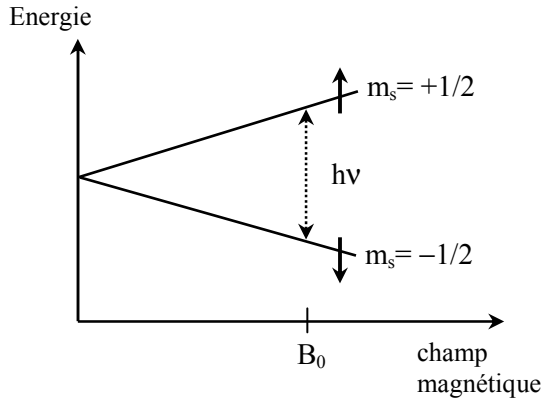


Fig. II-9: Energie des deux états de spin en fonction du champ magnétique *B* appliqué.

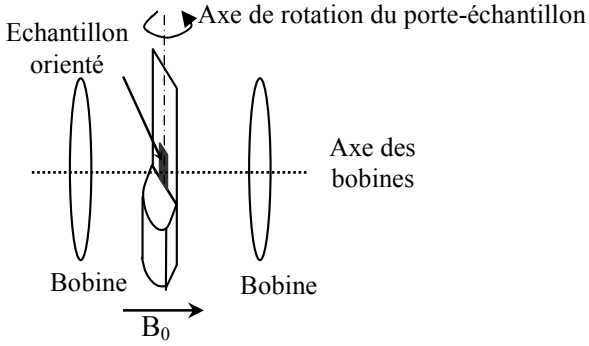


Fig. II-10: Dispositif expérimental du spectromètre RPE dans le cas de variations angulaires du champ magnétique.

Fonctionnement d'un spectromètre RPE

Dans la pratique, les spectres RPE sont enregistrés à fréquence ν constante et l'on mesure la puissance absorbée par l'échantillon en faisant varier le champ magnétique Bo. Le maximum d'absorption se produit lorsque la condition de résonance est réalisée.

Le rayonnement électromagnétique, de fréquence fixée, est produit par un générateur de type klystron (ou sur les appareils récents par une diode Gunn). L'intensité du rayonnement peut être ajustée grâce à un atténuateur placé après le générateur. Ce rayonnement est véhiculé par un guide d'onde jusqu'à une cavité résonante qui contient l'échantillon à étudier. Cette cavité est placée dans l'entrefer d'un électroaimant qui produit le champ magnétique $\vec{B}_o$ (figure II-10). Lorsqu'une transition RPE se produit dans l'échantillon, cela provoque un changement de son impédance et une variation de la quantité d'énergie électromagnétique réfléchie par la cavité. Cette énergie électromagnétique est détectée par une diode qui transforme le rayonnement électromagnétique en tension électrique.

Les spectres RPE ont été enregistrés au LCMCP à l'aide d'un spectromètre Bruker Elexsys travaillant en bande X, c'est-à-dire dans un domaine de fréquences centré à environ 9,5 GHz avec une plage de champ magnétique accessible comprise entre 100 et 15000 G. Le spectromètre est équipé d'un accessoire Oxford Instrument à hélium perdu, permettant de travailler dans une gamme de températures allant de 4 à 300 K. Les basses températures sont intéressantes en particulier pour l'enregistrement des spectres des lanthanides. Le fort couplage spin-orbite des lanthanides (excepté pour les ions de configuration $4f^7$) entraîne une relaxation des spins très rapide (temps de relaxation T_1 très court). Ceci implique, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, des largeurs de raie si importantes à température ambiante que les lanthanides ne sont alors pas détectables en RPE. Pour faire apparaître les transitions RPE, on abaisse donc la température afin de ralentir la relaxation électron-phonon et donc affiner les transitions RPE. La fréquence micro-onde est mesurée par un compteur Systron Donner avec une précision de 10^{-5} GHz. Typiquement, la fréquence de modulation utilisée pour la détection du signal est de 100 kHz et l'amplitude de modulation est choisie inférieure au tiers de la largeur de raie (dans notre cas, de 3 à 10 G) afin d'éviter les risques de déformation des signaux (surmodulation).

IV. E. Spectroscopies optiques et de photoélectrons

IV. E. 1. Émission sous excitation X

Les mesures d'émission sous excitation X, ou radioluminescence, ont été effectuées à l'Université de Milan-Bicocca, sur le dispositif de thermoluminescence à basse température. L'échantillon porté à la température désirée est soumis à une irradiation X continue pendant que la lumière émise est recueillie par le dispositif de détection.

IV. E. 2. Luminescence persistante

La figure II-11 représente le montage utilisé pour la mesure de luminescence persistante après irradiation X, à l'Université Technologique de Delft. Le tube de rayons X, avec une anticathode au cuivre, fonctionne sous une tension de 35 kV et un courant de 25 mA. Les rayons X excitent le cristal à travers une fenêtre de béryllium de 0,3 mm. La lumière émise est détectée par un photomultiplicateur Hamamatsu R943-02. Le vide est fait au niveau de l'échantillon. Afin de préalablement vider tous les pièges, les cristaux sont d'abord chauffés à 60°C pendant une nuit, puis sont exposés à des irradiations X pendant une dizaine de secondes. Ensuite, l'intensité d'émission est mesurée par le photomultiplicateur.

En raison de la faiblesse de la luminescence, nous n'avons pas utilisé de monochromateur. En revanche, des filtres adaptés ont pu être placés en entrée du photomultiplicateur, afin d'exclure certaines portions du spectre de rayonnement.

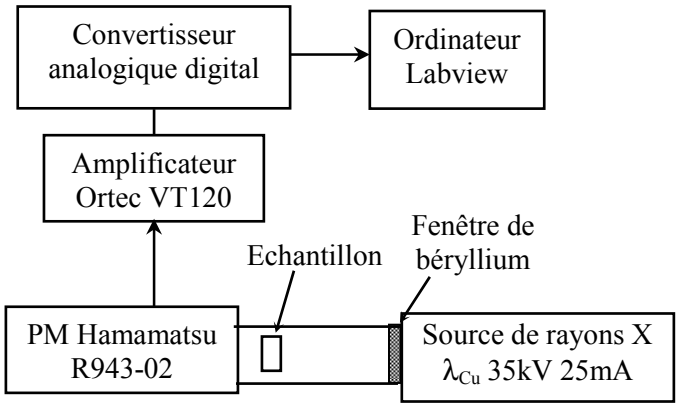


Fig. II-11: Schéma du montage utilisé pour la mesure de luminescence persistante après irradiation X.

IV. E. 3. Fluorescence et déclin sous excitation laser

L'excitation laser a été réalisée à partir d'un laser pulsé YAG:Nd quadruplé émettant à 266 nm (10 Hz, Thomson laser, BMI). Le signal émis est analysé par un monochromateur (HR 250, Jobin Yvon) puis détecté par une caméra ICCD (Intensify Charge Couple Device, Princeton Applied Research, Ropper Scientific) et enfin traité numériquement par le logiciel Winspec via un contrôleur ST133 (Fig II-12). La sensibilité en longueur d'onde de la caméra ICCD varie de 220 à 880 nm. Ce système permet l'enregistrement de spectres de fluorescence continue ou résolue dans le temps. Dans ce dernier cas, on impose un délai (pulse delay) entre le pulse laser d'excitation et l'enregistrement du spectre de fluorescence.

L'utilisation d'un dewar rempli d'azote liquide permet de travailler à 77 K.

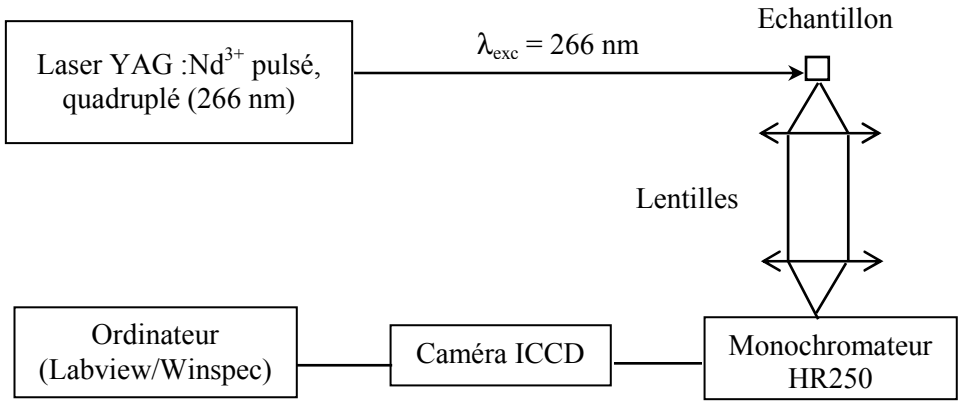


Fig. II-12 : Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence et des déclins de fluorescence sous excitation laser.

Références

[1] Weber, M. J. **Journal of Applied Physics *44***, (1973), 3205. *Optical spectra of Ce^{3+} and Ce^{3+} sensitized fluorescence in $YAlO_3$*
[2] Autrata, R.; Schauer, P.; Kuapil, J.; Kuapil, J. **J. Phys. E: Sci. Instrum. *11***, (1978), 707. *A single crystal of YAG-new fast scintillator in SEM*
[3] Melcher, C. L.; Schweitzer, J. S. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *314***, (1992), 212. *A promising new scintillator: cerium-doped lutetium oxyorthosilicate*
[4] Moses, W. W.; Derenzo, S. E. **IEEE Transactions on Nuclear Science *36***, (1989), 173. *Cerium fluoride, a new fast, heavy scintillator*
[5] Anderson, D. F. **IEEE Transactions on Nuclear Science *36***, (1989), 137. *Properties of the high-density scintillator cerium fluoride*
[6] Moses, W. W.; Derenzo, S. E. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *299***, (1990), 51. *The scintillation properties of cerium-doped lanthanum fluoride*
[7] Wojtowicz, A. J.; Balcerzyk, M.; Berman, E.; Lempicki, A. **Phys. Rev. B *49***, (1994), 14880. *Optical spectroscopy and scintillation mechanisms of CexLa1-xF3*
[8] Derenzo, S. E.; Moses, W. W. In *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*; De Notaristefani, F., Lecoq, P., Schneegans, M., Eds.; Editions Frontières: Gif-sur-Yvette, France, 1993, p 125.
[9] Guillot-Noël, O.; De Haas, J. T. M.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U. **journal of Luminescence *85***, (1999), 21-35. *Optical and scintillation properties of cerium-doped LaCl3, LuBr3 and LuCl3*
[10] Van Loef, E. V. D.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U. **Appl. Phys. Lett. *79***, (2001), 1573. *High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated $LaBr_3$*
[11] Moses, W. W. In *International Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Applications SCINT2005*: Alushta, Ukraine, 2005.
[12] Van Loef, E. V. D.; TU Delft: Delft, Netherlands, 2003, p 125.
[13] Bizarri, G.; De Haas, J. T. M.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E. **IEEE Transactions on Nuclear Science *53***, (2006), 615. *Scintillation properties of Φ1x1 inch^3 $LaBr_3:Ce^{3+}$ crystals*
[14] Dorenbos, P. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *486***, (2002), 208. *Light output and energy resolution of Ce^{3+}-doped scintillators*
[15] Balcerzyk, M.; Moszynski, M.; Kapusta, M. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *537***, (2005), 50. *Comparison of $LaCl_3$:Ce and NaI(Tl) scintillators in γ-ray spectrometry*
[16] Moszynski, M.; Nassalski, A.; Syntfeld-Kazuch, A.; Szczesniak, T.; Czanacki, W.; Wolski, D.; Pausch, G.; Stein, J. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *sous presse***, (2006). *Temperature dependences of LaBr3(Ce), LaCl3(Ce) and NaI(Tl) scintillators*
[17] Cox, D. E.; Fong, F. K. **Journal of Crystal Growth *20***, (1973), 233. *Growth of single crystals of anhydrous lanthanide halides*
[18] Wendlandt, W. W. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry *5***, (1957), 118. *The thermal decomposition of yttrium, scandium, and some rare-earth chloride hydrates*
[19] Mayer, I.; Zolotov, S. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry *27***, (1965), 1905. *The thermal decomposition of rare earth and yttrium bromide hydrates*
[20] Bunda, V. V.; Shtilika, M. V.; Golovei, V. M. **Russian Journal of Inorganic Chemistry *29***, (1984), 1741. *The thermal stability of lanthanide oxide chloride*
[21] Hurle, D. J. T. ***Crystal pulling from the melt***; Springer Verlag: Berlin, 1993.
[22] Pidol, L.; Université Pierre et Marie Curie - Paris VI: Paris, 2004.

[23] Meyer, G. **Prog. Solid State Chem.** ***14***, (1982), 141. *The synthesis and structures of complex rare-earth halides*
[24] Knoll, G. F., *Ch. 4&18*; In **Radiation detection and measurement**; 3rd edition ed.; J. Wiley & Sons: New York, 2000.
[25] Knoll, G. F., *Ch. 9*; In **Radiation detection and measurement**; 3rd edition ed.; J. Wiley & Sons: New York, 2000.
[26] Moszynski, M.; Kapusta, M.; Mayhugh, M.; Wolski, D.; Flyckt, S. O. **IEEE Transactions on Nuclear Science** ***44***, (1997), 1052. *Absolute light output of scintillators*

Chapitre 3

Propriétés structurales et physico-chimiques

«Non seulement du juste, du bien et du beau, mais de la grandeur, de la santé, de la force, en un mot de l'essence de toutes choses, c'est-à-dire de ce qu'elles sont en elles-mêmes»
Platon, *Phédon*

I. Structure et propriétés physiques ***69***
I.A. Description structurale **69**
I.A.1. Les différents halogénures et leurs propriétés 69
I.A.2. Les trihalogénures de terres rares 70
I.A.3. Structure de $LaCl_3$ et de $LaBr_3$ 71
I.B. Propriétés physiques **73**
I.B.1. Dureté 73
I.B.2. Paramètres de maille du matériau dopé 75
I.B.3. Coefficients d'atténuation massique 84
II. Propriétés chimiques et de croissance du matériau ***86***
II.A. Diagrammes de phase **86**
II.A.1. Résultats expérimentaux 87
II.A.2. Interprétation – effet cryoscopique 88
II.A.3. Effet des impuretés sur le tirage 89
II.B. Impuretés du matériau **90**
II.B.1. Impuretés élémentaires 90
II.B.2. Coefficients de ségrégation des terres rares 91
II.B.3. Bruit de fond radioactif du matériau 92
II.C. Étude RPE de l'ion Ce^{3+} dans LaX_3 **93**
II.C.1. Attribution des signaux RPE – analyse des variations angulaires 94
II.C.2. Étude du dédoublement de la raie de l'ion Ce^{3+} 98
III. Propriétés optiques ***100***
III.A. Spectroscopie d'absorption infrarouge : expérience et simulation **101**
III.A.1. Absorption et fonction diélectrique 101
III.A.2. Mode opératoire 104
III.A.3. Spectres expérimentaux 106
III.A.4. Simulation des spectres 109
III.A.5. Perspectives de mesures en température 112
III.B. Propriétés optiques UV-visible – simulation quantique ab initio **113**
Conclusion ***114***

Propriétés structurales et physico-chimiques

I. STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSIQUES

I.A. Description structurale

I.A.1. Les différents halogénures et leurs propriétés

L'intérêt scientifique et industriel pour les composés binaires d'halogénures de terres rares est particulièrement vaste et regroupe des thèmes aussi variés que la catalyse hétérogène [1], le traitement de l'hypercholestérolémie et de l'hypertension artérielle des animaux d'élevage [2], les additifs de lampes à décharge à haute intensité [3] ou encore les électrolytes solides [4].

On peut classer les halogénures de terres rares en trois catégories selon leur composition : les trihalogénures (LnX_3), les tétrahalogénures (LnX_4) et les halogénures réduits (LnX_x, $x < 3$). Les trihalogénures sont connus pour toutes les terres rares sauf l'europium ; le triiodure d'europium est instable. Pour les tétrahalogénures, seuls les tétrafluorures de cérium, de praséodyme et de terbium sont connus. Les dihalogénures sont connus dans de nombreuses compositions, de même que des halogénures réduits intermédiaires LnX_x, $2 < x < 3$. Mentionnons également l'existence de sesquichlorures tels que Gd_2Cl_3. A la différence des actinides, on ne connaît pas d'hexahalogénures de terres rares [5].

L'état d'oxydation stable des terres rares est l'état III, au côté des états d'oxydation IV et II pour quelques composés à l'état solide. La plupart des lanthanides neutres ont une configuration électronique de la forme $4f^{n+1}5s^25p^66s^2$ et perdent un électron 4f et les deux électrons 6s pour former des cations +3. Certains ont toutefois une configuration électroniques de la forme $4f^n5d^16s^2$ et perdent les électrons 6s et 5d pour former des cations +3. Les configurations $4f^0$, $4f^7$ et $4f^{14}$ étant particulièrement stables en raison de la minimisation de la répulsion coulombienne, quelques terres rares acquièrent facilement l'état 4+ ou 2+, comme Ce^{4+} ($4f^0$), Tb^{4+} ($4f^7$), Eu^{2+} ($4f^7$), Yb^{2+} ($4f^{14}$).

Enfin, tous les chlorures, bromures et iodures divalents, trivalents et tétravalents de lanthanides sont hygroscopiques, ce qui explique que l'étude de leurs application a été relativement tardive, en général à partir des années 1970 [5].

I.A.2. Les trihalogénures de terres rares

On retrouve dans les halogénures de terres rares six structures à température ambiante, rassemblées dans le tableau III-1 selon l'anion et le cation.

Structure (groupe d'espace)	LaF_3 (P-3c1)	YF_3 (Pnma)	UCl_3 ($P6_3/m$)	$PuBr_3$ (Cmcm)	YCl_3 (C2/m)	BiI_3 (R-3)
F	La-Pm	Sm-Lu,Y	-	-	-	-
Cl	-	-	La-Gd	Tb	Dy-Lu,Y	-
Br	-	-	La-Pr	Nd-Eu	-	Gd-Lu
I	-	-	-	La-Nd	-	Sm-Lu,Y
Rapport des rayons ioniques X^-/R^{3+}	1,28-1,39	1,41-1,60	1,63-1,93	1,96-2,17	1,99-2,13	2,08-2,55
Coordinence du cation	11 ou 9	9	9	8	6	6

Tableau III-1 : Structures cristallines des trihalogénures de terres rares (éléments Y et lanthanides)[6].

L'isostructuralité de composés possédant le même anion est un indicateur pertinent pour connaître la facilité du dopage d'un composé par une autre terre rare. Ainsi $LaCl_3$ sera facilement dopé même en grandes proportions par les éléments allant du cérium au gadolinium, tandis que $LaBr_3$ ne sera facilement dopé en grandes proportions que par le cérium et le praséodyme. De même, on peut considérer à partir de ces données la possibilité de substituer partiellement un halogénure par un autre. Un mixte $La(Cl_xBr_{1-x})_3:Ce^{3+}$ est possible d'après cet argument d'isostructuralité.

A noter que le nom donné à la structure type UCl_3 (dont font partie $LaCl_3$, $LaBr_3$, CeCl3 et $CeBr_3$) s'explique par l'intérêt porté à ce composé d'uranium lors du projet *Manhattan*. Les premières descriptions de cette structure ont en effet été faites dans des rapports de ce projet qui a mis sur pied la capacité nucléaire des Etats-Unis lors de la Seconde Guerre mondiale[7]. Cette structure est représentée figure III-1 : les polyèdres de coordination de la terre rare sont

reliés entre eux par les arêtes. On y remarque des canaux anioniques vacants parallèles qui peuvent servir de site d'insertion pour deux cations par maille primitive.

Dans la structure UCl_3, chaque ion lanthanide est entouré de trois ions halogénures dans le même plan miroir, et par deux groupes de trois ions halogénures de part et d'autre de ce plan miroir. Ces deux groupes forment un prisme triangulaire autour de l'ion lanthanide, les trois ions halogénures restants étant alors quasiment perpendiculaires aux faces rectangulaires de ce prisme (voir Fig. III-2). Nous pouvons également décrire cette structure en plaçant le cation au centre d'un prisme trigonal tricappé (coordinence 9).

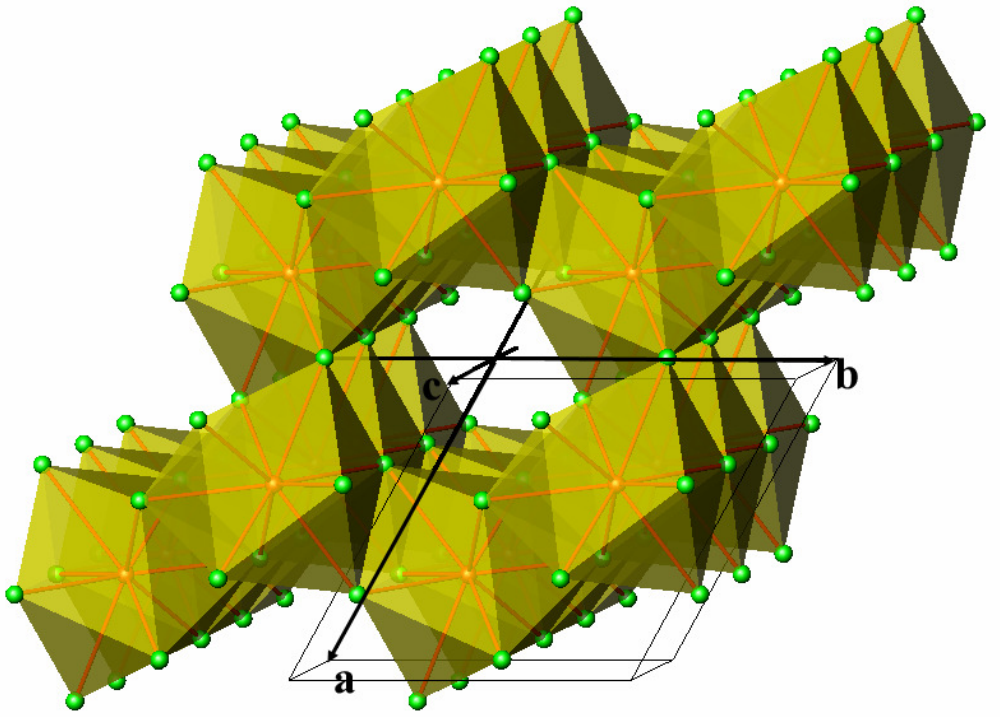


Fig. III-1 : Structure de LaX_3 (X= Cl ou Br) avec indication de la maille primitive

I.A.3. Structure de $LaCl_3$ et de $LaBr_3$

Pour $LaCl_3$, les distances lanthane-chlorure sont quasiment identiques : les ions chlorures du plan miroir du prisme trigonal tricappé sont légèrement plus éloignés de l'ion lanthanide que les autres ions. Cette différence est plus marquée dans le cas de $LaBr_3$ (voir Fig. III-3).

Les paramètres de maille de $LaCl_3$ et de $LaBr_3$ sont rassemblés dans le tableau III-2. Nous y donnons également les paramètres de maille de $CeCl_3$ et de $CeBr_3$, qui ont la même

structure. Les coordonnées des ions dans la maille primitive y sont données de sorte que les cations soient aux coordonnées ±(1/3 ; 2/3 ; 1/4) et les anions aux coordonnées ±(x ; y ; 1/4), ±(-y ; x-y ; 1/4) et ±(y-x ; -x ; 1/4).

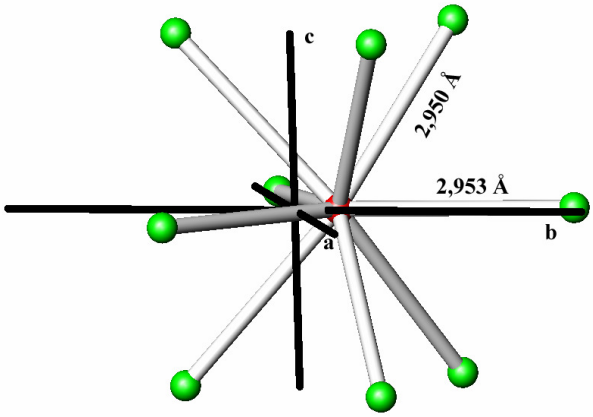


Fig. III-2 : Environnement de La^{3+} dans $LaCl_3$ et distances interatomiques

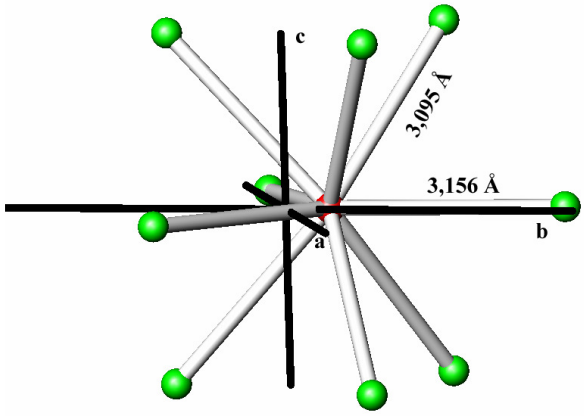


Fig. III-3 : Environnement de La^{3+} dans $LaBr_3$ et distances interatomiques

Composé	$LaCl_3$	$LaBr_3$	$CeCl_3$	$CeBr_3$
a (Å)	7,4779	7,9648	7,451	7,952
c (Å)	4,3745	4,5119	4,313	4,4444
volume ($Å^3$)	211,85	247,88	207,37	243,36
masse volumique (kg/m^3)	3,84	5,07	3,95	5,18
coordonnées de l'anion	x = 0,38741 y = 0,30155	x = 0,38506 y = 0,29878	x = 0,375 y = 0,292	x = 0,375 y = 0,292

Tableau III-2 : Données structurales de $LaCl_3$, $LaBr_3$, $CeCl_3$ et $CeBr_3$ [8-11]

Nous pouvons remarquer que les paramètres de maille des structures varient peu en passant du cation La^{3+} au cation Ce^{3+}. De plus, les rayons ioniques de ces cations sont très proches, en raison de la proximité des éléments La et Ce dans la classification périodique des éléments. La contraction des lanthanides prévoit même que le rayon ionique de Ce^{3+} sera légèrement inférieur à celui de La^{3+}. Pour ces raisons, l'incorporation de l'ion Ce^{3+} dans $LaCl_3$ ou $LaBr_3$ se fera par substitution très facilement, ce qui engendrera de faibles déformations et contraintes dans la maille dopée.

I.B. Propriétés physiques

I.B.1. Dureté

La dureté d'un matériau reflète la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration d'un autre matériau plus dur. Les mesures de microdureté présentent l'avantage de ne pas être véritablement destructives puisqu'elles n'endommagent qu'une petite surface de l'échantillon. Comme les halogénures sont des matériaux fragiles[1], nous avons choisi le procédé Knoop, où la pièce pénétrante est un diamant en forme de losange très allongé. L'empreinte étant unidirectionnelle, il est possible de détecter une anisotropie éventuelle dans le plan étudié. La dureté de Knoop *HK* (kg mm^{-2}) est donnée par l'expression :

$$HK = 14230 \times \frac{p}{L^2} \qquad \textbf{(III-1)}$$

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

Le principal problème lors de la mesure de la microdureté est la formation d'un voile sur l'échantillon (dû à l'hydratation) le temps de la mise en place de l'échantillon. Pour contourner ce problème, nous avons placé un microdurimètre (DURIMET, Leitz, Allemagne) dans un sac à gants gonflable alimenté par une circulation régulière d'azote. Ce système permet le maintien pendant environs cinq minutes de l'état de surface dans des conditions satisfaisantes (présence d'hydrate sur moins de 5% de la surface).

Les échantillons étudiés sont des lames monocristallines orientées de façon à explorer les plans (001) et {100}. Les plans {100} sont obtenus par clivage, tandis que les plans (001) sont obtenus par découpe à la scie diamantée suivi d'un polissage manuel sur disque à polir et fini sur tissu avec de la poudre d'oxyde de cérium CeO_2 de taille de grain d'environ 0,3 mm. Cette dernière opération se fait en utilisant du pentan-1-ol comme solvant. L'échantillon dégradé au bout de quelques minutes devra être repoli à la main avant de pouvoir être réutilisé.

On applique ensuite une charge de 100 ponds (temps de descente : 7 s., temps d'appui : 15 s.) sur la surface libre de l'échantillon, avant de mesurer la longueur de la grande diagonale de l'empreinte de la charge. L'empreinte de la charge a une profondeur d'une dizaine de µm, la qualité de surface doit donc être telle que cette profondeur soit largement supérieure à la dimension caractéristique du grain de polissage, ce qui explique le choix de la taille de grain de la poudre d'oxyde de cérium.

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

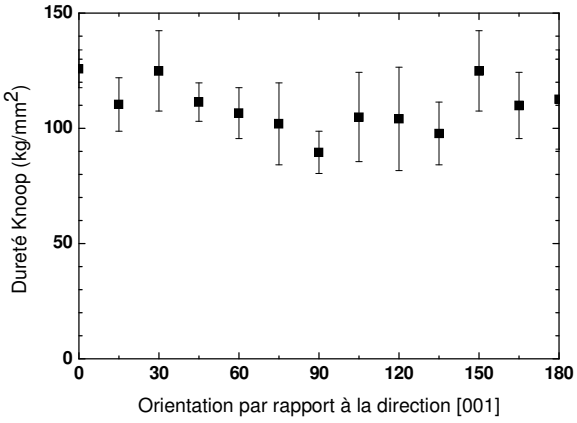


Fig. III-4 : dureté en Knoops de $LaCl_3:Ce^{3+}$ mesurée dans le plan {100} en fonction de l'angle avec la direction [001]

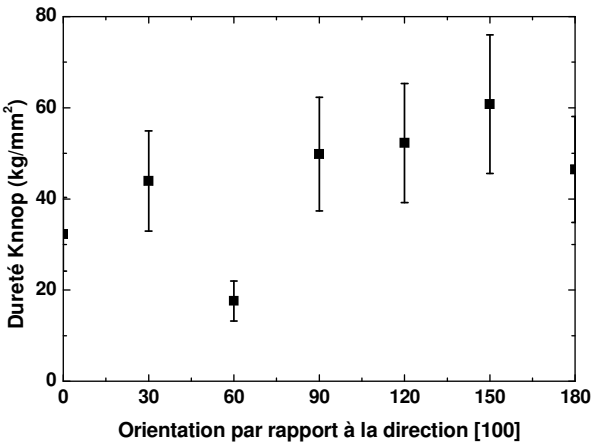


Fig. III-5 : dureté en Knoops de $LaCl_3:Ce^{3+}$ mesurée dans le plan (001) en fonction de l'angle avec la direction [100]

Pour un plan donné, nous effectuons trois mesures tous les 30°, en balayant sur 180°. Les variations de la dureté de Knoop pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ sont données Figs. III-4 et III-5 . Pour $LaCl_3:Ce^{3+}$, les empreintes sont relativement bien définies, mais pour $LaBr_3:Ce^{3+}$, elles sont très fissurées et entourées de larges auréoles irisées. Ce phénomène est lié au caractère fragile du matériau et provient vraisemblablement de clivages ou de décollements de plans sous-jacents après relâchement des contraintes. Il en résulte une grande incertitude sur les mesures, supérieures à la mesure en elle-même. Par conséquent, aucune variation n'a pu être mise en évidence dans ce matériau. **Cette fragilité particulière est à prendre en compte lors de la découpe du matériau**. Cette opération s'avère délicate et lorsque la découpe a lieu perpendiculairement au clivage, des fissures ont tendance à apparaître au niveau des arêtes. La découpe parallèle au plan de clivage conduit aussi à de petites fractures, mais n'empêche pas d'obtenir des pièces dont les dimensions peuvent aujourd'hui atteindre trois pouces de diamètre et de hauteur. **Il est donc important de parfaitement connaître l'orientation de croissance du cristal et adapter la découpe en fonction**.

La dureté moyenne des $LaCl_3:Ce^{3+}$ se situe aux alentours de 50 $kg.mm^{-2}$ dans le plan (001) et de 100 $kg.mm^{-2}$ dans le plan {100}. Pour obtenir une valeur en échelle de Mohs, nous pouvons comparer ces valeurs avec la sélénite (dureté de 11 $kg.mm^{-2}$ ou 2 Mohs) et la calcite (dureté de 129 $kg.mm^{-2}$ soit 3 Mohs). **Nous obtenons donc une valeur d'environ 2,5-3 Mohs**. Ce résultat est proche de la dureté moyenne des chlorures ($HgCl_2$: 1,5 moh, $AgCl_2$: 2,5 mohs, $PbCl_2$: 2,5 mohs). La grande différence de dureté observée selon les 2 plans est à mettre en rapport avec l'anisotropie conséquente observée dans le plan (001) : la dureté la plus faible est observée dans le plan (001), et plus particulièrement dans les directions <100>.

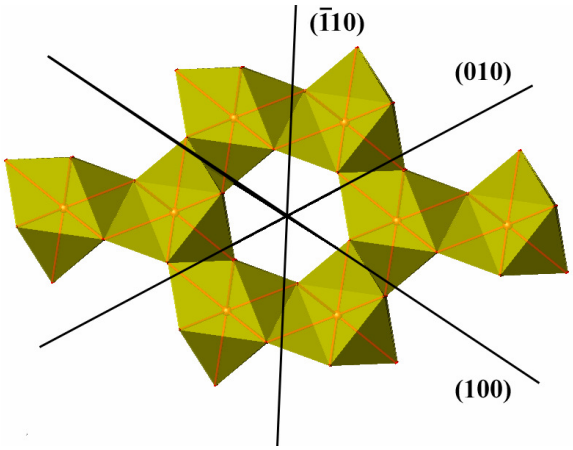


Fig. III-6 : Mise en évidence des plans de clivage dans la structure UCl_3 (projection selon le plan (001))

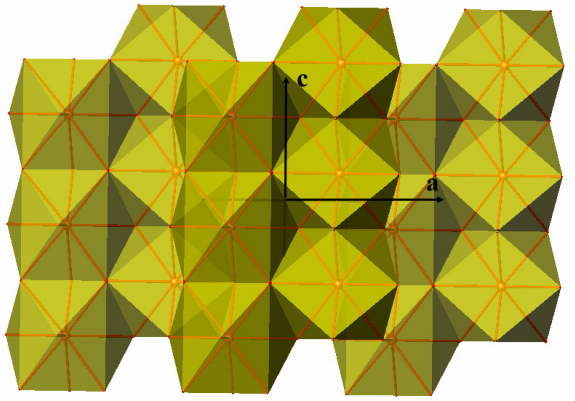


Fig. III-7 : Projection selon le plan (010) de la structure UCl_3 mettant en évidence l'enchaînement de liaisons anion-cation.

Dans la structure LaX_3 (X=Cl,Br), les plans (001) contiennent des liaisons La-X qui sont plus longues que les liaisons situées dans les autres plans. Ces liaisons sont donc plus faciles à rompre. **A l'inverse, les plans {100} ne contiennent pas de liaisons et donc sont les plans de clivage observés**. Il n'y a pas d'autre plan de clivage évident selon ces mesures de dureté, aucune autre forte anisotropie n'étant observée dans les relevés de dureté.

Si nous n'avons pas pu étudier la variation angulaire de la dureté dans $LaBr_3$, nous pouvons néanmoins signaler la plus grande différence de longueur de liaisons La-X entre les liaisons dans le plan (001) et les liaisons hors de ce plan (cf. Fig. III-3) . Ceci est à mettre en relation avec la plus grande facilité avec laquelle se clive $LaBr_3$.

I.B.2. Paramètres de maille du matériau dopé

Les premiers cristaux fabriqués par Saint-Gobain Cristaux&Détecteurs étaient fréquemment fracturés, ce qui empêchait la découpe de pièces de dimension intéressante pour les applications du scintillateur. De plus, la fracturation du lingot réduit considérablement le nombre de pixels pouvant être découpés pour l'application imagerie TEP, ce qui a un impact direct et non négligeable sur le prix de revient du scanner.

La variation des paramètres de maille des cristaux d'halogénure de lanthane en fonction de la concentration en cérium est une des hypothèses à prendre en compte pour expliquer le phénomène de fracturation des cristaux : la ségrégation du cérium dans la maille provoque une évolution progressive des paramètres de maille, qui peut créer des tensions mécaniques nuisibles au monocristal. La technique de diffraction aux rayons X sur poudre a donc été

naturellement utilisée afin d'estimer quantitativement la variation des paramètres a et c le long du cristal.

Mode opératoire

Le mode opératoire retenu permet de maintenir l'échantillon à l'abri de l'humidité de l'air durant les 2 à 3 heures que dure la mesure de diffraction.

L'échantillon est d'abord broyé au mortier dans un sac à gants gonflable sous flux d'azote. Ensuite, on mélange la poudre obtenue à de la graisse de silicone DC4 (Dow Corning), mélange que l'on dépose ensuite sous la forme d'une petite boulette sur une feuille d'aluminium (épaisseur : 8 ou 6 µm selon les échantillons). L'ensemble est déposé sous un porte-échantillon retourné et plaqué sur une vitre de verre pour aplatir la feuille d'aluminium et l'échantillon contre le porte échantillon et l'y faire adhérer. On colle ensuite les bords de la feuille d'aluminium sur le porte-échantillon à l'aide de ruban adhésif, pour refermer tous les interstices mettant l'échantillon au contact de l'air.

Obtention des spectres:

Les spectres obtenus contiennent uniquement les raies de l'aluminium et les raies de l'échantillon (après vérification du spectre d'une plaque contenant uniquement la graisse non liée à l'échantillon).

Les raies de l'aluminium apparaissent à des positions différentes d'un échantillon à l'autre, ce qui est signe d'une erreur à prendre en compte dans tous les échantillons. **Une première source possible pour cette erreur est la non-planéité rigoureuse de la feuille d'aluminium, effet difficilement quantifiable. Une autre source d'erreur, fréquemment documentée, est l'erreur par altitude variable d'un échantillon à l'autre**.

En effet, étant donné que la feuille d'aluminium et le scotch ont une certaine épaisseur, bien que limitée à quelques microns, il faudra prendre en compte une erreur systématique sur l'angle 2θ mesuré de la diffraction, erreur variable d'un échantillon à l'autre. Le schéma de la figure III-8 reproduit le montage de Bragg-Brentano tel qu'il est présent dans le diffractomètre utilisé. Le faisceau incident est divergent autour d'un angle moyen θ, tandis que le détecteur, muni d'une fente monochromatique, ne reçoit que le rayon émis avec un angle θ_{app} (très proche de θ). Le détecteur va donc transmettre le nombre de coups reçus par le tube photomultiplicateur en le reliant à l'angle $2\theta_{app}$. L'erreur de mesure vaut alors $2\delta = 2\theta_{app} - 2\theta$. Et $\sin(\theta) - \sin(\theta app) = 2\Delta z/R$.

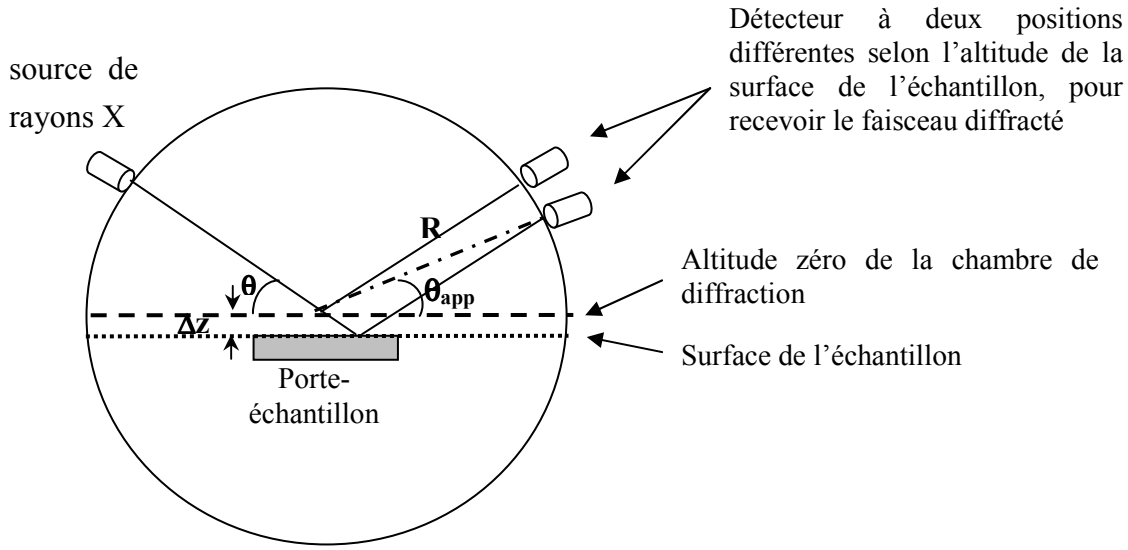


Fig.III-8 : Montage de Bragg Brentano : l'erreur de mesure vaut $2\theta_{app}$-2θ

Un exemple de spectre de diffraction ainsi obtenu est montré Fig. III-9.

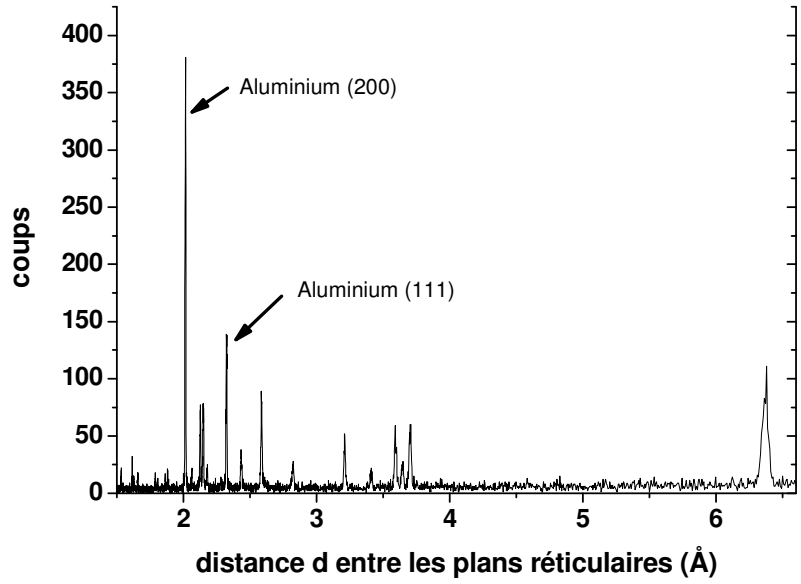


Fig. III-9 : spectre de diffraction de poudre de $LaCl_3$ pur obtenu par notre mode opératoire. Les raies dues à l'aluminium sont précisées.

Pour corriger cette erreur, nous avons donc imaginé utiliser les raies de l'aluminium à des fins de calibrage de l'échantillon.

Un échantillon de quartz a d'abord été utilisé pour déterminer les positions précises des raies caractéristiques de l'aluminium, en utilisant la raie intense à $2\theta = 31{,}031°$ du quartz comme calibration, mais cette technique s'est révélée insatisfaisante, en raison de l'espace présent entre la feuille et la plaque de quartz, ainsi qu'en raison d'un enfoncement du quartz dans le support d'aluminium, ce qui sous-estimait systématiquement l'angle 2θ de la raie du quartz.

Il a donc d'abord été décider d'estimer l'erreur $\Delta z/R$ à partir de l'angle 2θ de l'aluminium tel qu'il figure dans les tables de cristallographie. Si pour certains échantillons les valeurs de $\Delta z/R$ de chacune des deux raies sont très proches, ce n'est pas du tout le cas pour d'autres échantillons. Cette méthode de correction s'avère donc peu satisfaisante.

Une autre source d'erreur documentée est l'erreur due à la pénétration du faisceau dans l'échantillon (au lieu de se réfléchir sur la première couche atomique, le faisceau a une pénétration non nulle, ce qui engendre un faisceau réfléchi de largeur non nulle et non centré sur la première couche atomique ($z = 0$). L'erreur dans ce cas vaut $d2\theta = \sin(2\theta)/(2mR)$ avec m coefficient d'absorption linéaire et R le rayon du cercle du goniomètre. Cette méthode de correction doit avoir l'avantage de présenter une valeur identique de m d'un échantillon à l'autre, ce qui constitue en soi une vérification de la méthode. Les résultats obtenus diffèrent malheureusement énormément d'un échantillon à l'autre, et cette méthode est donc inapplicable. Il en va de même lorsqu'on combine cette méthode de correction avec celle sur l'erreur $\Delta z/R$.

Les incertitudes sont donc nombreuses, et il convient d'estimer tout d'abord la variation des erreurs de position des raies d'un échantillon donné selon l'angle de diffraction. On utilise pour cela un échantillon de $LaCl_3$ obtenu par synthèse polycristalline non contrôlée (cf. paragraphe IV.A.1 du chapitre 2). Le tableau suivant rassemble les valeurs obtenues et les compare aux valeurs théoriques de la table JCPDS (le spectre correspondant est celui reproduit Fig. III-9).

On remarque donc que l'erreur relative reste du même ordre quel que soit l'angle de diffraction, sans qu'une tendance ne se dégage. Les 2 premières raies, aux petits angles, présentent une erreur relative plus importante, conformément à ce qui est fréquemment observé en diffraction X, et donc peuvent être ignorées. Pour les autres raies, la marge d'erreur qui peut être retenue est de +/-0,05%. Les raies de l'aluminium présentent un décalage du même ordre. **Si on ne peut donc pas utiliser a priori les raies de l'aluminium pour opérer une correction sur les valeurs mesurées, on peut utiliser ces raies pour juger de la vraisemblance des résultats ainsi que de leur niveau d'incertitude**.

Plan	d mesuré (Å)	d théorique (Å)	Erreur relative
(100)	6,469	6,4760	-0,11%
(110)	3,736	3,7389	0,08%
(101)	3,625	3,6249	0,00%
(200)	3,236	3,2380	0,06%
(111)	2,841	2,8422	-0,04%
(201)	2,603	2,6026	0,02%
(210)	2,447	2,4477	-0,03%
Al (111)	2,337	2,3380	-0,04%
(300)	2,158	2,1586	-0,01%
(211)	2,136	2,1360	0,02%
(102)	2,073	2,0722	0,03%
Al(200)	2,024	2,0248	-0,04%
(112)	1,888	1,8879	0,01%
(202)	1,814	1,8124	0,09%
(310)	1,796	1,7961	-0,01%
(131)	1,662	1,6615	0,03%
(212)	1,631	1,6309	0,01%
(400)	1,619	1,6190	0,00%
(302)	1,537	1,5364	0,04%
(230)	1,486	1,4857	0,02%
Al (220)	1,431	1,4317	-0,02%

Tableau III-3 : Position des raies théoriques et mesures pour un échantillon de $LaCl_3$ pur. Les raies observées pour l'aluminium sont également indiquées. Les valeurs sont données en ångströms.

Résultat des mesures

$LaCl_3$:Ce^{3+}

Les échantillons utilisés pour étudier la variation du paramètre de maille dans $LaCl_3$:Ce^{3+} sont obtenus par synthèse polycristalline non contrôlée pour $LaCl_3$ pur et $CeCl_3$ pur, et à partir de cristaux tirés par Saint-Gobain Cristaux&Détecteurs pour les échantillons dopés. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs mesurées pour les raies (002), (300), (211) et (102), ainsi que les valeurs des raies (111) et (200) de l'aluminium avec les erreur relatives correspondantes pour ces dernières.

Taux de dopage	(002)	(300)	(211)	(102)	Al(111)	Al(200)	erreur sur Al(111)	erreur sur Al (200)
0%	2,1882	2,1585	2,1365	2,0728	2,3371	2,0239	-0,04%	-0,04%
3%	2,1884	2,1593	2,1367	2,0729	2,3379	2,0246	0,00%	-0,01%
10%	2,1860	2,1586	2,1357	2,0713	2,3375	2,0246	-0,02%	-0,01%
30%	2,1780	2,1541	2,1305	2,0641	2,3330	2,0221	-0,21%	-0,13%
100%	2,1606	2,1492	2,1227	2,0415	2,3384	2,0240	0,02%	-0,04%

Tableau III-4: Position des raies mesurées dans des échantillons de $LaCl_3:Ce^{3+}$ à différents taux de dopage. Les valeurs sont données en ångströms.

Au vu des erreurs relatives sur les raies de l'aluminium, on peut en déduire que la position des raies est fiable avec une erreur de +/-0,05%, à l'exception notable de l'échantillon $LaCl_3$:30%Ce^{3+}, pour laquelle on retiendra une marge d'erreur de +/- 0,3%.

Les raies (002) et (300) permettent d'accéder respectivement aux valeurs des paramètres de maille c et a. Avec les raies (211) et (102), on peut obtenir par combinaison a et c à la fois.

Les résultats correspondants sont donnés dans le tableau III-5.

Taux de dopage	c par (002)	a par (300)	c par combi-naison	a par combi-naison	a moyen	c moyen	écart sur a	écart sur c
0%	4,3764	7,4773	4,3757	7,4793	7,4783	4,3761	0,0037	0,0022
3%	4,3768	7,4800	4,3759	7,4801	7,4800	4,3764	0,0037	0,0022
10%	4,3720	7,4776	4,3723	7,4774	7,4775	4,3722	0,0037	0,0022
30%	4,3560	7,4620	4,3564	7,4620	7,4620	4,3562	0,015	0,009
100%	4,3212	7,4450	4,3038	7,4547	7,4499	4,3125	0,0037	0,0022

Tableau III-5 : Paramètres de maille calculés à partir des spectres expérimentaux pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ à différents taux de dopage. Les valeurs sont données en ångströms.

Les plus grosses incertitudes sont sur les paramètres de maille de $LaCl_3$:30%Ce et de $CeCl_3$, ce qui a peu d'importance car de tels composés ne sont pas synthétisés à ce jour pour la fabrication de scintillateurs. De plus, les paramètres de maille de $CeCl_3$ sont déjà renseignés par les tables cristallographiques (a = 7,451 Å et c = 4,313 Å, en bon accord avec la valeur moyenne retenue). Concernant $LaCl_3$, les paramètres trouvés sont compatibles avec ceux des tables, dans la marge d'erreur retenue (a= 7,4779 Å et c = 4,3745 Å).

$LaBr_3:Ce^{3+}$

On suit tout naturellement la même méthode (voir tableau III-6):

Taux de dopage	(111)	(201)	(210)	(300)	(211)	Al(111)	Al(200)	erreur sur Al(111)	erreur sur Al(200)
0%	2,9865	2,7405	2,6072	2,2994	2,2574	2,3376	2,0246	-0,02%	-0,01%
0,5%	2,9869	2,7408	2,6079	2,2997	2,2580	2,3384	2,0247	0,02%	0,00%
5%	2,9806	2,7357	2,6036	2,2966	2,2543	2,3363	2,0226	-0,07%	-0,11%
100%	2,9587	2,7181	2,5984	2,2919	2,2428	2,3359	2,0224	-0,09%	-0,12%

Tableau III-6: Position des raies mesurées dans des échantillons de $LaBr_3:Ce^{3+}$ à différents taux de dopage. Les valeurs sont données en ångströms.

L'incertitude sur la position des raies est plus grande. En contrepartie, on dispose d'une raie de plus pour les calculs de paramètre de maille. On constate de plus que les erreurs relatives sur les raies de l'aluminium sont toujours voisines pour une composition donnée. On est donc en droit de penser que les échantillons étudiés ont subi un décalage spectral systématique, de l'ordre du décalage observé pour les raies de l'aluminium.

Nous proposons donc de regarder l'effet d'une compensation des valeurs expérimentales par le décalage moyen observé pour l'aluminium. Les positions des raies après correction sont données dans le tableau III-7.

Taux de dopage	(111)	(201)	(210)	(300)	(211)	Al(111)	Al(200)	erreur sur Al(111)	erreur sur Al(200)
0%	2,9869	2,7409	2,6076	2,2997	2,2577	2,3379	2,0249	-0,00%	0,00%
0,5%	2,9867	2,7406	2,6077	2,2996	2,2579	2,3383	2,0246	0,01%	-0,01%
5%	2,9833	2,7382	2,6060	2,2987	2,2563	2,3384	2,0244	0,02%	-0,02%
100%	2,9617	2,7209	2,6011	2,2943	2,2451	2,3383	2,0245	0,01%	-0,01%

Tableau III-7 Position des raies mesurées dans des échantillons de $LaBr_3:Ce^{3+}$ à différents taux de dopage après correction systématique égale à la moyenne des erreurs observées sur les raies de l'aluminium pour l'échantillon d'après le tableau III-6. Les valeurs sont données en ångströms.

On utilise cette fois la raie (300) pour calculer a , les raies (210) et (211) d'une part, (111) et (201) d'autre part, pour calculer a et c. On obtient ainsi 3 valeurs pour a et 2 pour c. L'incertitude sur les valeurs est estimée à 0,15% avant correction du décalage des raies. Pour les valeurs hors correction, les paramètres trouvés sont donnés dans le tableau III-8.

Taux de dopage	a par (300)	a par (210)	a par (111)	c par (210)	c par (111)	a moyen	c moyen	écart sur a	écart sur c
0%	7,9654	7,9651	7,9622	4,5118	4,5165	**7,9642**	**4,5142**	0,0119	0,0068
0,5%	7,9664	7,9673	7,9620	4,5130	4,5180	7,9652	4,5155	0,0119	0,0068
5%	7,9557	7,9541	7,9577	4,5057	4,4994	7,9558	4,5025	0,0119	0,0068
100%	7,9394	7,9382	7,9465	4,4416	4,4327	**7,9414**	**4,4371**	0,0119	0,0067

Tableau III-8 : Paramètres de maille calculés à partir des spectres expérimentaux pour $LaBr_3:Ce^{3+}$ à différents taux de dopage. Les valeurs sont données en ångströms.

Ce qui donne, après correction du décalage des raies, les données du tableau III-9.

Taux de dopage	a par (300)	a par (210)	a par (111)	c par (210)	c par (111)	a moyen	c moyen	erreur sur a	erreur sur c
0%	7,9664	7,9662	7,9632	4,5124	4,5171	**7,9653**	**4,5148**	0,0040	0,0023
0.5%	7,9659	7,9668	7,9615	4,5127	4,5177	7,9647	4,5152	0,0040	0,0023
5%	7,9629	7,9613	7,9650	4,5098	4,5035	7,9631	4,5066	0,0040	0,0023
100%	7,9477	7,9465	7,9548	4,4462	4,4373	**7,9497**	**4,4418**	0,0040	0,0022

Tableau III-9 : Paramètres de maille calculés à partir des spectres expérimentaux corrigés pour $LaBr_3:Ce^{3+}$ à différents taux de dopage. Les valeurs sont données en ångströms.

Les valeurs des paramètres de maille de $LaBr_3$ et $CeBr_3$ données par les tables cristallographiques sont respectivement :

$LaBr_3$: a =7,9713 Å c = 4,5216 Å

$CeBr_3$: a = 7,952 Å c = 4,444 Å

Les valeurs moyennes obtenues après correction sont donc plus proches des valeurs tabulées, bien qu'avec une plus grande erreur que dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$. Nous retenons donc ces valeurs après correction pour l'estimation des paramètres de maille de $LaBr_3:Ce^{3+}$.

Evolution des paramètres de maille

Les graphiques suivants représentent la variation des paramètres de maille dans $LaCl_3$:Ce et $LaBr_3$:Ce. Sont représentés dans chaque graphique la valeur moyenne en fonction du taux de cérium, avec indication de la marge d'erreur retenue. Deux courbes sont données dans le cas des diagrammes de $LaBr_3$:Ce. Elles correspondent aux valeurs obtenues avant et après correction spectrale.

$LaCl_3:Ce^{3+}$

Comme montré sur les figures III-10 et III-11, les paramètres de maille suivent une évolution à peu près linéaire (loi de Végard), avec des écarts à la linéarité à chaque fois compris dans l'intervalle d'incertitude. A titre de comparaison, la droite qui traduit cette linéarité a été représentée sur chacun des diagrammes en pointillés.

On retient donc pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ une évolution linéaire du paramètre de maille.

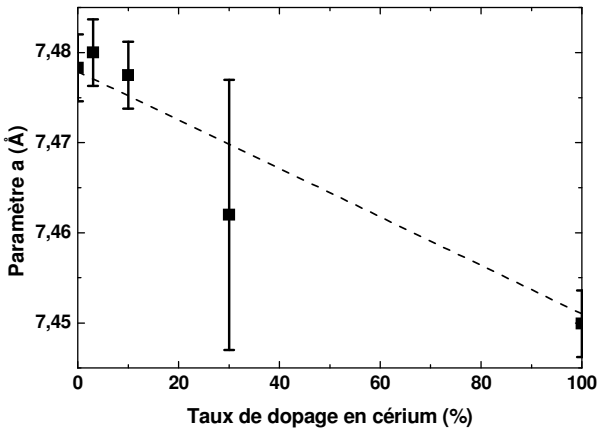


Fig. III-10 : Variation du paramètre a en fonction du taux de dopage dans $LaCl_3:Ce^{3+}$. La droite en pointillés indique la variation linéaire obtenue à partir des tables cristallographiques

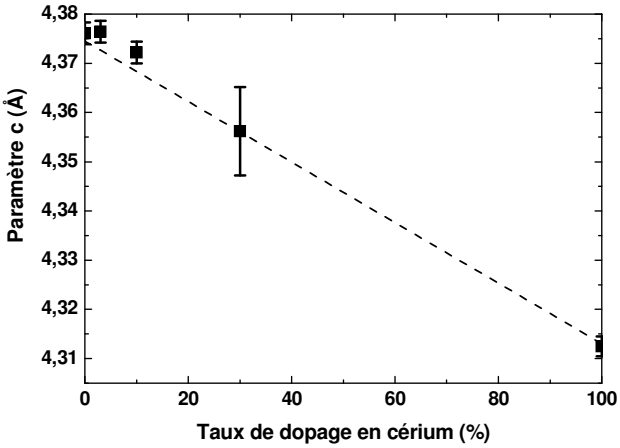


Fig. III-11 : Variation du paramètre c en fonction du taux de dopage dans $LaCl_3:Ce^{3+}$. La droite en pointillés indique la variation linéaire obtenue à partir des tables cristallographiques

$LaBr_3:Ce^{3+}$

Les paramètres de maille déterminés expérimentalement après correction due au décalage des raies sont représentés figs. III-12 et III-13. On y constate là encore une évolution linéaire du paramètre de maille. Cette évolution est moins nette que dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$, tout d'abord en raison du moindre nombre de points expérimentaux, d'autre par en raison du plus grand écart aux valeurs théoriques. Néanmoins, un dopage par insertion provoquerait une augmentation ou tout au moins une stabilité du paramètre de maille, quand un dopage par substitution provoque une diminution linéaire du paramètre de maille, dans le cas d'un dopant au rayon ionique plus petit. L'évolution que nous observons donc expérimentalement est donc bien le signe d'un dopage par substitution.

On retient donc la confirmation expérimentale que, pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ comme pour $LaBr_3:Ce^{3+}$, le dopage procède par substitution.

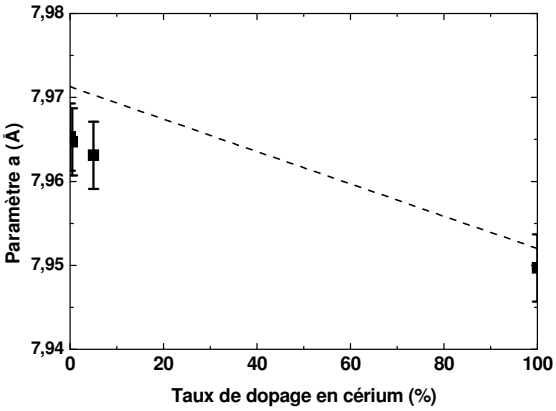


Fig. III-12 : Variation du paramètre a en fonction du taux de dopage dans $LaBr_3:Ce^{3+}$. La droite en pointillés indique la variation linéaire obtenue à partir des tables cristallographiques

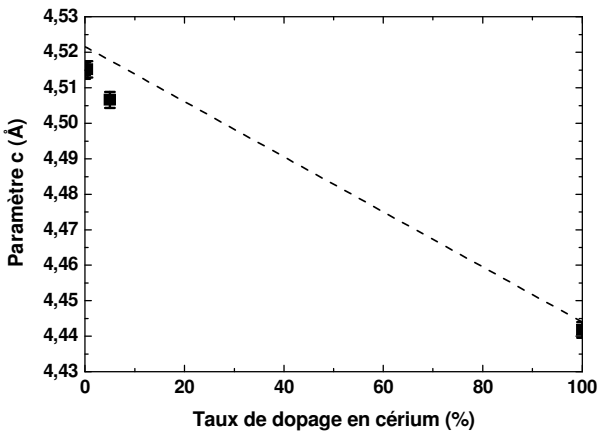


Fig. III-13 : Variation du paramètre c en fonction du taux de dopage dans $LaBr_3:Ce^{3+}$. La droite en pointillés indique la variation linéaire obtenue à partir des tables cristallographiques

Conséquences sur la croissance cristalline

Expérimentalement, le taux de dopage en cérium varie d'environ 1% dans nos cristaux [12].

L'effet d'une variation de 1% du taux de cérium engendrera donc une variation des paramètres de maille d'environ 3.10^{-4} Å, étalée sur toute la longueur du lingot. Cette variation, dans l'absolu très faible, peut être mise en regard de la variation attendue du paramètre de maille en raison du gradient thermique lors de la croissance cristalline : de l'ordre de grandeur de 10^{-2} Å (le détail ne peut être donné pour raison de confidentialité de la technique de croissance [13]). **Cette comparaison permet de constater que la variation du paramètre de maille dans le cristal en raison de la ségrégation du cérium n'est pas responsable de la fracturation du lingot, cette variation étant très faible au regard d'autres facteurs**.

I.B.3. Coefficients d'atténuation massique

Le coefficient d'absorption massique caractérise le pouvoir d'absorption du rayonnement incident par le matériau. Ce coefficient μ/ρ est tel qu'un faisceau incident de photons monoénergétiques d'intensité I_o pénétrant dans une couche du matériau d'épaisseur x et de densité ρ en sortira avec une intensité I donné par la loi exponentielle :

$$I = I_o \exp[-(\mu/\rho)x]$$

On l'obtient à partir des coefficients d'absorption massique de chaque élément en pondérant chaque atome par sa masse dans la molécule, lesquels coefficients sont disponibles dans les tables *ad hoc* [14]. Les valeurs ainsi calculées sont rassemblées Figs. III-14 et III-15 dans le cas respectivement de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ aux dopages standard de Saint-Gobain Cristaux&Détecteurs. Les irrégularités observées correspondent aux seuils des couches électroniques successivement ionisées (couches K et L principalement). Ces irrégularités sont à l'origine de la non-proportionnalité du scintillateur.

Pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ à 662 keV (énergie du photon γ émis par ^{137}Cs), nous retiendrons la valeur de 0,078 cm^2/g, et de 0,075 cm^2/g pour $LaBr_3:Ce^{3+}$. Ces valeurs sont utiles pour connaître la capacité de détection d'un détecteur fondé sur ce scintillateur.

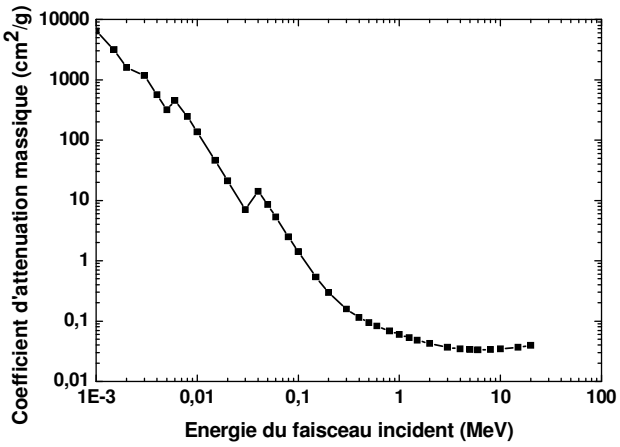


Fig. III-14 : Coefficient d'atténuation massique de $LaCl_3:Ce^{3+}$ dopé à 8% en fonction de l'énergie du faisceau incident

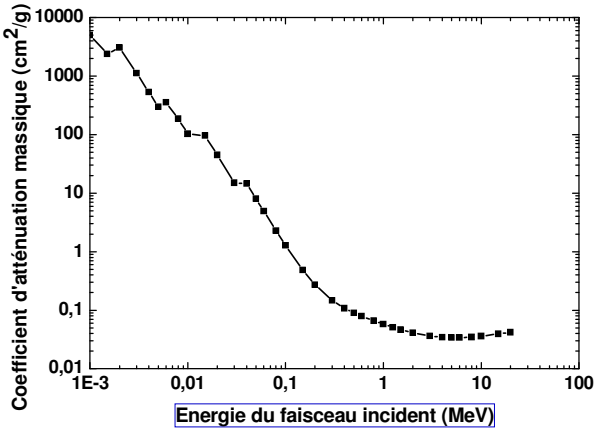


Fig. III-15 : Coefficient d'atténuation massique de $LaBr_3:Ce^{3+}$ dopé à 3% en fonction de l'énergie du faisceau incident

II.PROPRIETES CHIMIQUES ET DE CROISSANCE DU MATERIAU

II.A. Diagrammes de phase

Lors de la synthèse de matériaux dopés, la connaissance du diagramme de phase permet d'optimiser les conditions de tirage du matériau. Dans le cas de notre montage expérimental de croissance Bridgman, le gradient de température doit être appliqué au plus juste afin d'améliorer la qualité du cristal (diminution des fractures, obtention de grands blocs monocristallins). De plus, les impuretés non désirées du matériau sont également à prendre en compte dans la détermination du gradient thermique à appliquer. Il importe donc de connaître le point de fusion du matériau en fonction du taux de dopage en cérium et de la concentration en impuretés. L'impureté principale du matériau étant l'oxygène (sous forme d'oxyhalogénure de lanthane), les diagrammes de phase choisis pour cette étude sont LaX_3-CeX_3 et LaX_3-LaOX.

Les points de fusion des mélanges étudiés ont été obtenus par Analyse Thermo-Différentielle (ATD) sur un appareil NETZSCH STA 409. Avant toute mesure, les échantillons ont été mis sous vide primaire par une pompe à palette pendant deux périodes de 20 minutes avec remise à la pression atmosphérique par flux d'azote. La mesure a été faite sous flux d'azote à 50 mL/min. Chaque cycle de mesure comporte deux montées en température à 5°C/min chacune suivie d'une descente en température à 2°C/min. Les points de fusion ont été déterminées en prenant en compte le point de rupture de pente (*onset point*). Un exemple de détermination de ces points est donné par la figure III-16

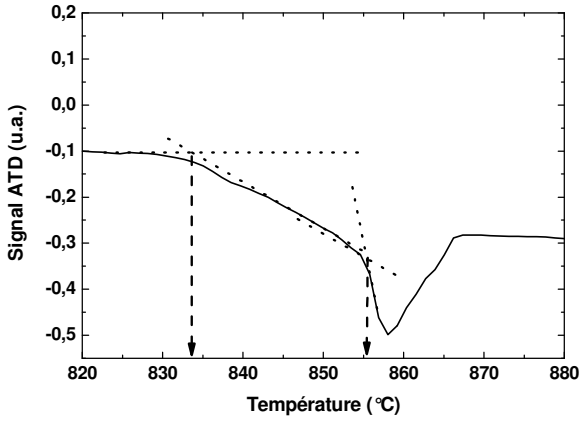


Fig. III-16 : courbe d'ATD et détermination des points de transition de phase.

II.A.1. Résultats expérimentaux

LaX_3-CeX_3

Les compositions étudiées ont été préparées en boîte à gant par utilisation de matières premières Aldrich-APL de degré de pureté égal à 99,9% mélangées dans les proportions voulues et broyés au mortier. Le diagramme de phase obtenu est donné fig. III-17.

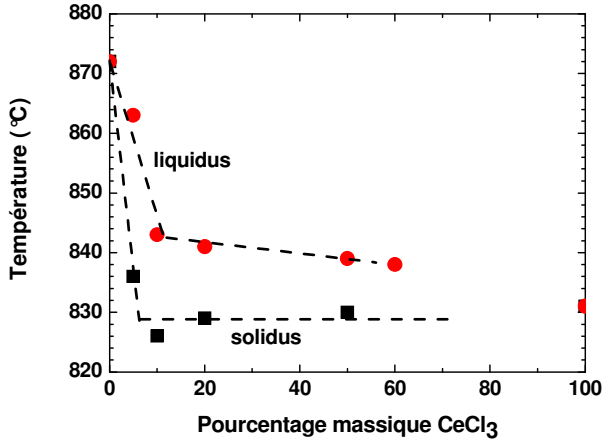


Fig. III-17 : Relevés expérimentaux du diagramme de phase du binaire $LaCl_3$-$CeCl_3$

On constate une chute de la température de fusion aux faibles teneurs en $CeCl_3$ en comparaison de $LaCl_3$ pur. Cette chute peut être estimée à 30°C pour une fraction molaire de 0,1 en $CeCl_3$ dans le binaire.

Le diagramme équivalent n'a pas pu être obtenu dans le cas du binaire $LaBr_3$-$CeBr_3$, en raison de la sublimation détectée par la pesée de l'échantillon en cours de mesure et qui modifie considérablement la composition de l'échantillon en cours de mesure. Pour résoudre ce problème de sublimation, nous avons préfondu les compositions à étudier dans des ampoules en quartz sous vide afin d'en tirer des blocs compacts à la surface spécifique plus faible et donc permettant d'espérer réduire la masse sublimée pendant la mesure. Mais cette technique s'est avérée incapable de réduire la sublimation et présente l'inconvénient majeur de faire apparaître une phase bromosilicate de lanthane dans des proportions pouvant dépasser les 10%. Pour cette même raison, nous n'avons pu étudier le binaire $LaBr_3$-LaOBr.

$LaCl_3$-LaOCl

Suivant la même technique que pour le binaire $LaCl_3$-$CeCl_3$, nous obtenons le diagramme de phase de la figure III-18.

(diagramme confidentiel)

Fig. III-18 : Relevés expérimentaux du diagramme de phase du binaire $LaCl_3$-LaOCl

A noter qu'une attention moindre a été portée à la partie droite du diagramme, cette partie étant trop éloignée du cas pratique pouvant être rencontré lors de la cristallogenèse du scintillateur.

Là encore, on constate une chute de la température de fusion du binaire lorsque l'oxychlorure a une teneur correspondant à une impureté (quelques pourcents au maximum).

II.A.2. Interprétation – effet cryoscopique

L'abaissement observé du point de fusion lors de l'augmentation de la proportion d'impuretés dans un composé donné est appelé effet cryoscopique.

L'abaissement cryscopique Δ_{fp} s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta_{fp} = \frac{X_2}{A}$$

Avec X_2 la proportion molaire de l'impureté et A le coefficient cryoscopique qui se calcule en fonction de la chaleur latente de fusion L, de la constante des gaz parfaits R et de la température de fusion T_{fus} par la formule :

$$A = \frac{L}{RT_{fus}^2}$$

Les tables donnent pour valeur de la chaleur latente de fusion de $LaCl_3$ 37,6 kJ/mol, en précisant que cette valeur est incertaine [15]. Cette valeur donner un coefficient cryscopique valant $3{,}5.10^{-3}$ SI, ce qui correspond, pour une impureté de fraction molaire égale à 0,1, à un abaissement cryoscopique

$$\Delta_{fp} = 0{,}1 / 3{,}5 \times 10^{-3} = 29K$$

On retrouve donc avec un excellent accord la valeur observée expérimentalement dans le cas du binaire $LaCl_3$-$CeCl_3$ (environ 30 K).

Pour le binaire $LaCl_3$-LaOCl, l'abaissement cryoscopique observé est plus grand : pour une teneur molaire en LaOCl de 1%, l'abaissement peut être estimé à 10°C, soit une valeur égale au triple de ce qu'on aurait observé avec $CeCl_3$. Pour expliquer cette différence au-delà des incertitudes sur les valeurs expérimentales, nous pouvons noter que les structures de la maille de $LaCl_3$ et $CeCl_3$ sont identiques, avec des paramètres de maille très proches et une loi de Végard de variation des paramètres de maille en fonction de la teneur en cérium dans le binaire très bien respectée comme nous l'avons vu dans la partie précédente. En revanche, la structure de LaOCl est très différente, ce qui causera une perturbation de la maille plus forte, perturbation dont l'effet destructurant sur la maille de $LaCl_3$ rajoute une instabilité supplémentaire se traduisant en termes énergétiques en un abaissement de la température de fusion. **L'abaissement cryoscopique dans le binaire $LaCl_3$-LaOCl est alors plus grand**.

Il faudra donc tenir compte de cet abaissement cryoscopique lors de la préparation d'échantillons dopés. Cet abaissement cryoscopique peut être chiffré entre 3°C et 10°C par pourcent molaire d'impureté, le chiffre étant lui-même fonction de la compatibilité structurale du dopant avec la matrice, dans le cas de $LaCl_3$.

La chaleur latente de fusion de $LaBr_3$ vaut 54,2 kJ/mol pour une température de fusion égale à 1058 K (785°C) [16]. **L'abaissement cryoscopique sera donc plus faible que pour $LaCl_3$: il vaudra 17°C pour une fraction molaire en impureté égale à 0,1**. Cette valeur à lier à la considération structurale suivante : le rapport anion/cation plus grand dans le cas de $LaBr_3$ confère à la matrice une structure de type UCl_3 plus stable que pour $LaCl_3$ et acceptant ainsi mieux le dopage.

II.A.3. Effets des impuretés sur le tirage

La croissance Bridgman est responsable d'une ségrégation des impuretés dont la concentration dans la phase liquide à l'interface avec le solide peut être donnée par la relation de Scheil-Gulliver [17]:

$$C_L = C_o (1 - f_s)^{k-1}$$

où C_L est la concentration en soluté dans le liquide à l'interface, C_O est la concentration initiale en impureté, f_S est la fraction solidifiée et k le coefficient de ségrégation. Cette relation s'appuie sur les quatre hypothèses suivantes :

- La diffusion à l'état solide est considérée comme étant négligeable (composition figée dans le solide au-delà de l'interface), ce qui est très probable.

- La diffusion à l'état liquide est considérée comme étant très rapide, totale, et ne constitue donc pas un facteur limitant à l'homogénéité du bain. En pratique, cette hypothèse est souvent vérifiée [18].
- L'interface de croissance est plane et régulière, ce qui est probable en croissance Bridgman.
- Les impuretés sont indépendantes les unes des autres. Les coefficients de ségrégation sont indépendants de la composition et de la température. Nous admettrons cette hypothèse en l'absence d'éléments permettant de la valider ou de l'infirmer.

Dans nos échantillons expérimentaux, les impuretés correspondent très majoritairement au dopage en cérium, lequel vaut environ 4% dans $LaBr_3$ et 8% dans $LaCl_3$. La détermination du coefficient de ségrégation du cérium permettra donc d'obtenir l'évolution du point de fusion de la couche limite du liquide à l'interface liquide-solide. Ce point devra être compris dans la gamme de température couverte par le gradient thermique du four Bridgman employé pour la plus grande fraction possible de solidification de l'échantillon. Lorsque cette température de fusion de la couche limite sera supérieure au point le plus chaud du gradient thermique du four, la solidification de la phase liquide restante sera brutale et incontrôlée et nuira à la monocristallinité de l'échantillon.

II.B. Impuretés du matériau[2]

II.B.1. Impuretés élémentaires

La plupart des impuretés présentes dans le matériau ont pu être dosées par spectrométrie de masse (GDMS) ou dans le cas du cérium par analyse par absorption atomique (ICP). Une exception notable est l'ion fluorure.

Les éléments dosés par GDMS sont toutes présentes à des teneurs de l'ordre du ppm ou moins, à l'exception de l'oxygène dont la proportion dans le matériau dépend des précautions prises pendant la synthèse, et d'un halogène : le chlore dans le cas de $LaBr_3:Ce^{3+}$ et le brome dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$, en raison de la proximité de ces éléments dans la classification périodique et de leur séparation difficile et onéreuse.

L'ion fluorure dans $LaCl_3:Ce^{3+}$ a été dosé par chromatographie ionique à haute performance à l'ENSCP. La solution à doser a été obtenue en diluant 164,5 g de $LaCl_3:Ce^{3+}$

[2] Certains résultats donnés dans cette partie concernent des informations confidentielles liées au processus industriel et ne pourront donc pas être justifiées, ni précisées dans une extension dépassant les besoins de prévision des conditions de tirage.

dans 800 mL d'eau, afin d'obtenir une solution à 837 mmol/L. Les solutions étalon ont-elles été préparées à des teneurs de 30 ppm, 80 ppm et 130 ppm. Après avoir dissous une quantité calculée de fluorure de sodium dans de l'eau (45,8 mg NaF dans 100 mL d'eau) et dilué 1000 fois cette solution pour obtenir une solution mère d'anion à 10,9 µmol/L (ce qui, rapporté à notre solution à doser, correspond à 130 ppm d'ions fluorures), nous avons prélevé et dilué 50 mL de la solution mère dans des rapports 3/13 et 8/13 afin d'obtenir nos trois solutions étalon.

La comparaison des aires du signal lié à l'ion fluorure dans les 4 solutions mesurées permet d'extrapoler la teneur en fluorure de notre échantillon (cf. Fig. III-19). **Il en ressort que notre solution de $LaCl_3:Ce^{3+}$ contient 24 ppm d'ion fluorure**.

Ce résultat permet de considérer le fluor comme un des polluants majeurs du matériau, en comparaison des autres impuretés élémentaires. Néanmoins, ce degré d'impureté reste très raisonnable et sera sans effet attendu sur les conditions de tirage De plus le fluor n'est pas nuisible à la scintillation de l'ion Ce^{3+} dans les matrices $LaCl_3$ et $LaBr_3$ en raison de la forte électronégativité du fluor empêchant tout risque d'auto-ionisation du cérium excité dans sa configuration 5d[1].

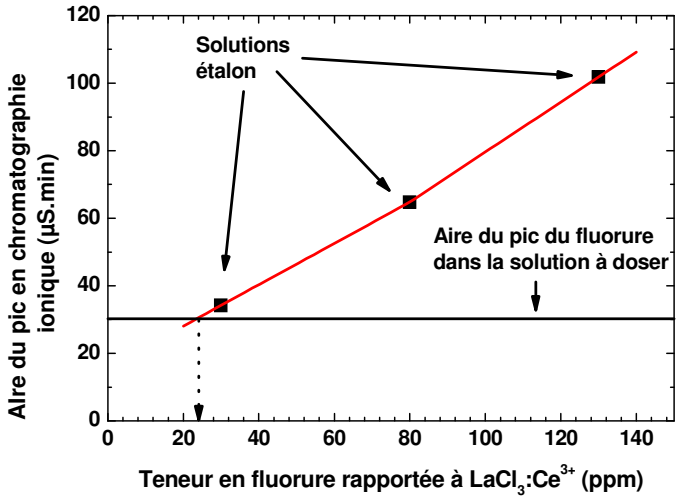


Fig. III-19 : Réponse du fluorure en chromatographie ionique des trois solutions étalon et d'une solution de $LaCl_3:Ce^{3+}$.

II.B.2. Coefficients de ségrégation des terres rares

Les coefficients de ségrégation *k* des terres rares ont été évalués dans $LaBr_3$ à partir de prélèvements[3] dans des zones précises d'échantillons dopés en ions Ce^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+} et Yb^{3+}. Les valeurs correspondantes sont données dans le tableau III-10.

[3] Je remercie Dominique Richaud, de Saint-Gobain Cristaux&Détecteurs, de m'avoir communiqué ses relevés de concentration sur des échantillons étudiés par ses soins.

Elément	Ce	Sm	Eu	Tb	Tm	Yb
k	0,8	0,8	0,9	0,13	0,38	0,08

Tableau III-10 : coefficients de ségrégations établis pour certaines terres rares dans $LaBr_3$

On y constate une décroissance de ce coefficient avec le numéro atomique de l'élément, ce qui signifie que les ions au rayon ionique le plus petit (numéro atomique élevé) s'insèrent plus difficilement dans la maille. Cela est *a priori* dû a la plus grande différence de rayon ionique entre la terre rare concernée et l'ion La^{3+} ainsi substitué.

Cela signifie que pour une concentration initiale C_o dans le bain avant que la solidification ne démarre, la concentration dans le solide final dépendra de l'élément et sera d'autant plus variable que l'élément sera lourd. Si nous nous attachons lors de la croissance cristalline à ce que 90% du bain soit solidifié sous contrôle de la concentration en dopant (cf. partie II.A.3), alors la concentration la plus élevée en ion cérium dans la phase liquide à l'interface liquide-solide sera toujours inférieure à 1,3 fois la concentration initiale du bain (ce niveau n'étant donc dépassé que pour le dernier décile de bain à solidifier). Il faudra donc tenir compte lors du choix du gradient de température de la concentration maximale en cérium dans la partie liquide : elle pourra atteindre 5%, pour un dopage initial du bain à 4%. Or une augmentation de 1% de la teneur en cérium abaissera le point de fusion d'environ 2°C dans $LaBr_3$ et d'environ 3°C dans $LaCl_3$. Il est donc important de prévoir une gamme de température du gradient thermique contenant le point de fusion du mélange ciblé avec une marge d'au moins 4°C. **En pratique, un compromis entre le gradient le plus faible possible et la meilleure marge possible nécessaire à cause de la ségrégation sera de 5 à 10°C**.

II.B.3. Bruit de fond radioactif du matériau

Les applications de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ dans la détection des éléments radioactifs (sécurité aux frontières, contrôle de sites sensibles,...) nécessite le plus faible niveau possible d'impuretés radioactives dans le matériau. Nous avons pour cela mesuré le spectre de « *pulse height* » d'un cylindre de 1 pouce de diamètre et 0,1 pouce de longueur de $LaBr_3:Ce^{3+}$ soumis à sa propre irradiation γ par la présence des impuretés (l'halogénure importe peu, la contamination par des éléments radioactifs étant en toute vraisemblance due à la matière première des lanthanides).

Le spectre correspondent est présenté fig. III-20. Les pics ont été identifiés à l'aide des émissions γ caractéristiques des éléments radioactifs les plus communs. On y retrouve la chaîne de filiation de ^{227}Ac dans la partie droite du spectre (la chaîne de filiation principale est $^{227}Ac \rightarrow {}^{227}Th \rightarrow {}^{223}Ra \rightarrow {}^{219}Rn \rightarrow {}^{215}Po \rightarrow {}^{211}Pb \rightarrow {}^{211}Bi \rightarrow {}^{207}Tl \rightarrow {}^{207}Pb$).

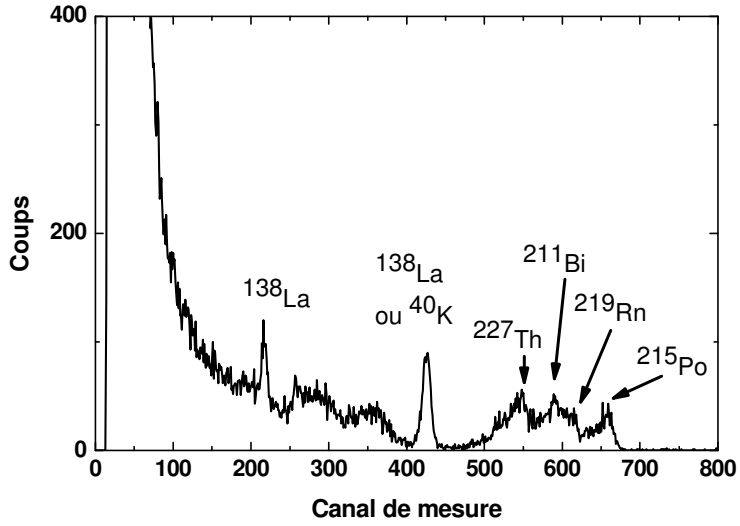


Fig. III-20: bruit de fond radioactif d'un échantillon de $LaBr_3:Ce^{3+}$

Deux autres pics sont également visibles, au canal 427 et au canal 216. Une première étude a évoqué la possibilité que la première raie soit due à l'isotope ^{40}K (émission γ caractéristique à 1461 keV) [19]. Néanmoins cette étude ne mentionne pas le pic détecté au canal 216. En revanche, Balcerzyk et al. ont attribué ces deux pics à la désintégration de ^{138}La (respectivement en ^{138}Ce avec émission γ à 1435,8 keV et en ^{138}Ba avec émission γ à 788,8 keV) [20]. La présence de ^{40}K n'est donc pas avérée.

L'isotope ^{138}La a une abondance naturelle de 0,09% rapporté à l'élément La. Néanmoins, il est à noter que les scintillateurs à base de lutécium, autres scintillateurs solides inorganiques très performants, sont davantage pénalisés, le lutécium ayant un isotope radioactif, ^{176}Lu, dont l'abondance relative naturelle vaut 2,5%. En revanche, la présence de ^{138}La sera particulièrement pénalisante pour la détection d'explosifs à base d'engrais, cette détection se faisant fréquemment sur la base de l'identification de ^{40}K.

Les pics de la chaîne de filiation de ^{227}Ac nous renseignent sur l'activité radioactive de $LaBr_3:Ce^{3+}$: **nous trouvons une activité de 0,018 Bq/cm^3. Ce taux sera à prendre en compte pour les applications de détection nécessitant un seuil particulièrement bas de bruit de fond**.

II.C. Étude RPE de l'ion Ce^{3+} dans LaX_3

Les matrices $LaCl_3$ et $LaBr_3$ dopées par des terres rares paramagnétiques (Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+},...) ont été étudiées en RPE il y a une quarantaine d'années en raison de leur structure simple, de la distance cation-cation faible (4,5 Å dans $LaCl_3$) et du dopage aisé en terres rares trivalentes, ce qui a permis d'étudier la théorie de la RPE de paires d'ions, et en

particulier différents mécanismes de couplage) [21-24]. D'après la structure, on voit que chaque cation a deux cations proches voisins équivalents et six autres cations seconds voisins. Pour une concentration c en terre rare, si on suppose une distribution statistique des ions, la probabilité de trouver une paire isolée est de $c^2(1-c)$ alors que la probabilité de trouver une paire de seconds voisins isolée est $3c^2(1-c)$. Le facteur de correction à apporter dans le cas de la présence de terre rare voisine à ces paires en premier voisin est de c^3 et de $3c^3$ en second voisin. Ainsi, on obtiendra de simples paires isolées pour une concentration peu élevée, typiquement de l'ordre de c = 0,01.

Le principe de la RPE de l'ion Ce^{3+} est rappelé dans l'annexe B. Pour résumer, à basse température, l'ion Ce^{3+} se comporte comme un système de spin effectif $\tilde{S} = \tilde{1}/2$. De plus, quel que soit l'isotope, le spin nucléaire est nul, ce qui entraîne l'absence de couplage hyperfin. Par conséquent, pour un site donné, le signal RPE de Ce^{3+} sera composé d'une unique raie lorsque les positions seront magnétiquement équivalentes.

II.C.1. Attribution des signaux RPE – analyse des variations angulaires

Les spectres de RPE de l'ion Ce^{3+} dans un cristal de $LaBr_3:Ce^{3+}$, enregistrés à 5 K, avec un champ magnétique perpendiculaire à l'axe c ou à un des plans de clivage sont donnés figs. III-21 et III-22, respectivement. Les spectres de RPE de l'ion Ce^{3+} dans un cristal de $LaCl_3:Ce^{3+}$ sont équivalents et seront donnés à l'annexe B.

La transition de plus grande intensité dans la figure III-22 correspond à l'ion Ce^{3+}. Cette raie est en champ magnétique minimum (facteur g maximum, cf. paragraphe IV.D.2 du chapitre 2) quand le champ magnétique $\vec{B}_o$ est parallèle à l'axe c. On n'observe pas d'éclatement du signal quand $\vec{B}_o$ s'éloigne de l'axe c, ce qui indique que l'ion Ce^{3+} est en site de symétrie axiale. Il respecte donc la symétrie C_3 autour de l'axe c comme attendu d'après la structure de $LaBr_3$ et conformément à l'hypothèse d'un **dopage par substitution**. Nous avons ainsi confirmation de ce type de dopage, des ions Ce^{3+} en insertion n'étant pas détectés par notre étude.

Une autre transition correspond à une espèce paramagnétique en site Ce^{3+} : on l'observe sur la figure III-22 à plus bas champ que la transition du cérium et se déplaçant de façon identique au cérium pendant la rotation de l'échantillon, ce qui indique que les deux espèces sont dans des sites de symétrie C_3. Ce signal disparaît lorsque la température augmente (voir Fig. III-23). Il s'agit donc sans doute d'un ion terre rare paramagnétique, que nous n'avons pas identifié.

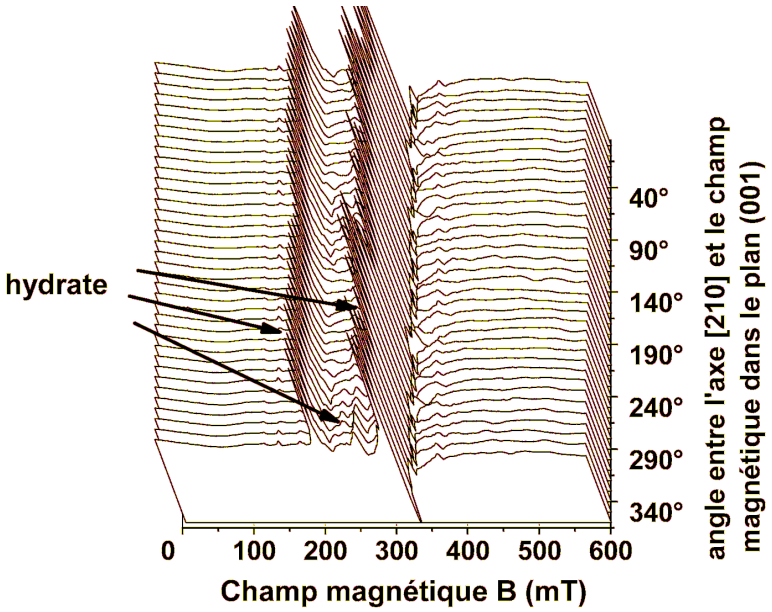


Fig. III-21 : Spectres RPE à 5 K de l'ion Ce^{3+} dans $LaBr_3$:Ce^{3+} tel que le champ magnétique $\vec{B}_O$ soit perpendiculaire à l'axe c [001]. Puissance : 0,2 mW ; amplitude de modulation : 0,8 mT ; fréquence de modulation : 100 kHz ; constante de temps : 10 ms ; fréquence : 9,4 GHz.

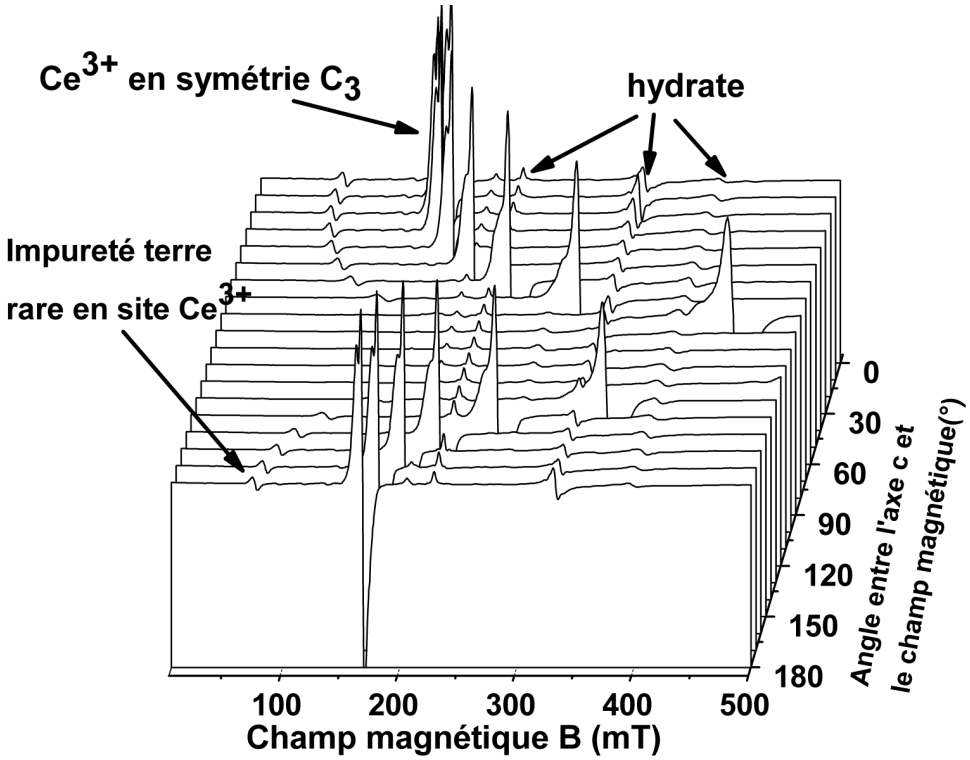


Fig. III-22 : Spectres RPE à 5 K de l'ion Ce^{3+} dans $LaBr_3$:Ce^{3+} tel que le champ magnétique $\vec{B}_O$ soit perpendiculaire à l'axe [100]. Puissance : 0,63 mW ; amplitude de modulation : 0,8 mT ; fréquence de modulation : 100 kHz ; constante de temps : 10 ms ; fréquence : 9,4 GHz.

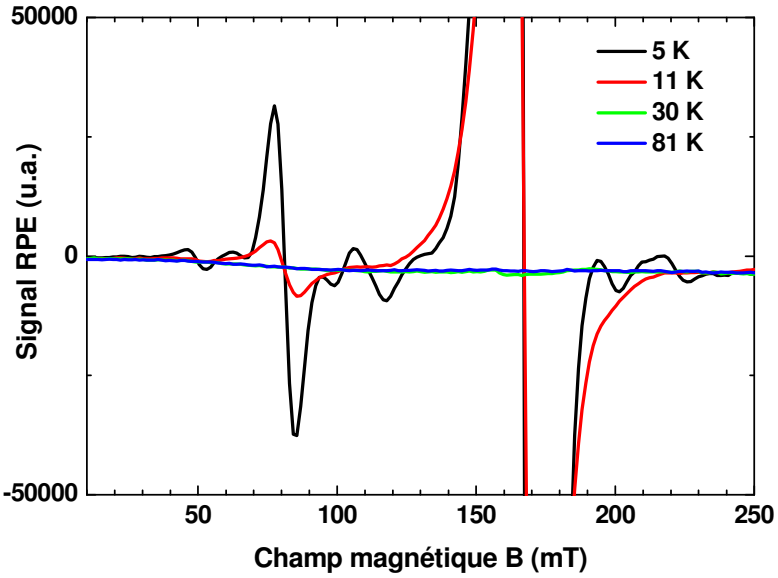


Fig. III-23 : Spectres RPE à différentes températures de l'ion Ce^{3+} dans $LaBr_3$:Ce^{3+} tel que le champ magnétique $\vec{B}_O$ soit parallèle à l'axe c [001].

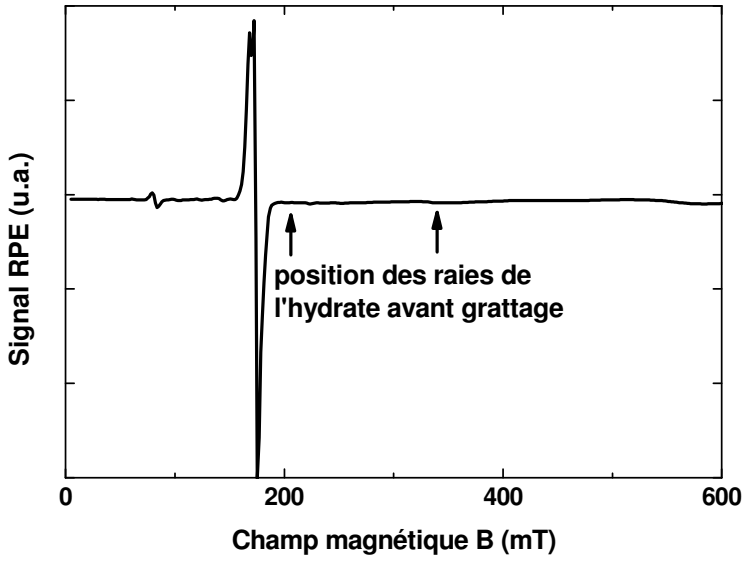


Fig. III-24 : Spectre RPE à 5 K de l'ion Ce^{3+} dans $LaBr_3$:Ce^{3+} après grattage de la couche d'hydrate et tel que le champ magnétique $\vec{B}_O$ soit parallèle à l'axe c [001]. Puissance : 0,63 mW ; amplitude de modulation : 0,8 mT ; fréquence de modulation : 100 kHz ; constante de temps : 10 ms ; fréquence : 9,4 GHz.

Les autres raies principales se retrouvent tant sur la figure III-21 que sur la figure III-22 et voient leur position inchangée quelle que soit l'orientation. Une structure amorphe est donc tout naturellement suspectée : l'hydrate. En sortant l'échantillon quelques instants de son tube de quartz pour gratter la surface avant de remettre l'échantillon dans le tube et de rapidement porter le tube à très basse température, nous obtenons un signal quasiment dépourvu de ces raies immobiles (voir Fig. III-24). L'hypothèse de transitions dues à la présence d'hydrate se confirme donc.

Afin de mieux se rendre compte de l'effet de couches hydratées de l'échantillons sur un échantillon, nous avons simulé le spectre RPE que donnerait l'ion Ce^{3+} situé dans deux environnements magnétiques amorphes, correspondant par exemple à deux couches plus ou moins hydratées de l'échantillon. Comme le montre la figure III-25, le spectre expérimental dû à l'hydrate est bien reproduit pour des paramètres valant pour le premier environnement (espèce $(Ce^{3+})_{hydr}^{(1)}$), g_x = 3,229, g_y = 1,690, g_z = 0,714, et pour le second environnement (espèce $(Ce^{3+})_{hydr}^{(2)}$), g_x = 2,989, g_y = 2,024, g_z = 0,764, respectivement. Il s'agit des valeurs déterminées pour le spectre en question, elles varient légèrement d'un échantillon à l'autre.

Malgré la présence de l'hydrate, le spectre de RPE apparaît donc particulièrement simple, une seule impureté paramagnétique propre à l'échantillon étant détectée.

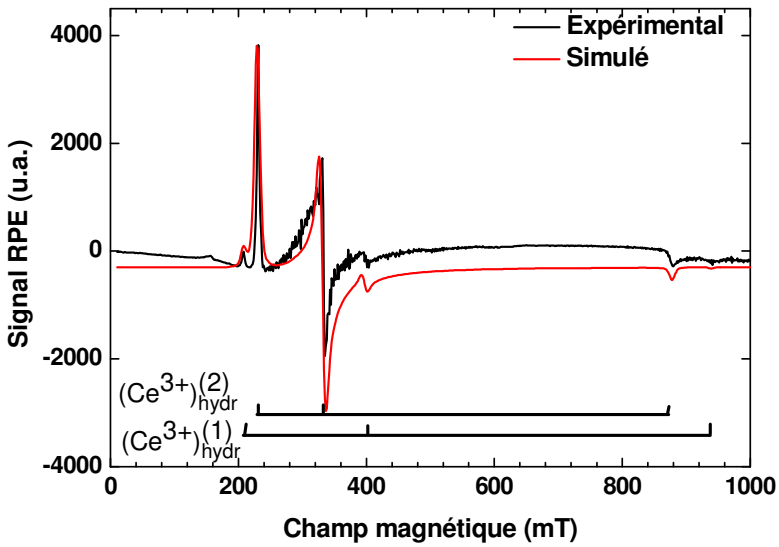


Fig. III-25 : simulation des transitions RPE dues des ions Ce^{3+} dans des couches hydratées amorphes

Néanmoins, un regard plus précis nous permet de constater une **structure complexe pour la raie attribuée à l'ion Ce^{3+}.**

II.C.2. Etude de la raie RPE de l'ion Ce^{3+}

La forte concentration en cérium dans nos échantillons d'une part, les nombreuses études sur la RPE de l'ion Ce^{3+} dans $LaCl_3$ et $LaBr_3$ d'autre part, pourraient nous conduire à envisage la présence de paires d'ions pour expliquer cette forme particulière. Mais nous pouvons exclure cette hypothèse en raison des paramètres donnés pour les transitions de paires d'ions, qui ne correspondent pas à notre spectre.

Cette structure dédoublée est simulée de façon très satisfaisante par trois raies de forme lorentzienne (en fait dérivées de lorentzienne), comme le montre la figure III-26.

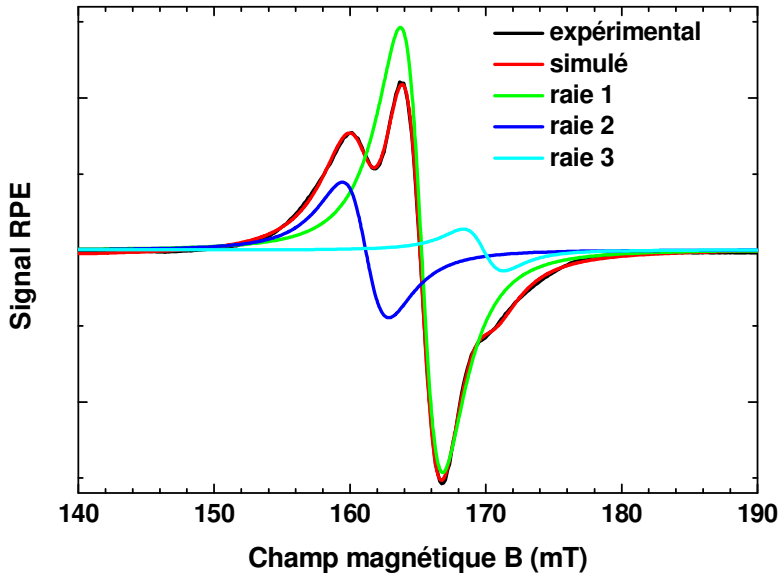


Fig. III-26 : Spectre RPE à 5 K de l'ion Ce^{3+} dans $LaBr_3$:Ce^{3+} tel que le champ magnétique $\vec{B}_O$ soit parallèle à l'axe c [001] et ajustement par trois raies dérivées de lorentziennes.

L'ensemble des transitions observées du cérium dans la figure III-22 ont été ainsi ajustées par deux raies dérivées de lorentziennes (la troisième, plus petite, n'a pas été intégrée dans l'ajustement en raison du bruit de fond trop important et des trop grandes incertitudes sur ses paramètres). Les facteurs g correspondant à ces raies ajustées sont représentés dans la figure III-27. Leur évolution angulaire correspond à celle d'une symétrie axiale avec **pour la transition à plus bas champ des valeurs propres $g_{//}$= 4,174 et $g_{\perp}$ = 0,366 et pour la transition à plus haut champ des valeurs propres $g_{//}$= 4,067 et $g_{\perp}$ = 0,277**. Les paramètres pour l'ion Ce^{3+} isolé dans LaBr3 sont **$g_{//}$= 4,070 et $g_{\perp}$ = 0,12** [23]. Nos valeurs sont donc en bon accord avec les valeurs expérimentales de la transition à plus haut champ (celle d'intensité la plus grande sur la figure III-26). Ce qui permet d'attribuer cette transition à l'ion

Ce^{3+} isolé sans perturbation particulière. La plus grande erreur observée pour le facteur $g_\perp$ est explicable par la moindre fiabilité de nos mesures à champ magnétique élevé (non-linéarité).

La transition à plus bas champ ayant une largeur réduite, sa simulation par une fonction dérivée de lorentzienne est assez précise pour évaluer l'évolution angulaire de son intégrale double, proportionnelle à la population de spins concernée. Cette évolution est représentée figure III-28. On y constate une stabilité de cette population, ce qui signifie que cette transition correspond à une population précise d'ions Ce^{3+} donnant lieu à une transition légèrement décalée par rapport à la transition théorique attendue (et correspondant à la transition à plus haut champ). Nous formulons donc l'hypothèse **qu'il s'agit d'ions Ce^{3+} perturbés par des défauts assez distants.** La RPE est une technique très sensible et des défauts premiers voisins perturberaient la symétrie du site Ce^{3+} et donc l'évolution angulaire de ses paramètres. D'autre part, l'écart observé sur les facteurs g est faible.

Un ajustement plus précis du signal de l'ion Ce^{3+} peut se faire par trois transitions, comme nous l'avons fait figure III-26. Cette troisième transition correspond alors, dans cette hypothèse, à des ions Ce^{3+} en plus faible quantité et influencés différemment par ces défauts. Cette troisième transition correspond à une population équivalente à un quart de la population de la transition à plus bas champ, laquelle correspond également à une population équivalente à un quart de la population de la transition principale. **En comparant quatre échantillons à rendements lumineux différents, nous pouvons de plus voir que la répartition de population entre les deux transitions principales n'est pas corrélée au rendement lumineux** (voir Fig. III-29).

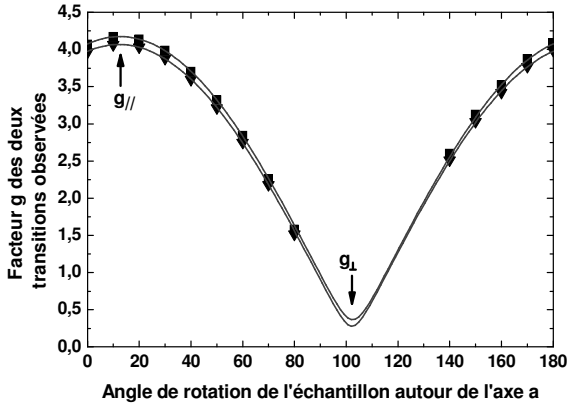


Fig. III-27 : Variation angulaire du facteur g dans le plan (100) pour le centre des deux transitions principales observées de l'ion Ce^{3+}. La courbe en trait plein est simulée par l'expression $g = (g_\perp^2 \sin^2\theta + g_{//}^2 \cos^2\theta)$.

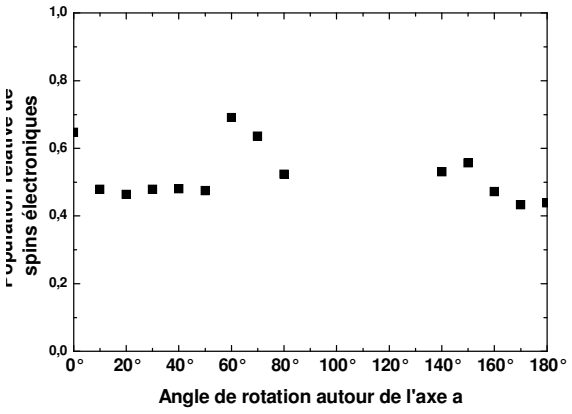


Fig. III-28 : Variation angulaire de la population de spins électronique mesurée pour la transition à champ le plus bas de l'ion Ce^{3+}(valeur relative, proportionnelle à la population réelle)

La conséquence de la présence d'ions Ce^{3+} perturbés par des défauts motivera l'étude de l'effet de ces défauts sur les propriétés de scintillation du matériau. Ce sera l'objet de la troisième partie du chapitre 4.

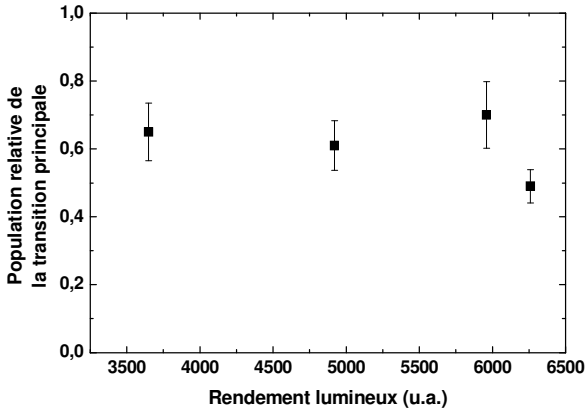


Fig. III-29 : Population relative de spins électronique mesurée pour la transition à champ haut (transition principale) de l'ion Ce^{3+}(valeur relative, proportionnelle à la population réelle), en fonction du rendement lumineux.

III. PROPRIETES OPTIQUES

La connaissance des propriétés optiques d'un scintillateur est utile à double raison. D'une part, la détermination de son indice de réfraction permet d'optimiser le couplage avec le dispositif de collecte de la lumière émise par le scintillateur. L'indice de réfraction fait ainsi partie des propriétés de base communiquées à l'acquéreur potentiel d'un scintillateur. D'autre part, les propriétés optiques dans l'infrarouge sont étroitement liées aux propriétés thermophysiques du matériau en cours de synthèse, et peuvent avoir un impact majeur sur la cristallogenèse. Ainsi, un mauvais contrôle de l'absorption du rayonnement thermique par le cristal en cours de croissance peut être à l'origine d'une croissance spirale, laquelle empêchera la fabrication de scintillateurs de grand format [25].

Comme nous le verrons, la détermination de l'absorption infrarouge d'un matériau nécessite la mesure de la réflectivité de ce matériau[4]. Or, l'hygroscopie de nos matériaux rend indispensable la mise en place de précautions particulières pour ce genre de mesure, la moindre formation d'hydrate modifiant profondément les propriétés de réflexion du matériau. La mise au point d'un mode opératoire particulier à température ambiante et l'application d'une technique adaptée de traitement des données expérimentales constituent un premier pas vers la connaissance complète en température des propriétés optiques du matériau. C'est la démarche que nous avons mise en œuvre ici.

[4] Nomenclature : nous utiliserons la terminologie –ance pour les grandeurs caractérisant une propriété de volume, et la terminologie –ité pour les grandeurs caractérisant une propriété d'interface

III.A. Spectroscopie d'absorption infrarouge : expérience et simulation

III.A.1. Absorption et fonction diéléctrique

Un rayonnement incident peut être complètement ou en partie réfléchi, complètement ou en partie transmis, ou complètement ou en partie absorbé (les phénomènes de diffusion ou d'interférence cohérente ne sont pas pris en compte dans cette sous-partie). Les grandeurs physiques qui rendent compte des fractions d'énergie réfléchie, transmise ou absorbée sont respectivement la réflectance ρ, la transmittance τ et l'absorptance α. La seconde loi de Kirchhoff traduit ce bilan énergétique par l'équation bilan fonction de la température *T*, du nombre d'onde σ et de l'angle d'incidence θ par rapport à la normale de l'échantillon:

$$\alpha(\sigma,T,\theta)+\rho(\sigma,T,\theta)+\tau(\sigma,T,\theta)=1$$

En notant *R(s,T)* la réflectivité et $T_r(s,T)$ le facteur de perte d'énergie au sein du matériau, on obtient les relations suivantes [26] :

$$\tau(\sigma,T)=\frac{\left[1-R(\sigma,T)\right]}{1-R^2(\sigma,T)T_r^2(\sigma,T)}T_r^2(\sigma,T)$$

et

$$\rho(\sigma,T)=R(\sigma,T)\left[1+\tau(\sigma,T)T_r(\sigma,T)\right]$$

La figure III-30 rend compte de ces différents phénomènes.

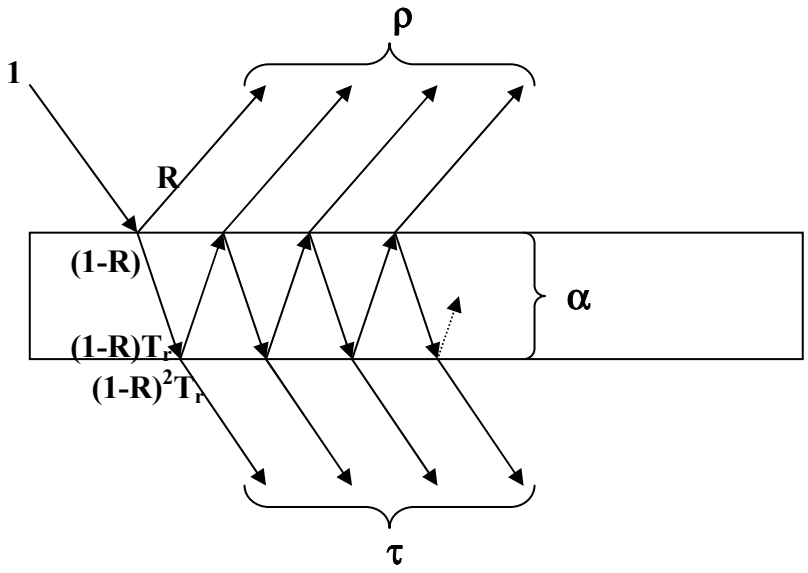


Fig. III-30 : réflexions et transmission multiples pour une lame homogène à faces parallèles optiquement polies ; l'énergie de la lumière incidente est normalisée à 1.

La détermination des fonctions *R(s,T)* et $T_r(s,T)$ permet donc d'obtenir ρ et τ, et donc l'absorptance du matériau. Dans le cas d'une lame à faces parallèles optiquement polies d'épaisseur *d*, nous avons, pour une incidence normale, les relations de Fresnel:

$$R(\sigma,T)=\left|\frac{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_\sigma}-1}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_\sigma}+1}\right|^2 \text{ et } T_r(\sigma,T)=\exp(-4\pi\,\mathrm{Im}(\sqrt{\tilde{\varepsilon}_\sigma})\sigma d)$$

où $\tilde{\varepsilon}_\sigma$ est la fonction diélectrique et Im la fonction partie imaginaire. Il y a donc un lien direct entre les propriétés d'absorption du matériau et la fonction diélectrique**. Il est donc possible de décrire un spectre d'absorptance à partir d'une fonction diélectrique donnée**. Cette même fonction permet par ailleurs d'obtenir l'indice de réfraction du matériau, selon la relation :

$$n_\sigma=\mathrm{Re}(\sqrt{\tilde{\varepsilon}_\sigma})$$

où Re est la fonction partie réelle.

Plusieurs modèles de fonctions diélectriques existent. Si l'on considère le cas d'un cristal polaire parfait diatomique cubique avec deux atomes par maille élémentaire, l'un chargé positivement et l'autre négativement (tels que NaCl), ce cristal possède six modes correspondant à deux grandes familles d'ondes pouvant se propager dans le cristal, les ondes acoustiques et les ondes optiques, et qui décrivent la dispersion des ondes élastiques dans la première zone de Brillouin du cristal. Dans un tel cristal diatomique cubique, il existe un mode longitudinal acoustique (LA), un mode longitudinal optique (LO), deux modes transverses acoustiques (TA) et deux modes transverses optiques (TO). la fonction diélectrique peut être donnée en première approximation par la relation du modèle de l'oscillateur de Lorentz (*modèle à trois paramètres*):

$$\tilde{\varepsilon}_\omega=\varepsilon_\infty+\Delta\varepsilon\frac{\Omega_{TO}}{\Omega_{TO}{}^2-\omega^2-i\gamma\omega}$$

où $\Delta\varepsilon$ représente la force diélectrique et Ω_{TO} la pulsation du mode transverse optique qui se propage au sein de la chaîne d'ions (voir par exemple référence [27] pour des détails supplémentaires). γ traduit la fonction d'amortissement de l'oscillateur. Cette relation est donnée par l'usage en fonction de la pulsation ω et non du nombre d'onde σ.

Dans le cas d'un cristal polaire présentant *n* modes élastiques optiques, cette équation s'élargit à tous ces modes pour donner la relation :

$$\tilde{\varepsilon}_\omega=\varepsilon_\infty+\sum_{j=1}^{n}\Delta\varepsilon_j\frac{\Omega_{jTO}}{\Omega_{jTO}{}^2-\omega^2-i\gamma_{jTO}\omega}$$

Ce modèle suppose entre autres que l'amortissement γ_{jTO} du mode j transverse optique ne dépend pas de la fréquence et qu'il a la même valeur que l'amortissement du mode LO correspondant, γ_{jLO}. Cette dernière hypothèse est rendue caduque par l'application de modèles

plus précis comme la forme factorisée de la fonction diélectrique (*modèle à quatre paramètres*):

$$\tilde{\varepsilon}_\omega = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{n} \frac{\Omega_{jLO}{}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jLO}\omega}{\Omega_{jTO}{}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}\omega}$$

Cette description peut encore être affinée par des modèles semi-quantiques rendant en particulier compte de la dépendance en fréquence de la fonction d'amortissement.

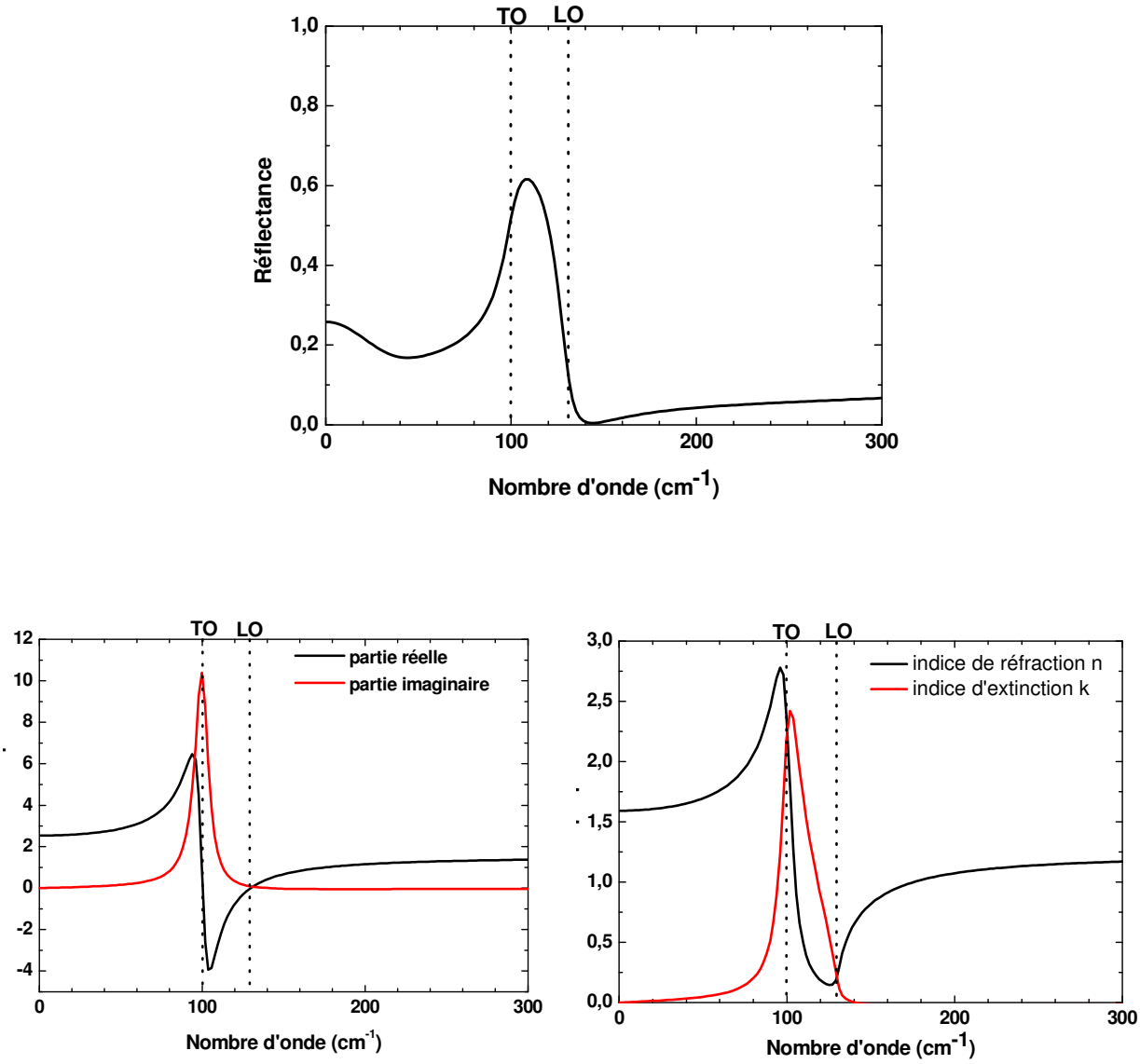


Fig. III-31 : Exemple de spectre de réflectance infrarouge d'un cristal dipolaire et fonctions optiques qui en découlent : fonction diélectrique $\tilde{\varepsilon}_\sigma$, indices optiques n_σ et k_σ. Les nombres d'onde des modes TO et LO ont été précisés.

La figure III-31 donne un exemple fictif de spectre de réflectance et les fonctions optiques qui en découlent. On y remarque que la plage comprise entre les nombres d'onde des modes TO et LO correspond à une très forte réflectance et à un coefficient d'extinction plus élevé. Cette bande d'opacité est appelée bande de *reststrahlen*.

III.A.2. Mode opératoire

Protection de l'échantillon

Les spectres de réflectance de $LaCl_3$ ont été étudiés vers 1970 dans le cadre de recherches sur les interactions électrons-phonons dans les lanthanides [28,29]. Néanmoins, ces études ont toujours mis en valeur la difficulté expérimentale liée à l'hygroscopie du matériau. La référence [28] précise que la bande de *reststrahlen* a pu voir son intensité diminuée du fait de la présence d'hydrates. Quant à la référence [29], elle met en évidence des bandes larges et de forte intensité correspondant aux bandes d'absorption infrarouge de l'eau. **Cette dernière référence n'a pas pu détecter une seule bande d'absorption infrarouge propre à $LaBr_3$ en raison de l'hydratation de l'échantillon**.

Les modes opératoires de ces études, fondés sur la protection par le vide ou l'atmosphère sèche, sont donc inefficaces et nous conduisent à envisager la protection de la surface autrement. **Nous avons donc décidé de couvrir les faces à protéger des échantillons par un autre matériau afin d'empêcher physiquement le contact de l'atmosphère environnante**, qu'elle soit à pression ambiante ou réduite. Les numéros atomiques de nos matériaux nous conduisent à prévoir des fréquences de vibration infrarouge particulièrement basses. Le matériau protecteur doit donc lui-même être transparent dans une large gamme spectrale. L'absorption infrarouge étant due au premier ordre à l'interaction entre une onde électromagnétique et les liaisons polaires du matériau, un matériau apolaire est approprié en ce qu'il ne présentera pas de grande bande d'absorption. **Pour cette raison, notre choix s'est porté sur des fenêtres en silicium (intrinsèque, c'est-à-dire non dopé)**.

Les échantillons, fraîchement clivés en boîte à gants (teneur en eau de l'atmosphère : environ 10 ppm), ont été plaqués entre deux plaques de silicium pur(Siltronix, France), de 350 ± 30 µm d'épaisseur, l'ensemble étant entouré de pâte Vacoplast (Sogev, France), afin d'une part de permettre l'adhérence de l'ensemble, d'autre part pour constituer un emballage hermétique de l'ensemble. La figure III-32 reprend le schéma de ce montage.

Banc de mesures

Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures de réflectance et de transmittance est construit autour d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, l'IFS 113v, fabriqué par Bruker et hébergé par le Centre de Recherche sur les Matériaux à Hautes Températures (CMRHT, CNRS Orléans). Ce spectromètre permet de couvrir une gamme spectrale qui s'étend de 10 cm^{-1} à 12 000 cm^{-1}, avec une résolution maximale de 0,1 cm^{-1}. Les sources utilisées dans notre cas sont une lampe à mercure entre 10 et 400 cm^{-1} et un globar pour l'infrarouge moyen (de 300 à 5500 cm^{-1}). Le montage interférométrique est un interféromètre de Michelson de type Genzel, dont la séparatrice est en mylar pour l'infrarouge lointain ou en germanium sur support KBr pour le moyen infrarouge. Enfin, le détecteur est un bolomètre refroidi à l'hélium liquide pour détecter les flux dans l'infrarouge lointain (de 10 à 400 cm-1 dans notre cas) ou un détecteur pyroélectrique en KBr recouvert d'une couche de sulfate de triglycine (TGS) aux propriétés ferroélectrique. Nous désignerons ce dernier détecteur par l'appellation DTGS par la suite.

Ce dispositif complet permet d'accéder aux fonctions $\rho(\sigma,T)$ et $\tau(\sigma,T)$.

Les courbes de simulation ont été effectuées à l'aide de l'indispensable logiciel FOCUS, développé au laboratoire CRMHT par le non moins indispensable Domingos de Sousa Meneses [30].

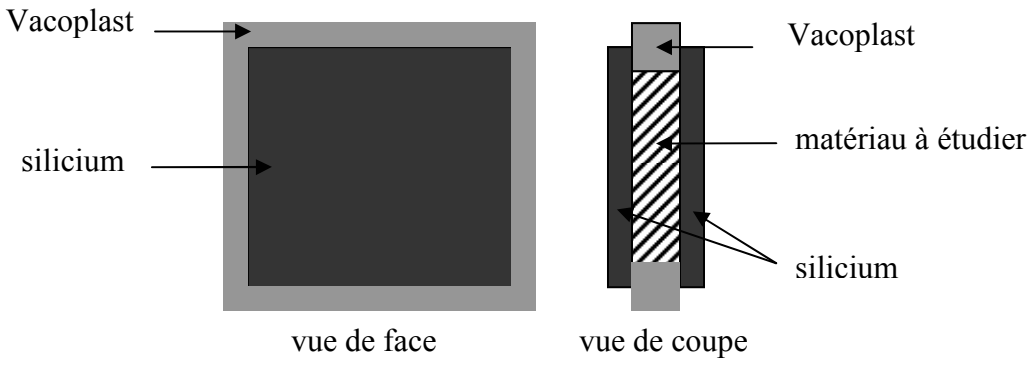


Fig. III-32 : schéma du montage de protection de l'échantillon.

Traitement numérique des multicouches

L'inconvénient de notre système de protection de l'échantillon est qu'il ne permet pas d'accéder directement à la réflectance et à la transmittance de l'échantillon. En effet, les

multiples réflexions internes complexifient considérablement les calculs, un rayon pouvant passer de nombreuses fois à travers les différentes interfaces et dans des sens opposés, avant de sortir en réflexion ou en transmission du multicouche silicium-échantillon-silicium. De plus, il faut tenir compte de la présence de lames d'air de part et d'autre de l'échantillon, d'épaisseur très fine (10^{-6}-10^{-5} m), en raison du simple contact mécanique entre l'échantillon et les plaques de silicium.

La simulation des fonctions optiques du silicium seul et de l'échantillon ensuite doivent permettre de reproduire les spectres expérimentaux du système multicouches. Pour cette simulation, il est nécessaire de tenir compte de la cohérence ou non de certaines couches, c'est-à-dire d'envisager ou non la présence d'un système d'interférences de la lumière au sein d'une couche. C'est en particulier vrai pour les lames d'air qui peuvent être particulièrement minces.

La méthode utilisée pour relier les coefficients de réflexion, de transmission et d'absorption de chaque couche et de chaque interface est fondée sur une approche matricielle décrite par Emanuele Centurioni [31] et dont la mise en œuvre dans notre cas est présentée à l'annexe C.

III.A.3. Spectres expérimentaux

Les spectres obtenus pour la lame de silicium sont donnés fig. III-33. On y constate comme attendu la très faible absorption sur la plus grande partie du domaine spectral étudié. Quelques bandes étroites d'absorption sont néanmoins obtenues entre 600 et 1200 cm^{-1}, correspondant à des absorptions secondaires dues à des effets du type quadrupôle électrique. La réflectance s'établit principalement à un niveau correspondant à 48% du rayonnement incident. Les tables donnent pour la constante diélectrique du silicium une valeur de 11,7. Une telle valeur conduit à une réflectance de 46% si l'on ne tient pas compte des effets de cohérence, ce qui montre la bonne précision de notre système de mesure.

Les spectres des systèmes multicouches comprenant l'échantillon de $LaCl_3:Ce^{3+}$ sont donnés figure III-34 tandis que les équivalents concernant $LaBr_3:Ce^{3+}$ sont donnés figure III-35. On y remarque la présence d'une large zone de transmission nulle, vers 2400 cm^{-1}, correspondant à l'absorption due au cérium. Il s'agit en l'occurrence des transitions intraconfigurationnelles des états 4f de l'ion Ce^{3+}. Le couplage spin-orbite lève en effet la dégénérescence des niveaux 4f en deux états $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ séparés par environ 2000 cm^{-1} d'après le diagramme de Dieke [32].

Les deux échantillons, de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$, ont tous deux une épaisseur d'environ 2,9 mm. Néanmoins l'échantillon de bromure est deux fois moins dopé en cérium : il contient donc moins d'ions Ce^{3+}. Nous remarquons ainsi que le système multicouches de $LaCl_3:Ce^{3+}$ est totalement opaque sur une zone assez large tandis que celui de $LaBr_3:Ce^{3+}$ n'est jamais totalement opaque, la bande étant par ailleurs plus étroite. L'absorption linéaire

du cérium est donc moins forte pour l'échantillon de $LaBr_3:Ce^{3+}$ que pour celui de $LaCl_3:Ce^{3+}$, comme attendu d'après les taux de dopage.

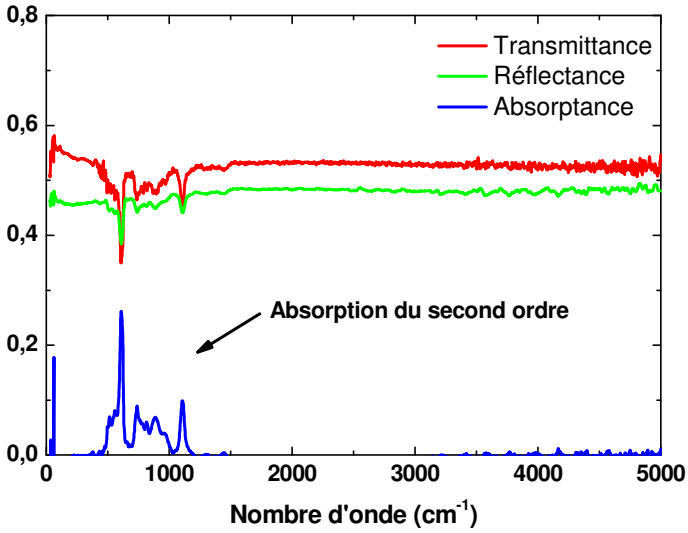


Fig. III-33 : Spectres de réflectance, transmittance et absorptance d'une lame de silicium de 350 µm d'épaisseur

Des ondelettes apparaissent sur les spectres de réflectance, en particulier pour le système de $LaCl_3:Ce^{3+}$. Ces ondelettes sont très certainement dues à un système d'interférences cohérentes qui s'est établi dans les lames d'air enfermées dans le système multicouches. Il faudra donc tenir compte de cette cohérence, en particulier aux nombres d'onde les plus élevés, lors du traitement des données.

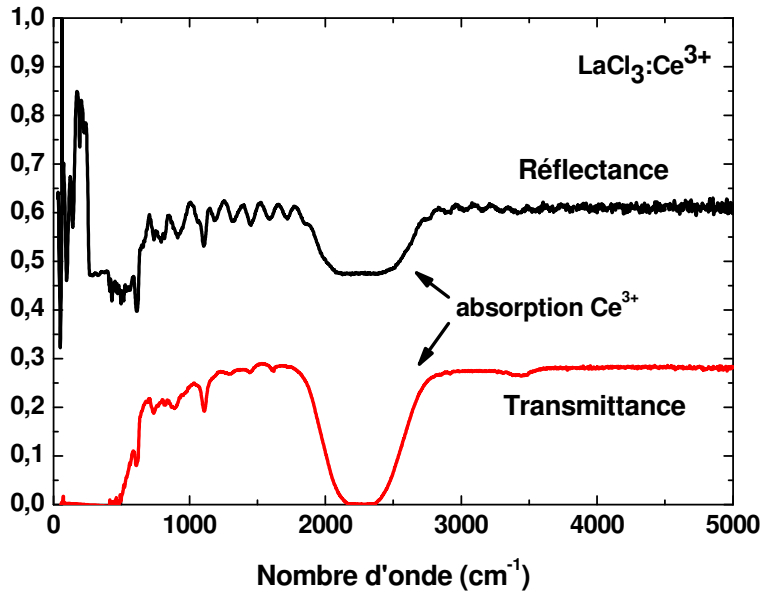


Fig. III-34 : Spectres de réflectance et de transmittance du système multicouche à base de $LaCl_3:Ce^{3+}$

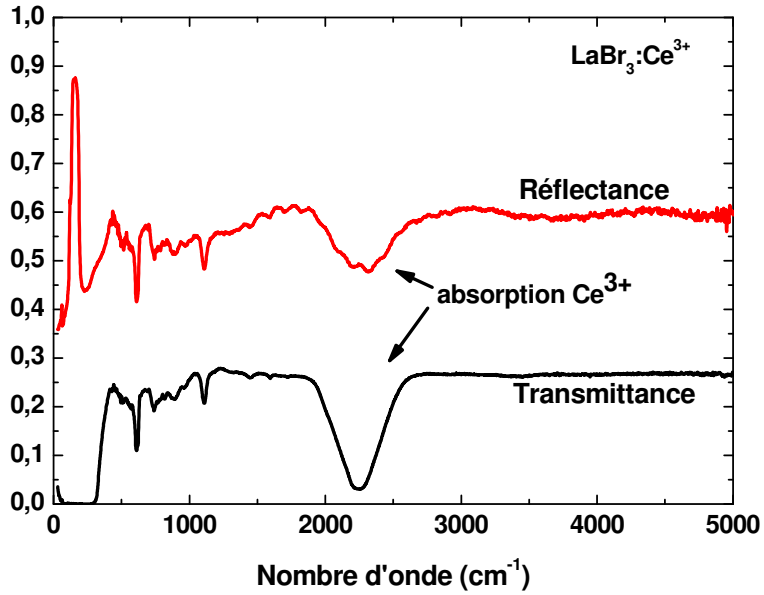


Fig. III-35 : Spectres de réflectance et de transmittance du système multicouche à base de $LaBr_3:Ce^{3+}$

III.A.4. Simulation des spectres

En utilisant d'une part la valeur indiquée pour la constante diélectrique du silicium (11,7), et en tenant compte d'autre part des absorptions secondaires du silicium, on peut ajuster la courbe expérimentale de réflectance du silicium comme présenté figure III-36.

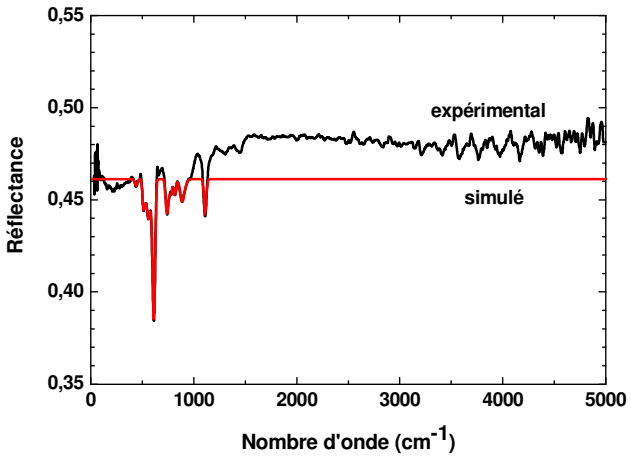


Fig. III-36 : spectres de réflectance expérimental et simulé d'une lame de silicium.

Les absorptions secondaires entre 400 et 1000 cm^{-1} sont très facilement simulées à partir de gaussiennes, ce qui conduit à une fonction diélectrique de la forme :

$$\varepsilon = 11{,}7 + i\sum_j G_j(\sigma)$$

où i est la racine carrée complexe de (-1) et G_j une famille de j fonctions gaussiennes, chacune ajustant un pic d'absorption du silicium. 16 fonctions gaussiennes ont été utilisées dans la modélisation de la figure III-33. Le détail des paramètres de ces fonctions gaussiennes est donné à l'annexe D.
L'écart de 2 points de pourcentage de la réflectance du matériau à haut nombre d'onde peut être expliqué par des différences faibles mais réelles d'orientation de l'échantillon de référence (un miroir « parfait ») et de notre échantillon. Il permet de fournir un ordre de grandeur de l'erreur systématique de mesure.

Le spectre de réflectance de $LaCl_3:Ce^{3+}$ de la figure III-34 montre un ensemble d'ondelettes caractéristique d'un système d'interférences. Ceci révèle là encore la nécessite de tenir compte de la cohérence de la lame d'air.

La simulation obtenue à partir du logiciel FOCUS permet de modéliser de façon satisfaisante les fonctions diélectriques des halogénures de lanthane, comme le montrent les

figures III-37 et III-38. Le système d'interférences particulièrement visible dans la figure III-37 n'est pas gênant en soi, il est lié à la lame d'air et non pas au matériau que nous cherchons *in fine* à simuler.

Suivant un modèle à trois paramètres, on trouve les valeurs rassemblées dans le tableau III-11.

Matériau	**$LaCl_3:Ce^{3+}$**	**$LaBr_3:Ce^{3+}$**
ε_∞ (constante diélectrique)	3,39	3,78
$\Delta\varepsilon$ (force diélectrique)	9	5,2
Ω_{TO} (pulsation du mode transverse optique)	140 cm^{-1}	119 cm^{-1}
γ (fonction d'amortissement)	13	9,6

Tableau III-11 : paramètres de simulation de la fonction diélectrique de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ suivant le modèle à trois paramètres (voir III.A.1)

.

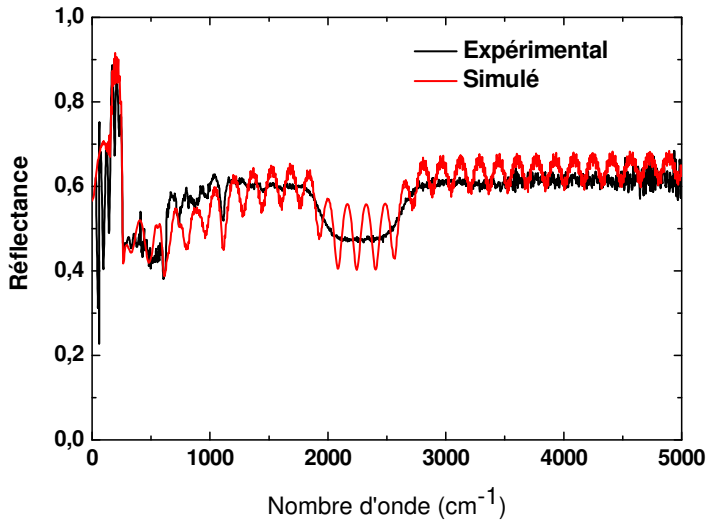


Fig. III-37 : spectres de réflectance expérimental et simulé du système multicouche à base de $LaCl_3:Ce^{3+}$

Nous pouvons alors simuler à partir de ces paramètres la réflectance et la transmittance d'une lame d'épaisseur donnée. Les figures III-39 et III-40 représentent de telles fonctions pour une lame d'épaisseur égale à 1 cm, pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$, respectivement. Nous y constatons une différence majeure fonction du taux de cérium : le plus fort taux de dopage dans $LaCl_3:Ce^{3+}$ est à l'origine d'un élargissement conséquent de la bande d'absorption à 2250 cm^{-1} et abaisse en conséquent l'ensemble de la courbe de transmittivité**. Le matériau est donc particulièrement opaque dans une large portion du spectre. L'absorptance n'est inférieure à 50% qu'à partir de 3000 cm^{-1}**.

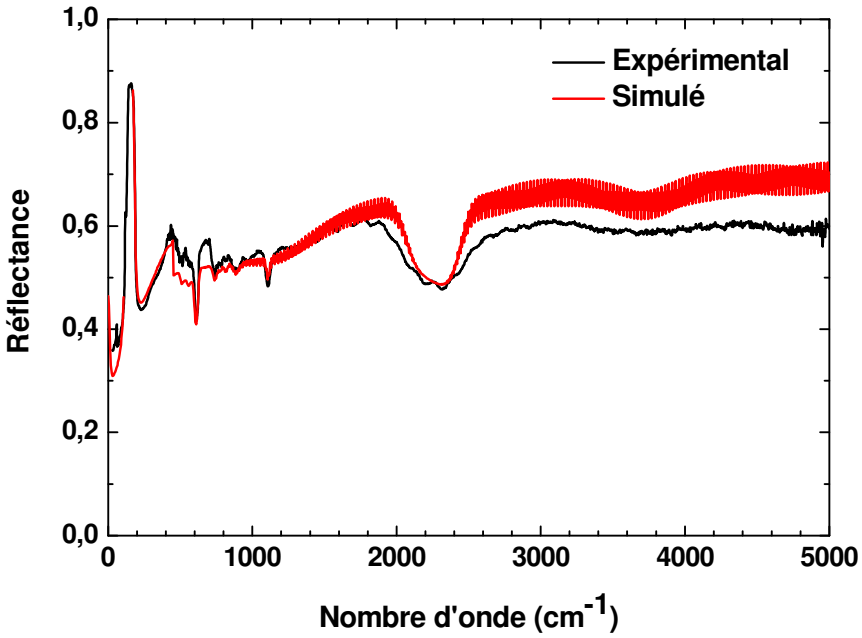


Fig. III-38 : spectres de réflectance expérimental et simulé du système multicouche à base de $LaBr_3:Ce^{3+}$

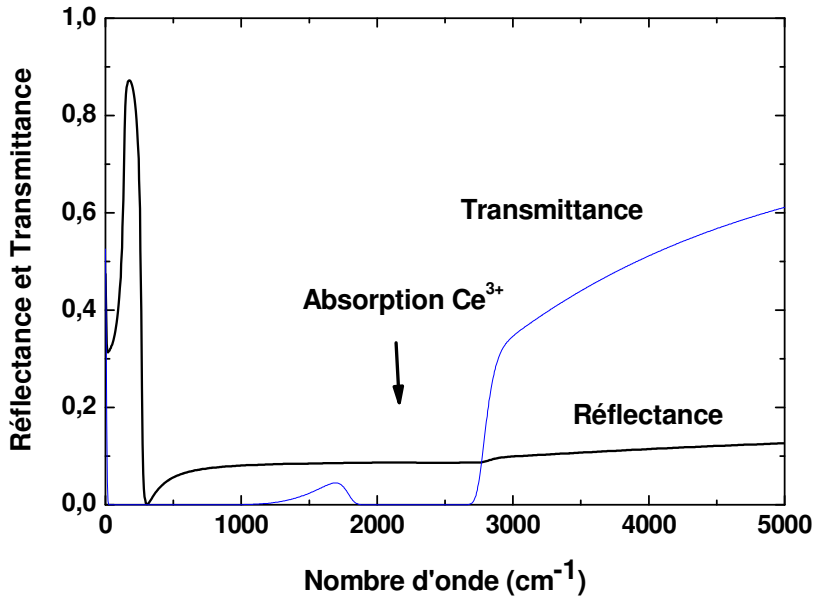


Fig. III-39 : spectres de réflectance et de transmittance d'une lame de $LaCl_3:Ce^{3+}$ de 1 cm d'épaisseur déduit d'après la simulation

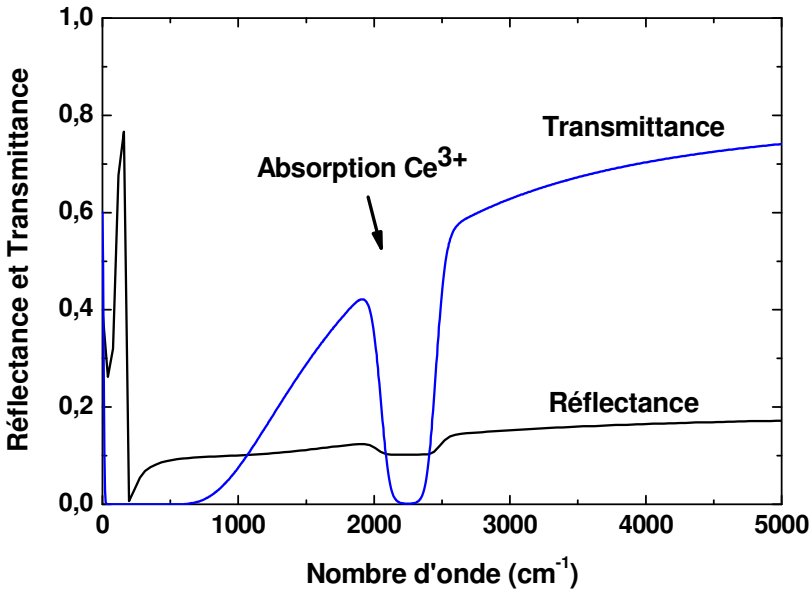


Fig. III-40 : spectres de réflectance et de transmittance d'une lame de $LaBr_3:Ce^{3+}$ de 1 cm d'épaisseur déduit d'après la simulation

Des améliorations peuvent encore être apportées à ces simulations. D'une part, en prenant en compte les processus multiphonons : le front de transmission, qui est la zone située à droite de la bande de *reststrahlen* et où la transmittance du matériau croît, est directement lié aux interactions multiphonons. D'autre part, les propriétés optiques du matériau doivent avoir une légère anisotropie, le polyèdre de coordination du lanthane étant légèrement distordu, avec des liaisons plus longues dans le plan perpendiculaire à l'axe c (plan (001) – cf. paragraphe I.A.3 de ce chapitre). Cette anisotropie sera à l'origine de propriétés optiques dépendante de la polarisation de la lumière incidente. Les mesures de réflectance et de transmittance correspondantes sont délicates, en raison de la difficulté qu'il y a à manipuler des échantillons orientés en boîte à gants pour les placer entre deux lames de silicium. Une préparation des échantillons en salle sèche pourra éluder ce problème.

III.A.5. Perspectives de mesure en température

Le mode opératoire choisi a donc permis d'obtenir les spectres de réflectance et de transmittance pour nos matériaux, sans dégradation particulière due à l'hydrate. Nous pouvons donc l'adapter à une mesure en température, la surface de l'échantillon étant bien protégée contre l'oxydation. Il faudra toutefois travailler dans une atmosphère la plus pauvre possible en oxygène (si possible sous vide primaire), afin de ne pas oxyder la lame de silicium. Enfin, un boîtier d'encapsulation sur mesure, avec des ouvertures latérales, pourra efficacement remplacer la pâte vacoplast pour des mesures à haute température.

III.B. Propriétés optiques UV-visible – simulation quantique ab initio

Les outils de simulation sont un autre moyen de contourner le problème posé par l'hygroscopie du matériau. Par des techniques de simulation fondées sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), on peut arriver à prévoir certaines propriétés structurales et physiques de matériaux, en particulier les propriétés optiques. Les calculs faits par Xavier Rocquefelte, de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (CNRS Nantes) à partir du code WIEN2K permettent d'obtenir la valeur du moment de transition, lui-même lié à la probabilité de transition par absorption d'une onde d'énergie donnée. Cette probabilité de transition est directement proportionnelle à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. C'est alors une transformation de Kramers-König qui conduira à la partie réelle de la fonction diélectrique, et donc aux fonctions optiques du matériau.

Le code WIEN2K s'appuie sur la théorie DFT, laquelle sous-estime fréquemment la largeur de bande interdite du matériau. L'emploi d'un opérateur « ciseau » chargé de recaler la structure de bande déterminée par simulation quantique en fonction de la valeur expérimentale permet de résoudre ce problème et conduit à des valeurs plus précises des fonctions optiques.

Il en résulte les variations de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k du matériau, que l'on peut même exprimer selon l'axe c ou a du cristal. Les valeurs correspondantes sont données dans les graphiques des figures III-41 à III-44.

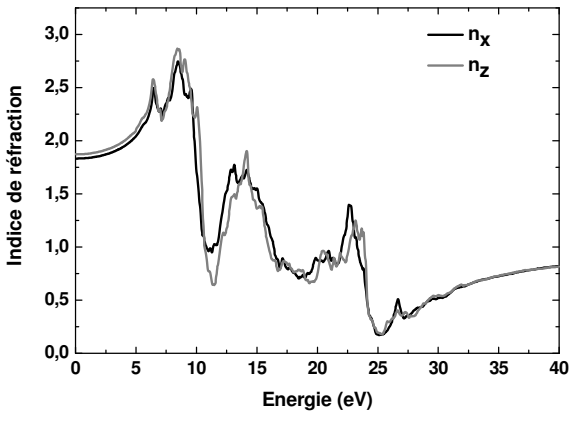


Fig. III-41 : indice de réfraction de $LaCl_3:Ce^{3+}$ obtenu par simulation quantique (composantes axiales n_x et n_z selon les axes a et c respectivement)

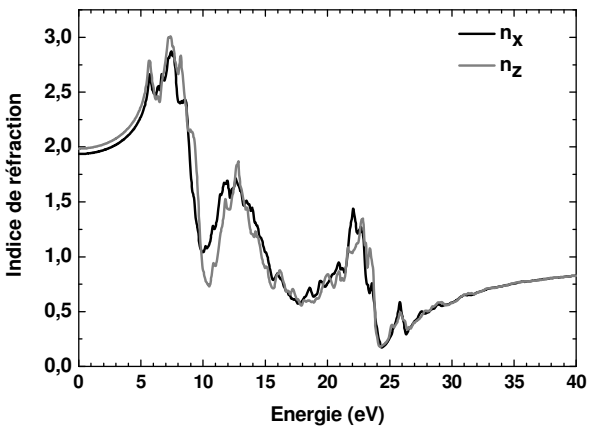


Fig. III-42 : indice de réfraction de $LaBr_3:Ce^{3+}$ obtenu par simulation quantique (composantes axiales n_x et n_z selon les axes a et c respectivement)

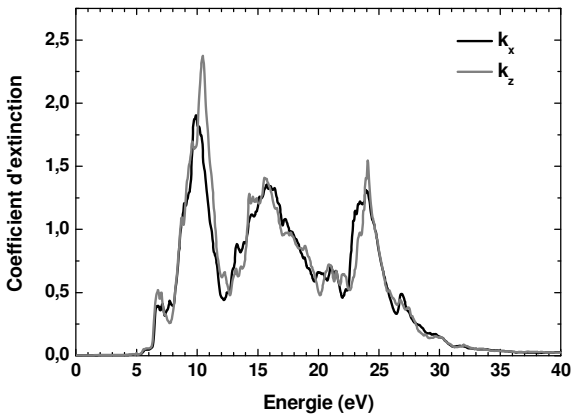


Fig. III-41 : coefficient d'extinction de $LaCl_3:Ce^{3+}$ obtenu par simulation quantique (composantes axiales n_x et n_z selon les axes a et c respectivement)

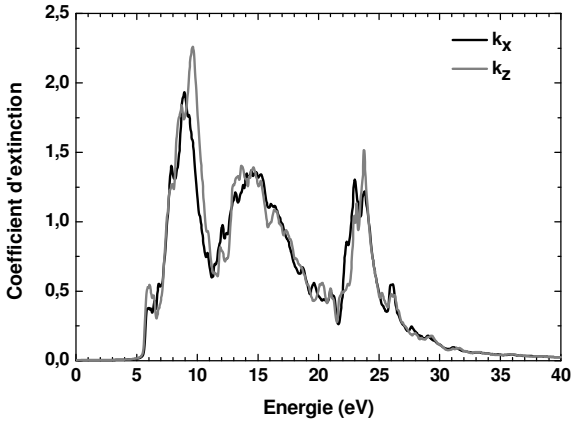


Fig. III-42 : coefficient d'extinction de $LaBr_3:Ce^{3+}$ obtenu par simulation quantique (composantes axiales n_x et n_z selon les axes a et c respectivement)

Les indices de réfraction mesurés sont en très bon accord avec ceux de notre simulation et ceux de la littérature (1,9 pour $LaBr_3$ et 1,8 pour $LaCl_3$) [33].

CONCLUSION

L'adaptation des modes opératoires a permis la détermination plus ou moins précise de nombreuses caractéristiques physico-chimiques de nos matériaux.

Une structure légèrement anisotrope est à l'origine de l'existence de plans de clivage rendant délicate la découpe du lingot en scintillateurs de dimensions et orientations particulières. Le dopage par l'ion Ce^{3+} se fait par substitution. La ségrégation attendue lors du tirage ne perturbe pas de façon conséquente les paramètres de maille et donc n'est pas responsable des fracturations observées du lingot.

La concentration mesurée des autres impuretés reste faible et donc permet d'appliquer un faible gradient dans notre four Bridgman, ce qui nous permettra ensuite de fabriquer des lingots expérimentaux de bonne qualité. La forte sensibilité aux impuretés du point de fusion de $LaCl_3$ mérite d'être soulignée. Elle est bien expliquée par la théorie de l'abaissement cryoscopique.

La présence d'impuretés radioactives (chaîne de filiation de ^{227}Ac) est gênante pour les mesures dans des environnements à très bas bruit de fond. Plus encore, la présence d'un

isotope radioactif naturel du lanthane, ^{138}La, dégradera la sensibilité du détecteur appliqué à la détection de ^{40}K (engrais, explosifs,...)

L'étude par RPE des scintillateurs a révélé la présence d'ions Ce^{3+} légèrement perturbées par un défaut proche, ponctuel ou étendu. Il sera intéressant de voir dans le chapitre suivant l'impact éventuel de la présence de défauts près du cérium sur la scintillation.

Enfin, nous avons pu obtenir pour la première fois des spectres de réflectance et de transmittance des matériaux, en remontant à la fonction diélectrique de ceux-ci. Des perspectives d'améliorations de la simulation et de mesures en températures sont ouvertes.

Références

[1] Garlaschelli, L.; Vidari, G. **Tetrahedron Letters *31***, (1990), 5815. *Anhydrous lanthanum trichloride, a mild and convenient reagent for thioacetalization*
[2] Henry, P. D. **The American Journal of Cardiology *66***, (1990), 3. *Atherogenesis, calcium and calcium antagonists*
[3] Metallinou, M. M.; Nalbandian, L.; Papatheorodou, G. N.; Voigt, W.; Emons, H. H. **Inorg. Chem. *30***, (1991), 4260. *Thermal analysis and Raman spectroscopic measurements on the scandium iodide - cesium iodide systems*
[4] Tiller, C. O.; Lilly, A. C.; LaRoy, B. C. **Phys. Rev. B *8***, (1973), 4787. *Ionic conduction in LaF_3 thin films*
[5] Eick, H. A., *Lanthanide and actinide halides*; In **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**; Gschneidner, K. A., Eyring, L., Choppin, G. R., Lander, G. H., Eds.; North-Holland: Amsterdam, 1994.
[6] Haschke, J. M., *Halides*; In **Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths**; Gschneidner, K. A., Eyring, L., Eds.; North-Holland: Amsterdam, 1979.
[7] Zachariasen, W. H. **J. Chem. Phys. *16***, (1948). *The UCl_3 type of crystal structure*
[8] Morosin, B. **Journal of Chemical Physics *49***, (1968), 3007-3012. *Crystal Structures of Anhydrous Rare-Earth Chlorides*
[9] Krämer, K.; Schleid, T.; Schulze, M.; Urland, W. M., G. **Z. für anorganische und allgemeine Chemie *575***, (1989), 61. *Three bromides of lanthanum: $LaBr_2$, La_2Br_5 and $LaBr_3$*
[10] Kojima, T.; Inoue, T.; Ishiyama, T. **J. of the Electrochemical Society of Japan *19***, (1951), 383. *Metallurgical research on cerium metal (part 5) studies on cerium compounds by X-ray analysis of crystal structure (report 2)*
[11] Zachariasen, W. H. **Acta Crystallographica *1***, (1948), 265. *Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types*
[12] Salvetat, T. "Ségrégation axiale dans les cristaux $LaCl_3$:Ce," Saint-Gobain Cristaux&Détecteurs, Mémorandum interne, 2004.
[13] Sellès, O. "Etude par DRX de la variation des paramètres de maille de LaX_3:Ce en fonction du taux de Cérium," Saint-Gobain Cristaux&Détecteurs, Mémorandum interne, 2004.
[14] Creagh, D. C.; Hubbel, J. H., *X-ray Absorption (or Attenuation) Coefficients, Sec. 4.2.4*; In **International Tables for Crystallography**; Wilson, A. J. C., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1992; Vol. C, pp 189-206.
[15] ***CRC Handbook of Chemistry and Physics***; 72th ed.; CRC Press.
[16] Rycerz, L.; Ingier-Stocka, E.; Ziolek, B.; Gadzuric, S.; Gaune-Escard, M. **Z. Naturforsch. *59a***, (2004), 825. *Heat capacity and thermodynamic properties of $LaBr_3$ at 300-1000 K*
[17] Scheil, E. **Z. Metallk. *34***, (1942), 70. *Retrograde saturation curves*
[18] Garandet, J.-P., *Croissance cristalline en phase liquide: éléments théoriques*; In **Cristaux massifs et en couches minces pour l'optique - Elaboration et caractérisation**; SFO, Ed.; EDP Sciences, 2005.
[19] Gautier, G.; Iltis, A.; Raby, P.; Née, J.-F. In *IEEE NSS-MIC*: Rome, Italie, 2004.
[20] Balcerzyk, M.; Moszynski, M.; Kapusta, M. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *537***, (2005), 50. *Comparison of $LaCl_3$:Ce and NaI(Tl) scintillators in γ-ray spectrometry*
[21] Hutchings, M. T.; Birgeneau, R. J.; Wolf, W. P. **Phys. Rev. *168***, (1968), 1026. *Magnetic interactions between rare-earth ions in insulators. I. Accurate electron paramagnetic resonance determination of Gd^{3+} pair interaction constants in $LaCl_3$*

[22] Baker, J. M.; Birgeneau, R. J.; Hutchings, M. T.; Riley, J. D. **Physical Review Letters *21***, (1968), 620-623. *High-degree exchange interaction between rare-earth ions*
[23] Riley, J. D.; Baker, J. M.; Birgeneau, R. J. **Proc. Roy. Soc. Lond. A *320***, (1970), 369. *Interactions between Ce^{3+} pairs and Nd^{3+} pairs in $LaCl_3$ and $LaBr_3$*
[24] Birgeneau, R. J.; Hutchings, M. T.; Rogers, R. N. **Physical Review *175***, (1968), 1116-1133. *Magnetic interactions between rare-earth ions in insulators. III. EPR measurements of Ce^{3+} pair-interaction constants in $LaCl_3$*
[25] Machida, H.; Hoshikawa, K.; Fukuda, T. **Journal of Crystal Growth *137***, (1994), 82. *Spiral growth of rutile crystal boules in the edge-defined, film-fed growth process*
[26] Siegel, R. ***Thermal radiation of heat transfer***; Taylor&Francis: Bristol, PA, 1992.
[27] Poulet, H.; Mathieu, J. P., Eds. *Spectres de vibration et symétries des cristaux*; Gordon & Breach: Londres, 1970.
[28] Berreman, D. W.; Unterwald, F. C. **Phys. Rev. *174***, (1968), 791. *Adjusting poles and zeros of dielectric dispersion to fit reststrahlen of $PrCl_3$ and $LaCl_3$*
[29] Taylor, M. D.; Cheung, T. T.; Hussein, M. A. **J. inorg. nucl. Chem. *34***, (1972), 3073. *Variations of the infrared spectra with the nature and structure of the rare earth metals halides*
[30] De Sousa Meneses, D.; Brun, J. F.; Echegut, P.; Simon, P. In *15e symposium sur les propriétés thermophysiques, Int. J. Thermophys.*: Boulder, Colorado, 2003.
[31] Centurioni, E. **Applied Optics *44***, (2005), 7532. *Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers*
[32] Dieke, G. H.; Crosswhite, H. M. **Applied Optics IP *2***, (1963), 675. *The spectra of the doubly and triply ionized rare earths*
[33] Chivian, J. S.; King, B. R.; Trimmier, J. R. **J. Opt. Soc. Am *65***, (1975), 357. *Index of refraction of some rare-earth halides at 6328 A*

Chapitre 4

Mécanismes de scintillation

« L'Art est moins fort que la Nécessité, et de loin. »
Eschyle, *Prométhée enchaîné*

I. Identification des centres luminescents ***121***

I.A. Étude par radioluminescence **121**

I.A.1. Radioluminescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$ 121

I.A.2. Radioluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$ 124

I.B. Étude des centres excitoniques **126**

I.B.1. Travaux antérieurs 127

I.B.2. Étude du comportement temporel des centres luminescents 128

I.B.3. L'hypothèse des excitons auto-piégés 129

I.B.4. Proposition d'un modèle - confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux 133

II. Processus de luminescence dans les halogénures de lanthane dopés cérium ***135***

II.A. Les transferts d'énergie vers les centres luminescents **135**

II.A.1. Les différents processus de transfert d'énergie 135

II.A.2. Description qualitative des mécanismes de transfert d'énergie 139

II.B. Modulation des performances de scintillation **140**

II.B.1. L'effet du taux de dopage en cérium 140

II.B.2. L'effet de la température 144

II.B.3. Conclusion 145

III. Caractérisation des défauts du matériau industriel ***149***

III.A. Étude par thermoluminescence à basse température **151**

III.A.1. Courbes de thermoluminescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$ 151

III.A.2. Courbes de thermoluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$ 157

III.B. Étude par thermoluminescence à haute température **160**

III.B.1. Mesures spectralement résolues 160

III.B.2. Mesures spectralement non résolues 164

III.B.3. Conclusion 174

III.C. La luminescence persistante (afterglow) **175**

III.C.1. Étude par thermoluminescence - «l'afterglow longue durée» 175

III.C.2. Étude par détection d'émission après irradiation X 182

IV. Pistes d'amélioration du matériau ***184***

Conclusion ***184***

Dans ce chapitre, nous allons nous efforcer de mettre en évidence et d'étudier les différentes espèces à l'origine du mécanisme de scintillation. Ces espèces peuvent avoir un rôle profitable ou au contraire être préjudiciables aux performances du matériau. Dans ce cas il importe de savoir si leur contribution peut être influencée par une modification faite au matériau.

Dans un premier temps, les centres luminescents seront identifiés, avant de déterminer les processus qui les impliquent. De nouvelles hypothèses seront ainsi formulées concernant le processus qui conduit à l'émission de lumière par le dopant Ce^{3+}.

Nous ferons ensuite ressortir la présence de défauts dans le cristal industriel standard qui affectent les performances de scintillation. La thermoluminescence est un outil performant pour ce type d'étude. A partir de ces résultats, nous chercherons à étudier les paramètres facilement modifiables par l'industriel afin de voir s'il est possible d'améliorer la performance de ces cristaux. De telles perspectives seront enfin commentées au regard des critères d'applicabilité industrielle. Cette dernière partie ne figure que dans la version confidentielle du mémoire.

I. IDENTIFICATION DES CENTRES LUMINESCENTS

I.A. Étude par radioluminescence

La radioluminescence, ou émission sous excitation X, permet d'identifier les centres luminescents présents dans le matériau. Cette étude a été faite entre 10 K et 300 K pour $LaCl_3$:Ce et à 300 K pour $LaBr_3$:Ce. Nous nous attendions à ce que l'ion Ce^{3+} soit un centre luminescent émettant suffisamment de lumière pour empêcher l'identification d'éventuelles espèces émettant à des longueurs d'onde voisines de celle de Ce^{3+}. Pour contourner cette difficulté, Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs nous a fourni un petit monocristal préparé dans les mêmes conditions que les cristaux standard, mais ayant un dopage très faible en cérium. La luminescence d'autres espèces ont pu ainsi être mieux étudiée.

I.A.1. Radioluminescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$

La figure IV-1 présente le spectre de radioluminescence de $LaCl_3$:Ce entre 200 et 950 nm à température ambiante. On y observe un pic dominant, centré sur 350 nm et dû au cérium [1]. L'autre pic d'intensité moindre entre 600 et 800 nm est un artefact causé par le

monochromateur, faisant apparaître pour tout signal à longueur d'onde λ un signal d'intensité moindre aux longueurs d'onde multiples de λ. Afin d'éluder ce problème et de s'intéresser à la présence d'éventuels signaux de faible intensité pour des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm, nous avons intercalé un filtre passe-haut qui coupe les longueurs d'ondes inférieures à 600 nm. Le spectre correspondant est inséré dans le coin supérieur droit de la figure IV-1.

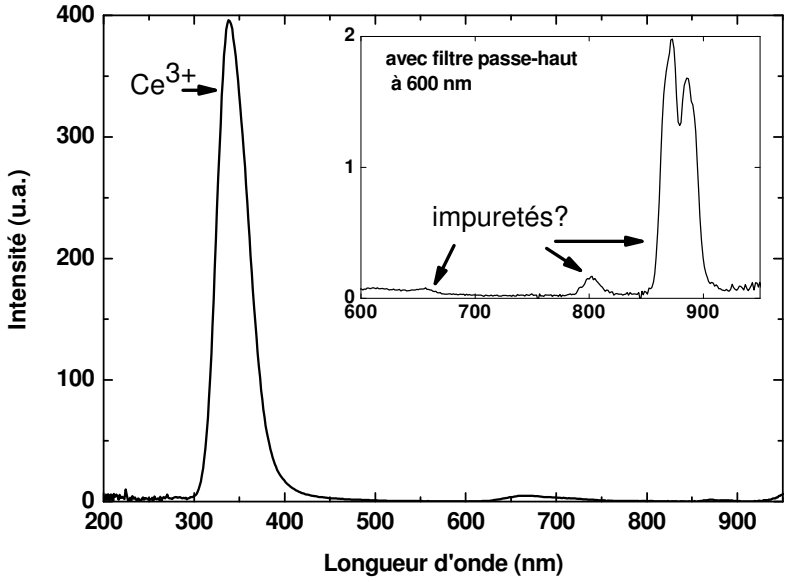


Fig. IV-1 : Spectre de radioluminescence de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** à température ambiante.

On constate dans ce spectre au-delà de 600 nm la présence de quatre structures :

- un pic très élargi à 600 nm correspondant en fait à la queue du pic dû au cérium à 350 nm
- un pic à 650 nm
- un pic à 800 nm
- un doublet centré sur 880 nm.

Nous n'avons pas pu déterminer l'origine précise de ces bandes d'émission, dues à des impuretés en toute vraisemblance. Mais leur intensité trois à quatre ordres de grandeur plus faible que celle du cérium rend la détermination de la nature de ces impuretés non essentielle. Nous nous focaliserons donc par la suite sur la partie du spectre s'étendant de 250 à 450 nm.

L'évolution de l'émission en fonction de la température est donnée figure IV-2. L'abaissement de température fait ressortir la structure en doublet de la bande due au cérium : deux pics sont visibles, à 3,48 eV et 3,71 eV. Ce doublet est caractéristique des transitions de l'ion Ce^{3+} entre le premier niveau $5d^1$ et le doublet $4f^1$ ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$). L'éclatement des niveaux 4f, dû à l'interaction spin-orbite, est égal à 0,23 eV, soit 1840 cm^{-1}, résultat conforme

à celui donné par Gerhard Dieke pour le cérium trivalent [2]. On remarque également pour des températures inférieures à la température ambiante un petit renflement centré sur 390 nm, correspondant à une bande très aplatie, et dont l'intensité maximale ressort vers 150 K. Edgar van Loef a également observé une telle bande dans $LaCl_3$ pur, l'attribuant à une émission due à un exciton auto-piégé (*self-trapped exciton*, STE) [3].

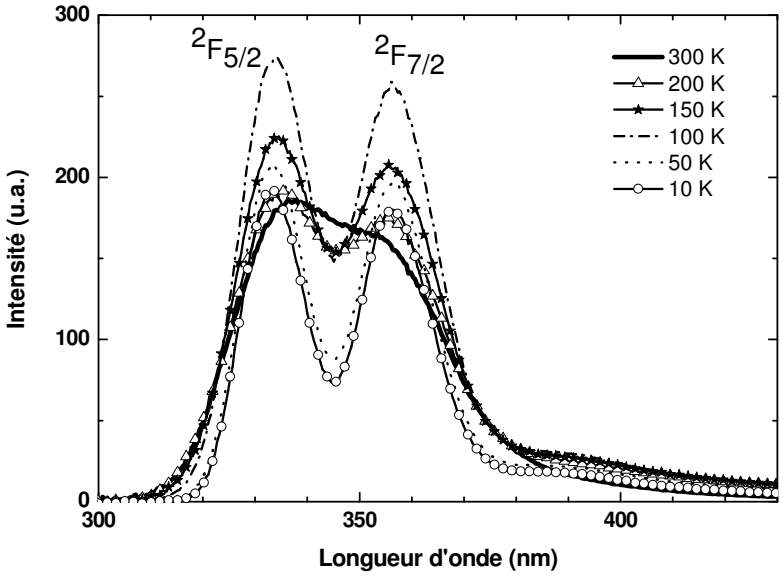


Fig. IV-2 : Spectre de radioluminescence de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** en fonction de la température.

Le rendement de radioluminescence dérivé de cette mesure en température est présenté dans le Tableau IV-1 (une hypothèse de rendement lumineux de 46 000 ph/MeV à température ambiante est prise comme référence). Les différentes contributions – cérium et émission attribuée à un exciton auto-piégé – ne sont pas détaillées, la contribution du cérium étant dans tous les cas très majoritaire. On y constate que le rendement lumineux est stable dans une marge de ± 30%, marge d'erreur correspondant par ailleurs à la précision d'une mesure de rendement lumineux par excitation X [4]. En première estimation, nous pouvons donc considérer que le rendement lumineux est stable en fonction de la température, pour des températures inférieures à 300 K. Ceci est conforme aux résultats publiés par dans d'autres études [1,5,6].

Température (K)	10	50	100	150	200	300
Rendement lumineux (10^3 ph/MeV)	38	43	62	55	50	47

Tableau IV-1 : dépendance en température des rendements lumineux de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** d'après l'émission sous excitation X.

I.A.2. Radioluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$

La radioluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$ a été étudiée à 300 K uniquement et a été complétée par l'étude de la radioluminescence de l'échantillon de $LaBr_3$ très faiblement dopé, pour des températures comprises entre 10 K et 300 K. Les spectres correspondants sont rassemblés sur deux figures pour des raisons de lisibilité: figure IV-3 pour la partie du spectre comprise entre 300 et 500 nm et figure IV-4 pour la partie du spectre comprise entre 500 et 900 nm. Dans cette dernière figure est également inséré le spectre de radioluminescence de $LaBr_3$ peu dopé à 10 K obtenu en utilisant un filtre passe-haut à 600 nm pour supprimer les composantes du second ordre.

L'échantillon dopé standard permet d'attribuer avec certitude le doublet à 355 nm et 385 nm au cérium, émission correspondant là aussi aux transitions entre le premier niveau $5d^1$ et le doublet $4f^1$ ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$). Les échantillons faiblement dopés présentent aussi une bande d'intensité très faible à ces longueurs d'onde, mais on retiendra chez ces derniers la présence de deux larges bandes centrées sur 330 nm et 440 nm, dont l'intensité dépend fortement de la température. Edgar van Loef a observé de telles bandes dans un échantillon de $LaBr_3$ pur et les a attribuées à l'émission d'excitons auto-piégés [3], par analogie avec d'autres bromures [1,7-9]. La figure IV-5 représente les différentes contributions à la luminescence de l'échantillon faiblement dopé : transition 5d-4f du cérium et bandes attribuables à des excitons auto-piégés à 330 nm et 440 nm.

En nous intéressant dans la prochaine partie à la nature des centres luminescents émettant à 330 et 440 nm, nous désignerons ces centres par « centre A » pour l'espèce émettant à 330 nm, et « centre B » pour l'espèce émettant à 440 nm, ces deux centres étant réunis sous l'appellation commune de « centre excitonique ».

Les autres bandes d'émission sous excitation X de $LaBr_3:Ce^{3+}$ doivent également retenir notre attention, malgré leur moindre intensité. L'échantillon dopé standard présente les structures suivantes (Fig. IV-4) :

- deux bandes vers 590 et 660 nm et également visibles dans l'échantillon peu dopé à température ambiante mais disparaissant dès 200 K
- un doublet étroit centré sur 800 nm et absent de l'échantillon peu dopé.

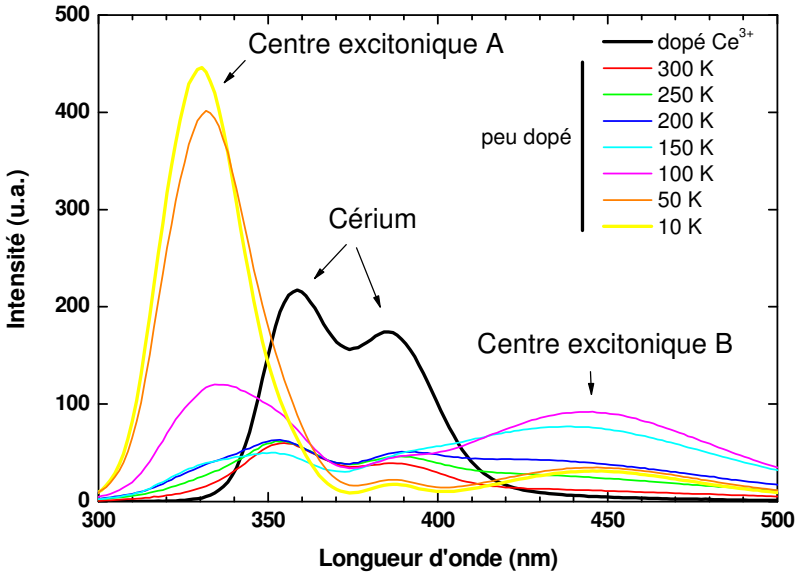


Fig. IV-3 : Spectre de radioluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3$ faiblement dopé en fonction de la température, de 300 à 500 nm.

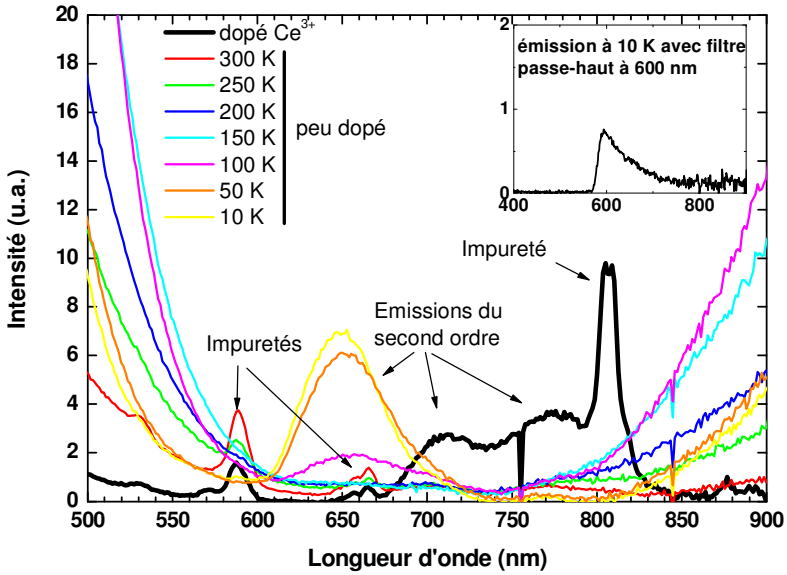


Fig. IV-4 : Spectre de radioluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3$ faiblement dopé en fonction de la température, de 500 à 900 nm.

Les deux larges bandes à 710 et 770 nm, d'intensité bien moindre dans l'échantillon peu dopé, correspondent à l'émission du second ordre du cérium due au monochromateur. De même, l'échantillon peu dopé révèle une large bande centrée sur 650 nm présentant une forte extinction thermique, correspondant à l'émission du second ordre due au centre A. L'utilisation d'un filtre passe-haut à 600 nm pour la mesure d'émission sous excitation X à 10 K ne révèle aucune structure

Le doublet à 800 nm semble donc être une impureté déjà présente dans la matière première du cérium servant à doper la matrice $LaBr_3$. Auquel cas, nous devons nous attendre à la retrouver dans $LaCl_3:Ce^{3+}$. Sa structure caractéristique permet de la reconnaître dans ce dernier composé derrière l'émission à 880 nm.

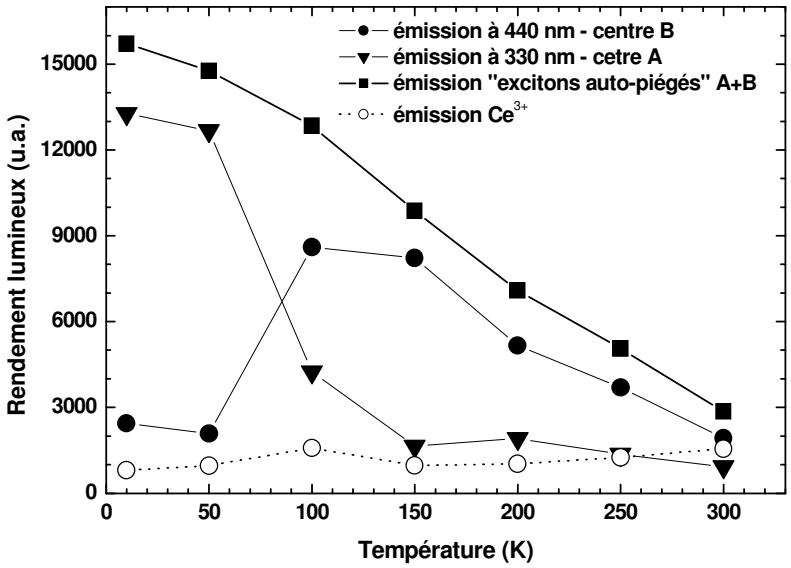


Fig. IV-5 : dépendance en température des différentes bandes d'émission observées dans un échantillon faiblement dopé de **$LaBr_3$.**

I.B.Étude des centres excitoniques

La luminescence des deux centres excitoniques subit une extinction thermique, à très basse température pour le centre A et à partir de 100-150 K pour le centre B. Le comportement en température du centre B est semblable à celui de l'espèce émettant à 390 nm dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$; par analogie, cette dernière espèce sera également désignée centre B dans $LaCl_3:Ce^{3+}$, sans présumer d'une nature identique de ces centres B. Les études du mécanisme de scintillation par Van Loef *et al.* [10] et par Guillot-Noël *et al*. [1] attribuent à *un* exciton auto-piégé la composante lente de la scintillation de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ sans toutefois préciser la relation entre les deux bandes d'émissions dans le spectre de radioluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$ et la nature de cet exciton auto-piégé. Nous allons donc nous efforcer de déterminer des caractéristiques supplémentaires sur ces centres.

I.B.1. Travaux antérieurs [11,12]

Spectroscopie d'excitation

Le spectre d'excitation de $LaBr_3$ pur à 10 K montre la présence d'une bande attribuée à une transition excitonique à 230 nm (5,4 eV) [11]. En excitant le matériau à cette longueur d'onde, Pieter Dorenbos a révélé l'apparition de deux larges bandes à 330 et 440 nm, correspondant donc à nos bandes d'émission des centres A et B, respectivement. En étudiant le spectre d'excitation de chacune de ces bandes d'émission, il les a attribuées à deux configurations différentes d'exciton auto-piégé (*self-trapped exciton*, STE). Il a également signalé la présence d'une faible bande d'émission à 510 nm attribuable à un exciton à proximité d'une impureté (*near defect exciton*). A noter que dans cette même étude, la bande d'émission du centre B par excitation à 228 nm à 10 K était bien plus faible dans le cas d'un échantillon dopé à 0,5% par l'ion Pr^{3+} que dans le cas d'un dopage par l'ion Ce^{3+} ou dans le cas d'un échantillon non dopé.

Spectroscopie RPE

Une étude par résonance paramagnétique électronique détectée par luminescence sous irradiation X a été réalisée à l'Université de Paderborn par Rogulis *et al.* [12] sur des échantillons dopés ou non de $LaCl_3$ et a permis de détecter deux états triplets excités, attribués à des excitons auto-piégés, à 305 et 420 nm. Le rapport signal-bruit du signal à 420 nm était meilleur dans le cas de l'échantillon dopé avec l'ion Ce^{3+}, tandis que ce même rapport était meilleur pour l'échantillon pur dans le cas du signal à 305 nm. Aucun signal de RPE de centres V_K n'a pu être mis en évidence et les auteurs de l'étude attribuent la transition RPE observée après irradiation X à des défauts de type centre F. En considérant la pseudo-molécule Cl_2^- constitutive du trou auto-piégé composant l'exciton auto-piégé, les auteurs considèrent les différentes distances interatomiques entre ions chlorure plus proches voisins et les orientations de ces axes interatomiques (axes principaux) par rapport à l'axe c de la maille. Trois possibilités sont dénombrées :

- deux ions séparés de 3,425 Å formant une paire dont l'axe principal est à 50.3° de l'axe c,
- deux ions séparés de 3,381 Å formant une paire dont l'axe principal est à 49,7° de l'axe c,
- et deux ions séparés de 3,43 Å formant une paire dont l'axe principal est à 90° de l'axe c.

Les axes principaux des systèmes triplets observés par la détection optique de la RPE ont un angle avec l'axe c égal à 65° et 50°, dans le cas du signal à 420 nm et dans celui à 305 nm, respectivement. Il est donc légitime de considérer que ces systèmes triplets correspondent

à des excitons auto-piégés formés autour des deux paires Cl^--Cl^- orientées à environ 50° de l'axe c, en supposant une relaxation de la maille dans le cas du système triplet de spin détecté à 420 nm.

I.B.2. Étude du comportement temporel des centres luminescents

Afin d'étudier le comportement temporel de ces centres, nous avons eu recours à une étude de fluorescence et de déclin sous excitation laser à 268 nm à une température de 77 K. Cette température est choisie ainsi car elle correspond à une intensité importante de l'émission des centres A et B par radioluminescence dans $LaBr_3$. De plus, elle facilite le montage expérimental, l'échantillon étant directement immergé dans l'azote liquide. A noter que la luminescence des excitons auto-piégés peut être excitée directement dans la bande d'absorption de l'exciton, ce qui permet de ne pas avoir à recourir à une irradiation ionisante ou à un rayonnement synchrotron [13]. Les spectres de fluorescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$ plus ou moins dopés sont donnés sur les figures IV-6 et IV-7 respectivement, avec pour chaque spectre deux délais différents afin de mettre en évidence les composantes les plus lentes du spectre. L'échelle logarithmique permet de révéler les bandes de très faible intensité. Le spectre de fluorescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$ révèle un doublet centré sur 350 nm et un renflement entre 400 et 450 nm, au déclin plus lent que celui du doublet. Pour $LaBr_3:Ce^{3+}$, un doublet est également visible, centré sur 370 nm, avec de plus une bande centrée sur 330 nm et d'intensité bien plus importante que celle du doublet dans le cas de l'échantillon peu dopé.

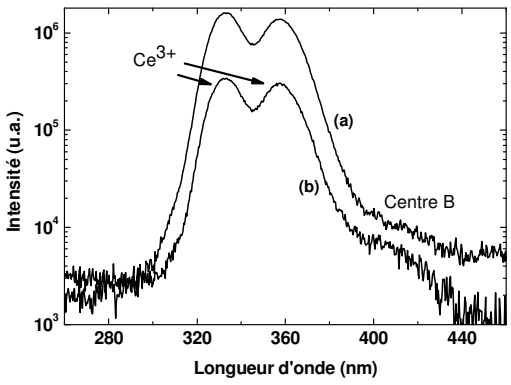


Fig. IV-6 : spectre de fluorescence sous excitation laser à 268 nm de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** (a) après un délai de 2 ns (b) après un délai de 1 µs.

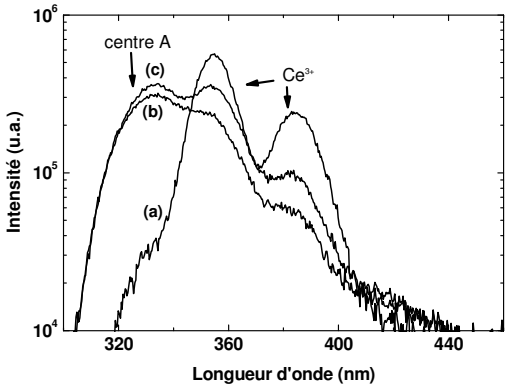


Fig. IV-7 : spectre de fluorescence sous excitation laser à 268 nm de (a) **$LaBr_3:Ce^{3+}$** après un délai de 5 ns (b) **$LaBr_3$** peu dopé après un délai de 1 µs (c) **$LaBr_3$** peu dopé après un délai de 2 ns

Les figures IV-8 et IV-9 nous permettent de comparer ces spectres de fluorescence avec les spectres de radioluminescence, pour constater la correspondance entre les bandes

d'émission mises en valeur par chaque technique (pour plus de clarté, l'échelle des ordonnées est logarithmique dans la figure IV-8). **Dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$, l'excitation permet de révéler la bande d'émission vers 400 nm du centre B, tandis que pour $LaBr_3:Ce^{3+}$, seule l'émission à 330 nm du centre A est révélée**, mais avec en plus une queue visible entre 400 et 440 nm.

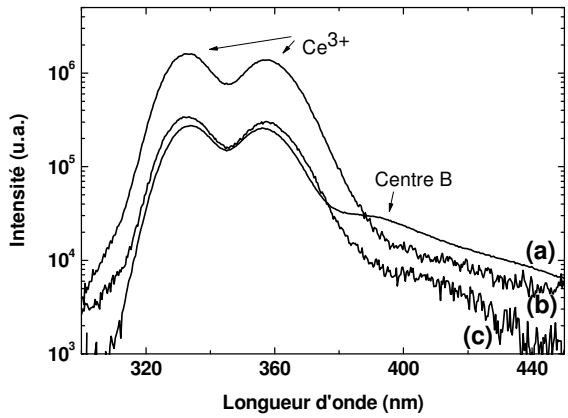


Fig. IV-8 : (a) spectre d'émission sous excitation X de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** et spectre de fluorescence sous excitation laser à 268 nm de (b) **$LaCl_3:Ce^{3+}$** après un délai de 2 ns et de (c) **$LaCl_3:Ce^{3+}$** après un délai de 1 µs

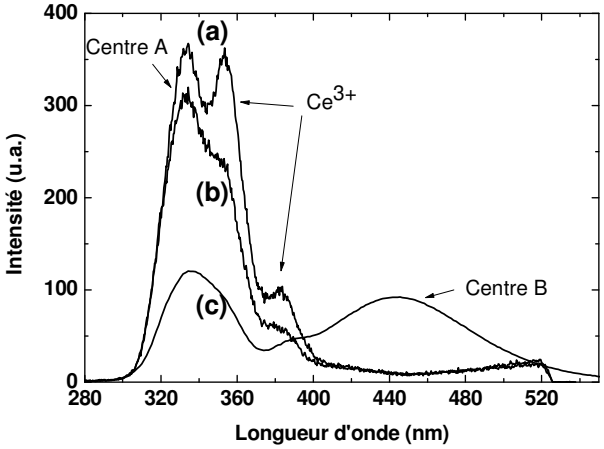


Fig. IV-9 : spectre de fluorescence sous excitation laser à 268 nm de (a) **$LaBr_3$** peu dopé après un délai de 2 ns et de (b) **$LaBr_3$** peu dopé après un délai de 1 µs et (c) spectre d'émission sous excitation X de **$LaBr_3$** peu dopé

Les graphiques des figures IV-10 et IV-11 représentent le déclin des deux bandes d'émission du cérium pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$, respectivement.

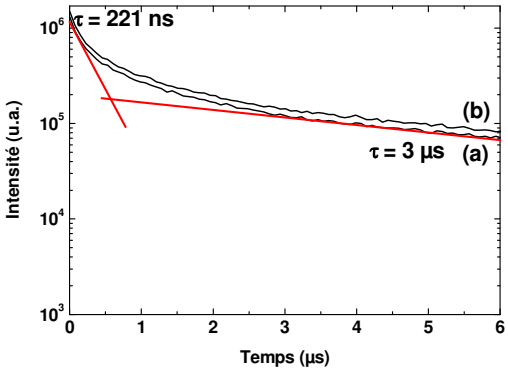


Fig. IV-10 : déclin sous excitation laser à 268 nm de l'émission du cérium à (a) 330 et (b) 357 nm dans **$LaCl_3:Ce^{3+}$** après un délai de 2 ns.

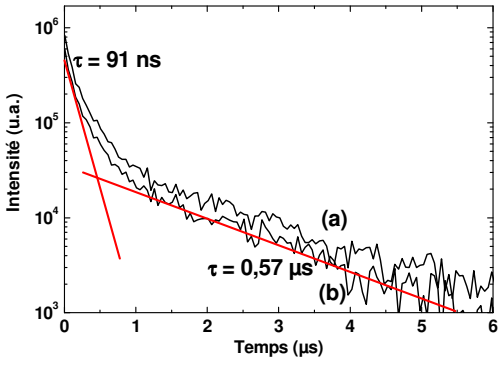


Fig. IV-11 : déclin sous excitation laser à 268 nm de l'émission du cérium à (a) 355 et (b) 385 nm dans **$LaBr_3:Ce^{3+}$** après un délai de 5 ns.

Le délai appliqué lors de la mesure ne permet pas de déterminer la valeur des constantes de temps correspondant à l'émission rapide de l'ion Ce^{3+}, valeurs toutefois déjà rapportées

dans la littérature : 28 ns pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ et 16 ns pour $LaBr_3:Ce^{3+}$[14-16]. Les courbes de déclin obtenues ici montrent que le temps de vie de l'émission du cérium dans $LaCl_3:Ce^{3+}$ possède une composante intermédiaire à 221 ± 5 ns ainsi qu'une composante lente à 3,05 ± 0,11 µs dont la contribution est trois fois plus faible que celle de la composante intermédiaire. Cette description en composantes intermédiaires et lentes n'a pas nécessairement un sens physique immédiat mais est utilisé empiriquement pour caractériser les déclins. Les mesures de temps de vie de scintillation de $LaCl_3:Ce^{3+}$ dopé à 10% sous excitation γ à 662 keV réalisées par Edgar van Loef à température ambiante donnent des valeurs respectivement égales à 210 ± 20 ns et 0,8 ± 0,1 µs. Nous retrouvons donc la même valeur intermédiaire. Dans le cas de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans $LaBr_3:Ce^{3+}$, notre mesure donne une composante intermédiaire à 91 ± 5 ns et une composante lente égale à 0,57 ± 0,03 µs, dont la contribution à l'émission totale est également trois fois plus faible que celle de la composante intermédiaire. A noter que selon l'étude d'Edgar van Loef, la contribution totale de ces deux composantes est faible au regard de celle de la composante rapide du déclin.

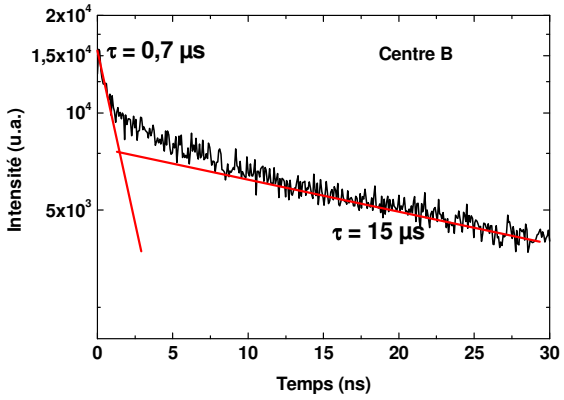


Fig. IV-10 : déclin sous excitation laser à 268 nm de l'émission à 400 nm dans **$LaCl_3:Ce^{3+}$** après un délai de 2 ns.

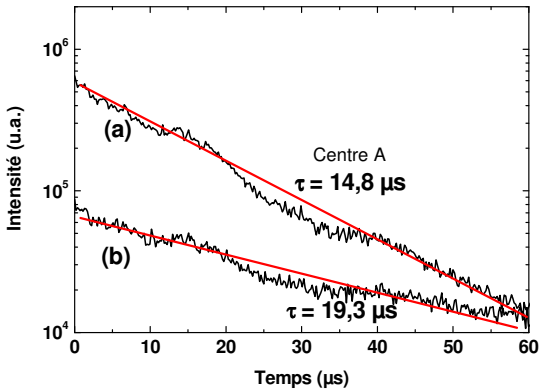


Fig. IV-11 : déclin sous excitation laser à 268 nm de l'émission dans **$LaBr_3$** peu dopé après un délai de 2 ns (a) à 330 nm (b) à 410 nm.

Le déclin de l'émission du centre B pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ à 400 nm est représenté figure IV-10. On y constate un temps de vie ayant une composante intermédiaire à 0,7 µs et une composante lente égale à 15 µs, ces deux composantes ayant des contributions semblables au déclin global. Concernant $LaBr_3:Ce^{3+}$, le déclin du centre A à 330 nm ainsi que celui de la queue à 410 nm ont été étudiés dans le cas du matériau peu dopé et à dopage standard. Les déclins correspondants au matériau peu dopé sont visibles figure IV-11 (les déclins du matériau dopé en standard sont très bruités). L'émission à 330 nm a un temps de vie égal à 14,8 ± 1 µs et celle à 410 nm a un temps de vie égal à 19,3 ± 1 µs.

L'ensemble des temps de vie caractéristiques ainsi déterminés est rassemblé dans le tableau IV-2.

Dans le cas des mesures sur $LaBr_3:Ce^{3+}$ plus ou moins dopé, les valeurs très proches de celles relatives au centre A et celles relative à l'émission à 410 nm conduisent à penser que la queue observée entre 400 et 440 nm est en fait la queue de la bande d'émission du centre A. Le centre B dans $LaBr_3:Ce^{3+}$ est donc indétectable dans notre montage expérimental. Néanmoins, nous pouvons remarquer que le spectre de radioluminescence indiquait que l'intensité de l'émission du centre B était bien plus faible que celle du centre A à 50 K tandis qu'elle était équivalente à 100 K, ce qui conduit à penser qu'une mesure d'émission sous excitation laser à température comprise entre 100 et 150 K – expérimentalement impossible à mettre en œuvre dans notre montage – permettrait de révéler la bande d'émission du centre B dans $LaBr_3$. D'autre part, un spectre d'émission de $LaBr_3$ pur sous excitation à 228 nm publié par Pieter Dorenbos [11] présente deux bandes correspondant aux centres A et B. Cette excitation est donc possible sous certaines conditions de montage expérimental. Pour notre part, nous devons nous restreindre à l'étude du centre A dans le cas de $LaBr_3:Ce^{3+}$.

	Centre A	Cérium	Emission à 400 nm ($LaCl_3:Ce^{3+}$ - centre B) ou à 410 nm ($LaBr_3:Ce^{3+}$)
$LaCl_3:Ce^{3+}$	non détecté	221 ± 5 ns (75%) 3,05 ± 0,1 µs (25%)	0,7 µs (50%) 15 µs (50%)
$LaBr_3:Ce^{3+}$	127 ± 6 ns (80%) 1,7 ± 0,3 (20%)	91 ± 5 ns (75%) 0,57 ± 0,03 µs (25%)	131 ± 6 ns (90%) 1,7 ± 0,4 µs (10%)
$LaBr_3$ peu dopé	14,8 ± 1 µs	0,28 ± 0,03 µs (40%) 14,3 ± 0,2 µs (60%)	19,3 ± 1 µs

Tableau IV-2 : déclin de différentes bandes d'émissions sous excitation laser à 268 nm de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$. Les pourcentages indiqués détaillent les contributions relatives approximatives des composantes temporelles, sans tenir compte d'une éventuelle composante rapide, indétectable par notre technique d'étude.

I.B.3. L'hypothèse des excitons auto-piégés

Excitons auto-piégés dans l'état triplet

En comparant les bandes d'émission des centres A et B dans $LaBr_3:Ce^{3+}$ avec celle de l'exciton auto-piégé dans NaBr (autre bromure dont la largeur de bande interdite est également égale à 5,9 eV), on remarque que le décalage de Stokes correspondant à l'émission des centres A et B est respectivement égal à 1,6 et 2,6 eV , tandis qu'elle vaut 2,06 eV pour NaBr [17]. Les largeurs de bande, de l'ordre de 0,5 eV, sont également comparables. Les

transitions d'un état triplet S=1 à l'état fondamental singulet S=0 étant interdites, le temps de vie de l'émission d'un exciton auto-piégé dans un état triplet est fini du fait d'un mélange des états triplets et singulet par couplage spin-orbite de l'ion halogénure. Ce temps de vie est toujours supérieur à 90 ns pour les halogénures alcalins, en général compris entre 1 µs et 1 ms [17]. **Le temps de vie caractéristique de l'émission du centre A dans $LaBr_3:Ce^{3+}$ est donc compatible avec l'hypothèse d'un exciton auto-piégé dans un état de spin triplet**, l'émission des excitons auto-piégés ayant un état de spin singulet ne dépassant pas quelques nanosecondes [18]. Par ailleurs, le couplage spin-orbite étant plus fort pour l'ion bromure que pour l'ion chlorure, on s'attend à des temps de vie caractéristiques plus longs pour l'émission excitonique dans $LaCl_3:Ce^{3+}$, ce qui est en effet le cas. Concernant la longueur d'onde d'émission des excitons auto-piégés, aucune évolution n'est prédictible lors du passage de l'anion chlorure à l'anion bromure. Les données concernant les halogénures alcalins montrent qu'une bande d'émission d'un exciton auto-piégé peut tout aussi bien être à plus haute qu'à plus basse énergie pour un bromure par rapport à un chlorure, à cation égal [17].

Il a été évoqué la présence fréquente d'excitons liés au cérium dans les matériaux dopés Ce^{3+}[19]. Cette hypothèse ne semble pas valable ici, les bandes d'émissions des centres A et B étant tout aussi bien observées dans les échantillons purs que dans les échantillons dopés.

L'hypothèse de bandes dues à un exciton auto-piégé dans un état triplet est donc corroborée par ces différents éléments. Dans $LaBr_3$ peu dopé, le temps de vie de l'émission du centre A est particulièrement long, propriété là encore compatible avec l'hypothèse d'excitons auto-piégés en état triplet. La présence de cérium a donc un effet notable sur les temps de vie : cet effet est explicable en considérant le transfert d'énergie qui a lieu de l'exciton auto-piégé vers l'ion cérium. Ce même effet avait été constaté dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$ par Edgar van Loef [6].

Dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$, nous n'obtenons qu'une seule bande, dont le temps de vie caractéristique est toutefois compatible avec celui d'un exciton auto-piégé à état de spin triplet. L'absence de bande d'émission à longueur d'onde inférieure à l'émission du cérium paraît incompatible avec l'étude par RPE sous irradiation X par Uldis Rogulis. Néanmoins, cette étude mentionnait la forte dépendance de la qualité du signal en fonction du taux de dopage. Nous sommes donc amenés à penser qu'un dopage à 9% rend indétectable la bande d'émission à 305 nm dans notre étude par radioluminescence et par excitation à 266 nm. Les autres études faites sur ce matériau n'ont également détecté qu'une unique bande d'émission non attribuable au cérium. Il faut exclure comme explication de ce phénomène l'hypothèse d'un fort recouvrement de la bande d'émission à 305 nm et de l'absorption de Ce^{3+}, les bandes d'excitation des niveaux 5d du cérium dans la matrice $LaCl_3$ étant toutes inférieures à 300 nm [20,21] : un recouvrement partiel est possible, mais ne saurait expliquer à lui tout seul l'absorption de l'intégralité de l'émission lumineuse du centre A. En revanche**, l'hypothèse**

d'un taux de transfert non radiatif entre le centre A et l'ion Ce^{3+} bien plus élevé que le taux de recombinaison radiative du centre A peut expliquer ce phénomène.

La luminescence du centre B a un comportement en fonction de la température anti-corrélé avec celui de la luminescence du centre A jusqu'à 100 K (Fig. IV-5)**. Cette relation indique qu'il y a très certainement un transfert d'énergie du centre A vers le centre B, dont l'émission résultante à 440 nm est progressivement compensée par l'extinction thermique lorsque la température augmente.** L'existence d'un tel transfert est d'autant plus probable que la somme des intensités de luminescence, représentée fig. IV-5, décroît régulièrement avec la température, sans rupture de pente.

La classification de Kan'no

La présence de deux bandes d'émission pour un exciton auto-piégé dans un état triplet nous conduit aux considérations de Kan'no sur les bandes d'émission des halogénures alcalins [22]. En classant les bandes d'émission des excitons auto-piégés par décalage de Stokes croissant, en type I, II ou III, Kan'no a pu mettre en évidence la relation directe entre le type de bande d'émission et le centrage de l'exciton auto-piégé. Comme nous l'avons rappelé au chapitre 1 (cf. Fig. I-9 reproduite ici), un exciton auto-piégé peut en effet être « centré » ou « décentré », selon la distorsion du centre V_K et l'éventuelle relaxation du réseau. Un exciton centré est ainsi équivalent à une paire [V_K + électron] tandis qu'un exciton décentré est assimilable à une paire [F – H] proches voisins. Song [23], Kan'no [22] et Kayanuma [24] ont ainsi montré qu'un exciton auto-piégé de type I peut être décrit comme « quasiment centré », celui de type II comme « à décentrage intermédiaire », tandis que celui de type III revient à un exciton auto-piégé décentré.

L'évolution d'un exciton auto-piégé centré vers un exciton auto-piégé décentré peut être prolongée par l'évolution vers une paire centre F – centre H, comme dans le cas des halogénures alcalins. Un phénomène témoigne de cette évolution : la coïncidence entre l'extinction thermique et la formation thermiquement activée de cette paire centre F – centre H, phénomène que nous observons dans nos mesures de radioluminescence. De plus, nous pouvons noter que l'étude d'Uldis Rogulis a attribué une transition du spectre de RPE entre 4,2 K et 300 K de l'échantillon de $LaCl_3:Ce^{3+}$ à un défaut de type centre F. Toutefois, les temps de vie observés pour le centre B dans $LaCl_3:Ce^{3+}$ sont de l'ordre de la microseconde, durée de vie typique d'un exciton auto-piégé dans un état triplet mais bien inférieure à celle d'une paire centre F – centre H, bien plus stable. De plus, dans le cas des halogénures alcalin, la conversion thermiquement activée d'excitons auto-piégés en paires centre F – centre H n'a lieu que pour les composés dont le rapport entre les rayons ioniques de l'anion et du cation est élevé [25]. Par analogie, nous pouvons donc penser que dans le cas des halogénures de terres rares cette conversion est peu probable. Il se peut donc que l'exciton auto-piégé décentré

puisse évoluer non radiativement vers une paire centre F – centre H , mais avec un rendement très faible, et en concurrence avec la recombinaison radiative.

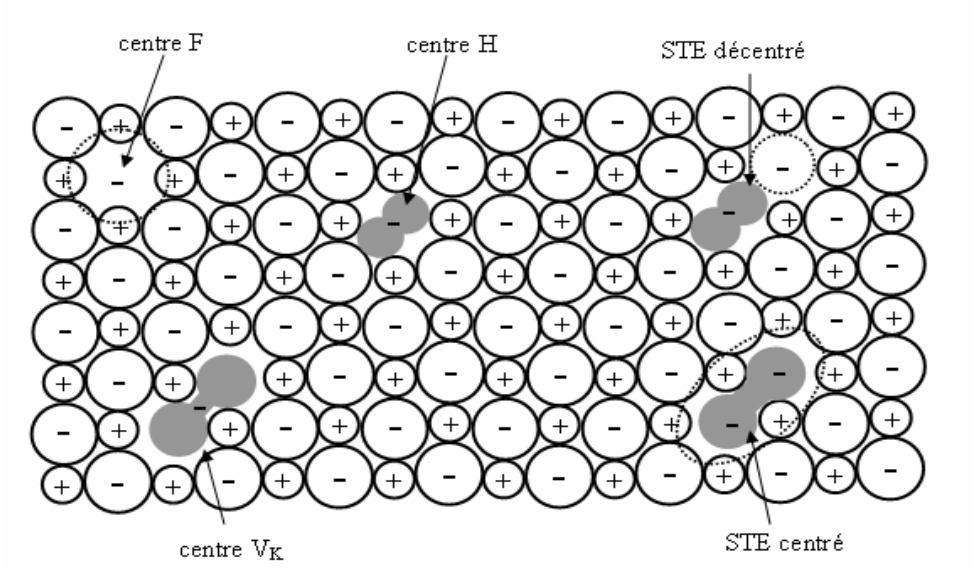


Figure I-9 : schéma des porteurs de charge piégés dans une maille cubique à faces centrées d'halogénure alcalin. Les centres formés à partir de trous piégés par un halogénure et liés à un autre halogénure sont en gris. Les orbites des électrons piégés sont représentées en pointillés.

Il existe également une configuration de type II de l'exciton auto-piégé, selon la notation de Kan'no, correspondant à une position intermédiaire de l'exciton dans la maille. On parle également d'exciton auto-piégé « presque décentré ». Il se distingue en particulier de l'exciton auto-piégé décentré (donc de type III) en ce que la pseudo-molécule X_2^- correspondante ne s'est pas réorientée dans la maille. L'étude d'Uldis Rogulis constate que la pseudo-molécule de notre centre A ne s'est pas réorientée non plus. Nous pouvons donc avoir affaire à un exciton de type II dans notre cas pour le centre A. Par ailleurs, on considère qu'un décalage de Stokes égal à 0,3 fois l'énergie de la bande d'absorption de l'exciton est typique d'un exciton auto-piégé centré [26]. Une telle relation donne un décalage de Stokes de 1,6 eV pour l'exciton auto-piégé centré dans $LaBr_3:Ce^{3+}$, ce qui est la valeur expérimentale obtenue pour le centre A. Le centre A peut donc tout aussi bien être un exciton centré. La détermination du degré de décentrage de l'exciton n'étant pas essentielle à notre compréhension de l'espèce responsable de la bande d'émission à l'énergie la plus haute, nous ne creuserons pas davantage la question. Des mesures d'absorption pourraient néanmoins permettre de répondre à cette question [27].

En appliquant donc à nos matériaux le concept formé à l'origine pour les halogénures alcalin par Kan'no, nous pouvons proposer le modèle suivant :

I.B.4. Proposition d'un modèle – confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux

Pour $LaBr_3:Ce^{3+}$ comme pour $LaCl_3:Ce^{3+}$, le centre A est un exciton auto-piégé centré et dans l'état de spin triplet. Il peut transférer son énergie non radiativement vers l'ion Ce^{3+}, se recombiner radiativement, ou bien, par activation thermique, donner lieu via une transition le long de la surface de potentiel adiabatique à un exciton auto-piégé décentré, ce qui correspond physiquement à une relaxation de la maille.

Les figures IV-11 et IV-12 représentent les différents types d'émission à l'aide de diagrammes en coordonnées de configuration dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$, respectivement. La coordonnée de configuration Q représente le décalage du trou par rapport à sa position centrée (c'est-à-dire le centre V_K). Ainsi, en partant de la valeur de Q correspondant à l'exciton auto-piégé centré, on trouve ensuite les courbes de potentiel adiabatique de l'exciton auto-piégé décentré, puis celle de l'exciton auto-piégé dissocié, c'est-à-dire une paire de centre F et H séparés. Les courbes de potentiel adiabatique des états $5d^1$ et $4f^1$ de Ce^{3+} ne respectent pas l'échelle en coordonnées de configuration Q, mais sont indiquées pour représenter schématiquement les transitions possibles entre l'exciton auto-piégé et le cérium dans la contrainte d'une représentation bidimensionnelle.

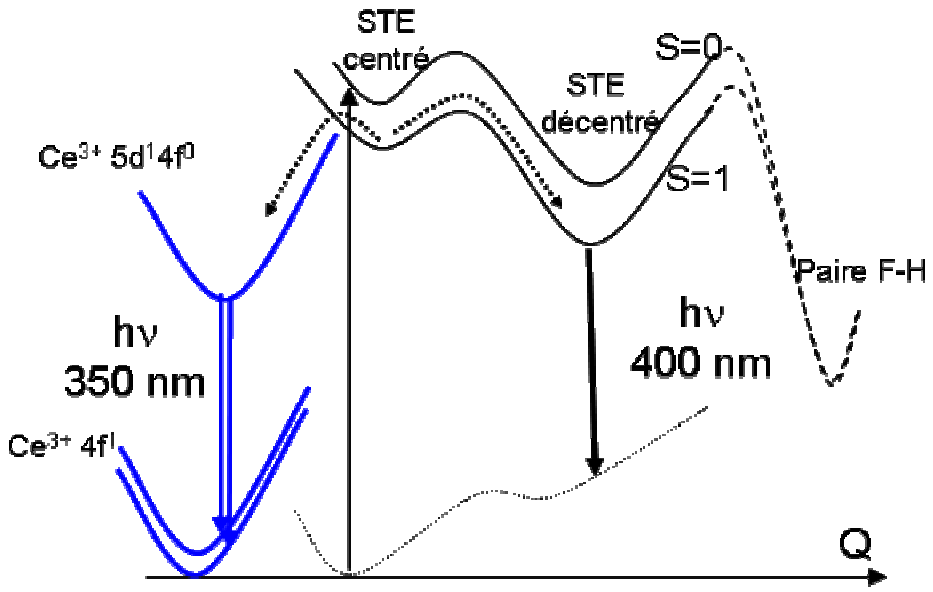


Fig. IV-11 : représentation schématique en coordonnée de configuration de la courbe de potentiel adiabatique de l'exciton auto-piégé dans **$LaCl_3:Ce^{3+}$**

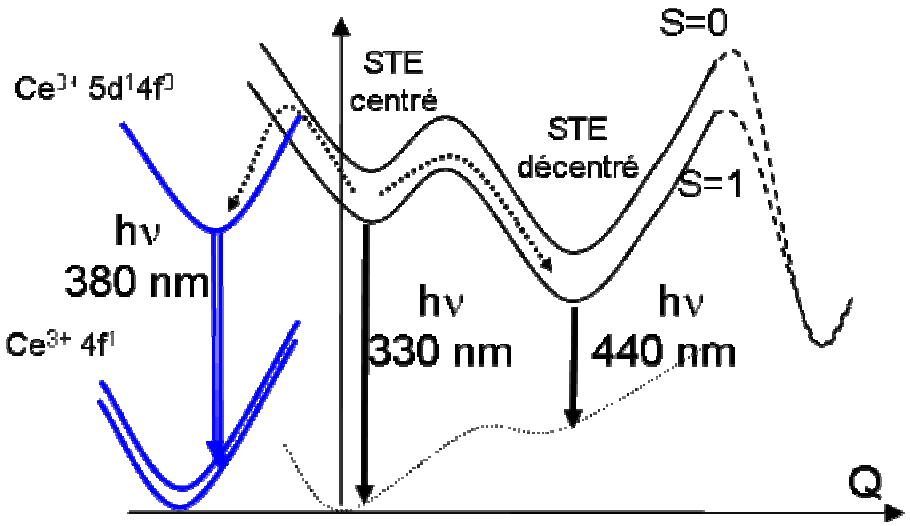


Fig. IV-12 : représentation schématique en coordonnée de configuration de la courbe de potentiel adiabatique de l'exciton auto-piégé dans **$LaBr_3$:Ce^{3+}**

Nous pouvons maintenant confronter ce modèle avec les mesures réalisées par radioluminescence et en émission sous excitation à 268 nm.

L'intensité de l'émission sous excitation X du centre B (exciton auto-piégé décentré) dans $LaCl_3$:Ce^{3+} croît avec la température jusqu'à environ 100 K avant de décroître. En effet, l'activation thermique accroît le taux de relaxation de l'exciton vers la configuration décentrée, en tant que processus en compétition avec le transfert non radiatif de l'exciton centré vers le cérium. Pour des températures supérieures à 100 K, l'extinction thermique réduit le rendement lumineux de l'émission à 400 nm.

L'intensité de l'émission sous excitation X du centre A (exciton auto-piégé centré) dans $LaBr_3$:Ce^{3+} décroît continûment quand la température augmente, tandis que celle de l'émission sous excitation X du centre B (exciton auto-piégé décentré) croît avec la température jusqu'à environ 100 K avant de décroître (Fig. IV-5). A la différence de $LaCl_3$:Ce^{3+}, le processus de recombinaison radiative de l'exciton centré n'est pas négligeable face au transfert non radiatif de l'exciton centré vers le cérium. Lorsque la température croît, on observe comme dans $LaCl_3$:Ce^{3+} une activation thermique de la relaxation de l'exciton vers sa configuration décentrée. Et dans ce modèle, l'état dissocié de l'exciton auto-piégé (paire centre F – centre H) est difficile à atteindre en raison d'une barrière d'activation élevée.

II. PROCESSUS DE LUMINESCENCE DANS LES HALOGENURES DE LANTHANE DOPES CERIUM

II.A. Les transferts d'énergie vers les centres luminescents

II.A.1. Les différents processus de transfert d'énergie

La capture directe d'un électron et d'un trou conduit à la luminescence rapide de l'ion Ce^{3+}. Le temps caractéristique d'un tel processus est inférieur à 1 ns et provoque par désexcitation du cérium une émission lumineuse avec un temps de vie de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes. C'est donc le mécanisme de choix pour les scintillateurs rapides.

Mais d'autres types transferts peuvent avoir lieu vers l'ion Ce^{3+}, conduisant à des émissions dont le temps de vie caractéristique est plus long. Ces transferts sont donc responsables de composantes temporelles plus longues de la scintillation. En considérant la présence dans le matériau d'excitons auto-piégés comme nous venons de le voir, nous pouvons distinguer les mécanismes suivants :

- **le transfert d'énergie par diffusion binaire d'un électron et d'un trou** (cf. Fig. IV-13) : des trous auto-piégés par le réseau et des électrons peuvent, par diffusion thermiquement activée, être capturés par l'ion Ce^{3+}. La séquence de capture « électron puis trou » est improbable dans les chlorures et les bromures, l'espèce Ce^{2+} n'ayant été observée que dans les composés fluorés, les fluorures de métaux alcalino-terreux en particulier (le potentiel électrostatique négatif très important dû aux ions fluorures abaisse suffisamment l'énergie d'ionisation de l'ion trivalent [28]). De plus, l'état 4f de Ce^{2+} dans $LaCl_3$ est situé à environ 7,0 eV au-dessus de la bande de valence d'après le modèle des trois paramètres de Pieter Dorenbos [29], c'est-à-dire au seuil de la bande de conduction, ce qui signifie un transfert immédiat de l'électron dans la bande de conduction dès capture de l'électron par Ce^{3+}. Il en va de même *a fortiori* pour l'ion Ce^{2+} dans la matrice $LaBr_3$ où le niveau de la configuration $4f^2$ de l'ion se situe à l'intérieur de la bande de conduction [11]. Nous ne pouvons donc nous attendre qu'à une séquence de capture « trou puis électron ». Un tel mécanisme suppose la détectabilité à très basse température de centres V_K (trous auto-piégés), et engendre un déclin de la scintillation qui suit une loi en $(1+at^{-2})$, l'exposant de t illustrant le caractère binaire du processus (cinétique d'ordre deux). Or l'étude d'Uldis Rogulis à 1,5 K n'a détecté de centres V_K ni dans $LaCl_3$ pur ni dans $LaCl_3$:Ce^{3+}. Il semble donc que nous devions exclure ce mécanisme.

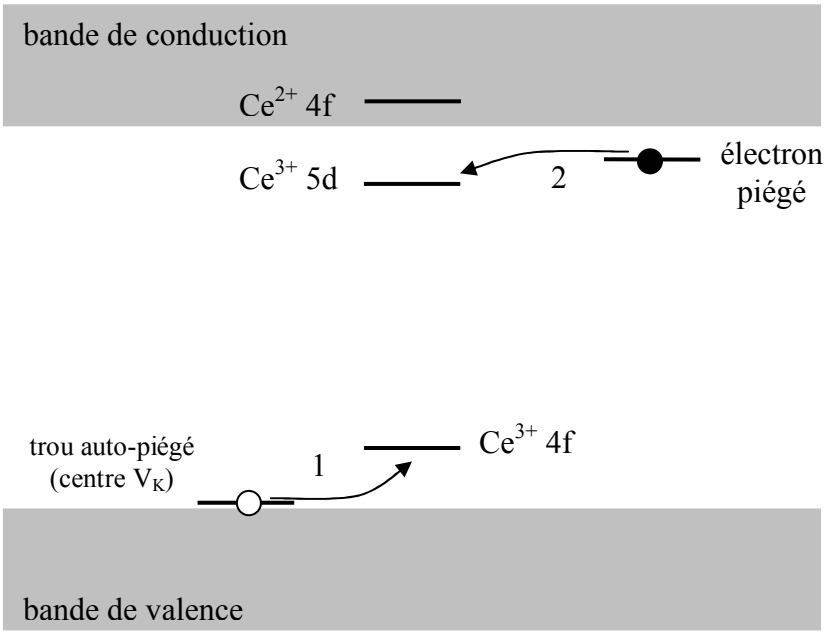


Fig. IV-13 : Représentation schématique du transfert d'énergie par diffusion binaire d'un électron et d'un trou.

- Autre processus de diffusion thermiquement activé, **le transfert d'énergie par diffusion d'un exciton auto-piégé** (cf. Fig. IV-14) doit engendrer une anti-corrélation entre l'intensité de l'émission lumineuse de l'exciton auto-piégé et celle de Ce^{3+}, lorsque la température ou la concentration en cérium varie. Ce processus doit également conduire de plus à une diminution du temps de vie d'émission de l'exciton auto-piégé lorsque la concentration en cérium augmente. En effet, le chemin à parcourir par l'exciton auto-piégé avant d'atteindre par diffusion un ion Ce^{3+} sera d'autant plus court que la concentration en cérium sera élevée. Une condition nécessaire pour ce mécanisme est que l'extinction thermique de l'exciton auto-piégé soit suffisamment faible pour que l'exciton ait le temps de diffuser jusqu'à l'ion Ce^{3+}.

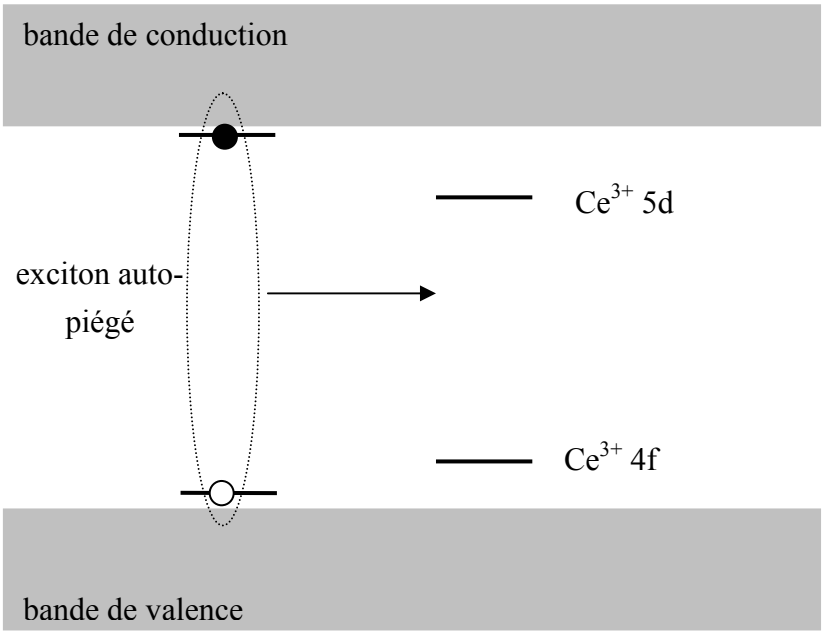


Fig. IV-14 : Représentation schématique du transfert d'énergie par diffusion d'un exciton auto-piégé.

- **Le transfert radiatif d'énergie** par recombinaison lumineuse de l'exciton auto-piégé suivi d'une réabsorption par l'ion Ce^{3+} de la lumière ainsi émise (cf. Fig. IV-15) nécessite un recouvrement de la bande d'émission de l'exciton et de la bande d'absorption du cérium. L'effet de la température sur l'efficacité de ce processus tient à l'élargissement des bandes d'émission et d'absorption. A 10 K, le recouvrement de la bande d'émission de l'exciton auto-piégé centré et de la bande d'absorption de cérium dans $LaBr_3$:Ce^{3+} est très faible [11] mais va croissant avec la température. En revanche, à température ambiante, ce phénomène peut être considéré comme négligeable en raison de l'extinction thermique de l'exciton auto-piégé. L'étude par radioluminescence de $LaBr_3$ peu dopé montre en effet que l'émission lumineuse de l'exciton centré est quasi nulle à partir de 150 K. Quant à $LaCl_3$:Ce , l'absence d'émission lumineuse de l'exciton auto-piégé centré dans $LaCl_3$ pur au-delà de 100 K [3] implique que nous pouvons également négliger ce processus pour ce matériau.

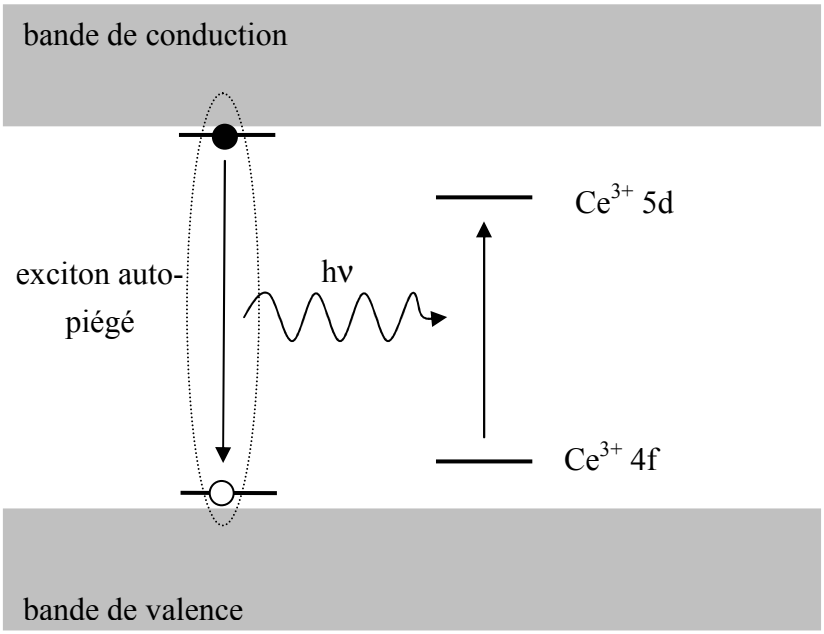


Fig. IV-15 : Représentation schématique du transfert radiatif d'énergie par recombinaison lumineuse d'un exciton auto-piégé.

- Enfin, **le transfert d'énergie non radiatif** tel que nous l'avons schématisé dans le diagramme en coordonnées de configuration de la figure IV-11 implique une proximité spatiale suffisante de l'exciton auto-piégé et de l'ion Ce^{3+}. Un tel processus dépend donc fortement de la concentration en cérium mais pas de la température. L'extension spatiale des orbitales 5d du cérium impliquées dans ce transfert permet de s'affranchir de la condition de proximité immédiate de l'exciton auto-piégé

Ce dernier type de transfert d'énergie est difficilement quantifiable et donc nous nous limiterons à une description qualitative des processus en cours. Une description plus quantitative peut se faire en négligeant le transfert d'énergie radiatif. Ainsi, on retiendra l'approche de Grégory Bizarri, qui considère la diffusion des excitons auto-piégés décentrés comme mécanisme prédominant aux côtés de la capture directe d'un électron et d'un trou par le cérium [15]. On se tournera également vers la thèse d'Edgar van Loef pour des évaluations quantitatives du processus de diffusion dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$ sous la même hypothèse de choix des processus [3].

II.A.2. Description qualitative des mécanismes de transfert d'énergie

Dans $LaCl_3:Ce^{3+}$, l'exciton auto-piégé centré peut soit transférer son énergie non radiativement vers l'ion Ce^{3+}, soit évoluer, par activation thermique, vers la configuration décentrée (Fig. V-11). Les taux de transfert de ces processus sont bien supérieurs au taux de recombinaison radiative de l'exciton. A très basse température, les processus nécessitant une activation thermique sont défavorisés, tandis qu'à température ambiante, l'extinction thermique de l'exciton défavorise les processus les plus lents, à savoir la diffusion et le transfert radiatif par recombinaison lumineuse. C'est donc le processus de transfert non radiatif qui prédomine dans ces deux domaines de température.

L'exciton décentré, lui, peut se recombiner radiativement ou transférer par diffusion son énergie à l'ion Ce^{3+}. Un transfert non radiatif ne peut pas être exclu. L'extinction thermique n'est que partielle à température ambiante, ce qui engendre une persistance de ces processus de transfert. Il faut donc, du fait de ces transferts, s'attendre à une composante lente dans la scintillation de $LaCl_3:Ce^{3+}$, ce qui est en effet le cas. Enfin, les temps de vie de l'émission du cérium inférieurs à ceux de l'émission à 400 nm (cf. tableau IV-2) traduisent la prédominance du processus de diffusion face à celui de recombinaison radiative, pour l'exciton décentré.

Dans $LaBr_3:Ce^{3+}$, l'exciton auto-piégé centré peut évoluer à basse température selon quatre processus : une recombinaison radiative, une évolution en exciton auto-piégé décentré, un transfert d'énergie non radiatif, et enfin un transfert d'énergie radiatif. Ce dernier processus peut être considéré comme peu important pour la raison que nous avons évoquée concernant le recouvrement des bandes d'absorption du cérium et d'émission de l'exciton. La figure IV-5 montre l'absence de corrélation entre l'émission de l'exciton auto-piégé centré (centre A) et l'émission du cérium, pour une très faible concentration en cérium. Nous pouvons donc considérer le transfert d'énergie par diffusion comme négligeable. **A noter qu'à température ambiante, cet exciton auto-piégé a une extinction thermique très forte et donc a un effet négligeable sur les propriétés de scintillation. En revanche, à 77 K, le transfert d'énergie vers le cérium se fera principalement de façon radiative** : en tenant compte de la rapidité des processus d'absorption et de réémission du cérium, on doit alors retrouver des composantes temporelles comparables pour l'exciton centré et le cérium, ce qui est le cas, suivant le tableau IV-2. La diminution observée de ces composantes temporelles lorsque le taux de dopage augmente est la traduction de l'accroissement des contributions des autres processus, le transfert non radiatif en particulier.

L'exciton auto-piégé décentré peut, lui, évoluer soit par recombinaison radiative, soit par transfert d'énergie non radiatif vers le cérium. **Il est difficile de dire, à partir de nos**

données expérimentales (cf. figure IV-5), si un transfert par diffusion est un processus d'importance dans ce matériau : l'anti-corrélation en température n'est pas suffisamment univoque pour que ce processus soit écarté ou confirmé. Néanmoins, les travaux de Grégory Bizarri et d'Edgar van Loef confirment l'existence de ce processus [3,15].

La contribution de la composante rapide (15 ns – processus de capture directe d'un trou et d'un électron par le cérium) à la scintillation de $LaBr_3:Ce^{3+}$ est proche de 100 % à température ambiante, à la différence de $LaCl_3:Ce^{3+}$ où elle ne constitue que 70% du rendement lumineux total. Cette contribution est à mettre en regard de l'extinction thermique et de la vitesse de diffusion des excitons auto-piégés. Ces deux valeurs sont plus intenses dans le cas du bromure que dans le cas du chlorure.

II.B. Modulation des performances de scintillation

A partir des transferts d'énergie retenus entre les deux configurations d'excitons auto-piégés et le cérium, nous pouvons confronter la théorie et l'expérience sur deux paramètres : le taux de dopage et la température de scintillation. Les écarts observés entre le modèle et les matériaux industriels nous renseigneront alors sur les pistes à étudier, qui seront explorées dans le prochain paragraphe.

II.B.1. L'effet du taux de dopage en cérium

En augmentant le taux de dopage en cérium, le taux de transfert entre les excitons auto-piégés et le cérium doit croître**, ce qui doit avoir pour effet de réduire le temps de vie de scintillation. Néanmoins, l'extinction thermique à température ambiante est telle que cet effet doit rester modeste**. Concernant la composante rapide, très majoritaire dans le cas de $LaBr_3:Ce^{3+}$, celle de l'émission intrinsèque de l'ion Ce^{3+} à 355 nm vaut 15 ns, soit une valeur à peine inférieure au temps de vie de scintillation de $LaBr_3:Ce^{3+}$ au dopage standard, et égale au temps de vie de scintillation de $CeBr_3$ pur [30]. **Le rendement lumineux tire quant à lui avantage de ce meilleur taux de transfert entre les excitons auto-piégés et le cérium, mais cet effet peut être contrebalancé par un autre phénomène : l'auto-absorption.**

D'un côté, un taux de cérium plus élevé diminue la contribution de l'extinction thermique à l'évolution des excitons auto-piégés. Mais l'extinction thermique est particulièrement forte pour les excitons auto-piégés à température ambiante, ce qui signifie qu'elle ne sera que marginalement influencée par le taux de cérium, en particulier pour $LaBr_3:Ce^{3+}$. De l'autre côté, un dopage plus élevé va accroître l'effet d'auto-absorption du matériau, par recouvrement plus grand des bandes d'émission et d'absorption du cérium. Si ce recouvrement est faible pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ grâce à un décalage de Stokes important (5900

cm^{-1}) [1], il est plus important pour $LaBr_3:Ce^{3+}$ (décalage de Stokes de 2400 cm^{-1}) [31]. **Nous nous attendons donc d'après notre modèle à une décroissance du rendement lumineux à température ambiante pour $LaBr_3:Ce^{3+}$au fur et à mesure que la concentration en cérium augmente, et à une décroissance moins forte dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$. En revanche, à basse température, un taux de dopage plus élevé permettra un meilleur transfert de l'exciton auto-piégé vers le cérium, ce qui aura un impact positif sur le rendement lumineux et réduira l'impact négatif de l'auto-absorption.** Il va de soi qu'à très bas taux de dopage, une augmentation du taux de cérium aura un effet positif sur le rendement lumineux, les halogénures de lanthane non dopés ne scintillant pas.

Etude de l'auto-absorption

Pour séparer l'effet de l'auto-absorption du cérium de ceux des autres mécanismes, nous avons tout d'abord étudié l'auto-absorption de $LaBr_3:Ce^{3+}$ dopé à 30%. Pour ce faire, le rendement lumineux de quatre échantillons de dimensions égales à 4×4×30 mm^3 a été mesuré, puis ces mêmes échantillons ont été découpés pour obtenir quatre échantillons de dimensions égales à 4×4×5 mm^3. En mesurant le rendement lumineux de ces derniers échantillons, nous pouvons en déduire l'effet de la longueur du matériau sur le rendement lumineux mesuré en sortie de cristal[1]. Les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau IV-3.

On y constate trois phénomènes : a) la forte détérioration du rendement lumineux pour un échantillon plus long (de l'ordre d'une diminution de moitié du rendement lumineux pour un échantillon six fois plus long) ; b) la variabilité de cette détérioration d'un échantillon à l'autre ; et c) la dégradation de la résolution énergétique pour des échantillons plus longs.

Échantillon	**Format 4×4×30 mm^3**		**Format 4×4×5 mm^3**		**Variation relative**	
	Rendement lumineux (u.a.)	**Résolution énergétique**	**Rendement lumineux (u.a.)**	**Résolution énergétique**	**Rendement lumineux**	**Résolution énergétique**
n°1	374	4,88%	732	3,27%	+96%	-33%
n°2	424	4,94%	562	4,36%	+33%	-12%
n°3	271	5,69%	629	4,11%	+132%	-28%
n°4	345	5,49%	717	3,31%	+108%	-40%

Tableau IV-3 : rendement lumineux et résolution énergétique d'échantillons de **$LaBr_3:Ce^{3+}$ dopés à 30%,** dans deux formats différents.

Le premier phénomène est la conséquence de l'auto-absorption. Il montre que dans le cas des matériaux très dopés, le rendement lumineux dépendra fortement de la taille de l'échantillon. **Le second phénomène est plus général et permet d'insister sur la variabilité**

[1] Je remercie ici Peter Menge, de Saint-Gobain Crystals (Newbury, Ohio) d'avoir réalisé ces mesures.

des mesures de rendement lumineux sur des échantillons nus, non encapsulés, en raison de dégradation possibles de l'état de surface. La mesure de plusieurs échantillons permet donc d'avoir une idée plus fiable du rendement lumineux, à défaut de pouvoir travailler avec des échantillons encapsulés. **Enfin, le troisième phénomène s'explique également par l'auto-absorption du matériau**. En effet, selon le lieu d'émission du photon UV émis par le centre luminescent, la lumière émise aura un chemin optique moyen plus ou moins long à parcourir avant d'atteindre la fenêtre d'entrée du photomultiplicateur. Or, un chemin optique plus ou moins long conduit à une auto-absorption plus ou moins prononcée. On voit donc que le photopic verra sa largeur accrue par une variation statistique liée à la fluctuation de l'amplitude de l'auto-absorption. Cette largeur accrue cumulée avec un rendement lumineux globalement moindre conduira donc à une détérioration de la résolution énergétique.

Afin de comparer l'auto-absorption en fonction du taux de dopage dans $LaBr_3:Ce^{3+}$, nous avons également étudié des échantillons encapsulés dopés à 5%, 10%, 20% et 100%, dans deux formats différents : des « pixels » de dimension $4\times4\times30$ mm^3 et des cylindres de 13 mm de hauteur. Le tableau IV-4 rend compte du rapport entre les rendements lumineux de ces deux formats (les pixels sont placés verticalement sur la fenêtre d'entrée du photomultiplicateur). La densité optique correspondante, calculée d'après la relation de Beer-Lambert, est également indiquée ; la concentration en cérium est prise en unité normalisée, par rapport à la valeur pour $CeBr_3$ 1. Il faudrait en toute rigueur tenir compte des multiples réflexions dans le matériau, qui ont une incidence sur le chemin optique, mais la comparaison étant effectuée sur des dimensions toujours identiques, les évolutions observées restent qualitativement correctes.

On constate là encore un effet d'auto-absorption, plus faible pour des échantillons peu dopés comme attendu. Il est intéressant de constater que la densité optique du cérium décroît lorsque le taux de dopage augmente. L'effet de taille de l'échantillon est donc moins sensible pour des matériaux plus dopés. **Les gains de rendements lumineux par limitation de la taille de l'échantillon seront plus grands pour les matériaux peu dopés.**

Rendement lumineux

Les effets contraires de l'auto-absorption et du transfert entre l'exciton auto-piégé et l'ion Ce^{3+} doivent conduire à une concentration optimale pour le rendement lumineux. Les premières études d'Edgar van Loef montrent une dégradation du rendement lumineux pour un dopage supérieur à 2%[10]. Des mesures ont été effectuées en boîte à gants sur des échantillons fraîchement polis et nettoyés de toute trace d'hydrate, échantillons cylindrique de 12 mm de diamètre et de hauteur, avec des taux de dopages égaux à 5%, 10%, 20% et 30%. Le rendement lumineux correspondant est présenté dans le diagramme de la figure IV-16. **On y constate une dégradation continue du niveau lumineux, comme attendu d'après notre**

modèle. L'effet de l'auto-absorption est donc l'effet prédominant dans $LaBr_3:Ce^{3+}$. De telles mesures n'ont pu être faites sur $LaCl_3:Ce^{3+}$, en raison de la non-disponibilité d'échantillons à taux de dopage suffisamment différents.

Taux de dopage	Rapport des rendements lumineux pixel/cylindre	densité optique de l'absorption du cérium (cm^{-1})
5%	0,91	1,4
10%	0,83	1,2
20%	0,73	1,1
100%	0,68	0,2

Tableau IV-4 : rapport entre les rendements lumineux des formats pixel et cylindre selon le taux de dopage

Il convient également de mentionner que les gains pouvant découler d'une variation du taux de cérium sont donc faibles au regard des autres améliorations possibles, en particulier concernant l'encapsulation du monocristal, qui réduit le rendement lumineux de plus de 20% [15].

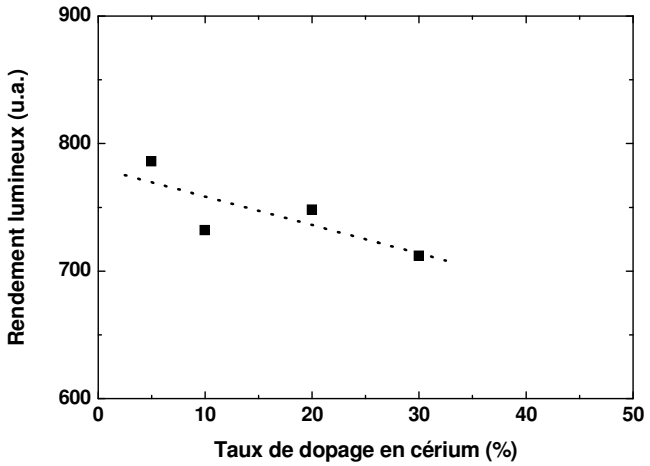


Fig. IV-16 : distribution observée du rendement lumineux sur différents échantillons de $LaBr^3:Ce^{3+}$

Application à l'imagerie médicale

Une des contraintes imposées aux scintillateurs utilisés en modalité TEP est l'épaisseur du monocristal, qui idéalement doit être égale ou supérieure à trois fois la longueur d'absorption du matériau mais qui en pratique est limitée par la conception du scanner. Un pixel de $LaBr_3:Ce^{3+}$ plus long absorbera une plus grande fraction de photons γ émis dans l'organisme étudié, mais aura lui-même une plus forte auto-absorption des photons UV émis. En première approximation, le pouvoir d'arrêt du matériau est indépendant du taux de dopage, en raison de la proximité des numéros atomiques des éléments La et Ce, et du faible écart de densité entre $LaBr_3$ et $CeBr_3$. Accroître le taux de dopage n'aura donc pas d'effet attendu sur la capacité de détection des photons γ émis, et aura un effet sur le nombre de photons UV émis par photon gamma détecté peu sensible au regard de la variabilité statistique observée entre différents pixels, selon en particulier leur état de surface. Néanmoins, un effet de l'auto-absorption a été mis en évidence dans notre étude : à savoir la dégradation de la résolution énergétique lorsque le taux de dopage augmente. **Le pouvoir de résolution énergétique d'un détecteur étant un critère essentiel pour l'imagerie TEP, il convient donc de privilégier $LaBr_3:Ce^{3+}$ à taux de dopage faible (par exemple entre 2 et 5%).**

II.B.2. L'effet de la température

Un accroissement de la température a pour effet de favoriser les processus thermiquement activés. Ceux-ci sont dans notre cas l'extinction thermique des excitons auto-piégés, le changement de configuration de l'exciton auto-piégé centré vers une configuration décentrée et la diffusion de l'exciton auto-piégé vers l'ion Ce^{3+}. A température ambiante, l'extinction thermique est déjà forte et une élévation de la température n'aura qu'un effet limité, mais cet effet sera plus important à basse température. **Nous nous attendons donc à une amélioration de la réponse temporelle du scintillateur (réduction des composantes temporelles lentes) à partir de 150 K.** L'effet sur le rendement lumineux est lui plus équivoque, en raison de l'accroissement de deux processus contraires, l'extinction thermique (qui diminue le rendement lumineux) et la diffusion de l'exciton auto-piégé (qui accroît le rendement lumineux). Chacun de ces deux processus est favorisé dans le cas de $LaBr_3:Ce^{3+}$ par rapport à $LaCl_3:Ce^{3+}$, **ce qui ne permet pas de déterminer a priori une différence de comportement entre ces deux matériaux.**

Toutefois, un autre effet est à prendre en compte : l'auto-ionisation de l'ion Ce^{3+} excité. En effet, un trop faible écart énergétique entre les niveaux 5d du cérium et la bande de conduction peut entraîner une délocalisation de l'électron 5d et donc l'absence d'émission par désexcitation radiative de l'ion cérium. C'est ce qu'on observe dans quelques composés dopés au cérium, en particulier pour $LaI_3:Ce^{3+}$ [32].

Les niveaux 5d du cérium sont plus proches de la bande de conduction dans la matrice $LaBr_3$ que dans la matrice $LaCl_3$, en raison d'une plus grande largeur de bande de $LaCl_3$ (plus grande électronégativité du chlore). Si ce processus d'auto-ionisation de l'ion Ce^{3+} a lieu, le comportement en température du rendement lumineux de $LaCl_3:Ce^{3+}$ sera donc plus stable que pour $LaBr_3:Ce^{3+}$.

Les mesures effectuées par radioluminescence sur $LaCl_3:Ce^{3+}$ nous donnent une indication sur le comportement en température du rendement lumineux de ce matériau entre 10 K et 300 K. Nous y constatons (cf. tableau IV-1) une certaine stabilité. Des mesures plus précises ont été effectuées tant sur $LaBr_3:Ce^{3+}$ que sur $LaCl_3:Ce^{3+}$ sous excitation γ par Grégory Bizarri, entre 100 K et 600 K [33]. Lorsque la température augmente, on constate une dégradation du rendement lumineux de $LaBr_3:Ce^{3+}$ mais une amélioration pour $LaCl_3:Ce^{3+}$. L'amélioration attendue de la réponse temporelle par réduction des composantes lentes est observée. De plus, nous n'observons pas de réduction de la composante rapide**. Ce qui signifie qu'il n'y a pas d'auto-ionisation des électrons 5d du cérium, tant pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ que pour $LaBr_3:Ce^{3+}$.** L'extinction thermique de l'exciton auto-piégé a donc un effet plus important que la diffusion de ce dernier, dans $LaBr_3:Ce^{3+}$, afin d'expliquer la baisse observée de rendement lumineux. A noter que toutes ces évolutions demeurent néanmoins modestes (le rendement lumineux varie dans des proportions inférieures à 15% entre 100 K et 600 K).

Si cette propriété n'a pas grande utilité en imagerie médicale, on peut retenir comme application bénéficiant d'un tel comportement thermique l'exploration géophysique (recherche pétrolière en particulier).

II.B.3. Conclusion

Les tableaux IV-5 et IV-6 reprennent les effets du dopage et de la température pour les halogénures de lanthane dopés cérium. La description que nous avons proposée du mécanisme de scintillation de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ est en accord avec les observations expérimentales. Une lecture plus précise de ces observations permet de constater la présence d'informations non prévues par notre description : quelques fluctuations dans le rendement lumineux, ou encore des composantes temporelles lentes [15,33]. Les défauts du matériau industriel sont à l'origine de ces écarts. Il convient donc d'y consacrer la suite de cette étude.

$LaCl_3:Ce^{3+}$

Effet	Température croissante	Taux de dopage plus élevé
Rendement lumineux	Augmente	Stable
Temps de vie de scintillation	Stable Réduction des composantes lentes (extinction thermique des excitons auto-piégés)	Stable Réduction des composantes lentes (accroissement du taux de transfert entre l'exciton auto-piégé et le cérium)

Tableau IV-5 : Effets de la température et du dopage en cérium sur les propriétés de scintillation de **$LaCl_3:Ce^{3+}$**

$LaBr_3:Ce^{3+}$

Effet	Température croissante	Taux de dopage plus élevé
Rendement lumineux	Diminue Extinction thermique des excitons auto-piégés	Diminue Auto-absorption (entraîne également une dégradation de la résolution énergétique)
Temps de vie de scintillation	Stable Réduction des composantes lentes (extinction thermique des excitons auto-piégés)	Stable Réduction des composantes lentes (accroissement du taux de transfert entre l'exciton auto-piégé et le cérium)

Tableau IV-6 : Effets de la température et du dopage en cérium sur les propriétés de scintillation de **$LaBr_3:Ce^{3+}$**

III. CARACTERISATION DES DEFAUTS DU MATERIAU INDUSTRIEL

Les matériaux industriels étudiés sont ceux fabriqués par Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs au dernier trimestre 2004.

Dans l'optique d'étudier les défauts d'un matériau donné qui pourraient avoir un impact sur les propriétés de scintillation, la thermoluminescence est une technique expérimentale de choix. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, la thermoluminescence est l'émission de lumière déclenchée par le chauffage d'un isolant ou un semi-conducteur ayant été préalablement irradié. (voir schéma fig. IV-17). En révélant les sites qui peuvent piéger les charges et les libérer ensuite après chauffage au-delà d'une certaine température, elle permet de mieux comprendre le rôle de certains défauts.

Les défauts dans lesquels le dépiégeage intervient *à température inférieure* à la température ambiante ont un effet sur les composantes temporelles de scintillation. Sans empêcher le phénomène de scintillation, ils entravent le processus de capture directe et provoquent l'émission retardée d'une partie du rayonnement. En effet, les porteurs de charge piégés seront plus ou moins rapidement dépiégés à température ambiante selon la profondeur du piège, ce qui augmente le temps nécessaire pour atteindre l'ion cérium responsable de l'émission lumineuse caractéristique de la scintillation.

A l'inverse, **les défauts dans lesquels le dépiégeage intervient *à température supérieure* à la température ambiante ont un effet principalement sur le rendement lumineux**. L'énergie d'activation thermique nécessaire pour vider ces pièges étant supérieure aux fluctuations thermiques à température ambiante, le piégeage sera très efficace et parfois d'une durée caractéristique très supérieure au temps de mesure de la scintillation. Le dépiégeage ne se faisant pas durant l'intervalle d'observation de la scintillation, il s'en suivra donc une perte de rendement lumineux pour l'observateur [34-36]

C'est pourquoi nous avons donc scindé l'étude des défauts par thermoluminescence en deux parties, selon la gamme de température étudiée.

Lors de cette étude, nous nous intéresserons aux différents points qui nous permettront d'identifier la nature des pièges et le mécanisme de thermoluminescence. Il s'agit tout d'abord de la longueur d'onde de l'émission lumineuse. Cette émission est provoquée par la recombinaison du porteur de charge dépiégé avec un porteur de charge de signe contraire déjà présent dans le matériau. Ensuite, il est parfois possible d'interpréter la courbe de thermoluminescence – qui donne l'intensité de l'émission en fonction de la température – en termes de profondeur de piège (*E*, l'énergie qui sépare le piège de la bande délocalisée la plus proche, voir fig. IV-17), de facteur de fréquence (*s*, également appelé facteur préexponentiel)

et d'ordre de la cinétique de dépiégeage (β, égal à 1 lorsque le repiégeage des populations dépiégées est négligeable).

Le cas le plus simple pour l'évaluation numérique d'une courbe de thermoluminescence est donné lorsque la cinétique de dépiégeage est d'ordre 1 et que le centre de recombinaison est le centre luminescent qui atteindra par la recombinaison un état excité. Si l'on applique l'hypothèse que la concentration d'espèces dépiégées est quasi-stationnaire (hypothèse dite du quasi-équilibre [37]) Alors l'intensité I de la thermoluminescence est donnée par l'équation de Randall-Wilkins [38]:

$$I(T) = n_o \frac{s}{b} \exp(-\frac{E}{kT}) \times \exp\left[-\frac{s}{b} \int_{T_o}^{T} \exp(-\frac{E}{kT'}) dT' \right]$$

où n_o est le nombre total de porteurs de charge piégés dans le piège considéré à l'issue de l'irradiation, et b est la vitesse de chauffage de l'échantillon. D'autres techniques donnent accès directement aux valeurs de E, s et/ou β, selon le cas. On peut par exemple citer la technique de la montée initiale[39] pouvant s'appliquer aux pics résolus et ayant un bon rapport signal sur bruit, la technique de la forme de pic établie par Chen [40] et nécessitant des pics bien résolus, une bonne connaissance de l'ordre cinétique et l'absence de mécanisme d'extinction lumineuse, ou encore la technique de Hoogenstraaten [41], permettant de relier E, s et la vitesse de chauffage dans le cas des pics proéminents de la courbe de thermoluminescence.

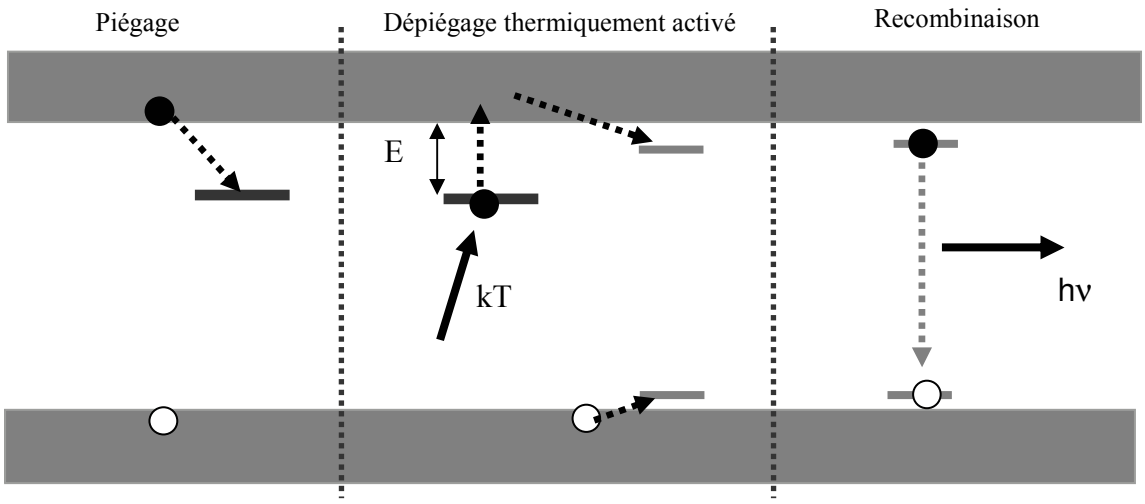


Fig. IV-17 : schéma du principe de la thermoluminescence

III.A. Étude par thermoluminescence à basse température

Pour chacun des deux matériaux, $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ dopés dans des proportions standard, un échantillon de dimension approximativement égale à 1×2×5 mm^3 est clivé et immédiatement fixé sur un cryostat à l'aide de peinture d'argent avant de placer l'ensemble sous un vide puissant (10^{-7} torr). Après avoir refroidi l'échantillon à 10 K, on le soumet à une irradiation X avant de procéder à l'enregistrement de la thermoluminescence (vitesse de chauffage : 0,1 K/s). Le dispositif de détection de l'émission lumineuse, relié à un monochromateur, a permis d'obtenir des courbes tridimensionnelles de thermoluminescence résolues en longueur d'onde.

Les figures IV-18 et IV-19 représentent les courbes tridimensionnelles de thermoluminescence obtenues dans le cas respectivement de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$. Les figures IV-20 et IV-21 donnent une représentation en lignes de niveaux de ces résultats.

La thermoluminescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$ est caractérisée par deux pics à température inférieure à 100 K correspondant à une émission entre 300 et 400 nm. Pour sa part, la mesure effectuée sur $LaBr_3:Ce^{3+}$ montre de nombreux pics mal résolus et une longueur d'onde d'émission composite, dépendant fortement de la température. Une description plus détaillée de cette thermoluminescence peut être obtenue en intégrant le spectre résolu en longueur d'onde sur une certaine gamme de température et de longueur d'onde.

III.A.1. Courbes de thermoluminescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$

Résultats expérimentaux

Dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$, cette intégration peut se faire entre 310 et 400 nm, correspondant à l'émission du cérium et de l'exciton auto-piégé décentré (voir Fig. IV-22). On y observe deux pics dont le maximum est à respectivement 23 K et 63 K. Le premier pic est très asymétrique en raison principalement d'un écart à la consigne de la température du capteur, lié au démarrage du chauffage. Le second pic peut en revanche être étudié de façon plus affinée. Pour ce faire, nous avons procédé à une intégration de la courbe de thermoluminescence entre 50 et 80 K (voir Fig. IV-23). Le cérium est le principal centre émetteur, avec une faible contribution de l'exciton. Cette contribution « excitonique » est d'intensité comparable au spectre de radioluminescence de l'échantillon dans cette gamme de température (voir Fig. IV-2). Le piège responsable de cette luminescence et les centres luminescents que sont le cérium et l'exciton auto-piégé ne sont donc pas spatialement corrélés : le porteur de charge, une fois libéré, a un comportement identique aux porteurs de charge libres présents lors de l'irradiation X dans cette gamme de température. Une explication possible de ce phénomène est **que les porteurs de charge dépiégés se retrouvent**

dans un niveau délocalisé (bande de conduction ou de valence) avant d'être capturés par les centres luminescents. Dans ce cas, nous devons nous attendre à observer également l'émission des autres centres luminescents décrits au paragraphe I.A. La figure IV-24 nous permet de constater que cela est le cas, et qu'il en va de même pour les porteurs de charges libérés entre 10 et 40 K (le premier pic de thermoluminescence). Cette hypothèse est donc corroborée par les mesures spectrales. On y voit en effet les contributions dues à Ce^{3+}, à l'exciton auto-piégé et aux impuretés.

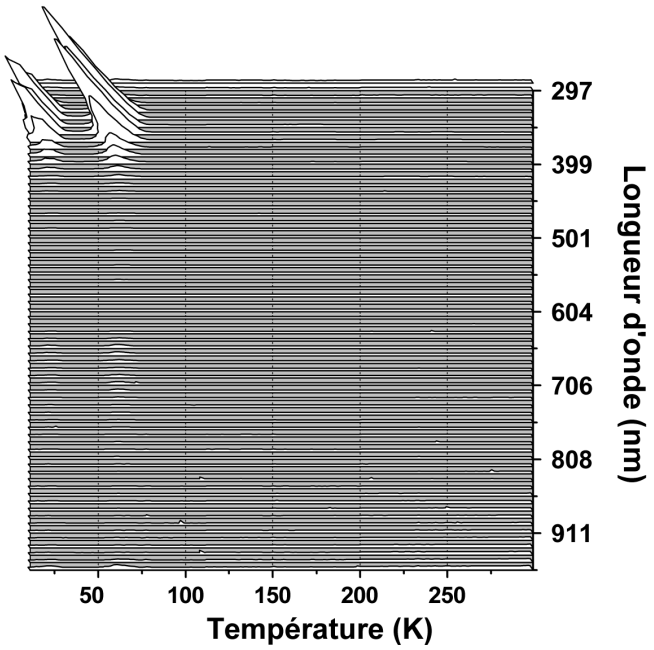


Fig. IV-18 : Courbe de thermoluminescence résolue en longueur d'onde de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

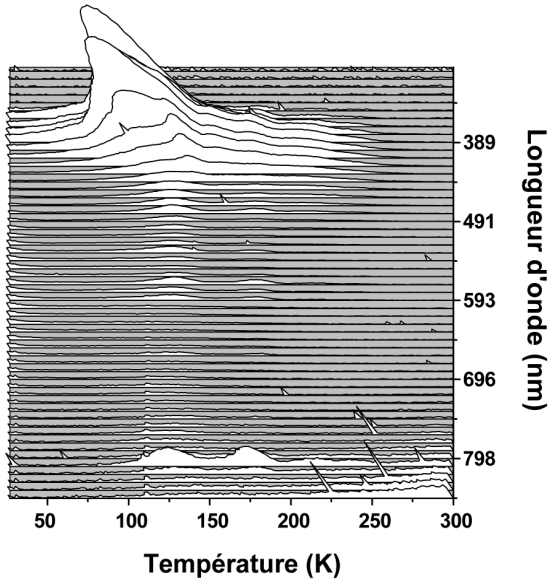


Fig. IV-19 : Courbe de thermoluminescence résolue en longueur d'onde de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

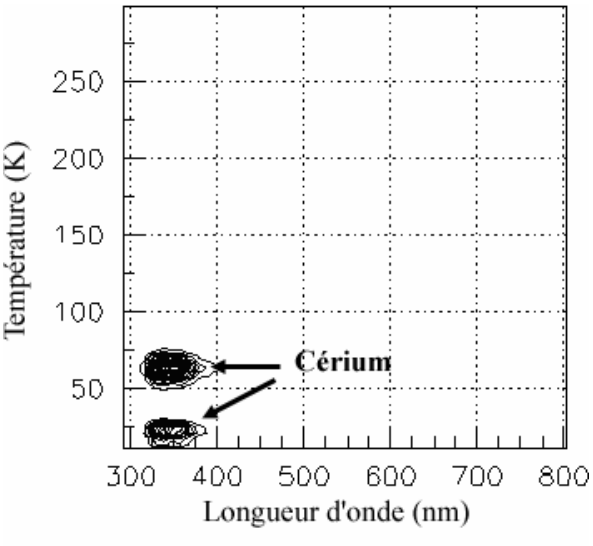


Fig. IV-20 : Lignes de niveau de la thermoluminescence résolue en longueur d'onde de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

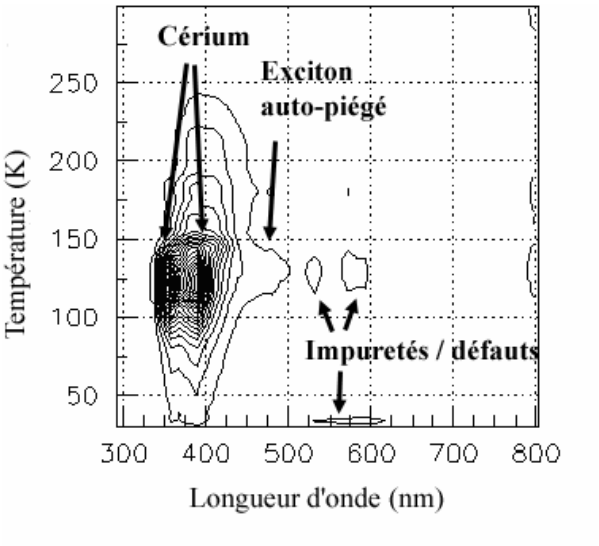


Fig. IV-21 : Lignes de niveau de la thermoluminescence résolue en longueur d'onde de **$LaBr_3:Ce^{3+}$** (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

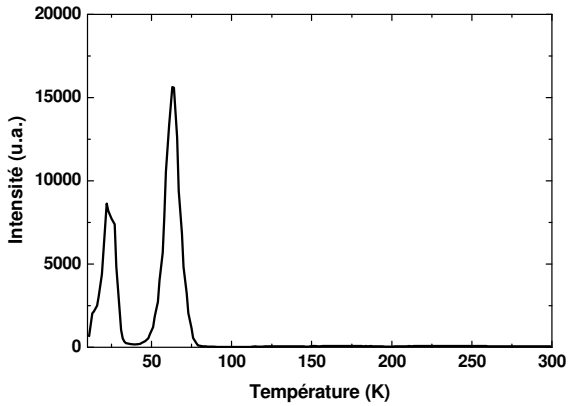


Fig. IV-22 : Courbe de thermoluminescence intégrée entre 310 et 400 nm de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

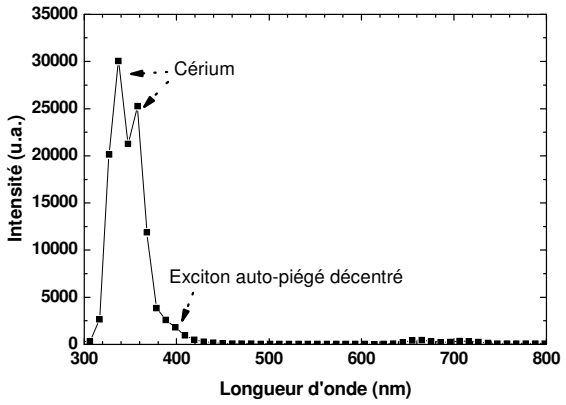


Fig. IV-23: Spectre de la thermoluminescence entre 50 et 80 K de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

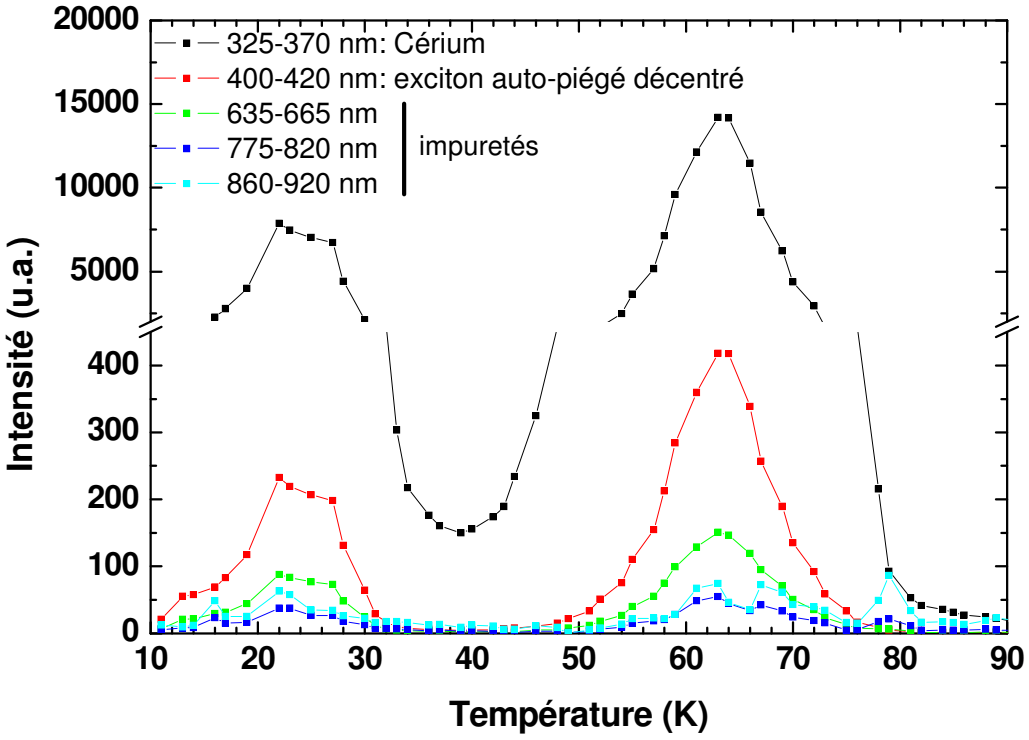


Fig. IV-24 : Courbe de thermoluminescence entre 10 et 80 K de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** dans différentes zones du spectre correspondant aux domaines d'émission des centres luminescents (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

Afin de déterminer plus précisément la structure du pic de thermoluminescence à 63 K, nous avons utilisé la technique du « nettoyage partiel » (*partial cleaning*) [42]. Cette technique consiste en un chauffage de l'échantillon interrompu à une température donnée, avant de refroidir puis de chauffer de nouveau l'échantillon, cette fois sans interruption. Si le pic de thermoluminescence n'est lié qu'à une seule espèce de piège, le nettoyage partiel le videra d'une partie de sa population, ce qui aura pour simple effet de diminuer le nombre de porteurs de charge piégés à ce niveau sans altérer la forme générale du pic. A l'inverse, si le pic est la superposition de pièges de différentes natures, un nettoyage partiel altérera la forme générale du pic en vidant certains pièges plus que d'autres. Ici, le nettoyage partiel a été effectué aux températures de 55,4 K et 59,4 K et comparé à la thermoluminescence sans nettoyage partiel. Les courbes de thermoluminescence correspondantes sont représentées figure IV-25 (nous avons représenté la courbe de thermoluminescence à 358 nm pour éviter l'effet de l'extinction thermique sur l'émission de l'exciton auto-piégé décentré). On y constate d'une part un léger déplacement du maximum du pic, mais surtout un changement progressif de l'asymétrie du pic. **Ceci est l'indication d'une structure composite du pic de thermoluminescence à 63 K**. Sa résolution en pics élémentaires est alors très difficile : les

températures retenues pour l'interruption du chauffage sont très proches mais donnent des pics tous différents, ce qui indique une forte superposition des pics élémentaires. **Les techniques d'évaluation numérique des énergies d'activation sont hasardeuses en l'absence d'information sur le nombre exact de pics impliqués.** A noter cependant que Glodo *et al.*, dans leur étude de thermoluminescence basse température sans résolution spectrale, ont réalisé une simulation numérique d'un pic dont le maximum était à 65 K pour une vitesse de chauffage égale à 0,17 K/s . Une augmentation de la vitesse de chauffage se traduit par un déplacement des pics de thermoluminescence vers les températures plus élevées [43,44], ce qui nous autorise à penser qu'il s'agit d'un pic de même nature. Ces auteurs trouvent pour cette thermoluminescence des pics élémentaires correspondant à des pièges de profondeur égale à 168, 135 et 149 meV avec des facteurs préexponentiels de 10^{12}, 10^{9} et 8.10^{8} s^{-1}, respectivement [45].

La figure IV-26 représente enfin le spectre de thermoluminescence à 59 K après nettoyage partiel. Nous y constatons la similitude des spectres d'émission, ce qui démontre que les porteurs de charges dépiégés entre 50 et 80 K interagissent de la même façon avec les centres de recombinaison.

Une mesure de la réponse à la dose d'irradiation reçue a été effectuée et est présentée figure IV-27. Une augmentation d'un facteur 15 de l'irradiation provoque une augmentation d'un facteur 15 de l'aire de la courbe de thermoluminescence entre 40 K et 80 K (**réponse linéaire du matériau**), mais également un léger décalage vers la droite du maximum du pic, ce qui corrobore l'hypothèse que le pic a une structure composite.

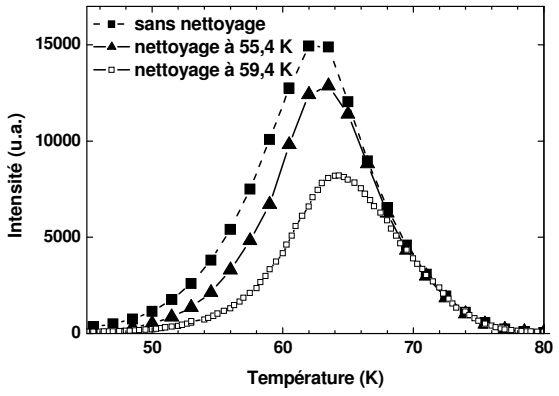


Fig. IV-25 : Second pic de thermoluminescence à 63 K de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** après nettoyage partiel à 55,4 et 59,4 K et sans nettoyage partiel (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

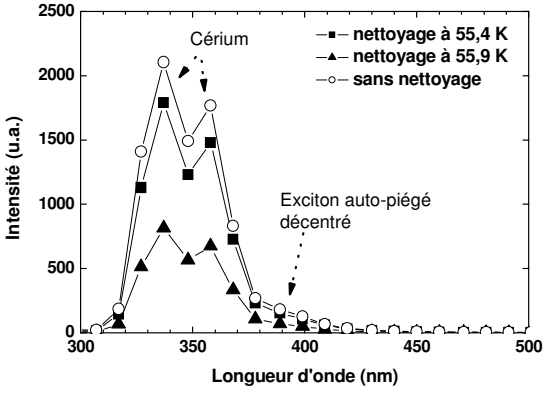


Fig. IV-26 : Spectre du second pic de thermoluminescence à 59 K après nettoyage à 55,4 K et 59,4 K et sans nettoyage partiel (vitesse de chauffage : 0,1 K/s).

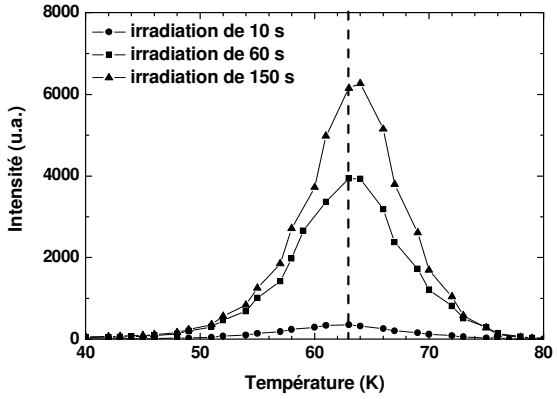


Fig. IV-27 : Second pic de thermoluminescence de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** après irradiation pendant 10 s ; 60s ; 150 s (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

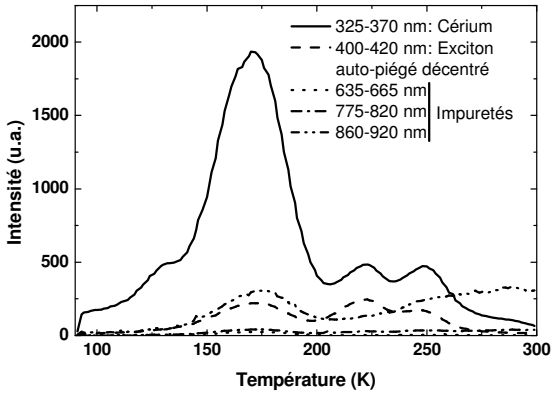


Fig. IV-28 : Courbes de thermoluminescence entre 90 et 300 K de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** dans différentes zones du spectre correspondant aux domaines d'émission des centres luminescents (vitesse de chauffage : 0,1 K/s)

Les autres pics de thermoluminescence à basse température (100 K < T < 300 K) dans $LaCl_3$:Ce^{3+} sont visibles sur la figure IV-28. Ces pics sont bien moins intenses que les pics principaux à 23 et 63 K. On y observe une structure complexe, difficile à résoudre, dont les principaux centres de recombinaison impliqués sont le cérium, l'exciton auto-piégé décentré et l'espèce luminescente émettant à 900 nm. **Il est toutefois intéressant de constater que l'émission de l'exciton auto-piégé progresse relativement à celle du cérium au-delà de 200 K**. Il sera intéressant de confronter cette remarque avec les résultats de la thermoluminescence au-delà de la température ambiante (voir paragraphe B).

Discussion des résultats expérimentaux

Le pic principal de thermoluminescence, dont le maximum est situé à 63 K pour une vitesse de chauffage de 0,1 K/s (Fig. IV-23), mérite une attention particulière du fait de son intensité et donc du nombre de porteurs de charge concernés par son existence. Sa structure est composite et les pics élémentaires le constituant sont liés à des processus de dépiégeage dont la cinétique n'est pas toujours d'ordre 1 : un repiégeage intermédiaire des espèces libérées est possible [39].

Dans les halogénures alcalins, la plupart des pics de thermoluminescence sont dus à des processus impliquant des défauts induits par l'irradiation, et la recombinaison (centre F - centre H) est le processus le plus général, même si d'autres recombinaisons sont possibles, avec des défauts de type ions interstitiels en particulier [46].

Nous pouvons exclure la présence de centres V_K , ces défauts n'ayant pas été observés dans le matériau par l'étude d'Uldis Rogulis après irradiation à 1,5 K. Les trous sont vraisemblablement d'abord piégés par le cérium : $Ce^{3+} + h^+ \rightarrow Ce^{4+}$. Selon cette même étude, des défauts de type centre F ont été détectés. Ces électrons piégés peuvent être dépiégés par activation thermiques, puis capturés par l'ion Ce^{4+} formé lors de l'irradiation du matériau, ce qui conduit à l'émission observée du cérium, ou bien capturés par les autres centres luminescents du matériau. **Nous aboutissons donc à l'hypothèse que les pièges observés en thermoluminescence vers 63 K sont des pièges de type centres F intrinsèques à la matrice $LaCl_3$.** La variété de centres F permis par la maille cristalline permet d'expliquer l'existence de plusieurs pièges aux caractéristiques énergétiques proches mais non identiques. La figure IV-29 schématise ce mécanisme de thermoluminescence.

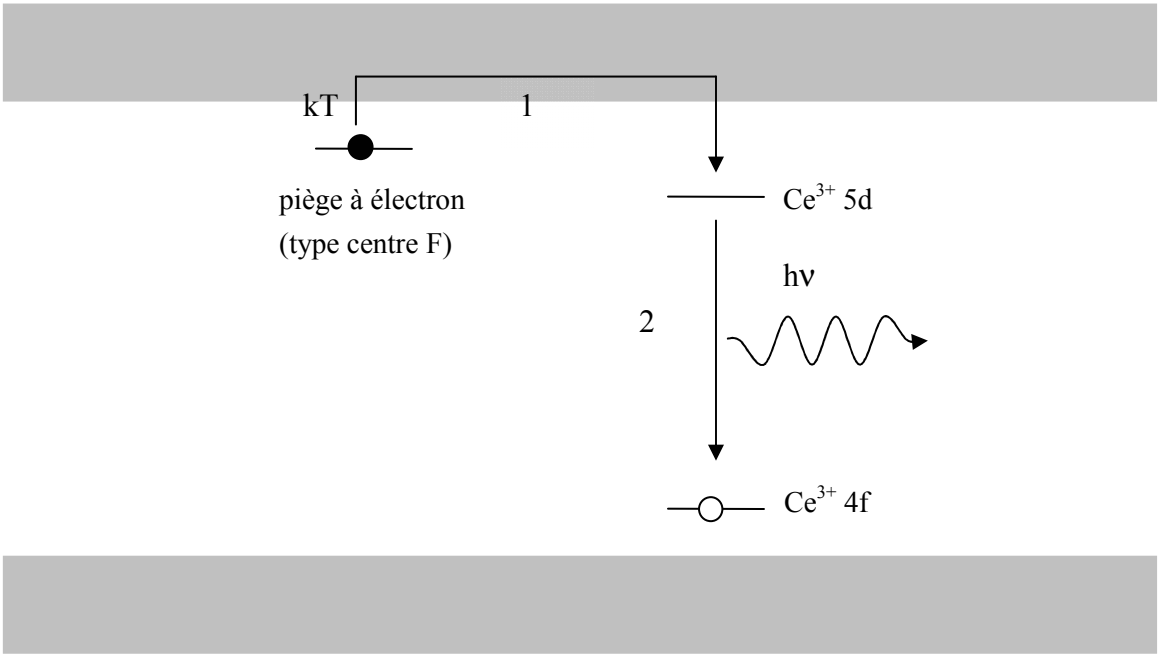


Fig. IV-29 : schéma du mécanisme de thermoluminescence prépondérant à 63 K dans $LaCl_3:Ce^{3+}$.

III.A.2. Courbes de thermoluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$

Nous avons vu sur les figures IV-19 et IV-21 que la thermoluminescence à basse température de $LaBr_3:Ce^{3+}$ est beaucoup plus complexe que celle de $LaCl_3:Ce^{3+}$. Les figures IV-30 et IV-31 détaillent la thermoluminescence à basse température de $LaBr_3:Ce^{3+}$ selon respectivement le centre luminescent et la zone de température.

Elles montrent que les différentes zones spectrales d'émission sont caractérisées par des courbes de thermoluminescence différentes. En l'occurrence, l'émission du cérium est liée à des pièges vidés principalement entre 100 et 150 K, avec un maximum à 120 K. On observe

ce même pic pour tous les autres centres luminescents, à l'exception de l'exciton auto-piégé centré pour lequel il est difficile de dire s'il s'agit de son émission propre ou du pied de la bande d'émission du cérium (et par conséquent non représenté ici).

Aux longueurs d'onde supérieures à l'émission du cérium, la courbe de thermoluminescence évolue considérablement, et on observe différents pics aux intensités relatives variables, pour des températures allant jusqu'à 250 K. A très basse température, une bande très large et centrée sur 600 nm est observée. Il peut s'agir, d'après ces caractéristiques, d'un exciton piégé par une impureté. De plus, une émission à 800 nm est produite avant tout par un défaut dépiégé vers 170-190 K. **Cette complexité de la thermoluminescence à basse température peut être expliquée par différents facteurs, parmi lesquels on peut citer une corrélation spatiale des pièges au-delà de 120 K et le fait que les centres luminescents dont l'émission est observée au-delà de 500 nm puissent être liés à certains types de défauts.**

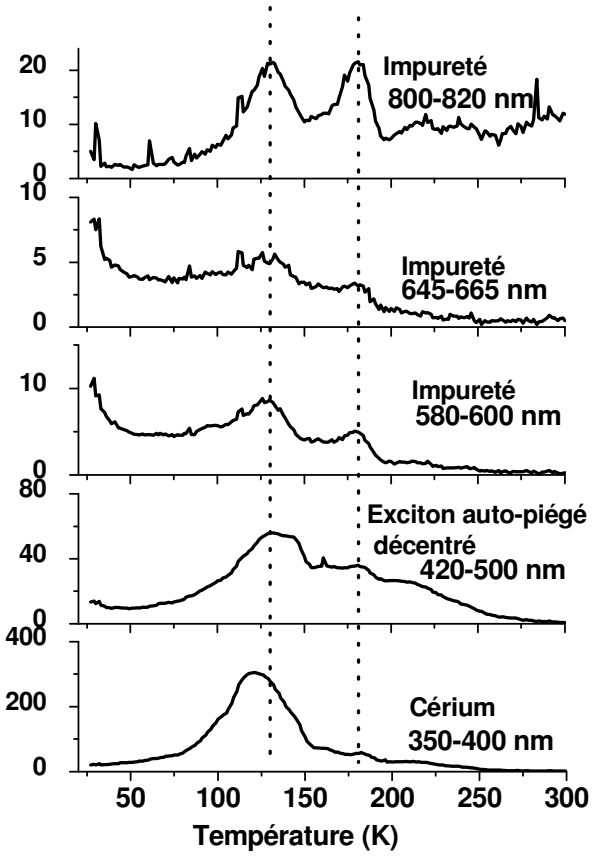


Fig. IV-30 : Courbes de thermoluminescence entre 20 et 300 K de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** dans différentes zones du spectre correspondant aux domaines d'émission des centres luminescents (vitesse de chauffage : 0,1 K/s). L'ordonnée est l'intensité calculée par intégration du signal détecté par la caméra CCD dans la gamme de température indiquée sur chaque courbe.

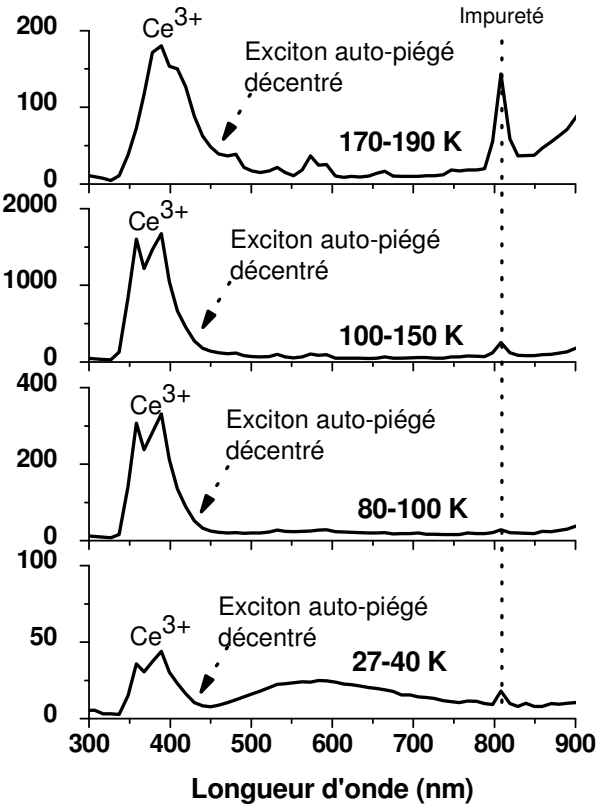


Fig. IV-31 : Spectres de thermoluminescence entre 300 et 900 nm de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** dans différentes gammes de températures (vitesse de chauffage : 0,1 K/s). L'ordonnée est l'intensité calculée par intégration du signal détecté par la caméra CCD dans la gamme de température indiquée sur chaque courbe.

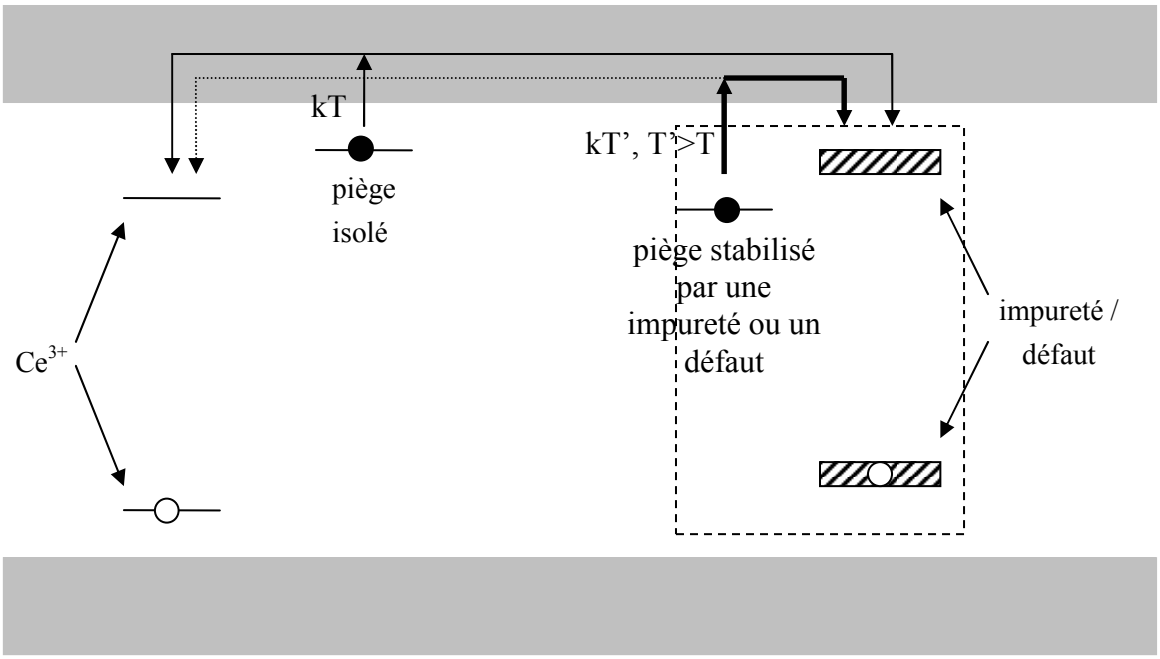


Fig. IV-32 : Représentation schématique de la corrélation spatiale de pièges engendrant des pics de thermoluminescence à des températures différentes pour $LaBr_3:Ce^{3+}$.

L'étude par thermoluminescence à basse température révèle donc une grande variété de défauts piégeant les porteurs de charge dans nos matériaux, particulièrement pour $LaBr_3:Ce^{3+}$. Tous les centres luminescents sont impliqués en tant que centres de recombinaison, à des degrés divers toutefois, ce qui démontre une certaine interaction spatiale entre certains pièges et certains défauts. Les émissions de lumière à plus de 500 nm sont certainement dues à des impuretés dont la présence dans la maille favorise l'apparition de pièges (par distorsion de la maille ou compensation de charge). Lorsque ces derniers se vident, les centres luminescents correspondants sont alors des centres de recombinaison préférentielle. L'association de pièges et de centres de recombinaison a été fréquemment rapportée dans la littérature [47,48].

La figure IV-32 montre un schéma du mécanisme possible de thermoluminescence entre 100 K et 200 K de $LaBr_3:Ce^{3+}$. Ce mécanisme est fondé sur l'existence de deux pièges à électron (des centres F ?), l'un étant isolé et responsable du pic de thermoluminescence à environ 120 K, l'autre étant proche d'une impureté et responsable du pic à 150 K. Le dépiégeage de l'électron du piège isolé excite à la fois la luminescence du cérium et de l'impureté, tandis que le dépiégeage de l'électron du piège lié à l'impureté excite en priorité la luminescence de l'impureté, mais également celle du cérium.

Cette grande diversité de pièges, certains détectables au-delà de 200 K, nous démontre qu'il est encore possible d'améliorer les composantes temporelles du matériau, par un meilleur contrôle de la pureté de la matière première et un meilleur contrôle du tirage du monocristal.

III.B. Étude par thermoluminescence à haute température

Nous décrivons ici la thermoluminescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$ au-delà de la température ambiante, qui met en jeu des pièges plus profonds que dans le cas de la thermoluminescence basse température.

III.B.1. Mesures spectralement résolues

Les figures IV-33 et IV-34 représentent les courbes tridimensionnelles de thermoluminescence obtenues dans le cas respectivement de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$ pour des températures comprises entre 30°C et 350°C (225°C pour $LaBr_3:Ce^{3+}$) avec une vitesse de chauffage égale à 3°C/s.

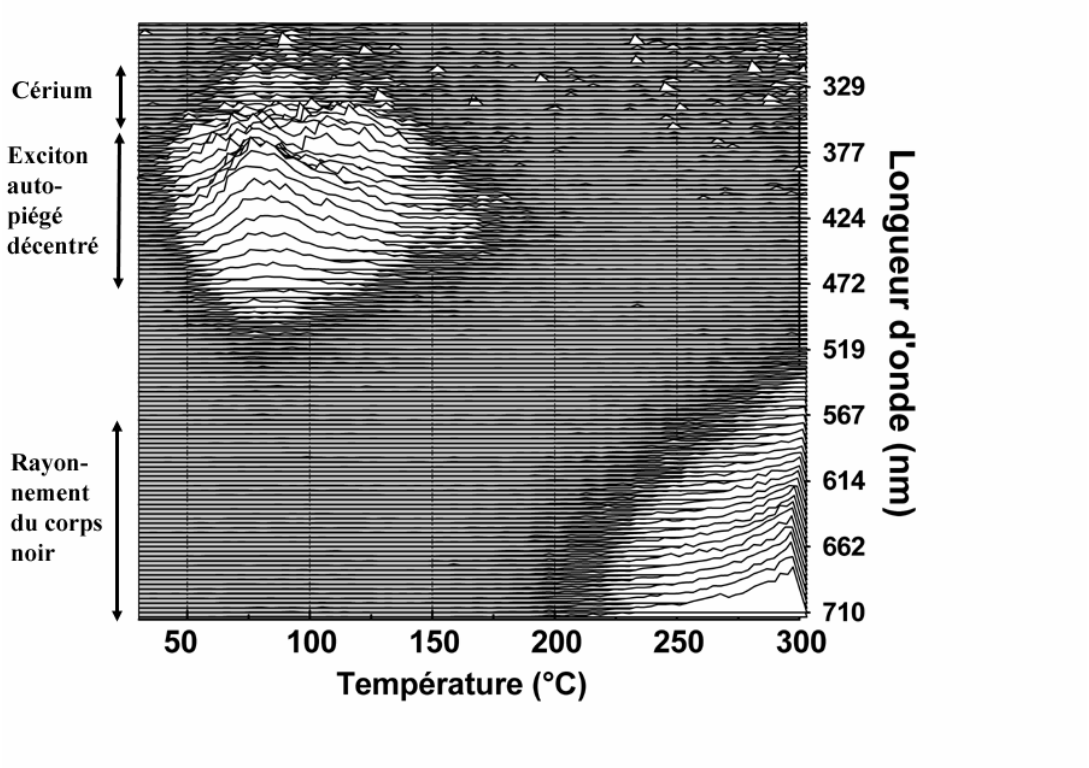


Fig. IV-33 : Courbe de thermoluminescence résolue en longueur d'onde de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** (vitesse de chauffage : 3°C/s)

On y constate une structure composite, où l'émission est principalement due au cérium et à l'exciton auto-piégé décentré. Il est d'ailleurs remarquable de constater la présence de cette émission de l'exciton auto-piégé à des températures aussi élevées, et ce malgré l'importante extinction thermique, tant dans $LaCl_3:Ce^{3+}$ que dans $LaBr_3:Ce^{3+}$. L'émission à

haute température et grande longueur d'onde est due au rayonnement du corps noir. Le détail des courbes de thermoluminescence selon les zones de température et les centres luminescents principaux (cérium et exciton auto-piégé décentré) est exposé sur les figures IV-35 à IV-38, pour les deux matériaux. Ces spectres permettent de constater la place prépondérante de l'émission de l'exciton auto-piégé décentré dans la thermoluminescence à haute température.

Etant donnée la structure très complexe de ces pics et du rapport signal – bruit médiocre, nous ne pouvons envisager une description énergétique de ces pics. En revanche, il est important de revenir sur les longueurs d'onde d'émission observées dans toutes les gammes de température. Nous avons précédemment vu (partie A) qu'**à température inférieure à 200 K (-75°C), l'émission du cérium est prépondérante, tant pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ que pour $LaBr_3:Ce^{3+}$, mais l'ensemble des centres luminescents est impliqué dans la thermoluminescence, à mesure de leur contribution en radioluminescence à température comparable. Entre -75°C et la température ambiante, la contribution relative de l'exciton auto-piégé augmente sensiblement par rapport à celle du cérium. Enfin, au-delà de la température ambiante, nous voyons sur les figures IV-35 à IV-38 que l'émission de l'exciton auto-piégé décentré devient prépondérante, en particulier pour $LaBr_3:Ce^{3+}$ où cette émission est presque exclusiv**e.

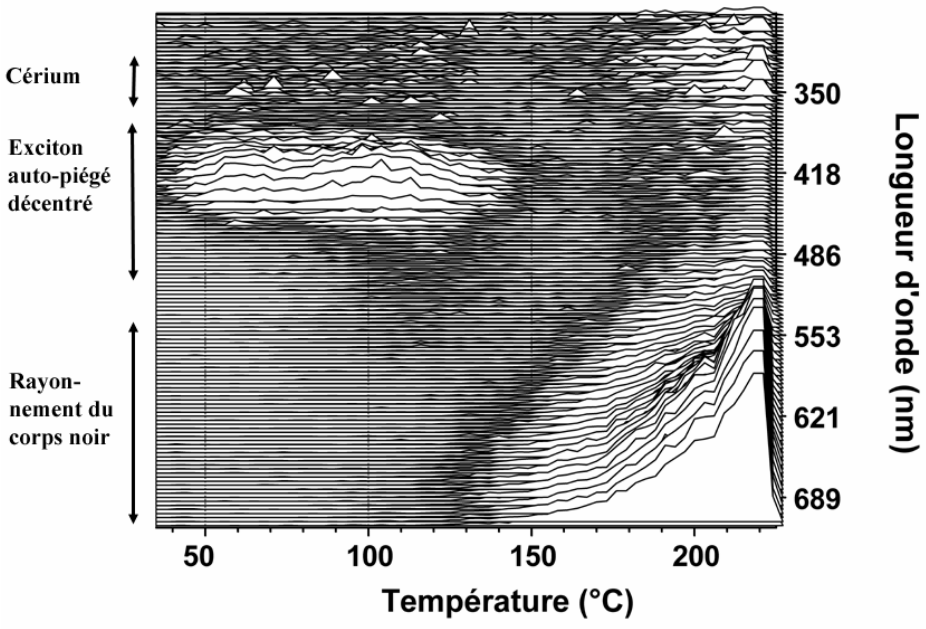


Fig. IV-34 : Courbe de thermoluminescence résolue en longueur d'onde de **$LaBr_3:Ce^{3+}$** (vitesse de chauffage : 3°C/s)

Il apparaît donc qu'il y ait une activation thermique du processus de thermoluminescence qui donne lieu à l'émission de l'exciton auto-piégé décentré. Il convient

alors de s'interroger sur l'absence presque totale d'émission du cérium au-delà de la température ambiante pour $LaBr_3:Ce^{3+}$.

L'échantillon ayant été irradié à température ambiante, dans le cadre de cette étude, la capture de trous par les ions Ce^{3+} est très probable. Le fait que les ions Ce^{4+} ainsi formés ne servent pas de centre de recombinaison **nous permet de former l'hypothèse qu'il y a échappement thermiquement activé de ces trous, qui peuvent probablement se recombiner avec des centres à électrons déjà présents dans le matériau, donnant alors lieu à une émission « excitonique » vers 440 nm**. Le fait que ces centres à électrons ne soient pas déjà auto-ionisés à température ambiante, à l'instar de ce que nous avons observé à 63 K dans $LaCl_3:Ce^{3+}$, implique que ces centres à électrons sont particulièrement profonds. Un défaut étendu, provenant d'une distorsion du matériau due à une contrainte, peut piéger un électron profondément, c'est l'hypothèse que nous formulons pour expliquer ce phénomène. Une fois le trou capturé par le centre à électron (formant un exciton piégé), étant donnée la forte activation thermique engendrée par la température, nous pouvons envisager la diffusion de la paire électron-trou formée sous la forme d'un exciton auto-piégé dans une maille peu distordue. Cet exciton auto-piégé pourra alors, par recombinaison, donner lieu à l'émission typique de cette espèce. Notons que la diffusion d'une paire électron-trou est plus favorable que celle d'un électron piégé, en raison de la neutralité de cette espèce. Cette propriété vient en appui de notre modèle. La figure IV-39 schématise ce mécanisme, qui est décomposé en trois étapes par soucis de clarté.

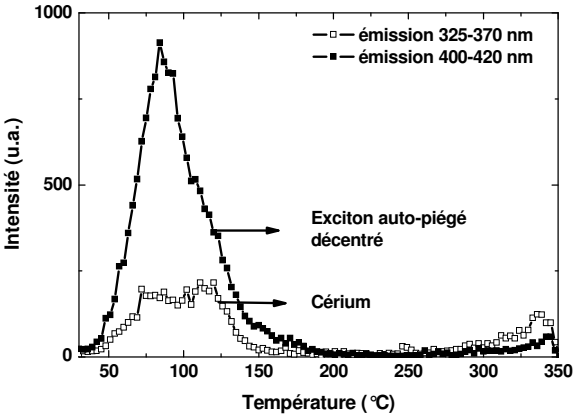


Fig. IV-35 : Courbes de thermoluminescence entre 30°C et 350°C de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** dans deux gammes de longueur d'onde. Vitesse de chauffage : 3°C/s. L'ordonnée est l'intensité détectée par la caméra CCD rapportée à la largeur de l'intervalle d'intégration pour comparer l'intensité des émissions.

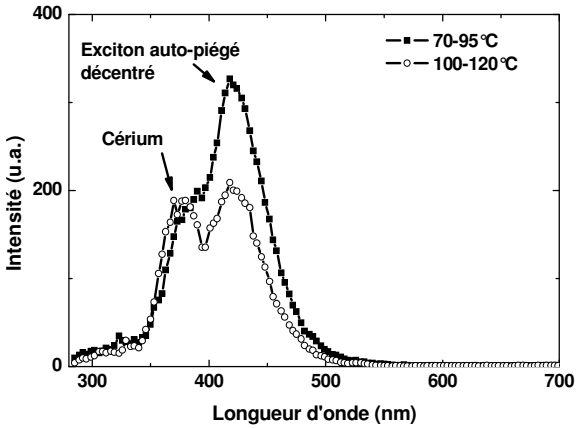


Fig. IV-36 : Spectres de thermoluminescence entre 280 et 700 nm de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** dans différentes gammes de températures . Vitesse de chauffage : 3°C/s. L'ordonnée est l'intensité détectée par la caméra CCD rapportée à la largeur de l'intervalle d'intégration pour comparer l'intensité des émissions.

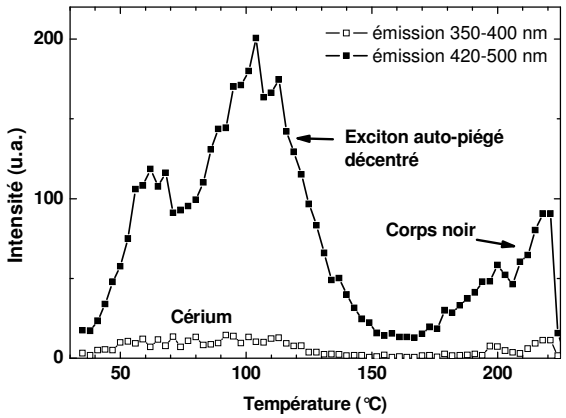


Fig. IV-37 : Courbes de thermoluminescence entre 30°C et 225°C de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** dans deux gammes de longueur d'onde. Vitesse de chauffage : 3°C/s. L'ordonnée est l'intensité détectée par la caméra CCD rapportée à la largeur de l'intervalle d'intégration pour comparer l'intensité des émissions.

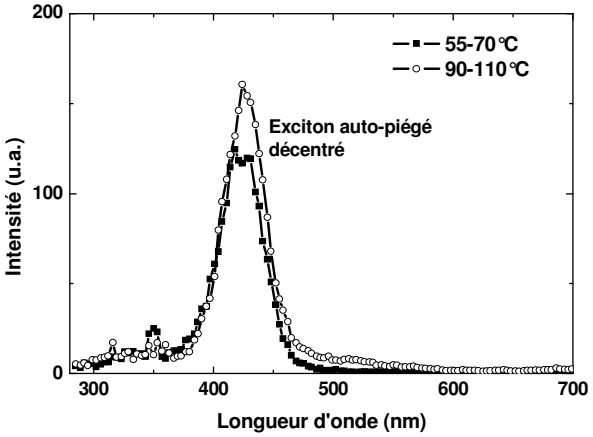


Fig. IV-38 : Spectres de thermoluminescence entre 280 et 700 nm de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** dans différentes gammes de températures. Vitesse de chauffage : 3°C/s. L'ordonnée est l'intensité détectée par la caméra rapportée à la largeur de l'intervalle d'intégration pour comparer l'intensité des émissions.

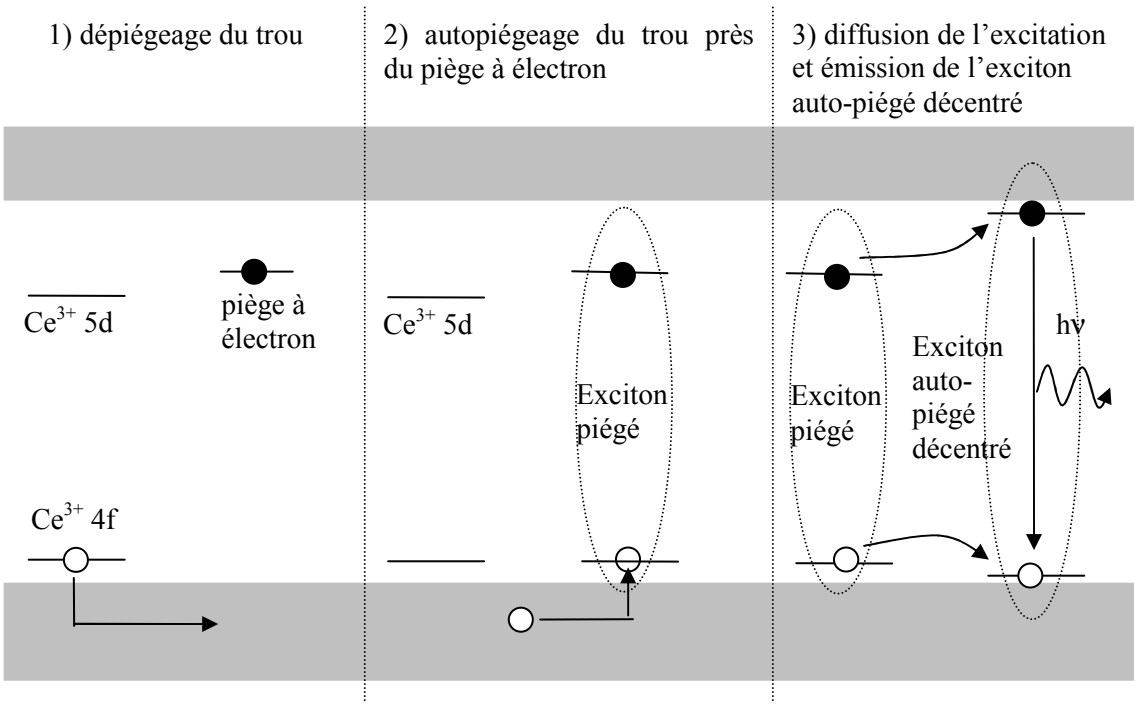


Fig. IV-39 : schéma du mécanisme de thermoluminescence prépondérant à haute température.

La forte prépondérance de l'émission de l'exciton auto-piégé décentré par rapport aux autres centres luminescents dans notre modèle nous invite à poursuivre par une étude spectralement non résolue, où le rapport signal - bruit sera bien meilleur (pour $LaCl_3$:Ce^{3+}

mais surtout pour $LaBr_3:Ce^{3+}$) . C'est l'objet de l'étude qui a été réalisée à la faculté des sciences appliquées de l'Université Technologique de Delft et que nous allons maintenant décrire.

III.B.2. Mesures spectralement non résolues

Des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur ont été clivés à partir de chutes de lingots de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$. Ces échantillons ont ensuite été placés sur les porte-échantillon de l'appareil de thermoluminescence, avant d'être soumis à un recuit à 450 °C pour vider tout piège avant l'irradiation. Les échantillons ont ensuite été irradiés par du rayonnement β^- émis par une source $^{90}Sr/^{90}Y$ d'énergie maximale 546 keV, à température ambiante avant d'être portés jusqu'à 300°C à une vitesse de 5°C/s.

Courbes de thermoluminescence de $LaCl_3:Ce^{3+}$

Les courbes de thermoluminescence de trois échantillons provenant de trois lingots différents mais fabriqués selon le même procédé sont données fig. IV-40. On y constate la présence de deux pics. Il faut toutefois mentionner les variations observées d'un échantillon à l'autre : dans le cas de l'étude à 5°C/s, nous avons toujours obtenu un pic principal centré sur 130-150°C accompagné de pics de moindre intensité à plus haute température, la position et l'intensité de ces derniers étant variable. Il faut noter que la thermoluminescence entre 50 et 150°C apparaît plus simple ici (irradiation β^-) que dans le cas d'une irradiation X (fig. IV-35). En effet, dans ce dernier cas, on observe deux pics de thermoluminescence assez rapprochés, l'un centré vers 75°C et l'autre vers 130°C. Dans le cas de l'irradiation β^-, un pic apparaît entre 130 et 150°C. Une telle différence, qui reste à confirmer par étude de reproductibilité, signifierait une réponse différenciée du matériau aux photons X et aux électrons en terme de remplissage de pièges.

Le fait que ces échantillons proviennent de lingots préparés selon le même procédé avec la même matière première et la même semaine de fabrication indique que les pièges observés à haute température sont sensibles aux contraintes locales dans le cristal, seule différence notable entre les échantillons d'une même fabrication.

Une étude de réponse à la dose reçue a été effectuée sur un échantillon présentant un bon écartement des deux principaux pics, afin de mieux distinguer les effets. Les courbes de thermoluminescence correspondantes sont représentées fig. IV-41.

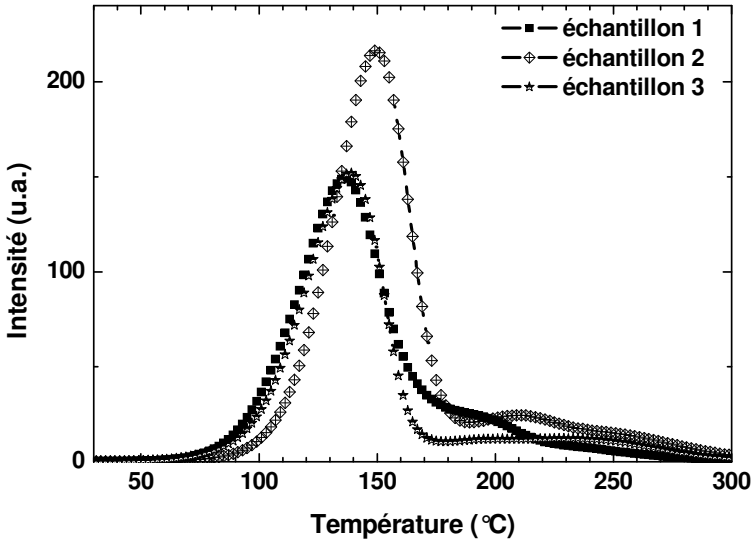


Fig. IV-40 : Courbes de thermoluminescence de trois échantillons de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** entre 30°C et 300°C (vitesse de chauffage : 5°C/s ; irradiation β^- : 512 mGy).

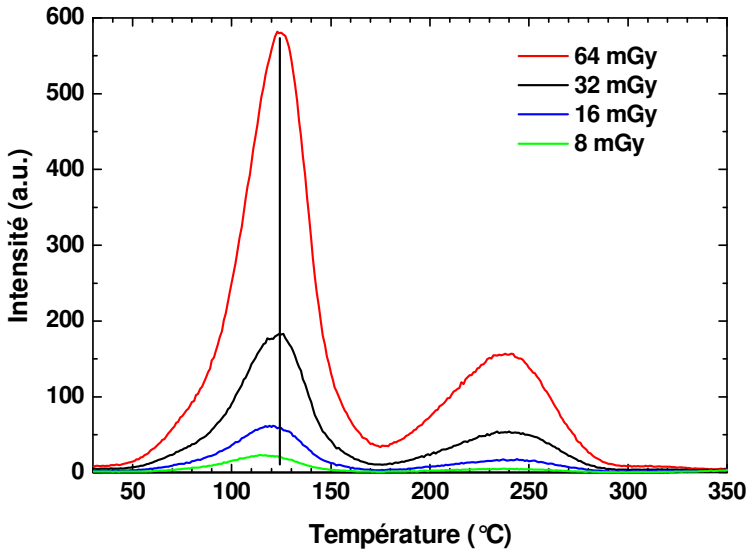


Fig. IV-41 : Courbes de thermoluminescence de l'échantillon 4 de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** entre 30°C et 350°C (vitesse de chauffage : 5°C/s ; irradiation β^- : 8 mGy ; 16 mGy ; 32 mGy ; 64 mGy).

On y constate d'une part que la température correspondant au maximum du pic principal ne varie pas lorsque la dose est augmentée. D'autre part, on détermine par

intégration de la portion de courbe de chaque pic une superlinéarité pour les deux pics : un doublement de la dose reçue entraîne une augmentation d'un facteur supérieur à deux de la population des pièges correspondant à chaque pic. Pour décrire la superlinéarité, nous avons utilisé la fonction de dose f(D), également appelé indice de superlinéarité, définie par l'expression suivante [43]:

$$f(D) = \frac{F(D)/D}{F(D_1)D_1}$$

avec F(D) la réponse à la dose D (c'est-à-dire la population présente dans les pièges considérés suite à une irradiation par une dose D) et D_1 une dose de référence. Si f(D) > 1, alors la réponse est superlinéaire, et si f(D) < 1, la réponse est sublinéaire. La fonction de dose calculée dans notre échantillon est représentée figure IV-42 et montre un comportement fortement superlinéaire.

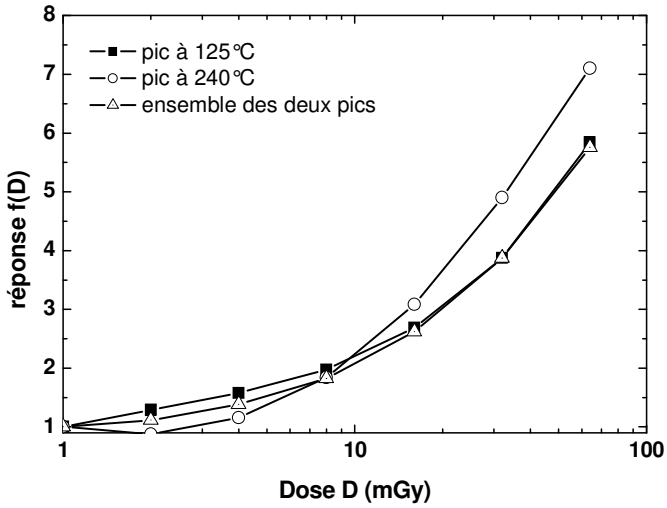


Fig. IV-42 : Fonction de dose d'un échantillon de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** correspondant à la figure IV-41

Les causes de la superlinéarité d'un matériau peuvent être multiples. On retiendra en particulier la création de pièges du fait de l'irradiation ou bien des processus de piégeage multi-étapes. McKeever écrit néanmoins qu'il est probable qu'une affirmation définitive sur la cause de la superlinéarité ne sera jamais faite pour aucun matériau [49].

Courbes de thermoluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$

La figure IV-43 montre les courbes de thermoluminescence de quatre échantillons de $LaBr_3:Ce^{3+}$. Elles comportent deux pics vers 70°C et 130°C, et se rapprochent ainsi des courbes de thermoluminescence après irradiation X (Fig. IV-37), qui montrent également deux pics vers 60-70°C et 110-120°C.

Les différences d'un échantillon à l'autre dans le cas de $LaBr_3:Ce^{3+}$ apparaissent encore plus marquantes que pour $LaCl_3:Ce^{3+}$. Malgré un procédé de synthèse très contrôlé, les quatre échantillons mesurés donnent lieu à des courbes de thermoluminescence difficilement comparables. Ceci démontre l'existence d'au moins un facteur du mécanisme de thermoluminescence très sensible d'un échantillon à l'autre. Les chutes de monocristaux d'où ont été prélevés les échantillons ont été conservées et leur rendement lumineux mesuré. Ce rendement lumineux a ensuite été comparé à la population piégée détectée par thermoluminescence. Les résultats correspondants sont présentés dans le tableau IV-7.

On n'y constate aucune corrélation entre le rendement lumineux et la population concernée par cette thermoluminescence. **Le piégeage des électrons par des défauts étendus lors de l'irradiation du matériau n'a donc qu'un impact mineur sur le rendement lumineux du cristal.** L'état de surface, la forme de l'échantillon ou encore l'auto-absorption sont donc des phénomènes certainement plus significatifs pour expliquer les écarts de rendement lumineux d'un échantillon à l'autre.

Échantillon	Rendement lumineux (ph/MeV)	Aire des pics de thermoluminescence entre 30°C et 300°C (coups/mg)
A	60 500	64 800
B	61 000	108 300
C	63 000	101 100
D	64 300	24 900

Tableau IV-7 : Comparaison de la thermoluminescence et du rendement lumineux à haute température

Notre modèle de mécanisme de thermoluminescence prévoit que le cérium joue le rôle de piège à trou. Une forte diminution du taux de dopage en cérium doit donc réduire l'intensité de la courbe de thermoluminescence du matériau. Afin de tester cette hypothèse, nous avons également mesuré la thermoluminescence d'un échantillon très peu dopé de $LaBr_3:Ce^{3+}$ (provenant du même lingot que celui mesuré par radioluminescence). Le résultat est donné sur la figure IV-44. Nous constatons la quasi-disparition du signal de thermoluminescence (courbe en tirets). Il est donc clair que le cérium est impliqué dans le mécanisme de thermoluminescence, et la faible contribution de son émission à la thermoluminescence totale confirme qu'il joue le rôle de piège ou de centre de recombinaison plutôt que de centre d'émission. Or une recombinaison ayant lieu sur le cérium conduirait vraisemblablement à une forte émission du cérium, étant donné le temps de vie de cette émission. **Nous avons donc la confirmation du rôle de piège à trou de l'ion Ce^{3+}, et cette constatation vient en appui du mécanisme proposé pour la thermoluminescence**.

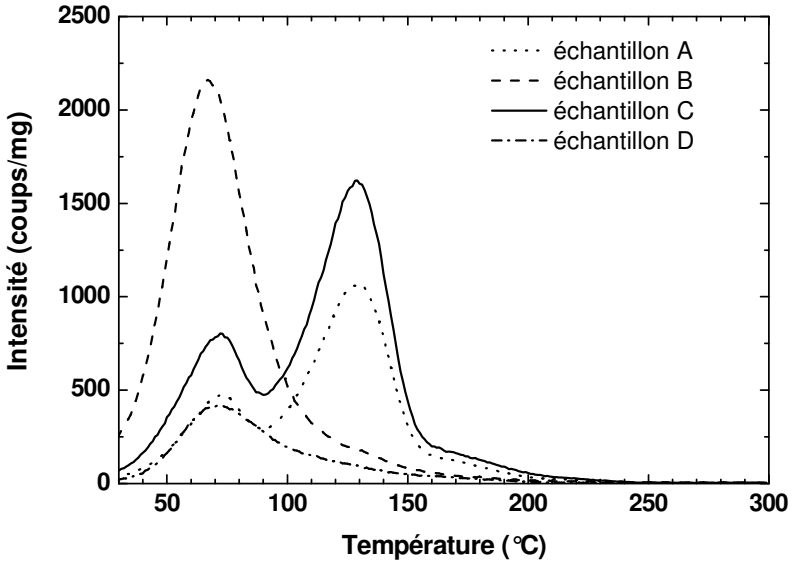


Fig. IV-43 : Courbes de thermoluminescence de 4 échantillons de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** provenant de chutes différentes (dose reçue par irradiation β^- : 100 mGy, vitesse de chauffage : 1°C/s). L'intensité du signal a été rapportée à la masse de l'échantillon correspondant.

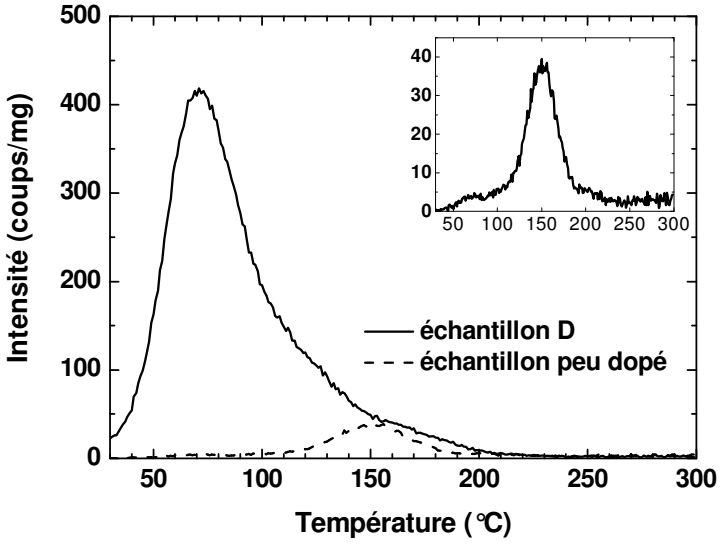


Fig. IV-44 : Courbes de thermoluminescence d'un échantillon de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** peu dopé et d'un échantillon dopé standard (dose reçue par irradiation β^-: 100 mGy, vitesse de chauffage : 1°C/s). L'intensité du signal a été rapportée à la masse de l'échantillon correspondant. Coin supérieur droit : agrandissement de la courbe de thermoluminescence de l'échantillon peu dopé.

Analyse quantitative des courbes de thermoluminescence

Une étude quantitative des pics de thermoluminescence, avec pour objectif de déterminer les paramètres E, s et β rappelés en introduction de cette partie, se heurte dans notre cas à deux difficultés principales.

Tout d'abord, la nature composite des pics est à prendre en compte : une simple décomposition en plusieurs pics par ajustement des courbes nécessite de connaître au préalable le nombre de pics élémentaires. Ensuite, l'extinction thermique peut modifier de manière significative la forme des pics de thermoluminescence. Ainsi, la technique de la forme de pic par Chen peut donner des valeurs erronées et non fiables [50]. De plus, dans le cas des autres techniques de calcul, l'extinction thermique a pour principal effet de modifier la valeur du paramètre E en le remplaçant par la valeur (E-W), avec W l'énergie d'activation de l'extinction thermique.

Néanmoins, nous pouvons remarquer d'une part que notre modèle ne prévoit qu'un seul type de piège à haute température : l'ion Ce^{3+}. D'autre part, la figure IV-43 est intrigante en ce qu'elle semble ne faire apparaître que certains types de pics, de forme et de position bien précises mais d'intensité variable. Il est donc légitime de se demander si ces pics ne sont pas la manifestation de recombinaisons ayant lieu après des chemins différents du trou une fois dépiégé. Auquel cas, le paramètre E de ces pics doit être identique pour tous, tandis que le paramètre s doit varier de façon sensible. Le paramètre β, lui, est un indicateur du taux de repiégeage des trous par des ions Ce^{3+}, et n'est pas déterminable *a priori*.

Aucune des données expérimentales recueillies dans le cas de la thermoluminescence de $LaBr_3:Ce^{3+}$ ne permet de faire appel aux techniques habituelles d'analyse quantitative. En revanche, une telle étude est possible dans le cas de $LaCl_3:Ce^{3+}$, grâce aux courbes de la figure IV-41. Les deux pics principaux y apparaissent bien résolus et nous pouvons faire le l'hypothèse raisonnable de les considérer comme des pics élémentaires. Cette approximation nous interdira cependant de considérer les valeurs obtenues avec grande précision, mais l'écart conséquent entre les deux pics permettra l'obtention de valeurs suffisamment différentes pour que leurs ordres de grandeur soient considérés comme valables.

Une technique d'étude adaptée au pic de thermoluminescence le plus important (125°C) de la figure IV-41 est la méthode du pic entier proposée par Halperin [51]. Elle consiste à représenter en fonction de l'inverse de la température les valeurs de :

$$\ln\left[\frac{I(T)}{\left[(1/b)\int_{T}^{\infty} I(T')dT'\right]^{\beta}}\right]$$

avec b la vitesse de chauffage. La courbe ainsi obtenue est une droite lorsque le paramètre β est correct, et sa pente vaut (-E/k) – en fait (W-E)/k comme indiqué précédemment. En faisant varier le paramètre β entre 1,0 et 2,0, on obtient les différentes courbes de la figure IV-45.

Les courbes obtenues sont davantage linéaires pour des valeurs faibles de l'ordre de la cinétique : β = 1,2 ± 0,2. Cette valeur est signe d'un taux de repiégeage des porteurs de charge libérés relativement faible.Les pentes des droites permettent de retrouver selon l'ordre de la cinétique la valeur du paramètre (E-W). Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau IV-8.

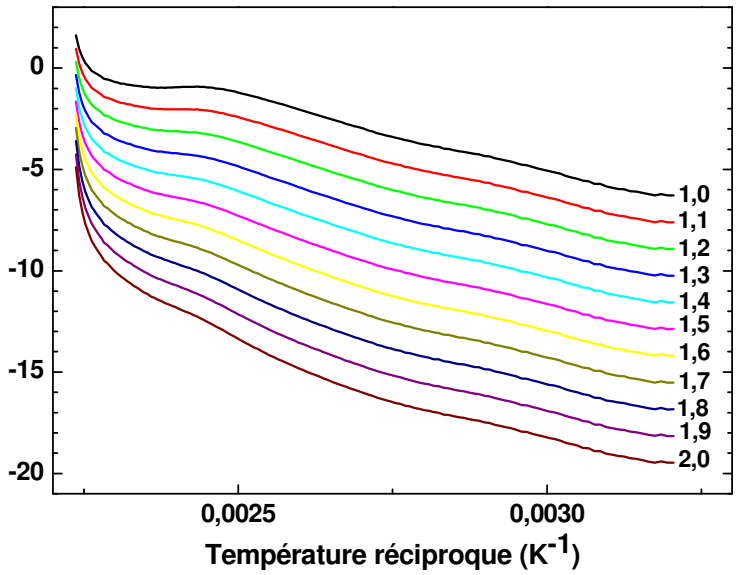


Fig. IV-45 : graphique de la méthode du pic entier de Halperin pour $LaCl_3:Ce^{3+}$, en faisant varier l'ordre de la cinétique entre 1 et 2, pour le pic de thermoluminescence à 125°C de la figure IV-41.

Ordre de la cinétique		Paramètre E-W (eV)
valeurs probables	**1,0**	0,65
	1,1	0,67
	1,2	0,69
	1,3	0,70
	1,4	0,72
	1,5	0,72
	1,6	0,75
	1,7	0,77
	1,8	0,77
	1,9	0,78
	2,0	0,82

Tableau IV-8 : paramètre E-W du premier pic de thermoluminescence de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** d'après la figure IV-41.

Les valeurs obtenues permettent d'évaluer le paramètre E-W à 0,69 ± 0,03 eV. Or l'extinction thermique d'un exciton auto-piégé est environ égale à 0,1 eV. Nous pouvons donc retenir comme valeur indicatrice de la profondeur du piège à trou qu'est l'ion Ce^{3+} la valeur E=0,8 eV. Il est intéressant de relier cette valeur à la position du niveau 4f de l'ion Ce^{3+} au sein de la bande interdite de $LaCl_3$. La bande interdite a une largeur d'environ 7 eV. La transition 4f-5d la plus faible en énergie met en œuvre une énergie égale à 4,43 eV [21]. Or, le comportement en température (absence d'extinction thermique jusqu'à 600 K au moins de la scintillation de $LaCl_3$:Ce^{3+} [33]) implique un écart suffisamment important (> 0,5 eV [32]) entre le plus bas niveau de la configuration $5d^1$ du cérium et la bande de conduction. En réalité, la délocalisation des électrons est effective à partir du niveau excitonique, lequel est situé dans $LaCl_3$ à 6,5 eV au-dessus de la bande de valence. Nous pouvons donc tracer un schéma représentant en diagramme de bande la position des niveaux 4f et 5d de l'ion Ce^{3+} à l'intérieur de la bande interdite (cf. Fig. IV-46).

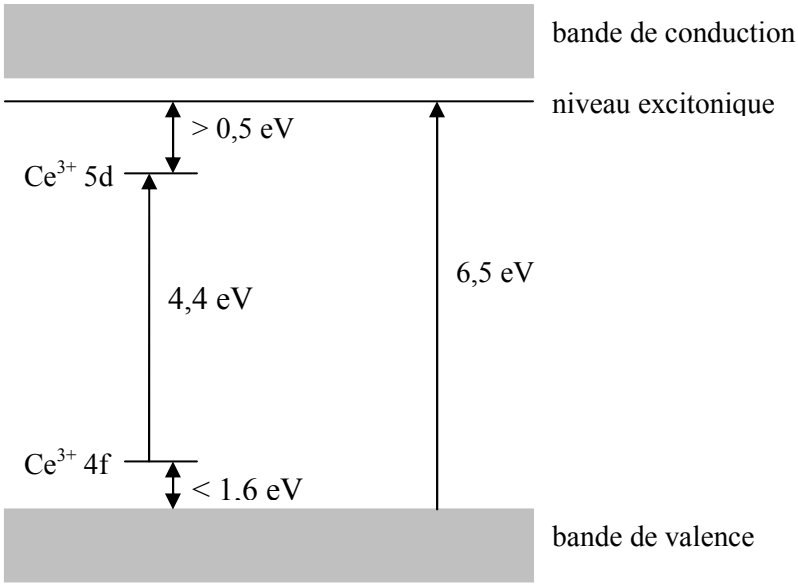


Fig. IV-46 : diagramme de bande des niveaux 4f et 5d de l'ion Ce^{3+} dans la matrice **$LaCl_3$**

L'écart énergétique entre le niveau 4f de l'ion Ce^{3+} et le haut de la bande de valence de $LaCl_3$ n'a pas été publié à ce jour. Cette valeur peut-être déterminée par XPS [52]. Néanmoins, cette technique a une marge d'incertitude égale à environ 0,5 eV [29]. Nous ne pouvons donc pas comparer avec précision notre valeur expérimentale de la profondeur du piège à trou qu'est l'ion Ce^{3+} avec d'autres valeurs expérimentales, mais **nous retiendrons l'accord entre les données déjà présentes sur l'ion Ce^{3+} dans $LaCl_3$ avec notre valeur de 0,8 eV entre le niveau 4f de l'ion Ce^{3+} et le haut de la bande de valence déterminée par thermoluminescence. Il serait intéressant de poursuivre cette étude avec d'autres dopants et de comparer les résultats avec ceux obtenus par XPS**.

Partant de notre estimation de E, nous pouvons, par la formule de Hoogenstraaten, déterminer la valeur du facteur préexponentiel. A l'ordre général, cette formule est [53]:

$$bE / kT_m^2 = s\left[1 + (\beta - 1)2kT_m / E\right]\exp(-E / kT_m)$$

avec T_m la température du sommet du pic de thermoluminescence (nous devons là encore prendre E-W au lieu de E pour tenir compte de l'extinction thermique). On trouve alors pour $\beta = 1$ une valeur de s égale à 4.10^7 s^{-1} et pour $\beta = 1,4$ une valeur de s égale à 4.10^8 s^{-1}.

Pour le second pic de thermoluminescence de la figure IV-41, la technique de Halperin donne les courbes représentées sur la figure IV-47 et conduit aux valeurs de E-W données tableau IV-9, selon la valeur retenue de l'ordre de la cinétique. La figure IV-47 conduit à considérer une cinétique d'ordre compris entre 1 et 1,3.

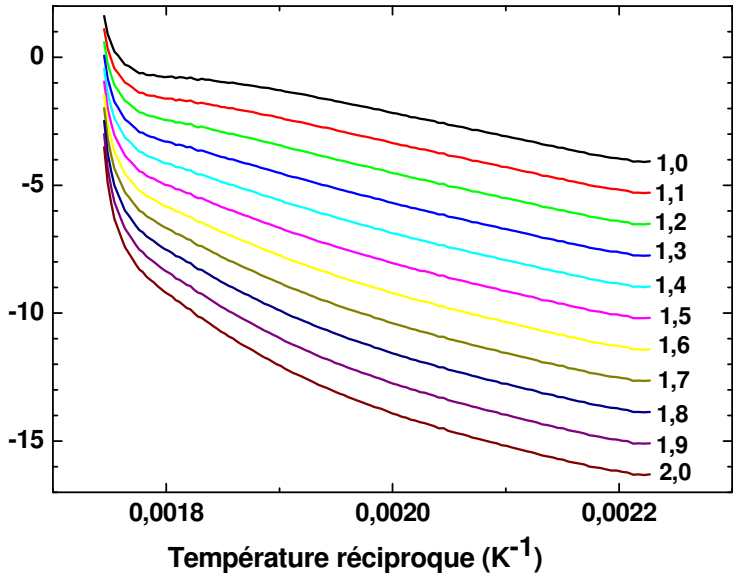


Fig. IV-47 : graphique de la méthode du pic entier de Halperin pour $LaCl_3:Ce^{3+}$, en faisant varier l'ordre de la cinétique entre 1 et 2, pour le pic de thermoluminescence à 230°C de la figure IV-41.

Ordre de la cinétique		Paramètre E-W (eV)
valeurs probables	**1,0**	**0,78**
	1,1	**0,83**
	1,2	**0,88**
	1,3	**0,96**
	1,4	1,01
	1,5	1,08

Tableau IV-9 : paramètre E-W du second pic de thermoluminescence de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** d'après la figure IV-41.

La valeur calculée pour le paramètre E est donc cette fois-ci environ égale à 0,9 - 1 eV, soit une valeur légèrement différente mais toujours très proche de la valeur attendue pour l'écart entre le niveau 4f de l'ion Ce^{3+} et le haut de la bande de valence de $LaCl_3$. Le facteur préexponentiel s possède, d'après la formule de Hoogenstraaten et en considérant une cinétique d'ordre 1, une valeur égale à 8.10^6 s^{-1}, et en considérant une cinétique d'ordre 1,3, une valeur de 6.10^8 s^{-1}.

Les valeurs calculées pour le facteur préexponentiel s sont dans tous les cas de figure assez faibles par rapport aux ordres de grandeur habituels 10^{12}-10^{14} s^{-1} (fréquence de Debye).

Ceci peut-être mis en relation avec les différences observées d'un échantillon à l'autre (cf. Fig. IV-40 pour $LaCl_3:Ce^{3+}$ et Fig. IV-43 pour $LaBr_3:Ce^{3+}$). Si ces différences sont liées à des caractéristiques différentes des centres de recombinaison comme notre modèle le propose, alors il faut s'attendre à des parcours variables dans le matériau du trou libéré avant d'être capturé par le centre de recombinaison. Cet effet peut diminuer sensiblement la valeur du facteur préexponentiel [54]. Remarquons également que les valeurs annoncées par Glodo *et al.* pour les pics de thermoluminescence à basse températures sont pour deux d'entre elles du même ordre de grandeur (cf. partie III.A.1).

Une autre possibilité serait que le mécanisme de thermoluminescence serait d'un tout autre genre que du type de celui décrit par la théorie classique, comme c'est le cas pour les polymères. Mais cette hypothèse est contredite par nos résultats obtenus dans l'étude par la technique du pic entier d'Halperin, où des portions de droite sont obtenues conformément au modèle classique de la thermoluminescence.

III.B.3. Conclusion

Les mesures de thermoluminescence confirment l'existence de défauts impliqués dans les performances du scintillateur : impuretés ou défauts structuraux du matériau. Concernant les principaux phénomènes de thermoluminescence observés, nous proposons un mécanisme, mettant en œuvre deux situations :

1) l'auto-ionisation thermiquement activée de pièges à électrons à basse température (vers 63 K) et
2) l'échappement de trous précédemment capturés par les ions Ce^{3+}, à haute température. Ce dernier mécanisme est à l'origine d'une perte de rendement lumineux qui reste toutefois négligeable face aux autres facteurs tels que l'état de surface ou l'auto-absorption.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude avec des échantillons de $LaCl_3$ et de $LaBr_3$ dopés par d'autres terres rares, pour confirmer notre hypothèse proposant que la profondeur du piège correspondant au premier pic de thermoluminescence à haute température soit égale à la différence d'énergie entre le niveau 4f de l'ion Ce^{3+} et le haut de la bande de valence. Pour la plupart des terres rares, l'ion Ln^{3+} ne doit pas constituer un piège à trous en raison de la valeur élevée de l'énergie de quatrième ionisation des terres rares (sauf pour Ce^{3+} et Tb^{3+}). Dans ce cas, le mécanisme de thermoluminescence haute température doit être différent.

Des études quantitatives n'ont pu être réalisées sur $LaBr_3:Ce^{3+}$ en raison de l'extinction thermique et de la faible résolution des pics. Une étude à partir de la technique du nettoyage partiel peut être suggérée dans ce cas. Nous nous attendons, d'après les travaux de Pieter Dorenbos et al. sur l'écart d'énergie entre le niveau 4f de l'ion Ce^{3+} et le haut de la bande de valence, à une profondeur de piège égale à 0,9 eV [11].

III.C. La luminescence persistante (afterglow)

III.C.1. Etude par thermoluminescence – « l'afterglow longue durée »

Parmi les composantes temporelles de scintillation, le montage de lecture de thermoluminescence permet de détecter les composantes dont le temps caractéristique est supérieur à la seconde. C'est ce que nous appelons « afterglow longue durée ». Selon le mode d'emploi du scintillateur et la durée de collecte de lumière émise par le détecteur, cette composante temporelle pourra éventuellement être considérée comme une perte de rendement lumineux, en particulier pour toutes les mesures de courte durée (comme dans la modalité SPECT par exemple).

Etude de $LaCl_3:Ce^{3+}$

La figure IV-48 présente une courbe de décroissance obtenue à température ambiante sur un échantillon de $LaCl_3:Ce^{3+}$ après irradiation β^- (dose de 64 mGy). On y remarque l'absence d'une composante temporelle unique : cette courbe peut être ajustée par deux exponentielles au temps caractéristiques égaux respectivement à 26 s et à 199 s. En faisant varier la dose, l'allure de ces courbes varie, avec cependant une tendance régulière observée : une dose plus élevée entraîne une luminescence persistante avec un temps caractéristique plus long, comme montré Fig. IV-49 et Tableau IV-10. Les temps caractéristiques τ_1 et τ_2 du déclin donnés dans le tableau IV-10 correspondent à un ajustement à deux exponentielles tel que l'intensité lumineuse I soit de la forme :

$$I(T) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

A noter la très bonne reproductibilité de l'expérience, comme montré fig. IV-50, où un échantillon a subi 8 irradiations successives identiques suivies à chaque fois d'un recuit à 450°C.

Cet « afterglow longue durée » est dû à des pièges peu profonds dont l'énergie d'activation est telle que les charges sont dépiégées lentement à température ambiante. Il est donc intéressant de voir comment le dépiégeage des populations de ces pièges est influencé par une température évoluant faiblement autour de la température ambiante. Pour ce faire, nous avons porté l'échantillon à 30°C, 40°C et 50°C juste après l'irradiation, puis mesuré la décroissance du signal reçu par l'appareil de détection (fig. IV-51). On constate qu'une augmentation de la température de 10°C résulte en un doublement de l'intensité maximale du signal. La décroissance du signal pendant les premières secondes est plus rapide pour les échantillons portés à une température plus élevée, mais l'intensité totale recueillie est plus importante également dans ce cas : les populations de porteurs de charge libérées sont plus

grandes à haute température. Ceci s'explique par le fait que nous commençons dans ce cas à libérer les pièges correspondant au pic principal de thermoluminescence (cf. fig. IV-40). Si chauffer l'échantillon permet de réduire sa luminescence persistante *stricto sensu*, le même chauffage conduit également à une luminescence persistante supplémentaire par dépiégeage de populations inaccessibles à température ambiante.

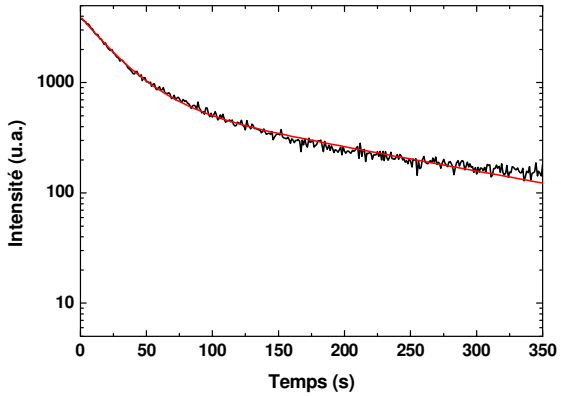


Fig. IV-48 : courbe de décroissance lumineuse à température ambiante de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** après une irradiation de 64 mGy.

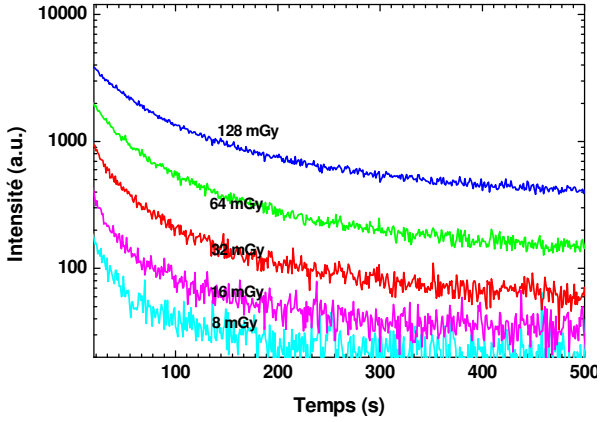


Fig. IV-49: courbe de décroissance lumineuse à température ambiante de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** après des irradiations entre 8 mGy et 128 mGy

Dose (mGy)	A_1	A_2	τ_1 (s)	τ_2 (s)
8	480	32	18	1600
16	880	61	21	1120
32	1860	150	25	780
64	2910	312	38	870
128	4700	710	51	1090

Tableau IV-10 : Constantes de temps et contributions correspondantes pour la décroissance lumineuse à température ambiante de $LaCl_3$:Ce^{3+} après des irradiations comprises entre 8 mGy et 128 mGy.

Lorsque les pièges énergétiquement accessibles à température ambiante sont progressivement vidés, nous pouvons nous attendre à ce que les pièges un peu plus profonds le soient aussi partiellement, la statistique d'occupation des pièges prévoyant qu'une partie des porteurs de charge puissent s'échapper par activation thermique à température ambiante. Pour vérifier expérimentalement ce fait, nous avons laissé l'échantillon après l'irradiation

pendant une durée variable, comprise entre 0 s et 480 s, avant de procéder à la montée en température. Les courbes de thermoluminescence correspondantes sont présentées fig. IV-52.

Le résultat est contraire à notre attente : les pièges correspondant aux principaux pics sont davantage peuplés lorsque les pièges correspondant à l'afterglow longue durée sont vidés. Après 240 s, ce peuplement supplémentaire des pièges s'arrête. Cette observation nous conduit à étudier l'effet de la température de l'échantillon pendant la pause qui précède la mesure de thermoluminescence. A cet effet, nous avons porté l'échantillon pendant 350 s à une température donnée et avons ensuite mesuré la thermoluminescence correspondante (cf. Fig. IV-53). Là encore, une corrélation est observée entre la réduction de l'afterglow longue durée et l'accroissement des pics de thermoluminescence. **Des températures plus élevées pendant la pause conduisent à un dépeuplement plus efficace des pièges impliqués dans l'afterglow longue durée, ce qui conduit à un peuplement des pièges profonds impliqués dans la thermoluminescence.**

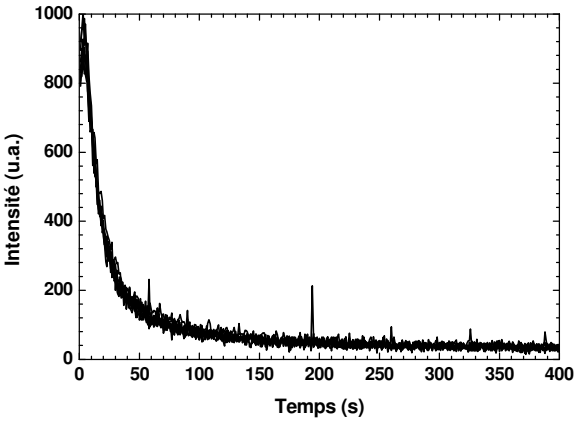


Fig. IV-50 : superposition de 8 courbes de décroissance de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** après irradiation β^- de 16 mGy, à température ambiante. Le recouvrement des courbes indique la reproductibilité de la mesure.

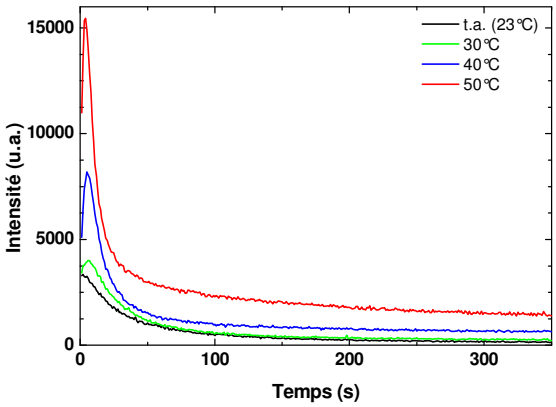


Fig. IV-51 : courbe de décroissance lumineuse de **$LaCl_3$:Ce^{3+}** irradié β^- à température ambiante par une dose de 16 mGy, puis porté à une température donnée

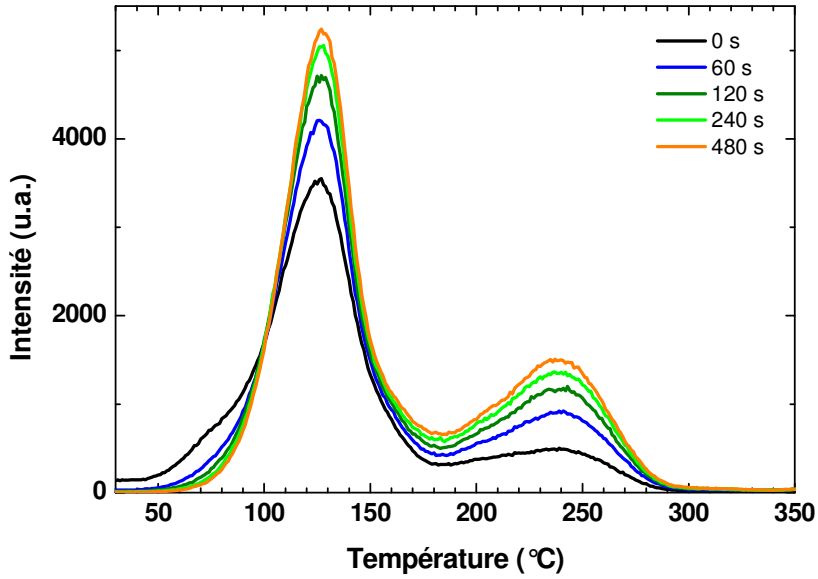


Fig. IV-52 : courbes de thermoluminescence de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** après irradiation de 64 mGy suivie d'une pause de durée variable.

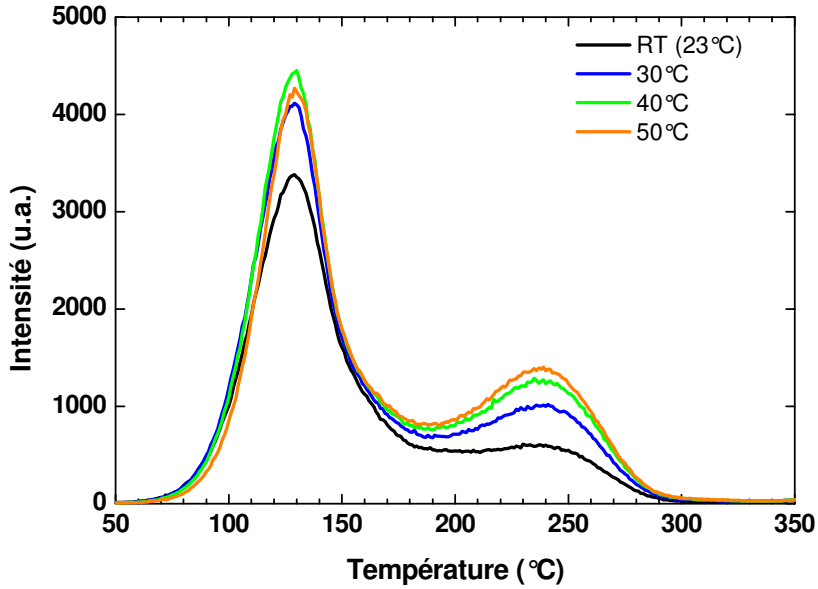


Fig. IV-53 : courbes de thermoluminescence de **$LaCl_3:Ce^{3+}$** après irradiation de 64 mGy suivie d'une pause de 350 s à température donnée

Nous avons regardé si cet effet était aussi observé pour $LaBr_3:Ce^{3+}$. La figure IV-54 représente les courbes de thermoluminescence après une pause de 350 s à température

donnée. Là encore, on constate qu'un dépeuplement des pièges concernés par la luminescence persistante se fait au profit d'un piégeage supplémentaire de porteurs de charge dans les pièges correspondants aux pics de thermoluminescence.

Les pièges responsables de l'afterglow longue durée et ceux responsables de la thermoluminescence sont donc thermiquement connectés. Le dépiégeage des populations à température ambiante est suivi soit d'une recombinaison sur un centre luminescent (phénomène de luminescence persistante), soit d'un transfert de charge vers des pièges plus profonds (ce qui conduit à une baisse du rendement lumineux à température ambiante).

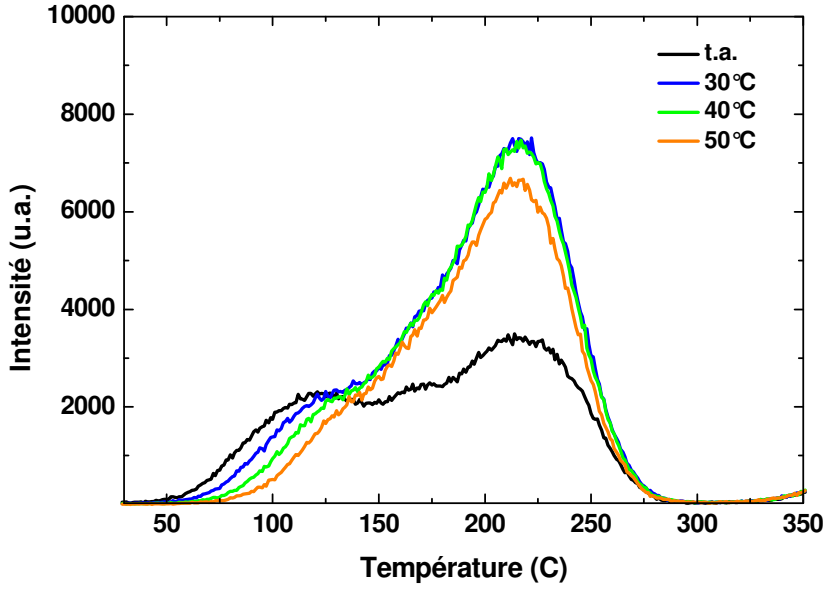


Fig. IV-54 : courbes de thermoluminescence de **$LaBr_3:Ce^{3+}$** après irradiation de 512 mGy suivie d'une pause de 350 s à température donnée.

Etude de $LaBr_3:Ce^{3+}$

Le dispositif de mesure de thermoluminescence de l'Université de Milan nous a permis d'étudier ce même afterglow longue durée sur un échantillon de $LaBr_3:Ce^{3+}$ avec résolution spectrale. La courbe tridimensionnelle de décroissance correspondante est présentée fig. IV-55. Elle a été obtenue par irradiation X à 290 K (17°C). La figure IV-56 représente l'évolution du spectre de la luminescence recueillie pendant les 25 premières secondes. On y constate une contribution équivalente du cérium et de l'exciton auto-piégé décentré en tant que centres de recombinaison. Cette même figure présente dans son coin supérieur droit les courbes

correspondantes dans le cas d'une irradiation à 310 K (37 °C). On constate que l'afterglow longue durée est quasiment absent à cette température, signe que les pièges responsables de l'afterglow longue durée sont vidés en une durée caractéristique inférieure à la seconde : ces pièges correspondent à des pics de thermoluminescence dont la température d'émission maximale est proche de 0°C et dont l'intensité est à nouveau quasiment nulle vers 30°C.

La signature spectrale de ces pics indique que cet afterglow longue durée n'est pas dû à une impureté particulière, mais semble plutôt intrinsèque à la maille (éventuellement soumise à des contraintes).

Du point de vue applicatif du matériau, nous pouvons noter qu'une utilisation vers 35°C permet de fortement réduire cet afterglow longue durée.

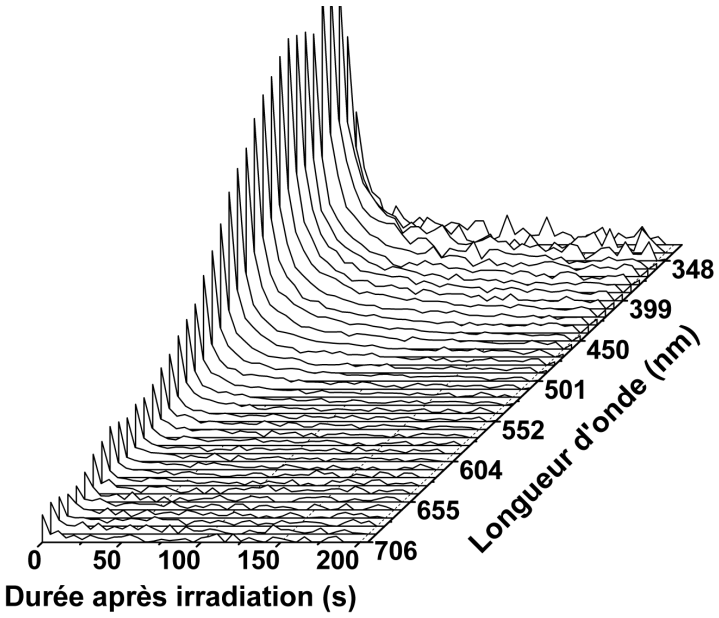


Fig IV-55 : Courbes de décroissance du signal recueilli dans le dispositif de détection de thermoluminescence pour un échantillon de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** irradié aux rayons X 1 min à 290 K (17°C)

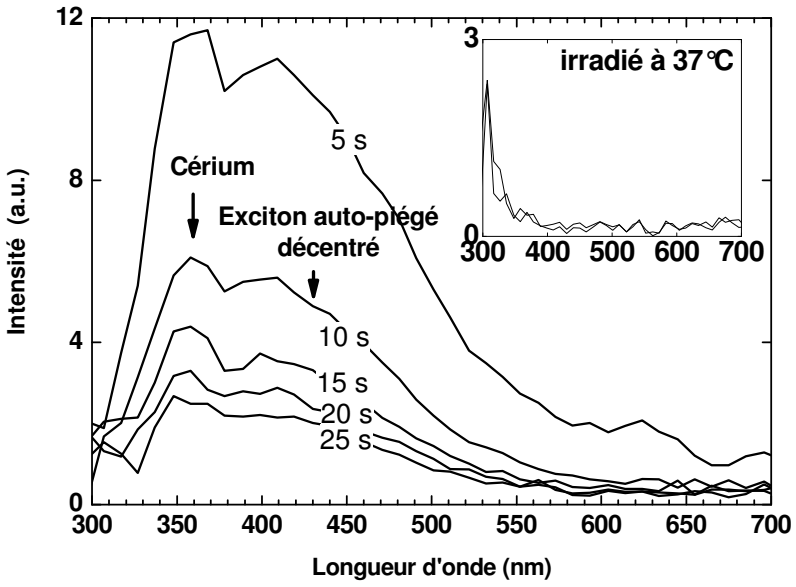


Fig. IV-56 : Spectres du signal recueilli dans le dispositif de détection de thermoluminescence pour un échantillon de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** irradié 1 min à 290 K (17°C), par intervalle de 5 s après la fin de l'irradiation. Coin supérieur droit : spectres équivalents pour une irradiation à 37°C, les autres conditions étant inchangées.

Forts de ces mesures, nous pouvons revenir sur notre observation concernant le processus d'échange entre l'afterglow longue durée et la thermoluminescence à haute température. Notre modèle prévoit que le cérium est le principal piège vidé lors du mécanisme de thermoluminescence. Ceci indique que les pièges impliqués dans l'afterglow longue durée sont également des pièges à trous. Ceux-ci peuvent très bien être des ions Ce^{3+} perturbés par des défauts voisins (défauts ponctuels ou défauts étendus), comme la RPE en montre l'existence. Ainsi, le mécanisme de l'afterglow longue durée pourrait être expliqué par la séquence de réactions suivante :

$(Ce^{4+})_{perturbé} \rightarrow (Ce^{3+}) + h^+$ (dépiégeage à température ambiante – étape cinétiquement limitante)

$Ce^{3+} + h^+ \rightarrow Ce^{4+}$ (piégeage par un piège profond)

piège à électron + $h^+ \rightarrow$ exciton piégé

exciton piégé → exciton auto-piégé décentré (étape thermiquement activée)

exciton auto-piégé décentré → hν

exciton auto-piégé décentré + $Ce^{3+} \rightarrow (Ce^{3+})^* \rightarrow h\nu$

Ainsi, aussi bien l'afterglow longue durée que la thermoluminescence à haute température mettent en jeu la conversion d'un ion Ce^{4+} en ion Ce^{3+} par libération d'un trou électronique. L'afterglow longue durée serait dû aux ions Ce^{3+} perturbés tandis que

la thermoluminescence à plus haute température serait due aux ions Ce^{3+} majoritaires non perturbés.

III.C.2. Etude par détection d'émission après irradiation X

Une autre étude de la luminescence persistante a été réalisée avec des échantillons de $LaBr_3:Ce^{3+}$ à différents niveaux de dopage. Le but de cette étude était de voir si le taux de dopage pouvait améliorer significativement la luminescence persistante dans le matériau sur des durées comprises entre 1 ms et 1 s.

Des échantillons à taux de dopage égal à 5%, 10%, 20%, 30% et 100% ($CeBr_3$ pur) ont été préparés dans un format cylindrique (hauteur et diamètre : 0,5 pouce) et encapsulés dans un boîtier en aluminium avec en entrée une vitre en silice. Ces échantillons ont été soumis ensuite à une irradiation X durant une dizaine de secondes. Un test de reproductibilité sur l'échantillon dopé à 5% s'est avéré positif (allure du signal décroissant inchangée).

La figure IV-57 représente les courbes de décroissance obtenues pendant les 400 premières millisecondes. La figure IV-58 représente ces mêmes courbes sur une durée de 10 s après irradiation. Les quelques pics observés lors de la décroissance sont des signaux parasites qui ne doivent pas être pris en compte.

Nous constatons que la luminescence persistante des échantillons dopés entre 10% et 30% est comparable, avec toutefois une intensité plus faible lors des 50 premières millisecondes pour l'échantillon dopé à 30%. L'échantillon dopé à 5%, mais surtout l'échantillon de $CeBr_3$ pur ont par contre un comportement bien plus mauvais. $CeBr_3$ pur possède une luminescence persistante encore deux fois plus importante après 1 s que les autres matériaux et il faut attendre 2 s pour que cette luminescence soit d'un niveau comparable.

Des améliorations des caractéristiques du scintillateur en terme de luminescence persistante sont donc possibles en jouant sur le taux de dopage. Néanmoins, ces améliorations ne sont pas suffisamment fortes pour atteindre le niveau requis par la modalité CT des scanners médicaux (0,01% de l'intensité maximale 3 ms après l'absorption du photon X incident). De plus, ces améliorations se font au détriment de l'intensité lumineuse, en raison de l'auto-absorption que nous avons mise en évidence au paragraphe II.B.

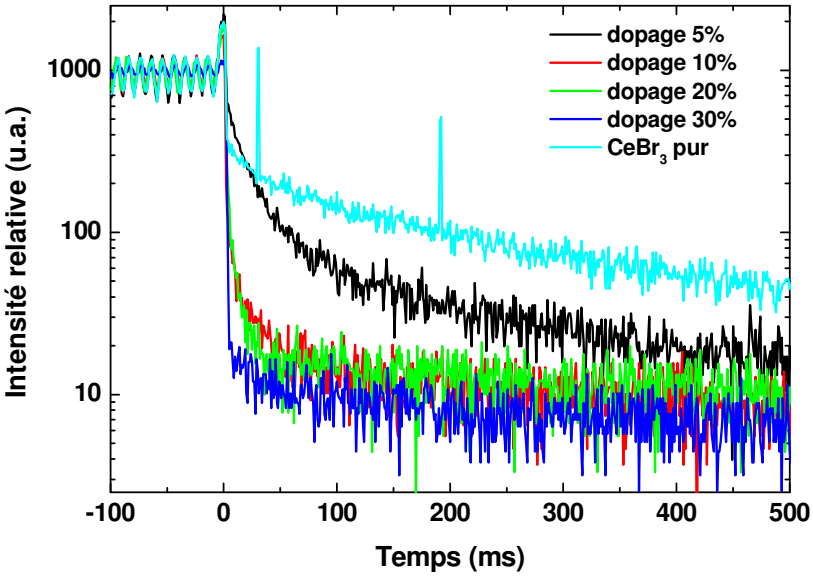


Fig. IV-57 : Courbes de décroissance sur 400 ms après irradiation X de 10 s dans des échantillons de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** à différentes teneurs en cérium.

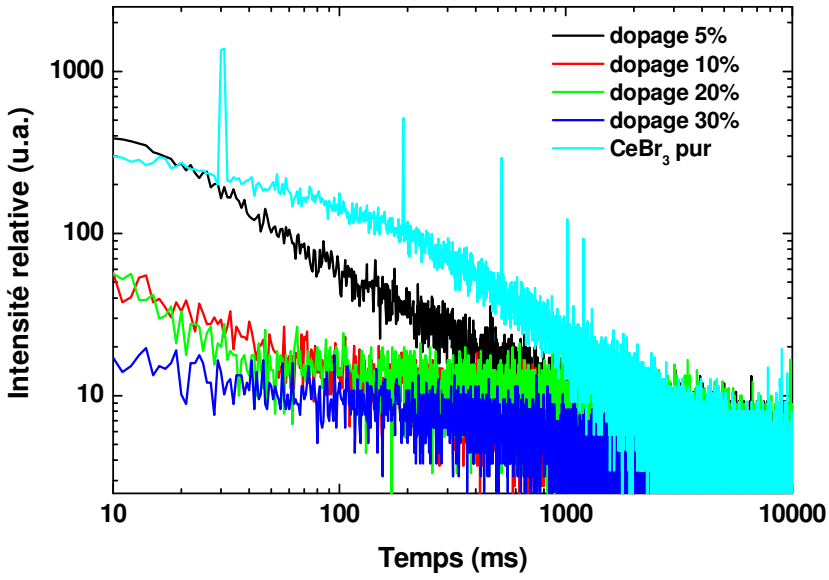


Fig. IV-58 : Courbes de décroissance sur 10 s après irradiation X de 10 s dans des échantillons de **$LaBr_3$:Ce^{3+}** à différentes teneurs en cérium.

IV. PISTES D'AMELIORATION DU MATERIAU

Le contenu de ce sous-chapitre est confidentiel.

CONCLUSION

Les centres luminescents à l'origine de l'émission du scintillateur ont été déterminés. **Il s'agit d'une part du cérium, comme attendu, d'autre part d'un exciton auto-piégé pouvant exister dans la configuration centrée ou décentrée.**

Le mécanisme de scintillation du matériau a été précisé sur un plan qualitatif par un modèle mettant en œuvre différents processus de transfert et d'émission directe par les centres luminescents. **Dans $LaCl_3:Ce^{3+}$, après la capture directe séquentielle d'un trou et d'un électron par le cérium, la diffusion de l'exciton auto-piégé décentré est le processus prédominant. Dans $LaBr_3:Ce^{3+}$, l'exciton auto-piégé a un rôle négligeable à température ambiante, mais provoque par sa recombinaison un transfert radiatif vers l'ion Ce^{3+} à basse température (77 K)**. Ce modèle qualitatif permet de plus d'expliquer l'effet de la température et du taux de dopage en cérium sur les propriétés de scintillation.

D'autres phénomènes ont également un impact sur les propriétés de scintillation : ils sont liés aux défauts présents dans le matériau (pièges à électron à basse température, pièges à trou à haute température). L'étude du mécanisme de thermoluminescence à basse température a permis de présenter un modèle simple qui prédit la possibilité d'améliorer les composantes temporelles du matériau par un meilleur contrôle de la pureté de la matière première et des conditions de tirage du monocristal.

L'étude de thermoluminescence à haute température, a fait ressortir un modèle où le cérium joue le rôle de piège à trou. Ce modèle a ainsi révélé l'éventualité d'une utilisation de la thermoluminescence pour le positionnement des niveaux 4f de Ce^{3+} dans la maille. Le niveau 4f ressort à 0,8 eV du haut de la bande de valence dans $LaCl_3:Ce^{3+}$ et à 0,9 – 1 eV pour $LaBr_3:Ce^{3+}$.

En revanche, la thermoluminescence haute température n'a pas pu trouver de corrélation entre les écarts de rendements lumineux d'un échantillon à l'autre et la présence de pièges néfastes à la scintillation. **Il paraît probable que la qualité de surface et d'encapsulation de l'échantillon soient des facteurs prépondérants pour expliquer ces écarts**. De plus, l'auto-absorption est un phénomène d'importance majeure pour des pièces de grande dimension et la facilité avec laquelle ce phénomène peut être contrôlé**, en agissant sur le taux de dopage, permet de répondre de façon simple à la question de l'optimisation du rendement lumineux, de la résolution énergétique et de la luminescence persistante.**.

Références

[1] Guillot-Noël, O.; De Haas, J. T. M.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U. **journal of Luminescence *85***, (1999), 21-35. *Optical and scintillation properties of cerium-doped LaCl3, LuBr3 and LuCl3*
[2] Dieke, G. H.; Crosswhite, H. M. **Applied Optics IP *2***, (1963), 675. *The spectra of the doubly and triply ionized rare earths*
[3] Van Loef, E. V. D.; TU Delft: Delft, Netherlands, 2003, p 125.
[4] Van't Spijker, J. C. In *IRI*; TU Delft: Delft, 1999, p 150.
[5] Iltis, A.; Mayhugh, M.; Menge, P.; Rozsa, C.; Sellès, O.; Solovyev, V. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *563***, (2006), 359. *Lanthanum halide scintillators: properties and applications*
[6] Van Loef, E. V. D.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E. **J. Phys.: Condens. Matter *15***, (2003), 1367. *The scintillation mechanism in $LaCl_3:Ce^{3+}$*
[7] Dorenbos, P.; Van't Spijker, J. C.; Frijns, O. W. V.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U.; Ellens, A. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B *132***, (1997), 728. *Scintillation properties of $RbGd_2Br_7:Ce^{3+}$ crystals; fast, efficient, and high density scintillators*
[8] Guillot-Noël O.; Van't Spijker, J. C.; De Haas J.T.M.; Dorenbos P.; Van Eijk C.W.E.; Krämer K.; H.U., G. **IEEE Transactions on Nuclear Science *46***, (1999), 1274. *Scintillation properties of $RbGd_2Br_7$:Ce advantages and limitations*
[9] Van Loef, E. V. D.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U. **Opt. Commun. *189***, (2001), 297. *Optical and scintillation properties of pure and Ce^{3+} doped $GdBr_3$*
[10] Van Loef, E. V. D.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *486***, (2002), 254. *Scintillation properties of $LaBr_3:Ce^{3+}$ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators*
[11] Dorenbos, P.; Van Loef, E. V. D.; Vink, A. P.; Van der Kolk, E.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U.; Higgins, W. M.; Shah, K. S. **Journal of Luminescence *117***, (2006), 147. *Level location and spectroscopy of Ce^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+} and Eu^{2+} in $LaBr_3$*
[12] Rogulis, U.; Schweizer, S.; Spaeth, J.-M.; Van Loef, E. V. D.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U. **Radiation Effects and Defects in Solids *157***, (2002), 951-955. *Magnetic resonance investigation of LaCl3:Ce3+ scintillators*
[13] Ramamurti, J.; Teegarden, K. **Phys. Rev. *145***, (1966), 698. *Intrinsic luminescence of RbI and KI at 10°K*
[14] Van Eijk, C. W. E. **Phys. Med. Biol. *47***, (2002), R85. *Inorganic scintillators in medical imaging*
[15] Bizarri, G.; De Haas, J. T. M.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E. **IEEE Transactions on Nuclear Science *53***, (2006), 615. *Scintillation properties of Φ1x1 inch^3 $LaBr_3:Ce^{3+}$ crystals*
[16] Menge, P.; Saint Gobain Crystals: Newbury, OH, 2006.
[17] Song, K. S.; Williams, R. T., *Ch. 5*; In **Self-trapped excitons**; 2nd edition ed.; Springer Verlag: Berlin, 1996.
[18] Kabler, M. N.; Patterson, D. A. **Phys. Rev. Lett. *19***, (1967), 652. *Evidence for a Triplet State of the Self-Trapped Exciton in Alkali-Halide Crystals*
[19] Pédrini, C. In *Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT99)*; Mikhailin, V., Ed.: M.V. Lomonosov, Moscow State University, Moscou (Russie), 1999.
[20] Dorenbos, P. **Physical Review B *62***, (2000), 15640-15649. *5d-level energies of Ce3+ and the crystalline environment. I. Fluoride compounds*

[21] Andriessen, J.; Antonyak, O. T.; Dorenbos, P.; Rodnyi, P. A.; Stryganyuk, G. B.; Van Eijk, C. W. E.; Voloshinovskii, A. S. **Optics Communications *178***, (2000), 355-363. *Experimental and theoretical study of the spectroscopic properties of Ce3+ doped LaCl3 single crystals*
[22] Kan'no, K.; Tanaka, K.; Hayashi, T. **Rev. Solid State Science *4***, (1990), 383. *New aspects of intrinsic luminescence in alkali halides*
[23] Song, K. S.; Leung, C. H.; Williams, R. T.: Parma, Italy, 1988.
[24] Kanayuma, Y. **Rev. Solid State Science *4***, 403. *Adiabatic potentials for self-trapped excitons in alkali halides*
[25] Shluger, A.; Itoh, N. **Phys. Rev. B *44***, (1991), 1499. *Two types of self-trapped excitons in alkali halide crystals*
[26] Radzhabov, E. A.; Nepomnyashchikh, A. I. **Russian Phys. J. *39***, (1996), 1041. *Self-trapped excitons in low-symmetry fluoride crystals*
[27] Hirota, S.; Edamatsu, K.; Hirai, M. **Phys. Rev. Lett. *67***, (1991), 3283. *Transient absorption due to the self-trapped exciton localized at an iodine dimer in KCl:I*
[28] Pédrini, C. **Phys. Stat. Sol (A) *202***, (2005), 185. *Electronic processes in rare earth activated wide gap materials*
[29] Dorenbos, P. **Journal of Physics condensed matter *15***, (2003), 8417-8434. *Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies*
[30] Shah, K. S.; Glodo, J.; Higgins, W.; Van Loef, E. V. D.; Moses, W. W.; Derenzo, S. E.; Weber, M. J. **IEEE Transactions on Nuclear Science *52***, (2005), 3157. *CeBr3 scintillators for gamma-ray spectroscopy*
[31] Dorenbos, P. **Journal of Luminescence *91***, (2000), 155. *The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds*
[32] Bessière, A.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Krämer, K.; Güdel, H. U.; De Mello Donega, C.; Meijerink, A. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *537***, (2005), 22. *Luminescence and scintillation properties of the small band gap compound $LaI_3:Ce^{3+}$*
[33] Bizarri, G.; De Haas, J. T. M.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E. **Phys. Stat. Sol (A) *203***, (2006), R41. *First time measurement of gamma-ray excited LaBr3:5% Ce3+ and LaCl3:10% Ce3+ temperature dependent properties*
[34] Lempicki, A.; R.H., B. **Journal of Luminescence *81***, (1999), 13. *Effect of shallow traps on scintillation*
[35] Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Bos, A. J. J.; Melcher, C. L. **Journal of Luminescence *60&61***, (1994), 979. *Scintillation and thermoluminescence properties of Lu_2SiO_5:Ce fast scintillation crystals*
[36] Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Bos, A. J. J.; Melcher, C. L. **J. Phys.: Condens. Matter *6***, (1994), 4167. *Afterglow and thermoluminescence properties of Lu2SiO5:Ce scintillation crystals*
[37] Chen, R.; McKeever, S. W. S. ***Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena***; World Scientific: Singapour, 1997.
[38] Randall, J. T.; Wilkins, M. H. F. **Proc. Roy. Soc. Lond. *184***, (1945), 366. *Phosphorescence and Electron Traps*
[39] Garlick, G. F. J.; Gibson, A. F. **Proc. Phys. Soc. *60***, (1948), 574. *The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors*
[40] Chen, R. **J. Applied Physics *40***, (1969), 570. *On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves*
[41] Hoogenstraaten, W. **Philips Res. Rep. *13***, (1958), 515. *Electron traps in ZnS phosphors*
[42] McKeever, S. W. S. **Phys. Stat. Sol (A) *62***, (1980), 331. *On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: Resolution into individual peaks*

[43] Bos, A. J. J. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B *184***, (2001), 3-28. *High sensitivity thermoluminescence dosimetry*
[44] Townsend, P. D. **Radiation Measurements *23***, (1994), 341. *Analysis of TL emission spectra*
[45] Glodo, J.; Shah, K. S.; Klugerman, M.; Wong, P.; Higgins, B. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A *537***, (2005), 93-96. *Thermoluminescence of LaBr3:Ce and LaCl3:Ce crystals*
[46] Alvarez-Rivaz, J. L. **Journal de Physique *41***, (1980), C6-353. *Thermoluminescence and lattice defects in alkali halides*
[47] Templer, R. H. **Radiat. Prot. Dosim. *17***, (1986), 493. *The localised transition model of anomalous fading*
[48] Visocekas, R. **Nucl. Tracks Radiat. Meas. *14***, (1988), 163. *Comparison between tunneling afterglows following alpha or beta irradiations*
[49] McKeever, S. W. S., *Ch. 4*; In **Thermoluminescence of solids**; Series, C. S. S. S., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1985.
[50] McKeever, S. W. S., *Ch. 3*; In **Thermoluminescence of solids**; Series, C. S. S. S., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1985.
[51] Halperin, A.; Braner, A. A. **Phys. Rev. *117***, (1960), 408. *Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves*
[52] Dujardin, C.; Pédrini, C.; Gâcon, J.-C.; Petrosyan, A. G.; Belsky, A. N.; Vasil'ev, A. N. **J. Phys.: Condens. Matter *9***, (1997), 5229. *Luminescence properties and scintillation mechanisms of cerium- and praseodymium-doped lutetium orthoaluminate*
[53] Chen, R.; Winer, S. A. A. **J. Applied Physics *41***, (1960), 5227. *Effects of Various Heating Rates on Glow Curves*
[54] Vedda, A.; Martini, M.; Meinardi, F.; Chval, J.; Dusek, M.; Mares, J. A.; Mihokova, E.; Nikl, M. **Phys. Rev. B *61***, (2000), 8081. *Tunneling process in thermally stimulated luminescence of mixed LuxY1-xAlO3:Ce crystals*

Conclusion générale et perspectives de l'étude

L'objectif des travaux présentés dans cette étude était la caractérisation approfondie des cristaux d'halogénures de lanthane dopés cérium et la compréhension des mécanismes de scintillation mis en jeu dans ces matériaux, plus particulièrement en vue de l'application en imagerie médicale.

La nature hygroscopique de ces halogénures rend parfois très difficile la détermination de propriétés physico-chimiques simples, telles que la dureté ou la réflectivité. Ces mesures furent parfois rendues possibles par l'adaptation de modes opératoires et, pour les propriétés optiques, par la mise en œuvre de méthodes d'analyse des données fondées sur la simulation du comportement du matériau. Les résultats révèlent un matériau dont la structure impose des précautions particulières lors de sa découpe, une sensibilité marquée du point de fusion aux impuretés, mais une bonne incorporation du cérium par substitution du lanthane. La présence d'une perturbation de l'environnement du cérium par un défaut a été mise en évidence. Enfin, les propriétés d'absorption dans l'infrarouge ont permis de montrer l'importance de la prise en compte du cérium dans le tirage du monocristal. Il ressort alors que ces halogénures, difficiles à étudier et à manipuler, nécessitent un savoir-faire technique poussé. Le composé doit ses qualités de scintillation en particulier à sa nature d'halogénure et à son dopage en cérium, mais c'est ce qui rend le matériau hygroscopique et plus difficile à faire croître.

L'analyse du comportement du scintillateur soumis à une irradiation nous a permis de proposer un modèle qualitatif détaillant les transferts d'énergie précédant la luminescence. Ce modèle se révèle utile pour prévoir le comportement du matériau en fonction du taux de dopage et de la température. Il en ressort qu'un taux de dopage faible, entre 2 et 5%, paraît mieux adapté à l'imagerie médicale, et que la bonne tenue de $LaCl_3:Ce^{3+}$ à la température permet de proposer ce matériau comme un scintillateur de choix pour l'exploration pétrolière. La nature et le rôle des excitons auto-piégés ont été éclairés : ces espèces, intrinsèques à ce matériau ionique isolant, doivent être prises en compte pour expliquer les composantes temporelles de la scintillation. Les mécanismes impliquant des défauts du cristal et à l'origine d'une dégradation des performances ont également été mis en évidence. Ils révèlent l'importance du contrôle de la qualité de la matière première et des conditions de tirage du monocristal. Le rôle du cérium a été précisé : ambivalent, il est tout à la fois l'activateur

rapide et efficace de la scintillation mais également un piège impliqué dans la perte de rendement lumineux à température ambiante. Quelques pistes d'optimisation ont été proposées dans la dernière partie, confidentielle, de l'étude. Sans apporter de réelle amélioration à ce qui constitue aujourd'hui l'avantage de ces matériaux sur les autres scintillateurs pour l'imagerie médicale (résolution énergétique, rendement lumineux et résolution temporelle), elles ont néanmoins permis de constater qu'il était possible de modifier des caractéristiques secondaires du produit.

Certains résultats et certaines méthodes d'analyse mises en place doivent nous permettre d'apporter de nouvelles perspectives. Ainsi, on pourra mettre à profit notre méthodologie expérimentale de l'étude des propriétés optiques dans l'infrarouge pour déterminer l'absorption du rayonnement du corps noir par le matériau en température, préalable à une éventuelle modélisation des échanges thermiques lors de la croissance du cristal. Des mesures d'absorption dans le domaine ultraviolet sous irradiation peuvent permettre de préciser encore davantage la structure des excitons auto-piégés. L'outil informatique peut également contribuer à cette tâche, par modélisation quantique.

La spectroscopie RPE s'est avérée assez sensible pour détecter une perturbation de l'environnement de certains ions Ce^{3+}. Une étude par spectroscopie ENDOR pourra permettre de préciser la géométrie du défaut à l'origine de cette perturbation et ainsi peut-être sa nature. La question de l'impact de cette perturbation sur les propriétés de scintillation reste totalement ouverte.

Des études de thermoluminescence plus poussées, mais plus coûteuses en temps, apporteront des informations quantitatives sur les défauts impliqués dans le mécanisme de scintillation. Il sera alors intéressant de comparer ces résultats pour des échantillons aux rendements lumineux différents. La photoconductivité peut également permettre de confirmer et le cas échéant de préciser le modèle de thermoluminescence proposé. De plus, une réflexion sur l'effet des tensions internes sur la thermoluminescence sera intéressante à mettre en œuvre. Enfin, mentionnons le fait que le niveau d'énergie de lanthanides au sein de la bande interdite semble pouvoir être situé grâce à la thermoluminescence. Afin de valider cette approche, il sera intéressant de l'appliquer à d'autres dopants et d'autres matrices. Une telle méthode pourrait alors être plus précise que la méthode courante actuelle par XPS, et ainsi d'apporter un nouvel outil à la réflexion sur le choix des dopants lanthanides d'un matériau.

Ces études présentent un intérêt tout à la fois fondamental et industriel. Cette dualité, loin d'être une opposition, est nécessaire pour permettre la mise au point de systèmes de détection fondés sur des scintillateurs difficiles à synthétiser dans des conditions économiques compétitives. Ces matériaux, difficiles d'emploi, peuvent être améliorés et ainsi mieux justifier leur utilisation face aux matériaux d'usage plus répandu aujourd'hui. De façon générale, les halogénures de terres rares binaires ou ternaires, tous hygroscopiques, profiteront

d’une étude fondamentale de leurs propriétés, sans se limiter à un simple criblage de nouvelles compositions. Difficultés de fabrication et qualités des performances de scintillation peuvent être parfois directement liés.

« C'est ton succès pourtant qui justement te perd. »
Sophocle, *Œdipe Roi*

Annexes

Annexe A : Tables internationales de cristallographie de la structure $P6_3/m$

Annexe B : Principe de la RPE de l'ion Ce^{3+}

Annexe C : Traitement des mesures spectrales de systèmes multicouches

Annexe D : Fonctions diélectriques des matériaux étudiés

Annexe E : Localisation des niveaux d'énergie des lanthanides trivalents dans la matrice $LaBr_3$

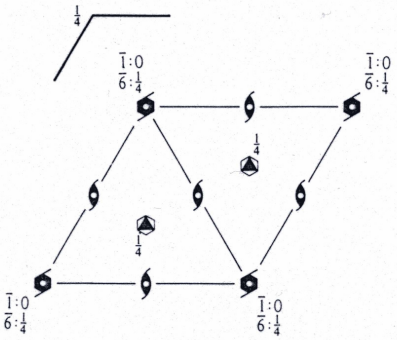
Annexe F : Données spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} dans la matrice LaX_3 (X = Cl, Br)

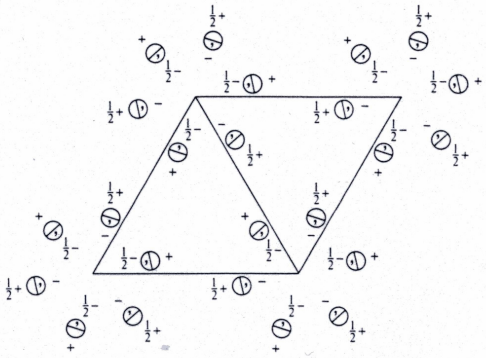
Annexe G : Fiche produit des halogénures de lanthane dopés Ce^{3+} - BrilLanCe®

Tables internationales de cristallographie de la structure $P6_3/m$[1]

P* 6₃/*m C_{6h}^2 6/*m* Hexagonal

No. 176 *P* 6₃/*m* Patterson symmetry *P* 6/*m*





Origin at centre ($\bar{3}$) on 6_3

Asymmetric unit $0\le x\le\frac{1}{3}$; $0\le y\le\frac{2}{3}$; $0\le z\le\frac{1}{4}$; $x\le(1+y)/2$; $y\le\min(1-x,(1+x)/2)$

Vertices 0,0,0 $\frac{1}{2}$,0,0 $\frac{2}{3}$,$\frac{1}{3}$,0 $\frac{1}{3}$,$\frac{2}{3}$,0 0,$\frac{1}{2}$,0
0,0,$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$,0,$\frac{1}{4}$ $\frac{2}{3}$,$\frac{1}{3}$,$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{3}$,$\frac{2}{3}$,$\frac{1}{4}$ 0,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{4}$

Symmetry operations

(1) 1 (2) 3^+ 0,0,*z* (3) 3^- 0,0,*z*
(4) $2(0,0,\frac{1}{2})$ 0,0,*z* (5) $6^-(0,0,\frac{1}{2})$ 0,0,*z* (6) $6^+(0,0,\frac{1}{2})$ 0,0,*z*
(7) $\bar{1}$ 0,0,0 (8) $\bar{3}^+$ 0,0,*z*; 0,0,0 (9) $\bar{3}^-$ 0,0,*z*; 0,0,0
(10) *m* *x*,*y*,$\frac{1}{4}$ (11) $\bar{6}^-$ 0,0,*z*; 0,0,$\frac{1}{4}$ (12) $\bar{6}^+$ 0,0,*z*; 0,0,$\frac{1}{4}$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates						Reflection conditions
									General:
12	*i*	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{y},x-y,z$	(3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$				$000l$: $l=2n$
			(4) $\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(5) $y,\bar{x}+y,z+\frac{1}{2}$	(6) $x-y,x,z+\frac{1}{2}$				
			(7) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(8) $y,\bar{x}+y,\bar{z}$	(9) $x-y,x,\bar{z}$				
			(10) $x,y,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(11) $\bar{y},x-y,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(12) $\bar{x}+y,\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$				
									Special: as above, plus
6	*h*	*m* ..	$x,y,\frac{1}{4}$	$\bar{y},x-y,\frac{1}{4}$	$\bar{x}+y,\bar{x},\frac{1}{4}$	$\bar{x},\bar{y},\frac{3}{4}$	$y,\bar{x}+y,\frac{3}{4}$	$x-y,x,\frac{3}{4}$	no extra conditions
6	*g*	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$hkil$: $l=2n$
4	*f*	3 ..	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},z+\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\bar{z}+\frac{1}{2}$			$hkil$: $l=2n$ or $h-k=3n+1$ or $h-k=3n+2$
4	*e*	3 ..	$0,0,z$	$0,0,z+\frac{1}{2}$	$0,0,\bar{z}$	$0,0,\bar{z}+\frac{1}{2}$			$hkil$: $l=2n$
2	*d*	$\bar{6}$ ..	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}$					$hkil$: $l=2n$ or $h-k=3n+1$ or $h-k=3n+2$
2	*c*	$\bar{6}$ ..	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}$					$hkil$: $l=2n$ or $h-k=3n+1$ or $h-k=3n+2$
2	*b*	$\bar{3}$ ..	$0,0,0$	$0,0,\frac{1}{2}$					$hkil$: $l=2n$
2	*a*	$\bar{6}$ ..	$0,0,\frac{1}{4}$	$0,0,\frac{3}{4}$					$hkil$: $l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,6$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p\,2g\,m$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{b})$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}$
Origin at $x,0,0$

Along [210] $p\,2g\,m$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{2}\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}$
Origin at $x,\frac{1}{2}x,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$P6_3$ 1; 2; 3; 4; 5; 6
[2]$P\bar{3}$ 1; 2; 3; 7; 8; 9
[2]$P\bar{6}$ 1; 2; 3; 10; 11; 12
[3]$P2_1/m$ 1; 4; 7; 10

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]$P6_3/m$ ($\boldsymbol{c}'=3\boldsymbol{c}$); [3]$H6_3/m$ ($\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$) ($P6_3/m$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]$P6_3/m\,c\,m$; [2]$P6_3/m\,m\,c$

II [2]$P6/m$ ($2\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c}$)

Références

[1] ***International Tables for X-ray cristallography***, Vol. I, The Kyroch Press (1969)

Principe de la RPE de l'ion Ce^{3+}

Facteur g de l'ion Ce^{3+}

Le niveau fondamental de l'ion Ce^{3+} observé en RPE est $^{2S+1}L_J = {}^2F_{5/2}$, avec S, L et J les moments cinétiques de spin, orbital et total, respectivement. Sous l'effet du champ cristallin et en l'absence de champ magnétique, le multiplet $^2F_{5/2}$ éclate en trois doublets de Kramers dont les fonctions d'onde associées sont des combinaisons linéaires d'états $|J, M_J\rangle$, tels que $|M_J|$= 5/2, 3/2 et 1/2, M_J étant la projection de J selon l'axe de quantification **Z**. La séparation en énergie entre ces doublets est de l'ordre d'une centaine de cm^{-1}. Comme l'étude RPE du Ce^{3+} impose de travailler à basse température, seul le doublet de Kramers de plus basse énergie du niveau fondamental sera sondé par cette spectroscopie. Le système se comporte donc du point de vue de la RPE comme un système de spin effectif $\tilde{S} = \tilde{1}/2$. De plus, dans le cas du Ce^{3+}, quel que soit l'isotope, le spin nucléaire *I* est nul, ce qui entraîne l'absence de couplage hyperfin. Par conséquent, pour un site donné, le signal RPE du Ce^{3+} sera composé d'une unique raie lorsque les positions sont magnétiquement équivalentes. La position de la raie RPE par rapport à trois axes perpendiculaires s'obtient en diagonalisant l'Hamiltonien de spin, ici réduit à l'Hamiltonien Zeeman électronique :

$$\hat{H} = \beta.H.g.\hat{S}$$

où g est un tenseur symétrique d'ordre 3. Il existe cependant un système d'axes x,y,z pour lequel le tenseur g est diagonal. Les trois paramètres g_x, g_y, g_z sont alors les composantes principales, et x, y, z les axes principaux du tenseur g. Si l, m et n sont les cosinus drecteurs du champ magnétique par rapport aux axes x, y, z, la valeur de g satisfaisant à la relation $h\nu = g\beta H$ correspondant à cette orientation est :

$$g = \left(l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2 + n^2 g_z^2\right)^{1/2}$$

En symétrie axiale, comme dans le cas de $LaCl_3$:Ce^{3+} ou $LaBr_3$:Ce^{3+}, on observe que $g_x = g_y = g_\perp$ et $g_z = g_{//}$.

Nous pouvons donc simuler les points expérimentaux de la figure III-27 par une équation de la forme :

$$g = (g_{//}^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta)^{1/2}$$

où θ est l'angle entre le champ magnétique et la direction **a** du monocristal.
La simulation ainsi effectuée donne un résultat très satisfaisant.

Les figures B-1 et B-2 donnent les spectres RPE de l'ion Ce^{3+} dans $LaCl_3$:Ce^{3+}.

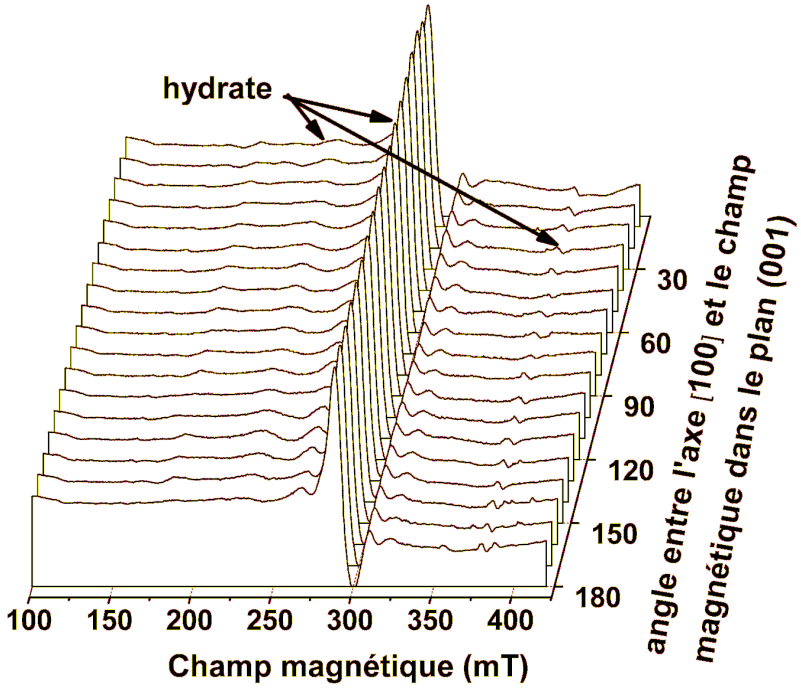


Fig. B-1 : Spectres RPE à 5 K de l'ion Ce^{3+} dans $LaCl_3$:Ce^{3+} tel que le champ magnétique soit perpendiculaire à l'axe c [001]. Puissance : 0,2 mW ; amplitude de modulation : 0,8 mT ; fréquence de modulation : 100 kHz ; constante de temps : 10 ms ; fréquence : 9,4 GHz.

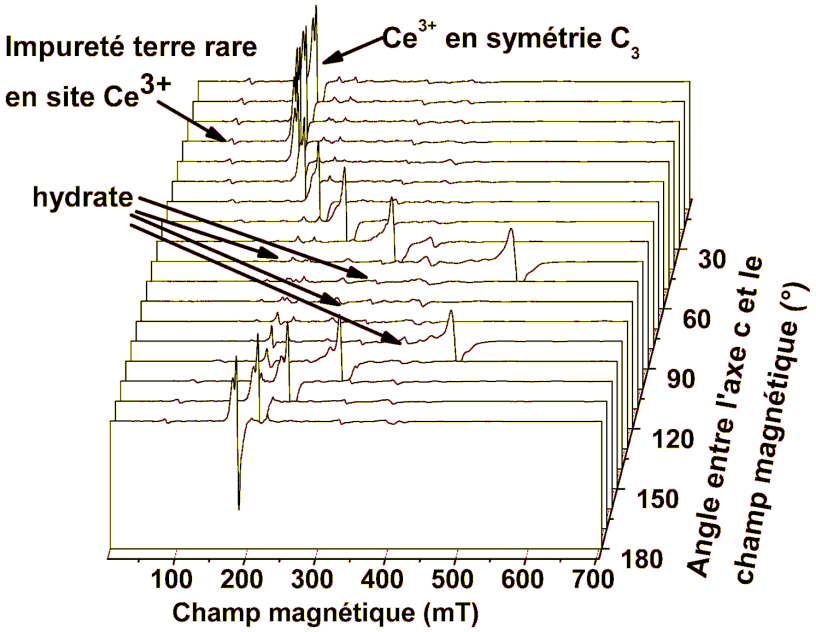


Fig. B-2 : Spectres RPE à 5 K de l'ion Ce^{3+} dans $LaCl_3$:Ce^{3+} tel que le champ magnétique soit perpendiculaire à l'axe [100]. Puissance : 0,63 mW ; amplitude de modulation : 0,8 mT ; fréquence de modulation : 100 kHz ; constante de temps : 10 ms ; fréquence : 9,4 GHz.

Traitement des mesures spectrales de systèmes multicouches

La méthode que nous avons utilisée pour traiter les systèmes multicouches est une méthode matricielle applicable aux couches cohérentes (où les interférences internes à la couche sont à prises en compte) tout comme aux couches incohérentes (où les interférences internes à la couche sont négligées). Cette méthode est capable de calculer la transmittance, la réflectance et l'absorptance totale d'un système multicouche à partir des propriétés de réflexion, transmission et absorption de chaque couche et de chaque interface.

Description de la théorie

Traitement cohérent des couches

Considérons une structure multicouche composée de m couches isotropes et homogènes aux interfaces planes et parallèles (cf. fig. C-1). On définit une direction positive pour la lumière sedéplaçant de la gauche vers la droite. Le milieu le plus à gauche, caractérisé par l'indice (0), et le milieu le plus à droite, caractérisé par l'indice (m+1), sont pris semi-infinis. La lumière passant à travers cette structure multicouche peut-être décrite par le formalisme matriciel :

$$\begin{bmatrix} E_{OR}^{+} \\ E_{OR}^{-} \end{bmatrix} = \underline{\underline{S}} \begin{bmatrix} E_{(m+1)L}^{+} \\ E_{(m+1)L}^{-} \end{bmatrix} \qquad \text{(C-1)}$$

où E_{OR} est le champ électrique juste avant la première interface, E_{OR}^{+} étant associé à l'onde se propageant dans le sens positif, et E_{OR}^{-} à l'onde se propageant dans le sens négatif, $E_{(m+1)L}$ est le champ électrique juste après la dernière interface, et S est la matrice de transfert de dimension 2, telle que :

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{I}}_{01}\,\underline{\underline{L}}_{1}\,\underline{\underline{I}}_{12}\,\underline{\underline{L}}_{2}\cdots\underline{\underline{L}}_{m}\,\underline{\underline{I}}_{m(m+1)} \qquad \text{(C-2)}$$

où $\underline{\underline{I}}_{j(j+1)}$ définit la propagation de l'onde à l'interface entre le milieu j et le milieu (j+1) et $\underline{\underline{L}}_{j}$ décrit la propagation de l'onde à travers le milieu j.

La matrice $\underline{\underline{I}}_{ij}$ est définie par :

$$\underline{\underline{I}}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \qquad \text{(C-3)}$$

où t_{ij} et r_{ij} sont les coefficients de Fresnel à l'interface ij. En lumière non polarisée et en incidence normale (cas de notre montage, où l'angle d'incidence est inférieur à 12°), ces coefficients valent :

$$r_{ij} = \frac{\tilde{n}_j - 1}{\tilde{n}_j + 1} \text{ et } t_{ij} = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_i + \tilde{n}_j} \qquad \text{(C-4)(C-5)}$$

où $\tilde{n}_i$ est l'indice de réfraction complexe du milieu i (c'est-à-dire la racine carrée de la fonction diélectrique). Pour sa part, la matrice $\underline{\underline{L}}_j$ est définie par :

$$\underline{\underline{L}}_j = \begin{bmatrix} \exp(-i\beta_j) & 0 \\ 0 & \exp(i\beta_j) \end{bmatrix} \qquad \text{(C-6)}$$

où β_j est le décalage de phase dû au passage dans le milieu j. Pour une incidence normale, β_j est donné par :

$$\beta_j = \frac{2\pi d_j \tilde{n}_j}{\lambda} \qquad \text{(C-7)}$$

où λ est la longueur d'onde et d_j l'épaisseur de la couche j.

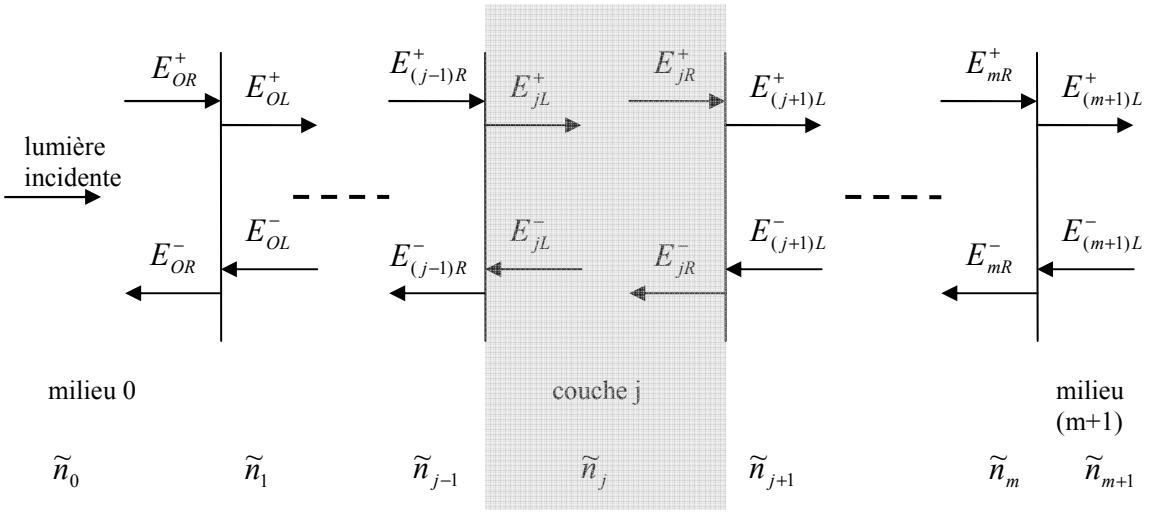


Fig. C-1 : représentation schématique d'un système multicouche avec indication des composantes du champ électrique à sens de propagation positif et négatif.

Il est donc possible, à partir des indices complexes de chaque milieu, d'obtenir la matrice de transfert S, laquelle conduira à la réflectivité R et la transmittivité T du système complet, selon :

$$R = \frac{S_{21}}{S_{11}} \text{ et } T = \frac{1}{S_{11}} \text{ en ayant une matrice de transfert } \underline{\underline{S}} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \qquad \text{(C-8)(C-9)(C-10)}$$

Traitement incohérent des couches

Dans le cas de couches pour lesquelles la propagation de la lumière est pris incohérente, le traitement matriciel est similaire. Pour distinguer le cas cohérent du cas

incohérent, les matrices utilisées dans le traitement incohérent seront notées sous la forme $\overline{\underline{\underline{M}}}$ au lieu de $\underline{\underline{M}}$ dans le cas cohérent. Les matrices $\overline{\underline{\underline{I}}}_{j(j+1)}$ et $\overline{\underline{\underline{L}}}_{j}$ correspondant aux matrices $\underline{\underline{I}}_{j(j+1)}$ et $\underline{\underline{L}}_{j}$ définies par les équations (C-3) et (C-6) sont données par :

$$\overline{\underline{\underline{I}}}_{j(j+1)} = \frac{1}{|t|^2}\begin{bmatrix} 1 & -|r'|^2 \\ |r|^2 & |tt'|^2 - |rr'|^2 \end{bmatrix} \text{ et } \overline{\underline{\underline{L}}}_{j} = \begin{bmatrix} |\exp(-i\beta j)|^2 & 0 \\ 0 & |\exp(i\beta j)|^2 \end{bmatrix} \qquad \text{(C-11)(C-12)}$$

où r et t sont les coefficients de Fresnel r_{ij} et t_{ij}, tandis que r' et t' correspondent aux coefficients de Fresnel r_{ji} et t_{ji}, respectivement, dans le souci d'alléger une notation déjà lourde.

Traitement mixte cohérent- incohérent des couches

Lorsqu'un système présente des couches devant être traitées de façon cohérente et d'autres de façon incohérente, le formalisme suivant peut-être utilisé.

Les couches cohérentes et leurs interfaces extérieures peuvent être regroupées en une interface incohérente équivalente, ce qui réduit le cas mixte à un cas purement incohérent. Si on note $\underline{\underline{S}}$ la matrice de transfert correspondant à la sous-structure cohérente, la matrice $\overline{\underline{\underline{I}}}$ décrivant l'interface incohérente équivalente est donnée par :

$$\overline{\underline{\underline{I}}} = \begin{bmatrix} |S_{11}|^2 & -|S_{12}|^2 \\ |S_{21}|^2 & \dfrac{|\det(\underline{\underline{S}})|^2 - |S_{12}S_{21}|}{|S_{11}|^2} \end{bmatrix} \qquad \text{(C-13)}$$

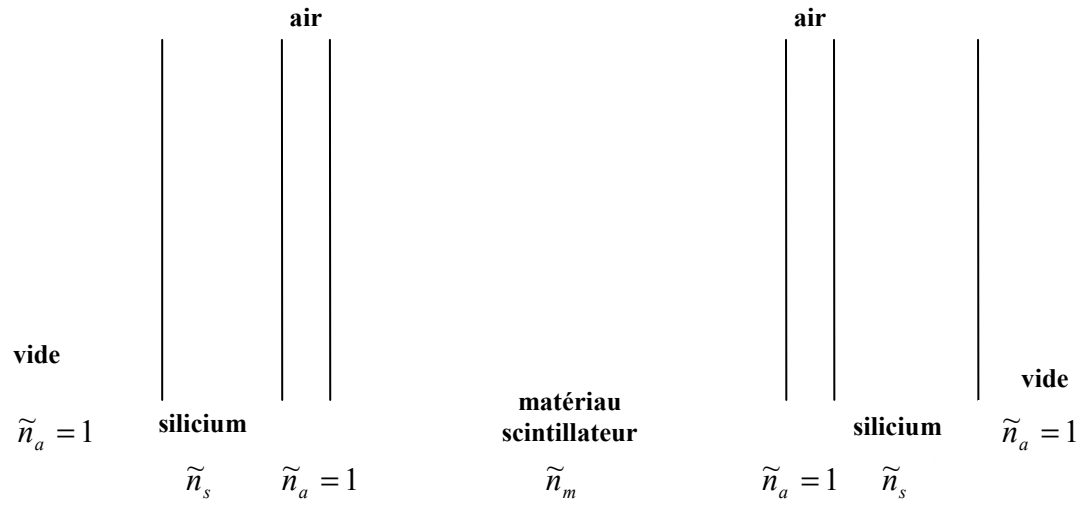


Fig. C-2 : représentation schématique du système multicouches utilisé dans notre étude

Calcul de la matrice de tranfert de notre système multicouches

La figure C-2 schématise le système multicouches que nous devons considérer. L'indice s est relatif au silicum, l'indice a est indifférement relatif à l'air et au vide, et l'indice m concerne le matériau scintillateur ($LaCl_3:Ce^{3+}$ ou $LaBr_3:Ce^{3+}$).

Traitement incohérent complet : toutes les couches sont prises incohérentes.

On note $\Delta_{ij} = \left|t_{ij}t_{ji}\right|^2 - \left|r_{ij}r_{ji}\right|^2$

On omet pour alléger le calcul matriciel le terme scalaire dans la matrice de transfert :

$$\frac{1}{\left|t_{as}\right|^4\left|t_{sa}\right|^4\left|t_{am}\right|^2\left|t_{ma}\right|^2}$$

D'après (C-2), (C-11) et (C-12) :

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 1 & -|r_{sa}|^2 \\ |r_{as}|^2 & \Delta_{as} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} |e^{(-i\beta_s)}|^2 & 0 \\ 0 & |e^{(i\beta_s)}|^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -|r_{as}|^2 \\ |r_{sa}|^2 & \Delta_{as} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -|r_{am}|^2 \\ |r_{am}|^2 & \Delta_{am} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} |e^{(-i\beta_m)}|^2 & 0 \\ 0 & |e^{(i\beta_m)}|^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -|r_{am}|^2 \\ |r_{ma}|^2 & \Delta_{am} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -|r_{as}|^2 \\ |r_{as}|^2 & \Delta_{as} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} |e^{(-i\beta_s)}|^2 & 0 \\ 0 & |e^{(i\beta_s)}|^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -|r_{as}|^2 \\ |r_{sa}|^2 & \Delta_{as} \end{pmatrix}$$

ce qui donne :

$S_{11} =$

$$\left[\left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 - \left|r_{as}\right|^4\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]\left[\left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 - \left|r_{am}\right|^4\left|e^{(i\beta_m)}\right|^2\right] + \left[-\left|r_{as}\right|^2\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 - \Delta_{as}\left|r_{sa}\right|^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]\left[\left|r_{am}\right|^2\left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 + \Delta_{am}\left|r_{ma}\right|^2\left|e^{(i\beta_m)}\right|^2\right]\right]\times\ldots$$

$$\ldots\left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 - \left|r_{as}\right|^4\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right] + \ldots$$

$$\ldots\left[\left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 - \left|r_{as}\right|^4\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]\left[-\left|r_{am}\right|^2\left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 - \Delta_{am}\left|r_{ma}\right|^2\left|e^{(i\beta_m)}\right|^2\right] + \left[-\left|r_{as}\right|^2\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 - \Delta_{as}\left|r_{sa}\right|^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]\left[-\left|r_{am}\right|^4\left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 + \Delta_{am}{}^2\left|e^{(i\beta_m)}\right|^2\right]\right]\times\ldots$$

$$\ldots\left[\left|r_{as}\right|^2\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 + \Delta_{as}\left|r_{sa}\right|^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]$$

$S_{21} =$

$$\left[\left[\left|r_{as}\right|^2\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 + \Delta_{as}\left|r_{sa}\right|^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]\left[\left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 - \left|r_{am}\right|^4\left|e^{(i\beta_m)}\right|^2\right] + \left[-\left|r_{as}\right|^4\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 + \Delta_{as}{}^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]\left[\left|r_{am}\right|^2\left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 + \Delta_{am}\left|r_{ma}\right|^2\left|e^{(i\beta_m)}\right|^2\right]\right]\times\ldots$$

$$\ldots\left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 - \left|r_{as}\right|^4\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right] + \ldots$$

$$\ldots\left[\left[\left|r_{as}\right|^2\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 + \Delta_{as}\left|r_{sa}\right|^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]\left[-\left|r_{am}\right|^2\left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 - \Delta_{am}\left|r_{ma}\right|^2\left|e^{(i\beta_m)}\right|^2\right] + \left[-\left|r_{as}\right|^4\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 + \Delta_{as}{}^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]\left[-\left|r_{am}\right|^4\left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 + \Delta_{am}{}^2\left|e^{(i\beta_m)}\right|^2\right]\right]\times\ldots$$

$$\ldots\left[\left|r_{as}\right|^2\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 + \Delta_{as}\left|r_{sa}\right|^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2\right]$$

Ce qui permet d'avoir au final la réflectivité $R = \frac{S_{21}}{S_{11}}$ et $T = \frac{1}{S_{11}} \Big/ \frac{1}{\left|t_{as}\right|^4\left|t_{sa}\right|^4\left|t_{am}\right|^2\left|t_{ma}\right|^2}$

Traitement mixte en considérant la lame d'air comme cohérente et les autres couches incohérentes.

On omet pour alléger le calcul matriciel le terme scalaire dans la matrice de transfert :

$$\frac{1}{\left|t_{as}\right|^2\left|t_{sa}\right|^2}$$

$$\overline{\overline{S}} = \begin{pmatrix} 1 & -\left|r_{sa}\right|^2 \\ \left|r_{as}\right|^2 & \Delta_{as} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 & 0 \\ 0 & \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 \end{pmatrix} \overline{\overline{I_{air1}}} \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 & 0 \\ 0 & \left|e^{(i\beta_m)}\right|^2 \end{pmatrix} \overline{\overline{I_{air2}}} \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 & 0 \\ 0 & \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -\left|r_{as}\right|^2 \\ \left|r_{sa}\right|^2 & \Delta_{as} \end{pmatrix}$$

avec d'après (C-13) :

$$\overline{\overline{I_{air1}}} = \begin{pmatrix} \left|S_{11}\right|^2 & -\left|S_{12}\right|^2 \\ \left|S_{21}\right|^2 & \dfrac{\left|\det S\right|^2 - \left|S_{12}S_{21}\right|^2}{\left|S_{11}\right|^2} \end{pmatrix} \text{ et } \overline{\overline{I_{air2}}} = \begin{pmatrix} \left|S'_{11}\right|^2 & -\left|S'_{12}\right|^2 \\ \left|S'_{21}\right|^2 & \dfrac{\left|\det S'\right|^2 - \left|S'_{12}\,S'_{21}\right|^2}{\left|S'_{11}\right|^2} \end{pmatrix}$$

ayant :

$$S = \frac{1}{t_{sa}t_{am}} \begin{pmatrix} 1 & r_{sa} \\ r_{sa} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{(-i\beta_1)} & 0 \\ 0 & e^{(i\beta_1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{am} \\ r_{am} & 1 \end{pmatrix}$$

et

$$S' = \frac{1}{t_{as}t_{ma}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ma} \\ r_{ma} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{(-i\beta_2)} & 0 \\ 0 & e^{(i\beta_2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{as} \\ r_{as} & 1 \end{pmatrix}$$

ce qui donne

$$\overline{\overline{I_{air1}}} = \begin{pmatrix} \left|\dfrac{e^{(-i\beta_1)} + r_{am}r_{sa}e^{(i\beta_1)}}{t_{sa}t_{am}}\right|^2 & -\left|\dfrac{r_{am}e^{(-i\beta_1)} + r_{sa}e^{(i\beta_1)}}{t_{sa}t_{am}}\right|^2 \\ \left|\dfrac{r_{sa}e^{(-i\beta_1)} + r_{am}e^{(i\beta_1)}}{t_{sa}t_{am}}\right|^2 & \dfrac{\left|\dfrac{1}{(t_{sa}t_{am})^2}(1-r_{am}{}^2)(1-r_{sa}{}^2)\right|^2 - \left|r_{sa}{}^2 + r_{am}{}^2 + r_{sa}r_{am}(e^{(-i2\beta_1)} + e^{(i2\beta_1)})\right|^2}{\left|\dfrac{e^{(-i\beta_1)} + r_{am}r_{sa}e^{(i\beta_1)}}{t_{sa}t_{am}}\right|^2} \end{pmatrix}$$

$$\overline{\overline{I_{air2}}} = \begin{pmatrix} \left|\dfrac{e^{(-i\beta_2)} + r_{ma}r_{as}e^{(i\beta_2)}}{t_{as}t_{ma}}\right|^2 & -\left|\dfrac{r_{ma}e^{(-i\beta_2)} + r_{as}e^{(i\beta_2)}}{t_{as}t_{ma}}\right|^2 \\ \left|\dfrac{r_{as}e^{(-i\beta_2)} + r_{ma}e^{(i\beta_2)}}{t_{as}t_{ma}}\right|^2 & \dfrac{\left|\dfrac{1}{(t_{as}t_{ma})^2}(1-r_{ma}{}^2)(1-r_{as}{}^2)\right|^2 - \left|r_{as}{}^2 + r_{ma}{}^2 + r_{as}r_{ma}(e^{(-i2\beta_2)} + e^{(i2\beta_2)})\right|^2}{\left|\dfrac{e^{(-i\beta_2)} + r_{ma}r_{as}e^{(i\beta_2)}}{t_{as}t_{ma}}\right|^2} \end{pmatrix}$$

notés avantageusement de la façon :

$$\overline{\overline{I_{air1}}} = \begin{pmatrix} I111 & I112 \\ I121 & I122 \end{pmatrix} \text{et } \overline{\overline{I_{air2}}} = \begin{pmatrix} I211 & I212 \\ I221 & I222 \end{pmatrix}$$

donc :

$$\overline{\overline{S}} = \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 & -\left|r_{sa}\right|^2\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 \\ \left|r_{as}\right|^2\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 & \Delta_{as}\left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I111 & I112 \\ I121 & I122 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 & 0 \\ 0 & \left|e^{(i\beta_m)}\right|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I211 & I212 \\ I221 & I222 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 & -\left|r_{as}\right|^2\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 \\ \left|r_{sa}\right|^2 & \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 \end{pmatrix}$$

$$\overline{\overline{S}} = \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I111 - \left|r_{sa}\right|^2 \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I121 & \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I112 - \left|r_{sa}\right|^2 \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I122 \\ \left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I111 + \Delta_{as} \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I121 & \left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I112 + \Delta_{as} \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I122 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 & 0 \\ 0 & \left|e^{(i\beta_m)}\right|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I211 + \left|r_{sa}\right|^2 I212 & -\left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I211 + \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I212 \\ \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I221 + \left|r_{sa}\right|^2 I222 & -\left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I221 + \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I222 \end{pmatrix}$$

$$\overline{\overline{S}} = \begin{pmatrix} \left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I111 - \left|r_{sa}\right|^2 \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I121\right] \left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 & \left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I112 - \left|r_{sa}\right|^2 \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I122\right] \left|e^{(i\beta_m)}\right|^2 \\ \left[\left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I111 + \Delta_{as} \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I121\right] \left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 & \left[\left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I112 + \Delta_{as} \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I122\right] \left|e^{(i\beta_m)}\right|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I211 + \left|r_{sa}\right|^2 I212 & -\left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I211 + \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I212 \\ \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I221 + \left|r_{sa}\right|^2 I222 & -\left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I221 + \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I222 \end{pmatrix}$$

Ce qui donne :

$$\overline{\underline{\underline{S_{11}}}} =$$

$$\left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I111 - \left|r_{sa}\right|^2 \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I121\right] \left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 \left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I211 + \left|r_{sa}\right|^2 I212\right] + \left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I112 - \left|r_{sa}\right|^2 \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I122\right] \left|e^{(i\beta_m)}\right|^2 \left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I221 + \left|r_{sa}\right|^2 I222\right]$$

et

$$\overline{\underline{\underline{S_{21}}}} =$$

$$\left[\left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I111 + \Delta_{as} \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I121\right] \left|e^{(-i\beta_m)}\right|^2 \left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I211 + \left|r_{sa}\right|^2 I212\right] + \left[\left|r_{as}\right|^2 \left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I112 + \Delta_{as} \left|e^{(i\beta_s)}\right|^2 I122\right] \left|e^{(i\beta_m)}\right|^2 \left[\left|e^{(-i\beta_s)}\right|^2 I221 + \left|r_{sa}\right|^2 I222\right]$$

Ce qui permet de calculer la réflectivité :

$$R = \frac{\overline{\underline{\underline{S_{21}}}}}{\underline{\underline{S_{11}}}}$$

et la transmittivité :

$$T = \frac{1}{\underline{\underline{S_{11}}}} / \frac{1}{\left|t_{as}\right|^2 \left|t_{sa}\right|^2}$$

Choix du traitement utilisé

En pratique, pour les longueurs d'onde comparables à l'épaisseur de la couche, on peut considérer le milieu comme incohérent, ce qui est le cas en particulier pour les lames d'air. En pratique, la meilleure simulation sera obtenue en utilisant un traitement cohérent des lames d'air et un traitement incohérent, ce qui conduira à deux matrices de transfert et donc à deux valeurs possibles pour la réflectivité totale ou la transmittivité totale, selon le cas. Une valeur moyenne avec pondération variable de chacun des traitements permettra en pratique d'avoir le meilleur ajustement possible, et donc de conduire à la simulation la plus juste.

Fonctions diélectriques des matériaux étudiés

Fonction diélectrique du silicium

La simulation des spectres est obtenue d'après une fonction diélectrique de la forme :

$$\varepsilon = 11{,}7 + i\sum_j G_j(\sigma)$$

avec Gj une famille de j fonctions gaussiennes de la forme :

$$G(\sigma) = A\exp\left[-4\ln(2)\left(\frac{\sigma-\sigma_c}{\omega_c}\right)^2\right]$$

Les paramètres σ_c, ω_c et A utilisés pour les j fonctions gaussiennes sont donnés par le Tableau D-1.

σ_c (cm^{-1})	ω_c (cm^{-1})	A
438	30	$3{,}8.10^{-4}$
510	20	$1{,}5.10^{-3}$
523	10	$4{,}1.10^{-4}$
532	18	$8{,}5.10^{-4}$
555	25	$1{,}7.10^{-3}$
565	6	$1{,}0.10^{-4}$
578	24	$1{,}1.10^{-3}$
610	26	$7{,}7.10^{-3}$
740	30	$1{,}2.10^{-3}$
762	10	$1{,}0.10^{-4}$
778	25	$4{,}7.10^{-4}$
805	15	8.10^{-5}
817	25	$4{,}7.10^{-4}$
885	45	$6{,}2.10^{-4}$
923	40	$1{,}0.10^{-4}$
1109	25	$8{,}4.10^{-4}$

Tableau D-1 : paramètres des fonctions gaussiennes utilisées pour simuler les spectres obtenus pour les lames de silicium.

Fonction diélectrique de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$

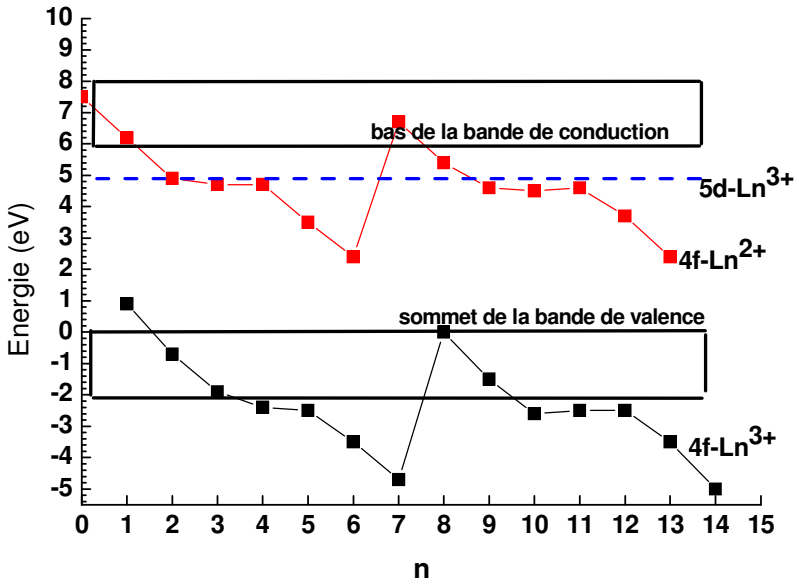
Suivant le modèle à 3 paramètres décrit au paragraphe III.A.1 du chapitre 3, les fonctions diélectriques des scintillateurs étudiés prennent la forme indiquée par le tableau III-11 repris ici, pour une fonction diélectrique de la forme :

$$\tilde{\varepsilon}_\infty = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon\frac{\Omega_{TO}}{\Omega_{TO}{}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Matériau	**$LaCl_3:Ce^{3+}$**	**$LaBr_3:Ce^{3+}$**
ε_∞ (constante diélectrique)	3,39	3,78
$\Delta\varepsilon$ (force diélectrique)	9	5,2
Ω_{TO} (pulsation du mode transverse optique)	140 cm^{-1}	119 cm^{-1}
γ (fonction d'amortissement)	13	9,6

Tableau III-11 : paramètres de simulation de la fonction diélectrique de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et de $LaBr_3:Ce^{3+}$ suivant le modèle à trois paramètres.

Localisation des niveaux d'énergie des lanthanides trivalents dans la matrice $LaBr_3$ [1]



Références

[1] Dorenbos, P. **Journal of Luminescence 117** (2006) 147. *Level location and spectroscopy of Ce^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+}, and Eu^{2+} in LaBr3*

Données spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} dans la matrice LaX_3 (X = Cl, Br)

	$LaBr_3$	**$LaCl_3$**
Absorption ou excitation, transitions 4f ($^2F_{5/2}$) → 5d	260 nm (4,77 eV) 270 nm (4,59 eV) 284 nm (4,37 eV) 299 nm (4,15 eV) 307 nm (4,04 eV)	243 nm (5,10 eV) 250 nm (4,96 eV) 263 nm (4,71 eV) 274 nm (4,53 eV) 281 nm (4,41 eV)
Emission, transitions $5d^1$ → 4f ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$)	355 nm (3,49 eV) 385 nm (3,22 eV)	356 nm (3,48 eV) 335 nm (3,71 eV)
Décalage de Stokes	2400 cm^{-1}	5736 cm^{-1}
écart entre les niveaux $^2F_{7/2}$ - $^2F_{5/2}$	2180 cm^{-1}	1840 cm^{-1}
redshift D(3+,A)	19037 cm^{-1}	13753 cm^{-1}
centroid shift ε_c	5565 cm^{-1}	13000 cm^{-1}
éclatement du champ cristallin ε_{cfs}	5994 cm^{-1}	15906 cm^{-1}
absorption fondamentale E_{fa}	5,2 eV	6,2 eV
énergie excitonique E_{ex}	5,4 eV	6,5 eV
différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction E_{CB}	5,9 eV	7,0 eV

Tableau F-1 : données spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} dans la matrice $LaCl_3$ et $LaBr_3$

Le « redshift » D(3+,A) correspond à la diminution de l'écart entre le niveau fondamental $4f^n$ et le premier état excité $4f^{n-1}5d^1$ des lanthanides trivalents dans la matrice A, diminution due au champ cristallin.

Le « centroid shift » ε_c est l'abaissement du niveau du barycentre des niveaux $4f^{n-1}5d^1$ dû à ce même champ cristallin, lequel est aussi responsable de l'éclatement des niveaux $4f^{n-1}5d^1$, ε_{cfs}. La figure F-1 schématise ces paramètres.

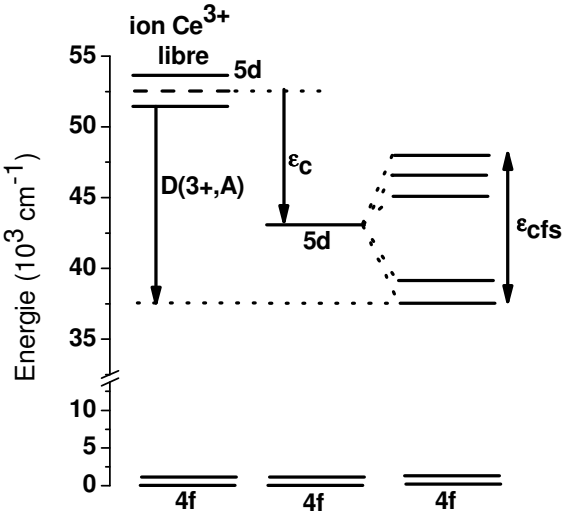


Fig. F-1 : Schéma d'après un exemple fictif de l'influence du champ cristallin sur l'énergie de la configuration 5d de l'ion Ce^{3+}.

BrilLanCe®350

It's what's Inside that Counts!

Scintillation Material

BrilLanCe®350 [$LaCl_3$(Ce)] is a transparent scintillator material that offers superior energy resolution, fast emission and excellent linearity. It has light output similar to NaI(Tl) but much better energy resolution.

The energy spectrum for the 662 keV photons from ^{137}Cs has a FWHM (full width at half maximum) of 3.8% for the full energy peak in a 1" diameter by 1" long crystal, as shown in Figure 1.

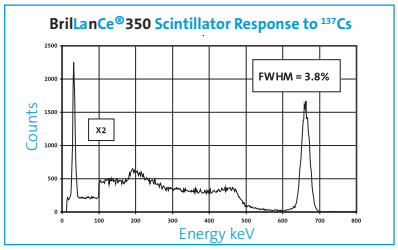


Figure 1. Pulse height resolution spectrum

The short wavelength side of the scintillator's emission spectrum (Figure 2) approaches the cutoff wavelength of standard photomultiplier tubes (PMTs) with borosilicate glass face plates (Curve B). Even so, performance with glass face plate tubes is quite satisfactory and little advantage is realized with the more expensive alternatives.

The light yield as a function of temperature was measured with ^{137}Cs excitation at two amplifier shaping times of 1μs and 16μs. The temperature of the PMT was maintained constant while the temperature of the scintillator was varied from -65°C to 100°C. Results are shown in Figure 3. This data indicates that the BrilLanCe 350 crystal may be a superior scintillator for high temperature applications because the light output increases (with 1μs shaping) or decreases very little (with 16μs shaping) as the temperature increases. Near room temperature, the relatively higher response with 16μs shape reflects the presence of some slow decay components in the emission.

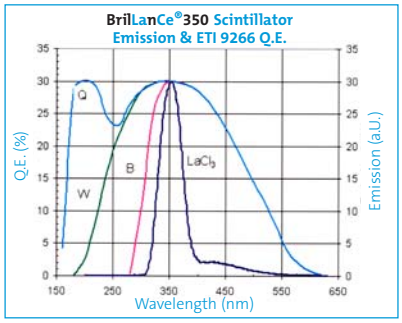


Figure 2. Scintillation emission spectrum of the BrilLanCe®350 crystal and Quantum Efficiency of a bialkali ETI9266 PMT with (B)Borosilicate, (W)UV glass, and (Q)Quartz face plates (Q.E. data courtesy of Electron Tubes, Inc.)

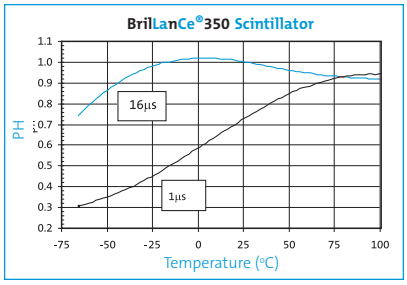


Figure 3. Temperature response

Properties –

Density [g/cm^3]	3.79
Melting point [K]	1135
Thermal expansion coefficient [10^{-6}/°C]	11 along C-axis
Cleavage plane	[100]
Hygroscopic	yes
Wavelength of emission max. [nm]	350
Lower wavelength cutoff [nm]	313
Refractive index @ emission max	~1.9
Primary decay time [μs]	0.028
Light yield [photons/keVγ]	49
Photoelectron yield [% of NaI(Tl)] (for γ-rays)	70-90

SAINT-GOBAIN CRYSTALS

Scintillation Products

BrilLanCe®350 Scintillation Material

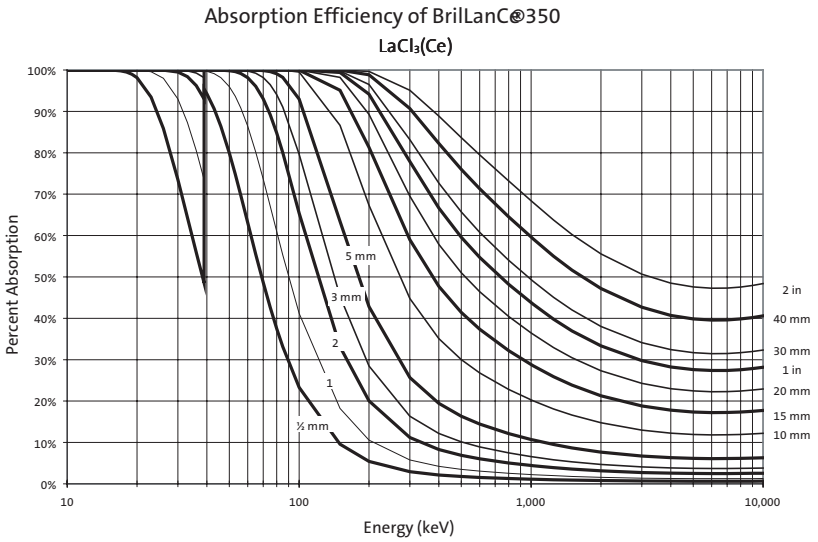


Figure 4. Gamma and X-ray absorption efficiency for various thicknesses of BrilLanCe 350 material. Data compiled by C.M. Rozsa (presented in Saint-Gobain Crystals' brochure "Efficiency for Selected Scintillators.")

The BrilLanCe®350 crystal emits light with a relatively small decay time of 28ns. This is 10 times faster than NaI(Tl); and if taken together with the high light output, excellent timing is possible. Defining the ratio of the decay time to the light output as a FOM*, it is clear from the table that the timing properties of a BrilLanCe crystal are expected to be very close to BaF_2. Indeed, sub-nanosecond CRTs (coincidence resolving times) of 400ps and lower have been measured.

The linearity of light generation of the BrilLanCe 350 scintillator with energy is excellent. It is well known that the amount of light output per unit of energy by NaI(Tl) increases below 400keV and peaks at ~1.23 around 12keV. The light output of the BrilLanCe 350 crystal stays constant with energy, the maximum deviation at low energies being less than 5%.[1]

Table 1. Table comparing principle decay times of various scintillation materials

	Light Yield photons/keV	Decay Time tau (ns)	FOM* tau/(photons/keV)
BaF_2	1.8	0.8	0.44
BrilLanCe®350	49	28	0.57
LSO	27	40	1.48
NaI(Tl)	38	250	6.58
GSO	8	60	7.50
BGO	9	300	33.3

*Figure of Merit

[1] E. V. D. van Loef, W. Mengesha, J. D. Valentine, P. Dorembos and C. W. E. van Eijk, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **50**, 1 (2003).

USA

Saint-Gobain Crystals
12345 Kinsman Road
Newbury, OH 44065
Tel: (440) 564-2251
Fax: (440) 564-8047

Europe

Saint-Gobain Crystals
104 Route de Larchant
BP 521
77794 Nemours Cedex, France
Tel: 33 (1) 64 45 10 10
Fax: 33 (1) 64 45 10 01

P.O. Box 3093
3760 DB Soest
The Netherlands
Tel: 31 35 60 29 700
Fax: 31 35 60 29 214

Japan

Saint-Gobain KK, Crystals Division
3-7, Kojimachi, Chiyoda-ku,
Tokyo 102-0083 Japan
Tel: 81 (0) 3 3263 0559
Fax: 81 (0) 3 5212 2196

China

Saint-Gobain (China) Investment Co., Ltd.
15-01 CITIC Building
19 Jianguomenwai Ave.
Beijing 100004 China
Tel: 86 (0) 10 6513 0311
Fax: 86 (0) 10 6512 9843

www.detectors.saint-gobain.com

BrilLanCe™ *is a registered trademark of Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc.*

Manufacturer reserves the right to alter specifications.
©2004-5 Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc. All rights reserved.

(10-05)

BrilLanCe®380

It's what's Inside that Counts!

Scintillation Material

BrilLanCe®380 [$LaBr_3$(Ce)] is a transparent scintillator material that offers the best energy resolution, fast emission and excellent linearity. It has higher light output than NaI(Tl) and also better energy resolution.

The energy spectrum for 662 keV photons from ^{137}Cs has a FWHM (full width at half maximum) of 2.8% for the full energy peak in a 1" diameter by 1" long crystal, as shown in Figure 1. The material's superior energy resolution is most pronounced at energies above 100 keV when compared with NaI(Tl).

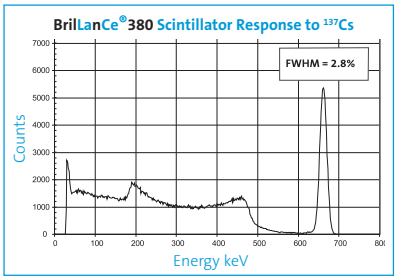


Figure 1. Pulse height spectrum

The emission of scintillation light (Figure 2) is well within the wavelength range of standard photomultiplier tubes (PMTs) with borosilicate glass face plates (Curve B), which makes these standard PMTs suitable.

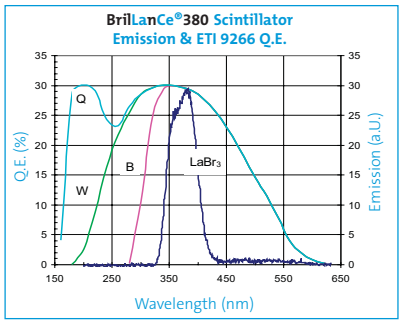


Figure 2. Scintillation emission spectrum of the BrilLanCe 380 crystal and Quantum Efficiency of a bialkali ETI9266 PMT with (B)Borosilicate, (W)UV glass, and (Q)Quartz face plates (Q.E. data courtesy of Electron Tubes, Inc.)

The light yield as a function of temperature was measured with ^{137}Cs excitation at two amplifier shaping times of 1µs and 12µs. The temperature of the PMT was maintained constant while the temperature of the scintillator was varied from -65°C to +175°C. Results are shown in Figure 3. This data indicates that around room temperature from 0°C to +55°C the light output of the BrilLanCe 380 crystal changes less than 1%, and the light output changes less than 5% in the range of -65°C to +140°C.

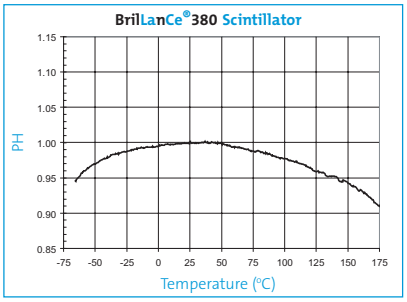


Figure 3. Temperature response. (The curve is for 12µs. The curve for 1µs is identical.)

Properties –

Density [g/cm³]	5.29
Melting point [K]	1116
Thermal expansion coefficient [10^{-6}/°C]	8 along C-axis
Cleavage plane	<100>
Hygroscopic	yes
Wavelength of emission max. [nm]	380
Refractive index @ emission max	~1.9
Primary decay time [µs]	0.016
Light yield [photons/keVγ]	63
Photoelectron yield [% of NaI(Tl)] (for γ-rays)	165

SAINT-GOBAIN CRYSTALS

Scintillation Products

BrilLanCe® 380
Scintillation Material

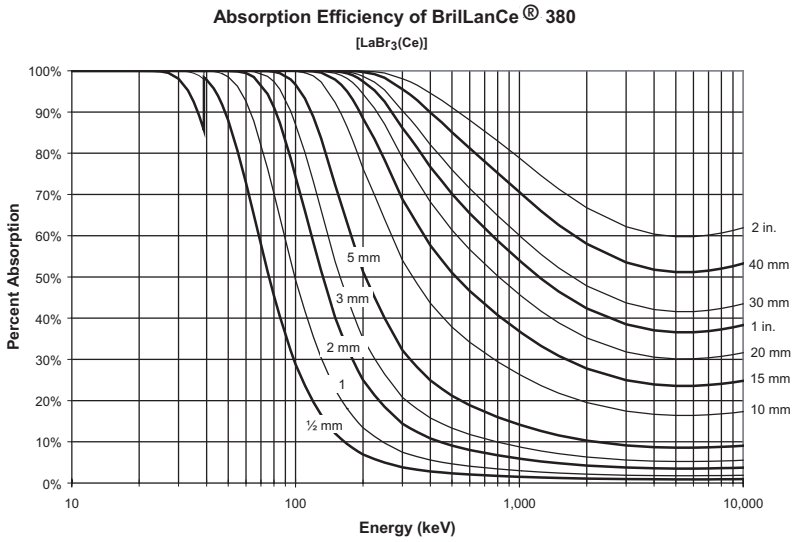


Figure 4. Gamma and X-ray absorption efficiency for various thicknesses of BrilLanCe 380 material. Data compiled by C. M. Rozsa (presented in Saint-Gobain Crystals' brochure "Efficiency for Selected Scintillators.")

The BrilLanCe®380 crystal emits light with a relatively short decay time of 16ns. This is about 7 times faster than NaI(Tl); and, if taken together with the high light output, excellent timing is possible. Defining the ratio of the decay time to the light output as an FOM*, it is clear from the table that the timing properties of a BrilLanCe crystal are expected to be very close to BaF_2. Indeed, sub-nanosecond coincidence resolving times of 250ps and lower have been measured.

The linearity of light generation of the BrilLanCe 380 scintillator with energy is excellent. It is well known that the amount of light produced per unit of energy by NaI(Tl) increases below 400keV and peaks at ~1.23 around 12keV. The light output of the BrilLanCe 380 crystal stays constant with energy, the maximum deviation at low energies being less than 5%.[1]

Table 1. Table comparing principle decay times of various scintillation materials

	Light Yield photons/keV	Decay Time tau (ns)	FOM* tau/(photons/keV)
BaF_2	1.8	0.8	0.44
BrilLanCe® 380	63	16	0.25
BrilLanCe®350	49	28	0.57
LSO	27	40	1.48
NaI(Tl)	38	250	6.58
GSO	8	60	7.50
BGO	9	300	33.3

* Figure of Merit

[1] E. V. D. van Loef, W. Mengesha, J. D. Valentine, P. Dorembos and C. W. E. van Eijk, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 50, 1 (2003).

BrilLanCe® *is a registered trademark of Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc.*
Patent Pending.
Manufacturer reserves the right to alter specifications.
©2004-6 Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc. All rights reserved.

(05-06)

SAINT-GOBAIN CRYSTALS

USA

Saint-Gobain Crystals
12345 Kinsman Road
Newbury, OH 44065
Tel: (440) 564-2251
Fax: (440) 564-8047

Europe

Saint-Gobain Crystals
104 Route de Larchant
BP 521
77794 Nemours Cedex, France
Tel: 33 (1) 64 45 10 10
Fax: 33 (1) 64 45 10 01

P.O. Box 3093
3760 DB Soest
The Netherlands
Tel: 31 35 60 29 700
Fax: 31 35 60 29 214

Japan

Saint-Gobain KK, Crystals Division
3-7, Kojimachi, Chiyoda-ku,
Tokyo 102-0083 Japan
Tel: 81 (0) 3 3263 0559
Fax: 81 (0) 3 5212 2196

China

Saint-Gobain (China) Investment Co., Ltd.
15-01 CITIC Building
19 Jianguomenwai Ave.
Beijing 100004 China
Tel: 86 (0) 10 6513 0311
Fax: 86 (0) 10 6512 9843

www.detectors.saint-gobain.com

Halogénures de lanthane dopés cérium
Des scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale

Ce travail concerne l'étude de cristaux scintillateurs inorganiques découverts récemment : $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$. Une réponse rapide, un rendement lumineux élevé et une excellente résolution énergétique sont quelques-unes des propriétés qui rendent les cristaux de $LaCl_3:Ce^{3+}$ et $LaBr_3:Ce^{3+}$ intéressants pour la détection de rayonnement gamma, tout particulièrement en imagerie médicale.

La forte hygroscopie de ces matériaux nécessite l'adaptation des modes opératoires habituels pour la détermination des caractéristiques physico-chimiques. Une fois déterminées, ces caractéristiques servent au développement de la synthèse industrielle des cristaux.

La bonne compréhension du mécanisme de scintillation et de l'effet des défauts présents dans le matériau permet d'envisager des pistes pour l'optimisation des performances du scintillateur. Dans ce sens, plusieurs techniques sont utilisées (RPE, radioluminescence, excitation laser, thermoluminescence,...). Au côté des ions Ce^{3+}, des excitons auto-piégés sont impliqués dans le mécanisme de scintillation ; leur nature et leur rôle sont précisés. La connaissance des divers processus impliqués dans le mécanisme de scintillation conduit à prévoir l'effet de la température et du taux de dopage sur les performances du scintillateur. Un mécanisme est proposé pour expliquer les processus de thermoluminescence à l'origine de l'apparition de composantes lentes dans l'émission lumineuse et d'une perte de rendement lumineux. Enfin, l'étude de la luminescence persistante permet de révéler un transfert de charge vers des pièges profonds impliqués dans la thermoluminescence à haute température.

Mots-clefs :
cristaux scintillateurs, luminescence, halogénures de lanthane, Ce^{3+}, défauts cristallins, processus électroniques

Cerium doped lanthanum halides
Fast scintillators for medical imaging

This work is dedicated to two recently discovered scintillating crystals: cerium doped lanthanum halides ($LaCl_3:Ce^{3+}$ and $LaBr_3:Ce^{3+}$).These scintillators exhibit interesting properties for gamma detection, more particularly in the field of medical imaging : a short decay time, a high light yield and an excellent energy resolution.

The strong hygroscopicity of these materials requires adapting the usual experimental methods for determining physico-chemical properties. Once determined, these can be used for the development of the industrial manufacturing process of the crystals.

A proper comprehension of the scintillation mechanism and of the effect of defects within the material lead to new possible ways for optimizing the scintillator performance. Therefore, different techniques are used (EPR, radioluminescence, laser excitation, thermally stimulated luminescence,…). Alongside Ce^{3+} ions, self-trapped excitons are involved in the scintillation mechanism. Their nature and their role are detailed. The knowledge of the different processes involved in the scintillation mechanism leads to the prediction of the effect of temperature and doping level on the performance of the scintillator. A mechanism is proposed to explain the thermally stimulated luminescence processes that cause slow components in the light emission and a loss of light yield. Eventually the study of afterglow reveals a charge transfer to deep traps involved in the high temperature thermally stimulated luminescence.

Keywords :
scintillating crystals, luminescence, lanthanum halides, Ce^{3+}, crystal defects, electron processes