

# Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi

**Georges Boulon\*** professeur à l'université Claude Bernard Lyon 1, directeur du GDR 1148 CNRS matériaux laser

**Summary :** *The luminescent inorganic materials : a successful doping*

*The development of advanced technologies in optical communications, light sources, laser sources, detectors, since 60 years, has been allowed by the synthesis and the spectroscopic studies of both luminescent ion-doped polycrystalline, cristalline or vitreous inorganic materials.*

**Mots clés :** *Matériaux inorganiques dopés, luminophores, lasers à solide, activateurs, ions terres rares, ions de transition.*

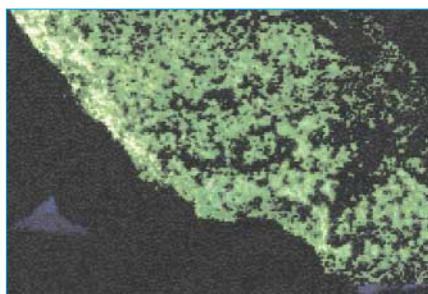
**Key-words :** *Doped-inorganic materials, luminophors, solid-state lasers, activators, rare earth ions, transition metal ions.*

L'apport de la chimie des matériaux inorganiques pour l'optique depuis le début des années 60, a été tout à fait déterminant dans le développement des technologies avancées, principalement celles de la communication et de la détection des informations, ainsi que celles des sources d'éclairage et des sources laser, donc, on le voit, à des parties essentielles de notre vie quotidienne.

Une partie importante des applications utilise généralement ces matériaux comme convertisseurs de lumière aux performances bien contrôlées dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Malheureusement, les solides luminescents à l'état naturel sous excitation ultraviolette des lampes à vapeur de mercure, tels que la scheelite, tungstate de calcium  $\text{CaWO}_4$  (émission bleue, *figure 1*), du tungstate de magnésium  $\text{MgWO}_4$  (émission blanche-bleutée) ou la willémitte, silicate de zinc  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  contenant des traces de manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  (émission verte, *figure 2*) ou encore les rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant du chrome  $\text{Cr}^{3+}$  en petites quantités (émission rouge, *figure 3*) ne peuvent pas répondre à toutes les exigences de couleur, de finesse spectrale, d'intensité et de rendement lumineux recherchées pour des applications bien ciblées.

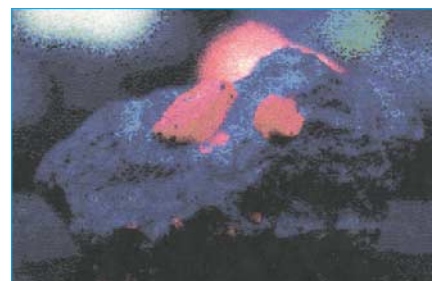


**Figure 1** - Fluorescence bleue d'un minéral naturel de scheelite  $\text{CaWO}_4$  excité par une lampe ultraviolette à vapeur de mercure.



**Figure 2** - Fluorescence verte d'un minéral naturel de willémitte  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  contenant des traces de manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  excité par une lampe ultraviolette à vapeur de mercure.

C'est pourquoi il est fait appel, en chimie du solide, aux synthèses de matériaux polycristallins et cristallins. L'objectif était, d'abord, de reproduire des composés naturels comme ceux déjà mentionnés plus haut ; l'exemple le plus connu étant probablement le



**Figure 3** - Fluorescence rouge d'un rubis naturel, oxyde d'aluminium contenant des traces de chrome  $\text{Cr}^{3+}$  excité par une lampe ultraviolette à vapeur de mercure.

rubis synthétique rouge dont la couleur dépend de la teneur en chrome, pour ses applications laser, comme on peut l'observer sur la *figure 4*.

Un autre objectif s'est rapidement imposé : celui d'élaborer de nouveaux matériaux comme les cristaux laser de grenats contenant des ions divers tel que le composé YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) (*figure 5*), dont la couleur témoigne de la présence de l'ion néodyme. On doit avant tout être capable de gérer les propriétés d'absorption et d'émission par l'introduction de centres activateurs luminescents dilués dans le réseau cristallin, appelés impuretés comme dans les minéraux naturels. L'impureté joue alors le rôle décisif, à petite dose homéopathe, c'est-à-dire en quantité infime. C'est typiquement un dopant. Dans ces conditions, les ions luminescents n'interagissent pas l'un sur l'autre, ce qui provoquerait l'extinction de la fluorescence, par des mécanismes plus ou moins complexes qui ont été de mieux en mieux maîtrisés ces dernières années.

\* Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents, UMR 5620 CNRS, université Claude Bernard Lyon 1, Domaine scientifique de la Doua, 69622 Villeurbanne. Tél. : 04.72.44.82.71. Fax : 04.72.43.11.30. E-mail : boulon@pcml.univ-lyon1.fr



**Figure 4** - Cristaux de corindon (oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sans dopant, donc incolore, et dopé par le chrome  $\text{Cr}^{3+}$ , c'est le rubis rouge, tirés par la méthode de A. Verneuil à l'aide d'un chalumeau oxyhydrique (photo La pierre synthétique, Djeva-Monthey, Suisse).



**Figure 5** - Monocristal de rubis tiré par la méthode de Verneuil.

L'avantage de la matière condensée (encadré 1) prend alors tout son sens puisque, même à faible concentration (1 %), le nombre d'ions actifs par centimètre cube reste très élevé (près de  $1,38 \cdot 10^{20}$  ions néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  par  $\text{cm}^3$ ) dans le réseau de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  montré sur la boule de la figure 5, contrairement aux gaz où leur densité est beaucoup plus petite.

Avec les solides inorganiques, on associe tout naturellement compacité, solidité, bonne tenue au flux excitateur et des teneurs élevées des ions activateurs dans un faible volume, ce qui assure des rendements de fluorescence importants. On cherche, on s'en doute,

à extraire le maximum d'énergie lumineuse de l'excitation, désignée par le terme plus imagé de pompage, soit sous forme d'émission spontanée, dans les luminophores, ou phosphores, et les scintillateurs, soit sous forme d'émission stimulée dans les lasers et les amplificateurs.

Les matériaux luminescents (encadré 2), dont il est question dans cet article, sont parfois désignés « pour l'optique », c'est-à-dire en relation avec le domaine lié à la vision directe de l'œil et, par extension, dans celui de l'ultraviolet proche et de l'infrarouge proche. Lumière et matière sont ainsi étroitement associées, tout à fait naturellement, comme il se doit en physique et en chimie. On trouve ces matériaux, soit sous forme de poudres dans les tubes luminescents, les ballons fluorescents, les écrans de télévision et d'ordinateurs ainsi que sur les écrans renforceurs de rayons X, soit sous forme de monocristaux et de verres, dans les sources laser à solide, dans les fibres optiques vitreuses amplificatrices de lumière, ou encore dans les scintillateurs qui détectent les rayonnements en physique des particules et qui sont aussi appliqués en tomographie dans les scanners [1-4].

### Les autoroutes de l'information utilisent des matériaux luminescents

Les changements apportés par ces nouveaux outils photoniques se sont avérés révolutionnaires dans les sciences, l'industrie, la médecine, y compris dans le domaine des relations sociales. Prenons l'exemple des autoroutes de l'information en cours de construction à travers le monde, qui ambitionnent de lier instantanément les hommes dans le cadre d'une interaction multimédia à très grande échelle.

Plusieurs des éléments de l'autoroute utilisent des matériaux pour l'optique. L'un des éléments de la voie optique est l'onde laser issue d'une source à l'état solide, une diode laser, constituée de semi-conducteurs émettant à 1,32 ou 1,54 microns dans l'infrarouge, véhicule les informations, entre autres par modulation de son amplitude « à la vitesse de la lumière » le long de fibres optiques de silice  $\text{SiO}_2$ , et les minimums d'atténua-

tion théoriques, donc les meilleures fenêtres de transmission, sont justement situées à 1,32 et 1,54 microns.

Les améliorations des synthèses des fibres optiques ont rapidement permis d'abaisser les teneurs en impuretés, sources d'absorptions parasites, et d'atteindre la valeur théorique de 0,157 dB/km dans les années 80 pour l'onde à 1,54 micron, ce qui correspond à une atténuation de 99 % du signal lumineux au bout de 127 km. Ce point de valeur minimale de l'absorption correspond à l'intersection des absorptions intrinsèques du verre de silice liées, d'une part, aux vibrations des atomes Si-O dans l'infrarouge et, d'autre part, à l'excitation électronique des atomes de silicium dans l'ultraviolet.

Aujourd'hui, les efforts sont concentrés sur des fibres d'halogénures, surtout de fluorures de haute pureté qui permettront d'abaisser ce seuil théorique, donc de transmettre sur de plus grandes distances sans amplificateur, et de décaler la transmission spectrale vers l'infrarouge de plus grandes longueurs d'ondes à quelques microns, mais à un coût qui reste malheureusement encore trop élevé par rapport à la silice. Il faut, cependant, régénérer le signal environ toutes les centaines de km. La meilleure solution est récente (connue depuis 1988) en dopant une partie de fibre par l'ion terre rare amplificateur erbium  $\text{Er}^{3+}$  : l'une de ses transitions laser (figure 7) apparaissant par une heureuse coïncidence, à la même longueur d'onde de 1,535 micron (1 535 nm) !

Enfin, à l'autre extrémité, les luminophores des écrans d'ordinateurs retranscrivent en couleur les informations par modulation des faisceaux électroniques de leurs tubes cathodiques, à partir des émissions de fluorescence bleue du sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  dopé par l'ion argent  $\text{Ag}^+$ , verte du sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  dopé par l'ion cuivre  $\text{Cu}^+$  et, enfin, rouge de l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopé par l'ion europium  $\text{Eu}^{3+}$ .

### Luminescence cristalline : nature des réseaux hôtes et ions dopants

L'histoire des matériaux synthétiques luminescents appartient en réalité à la période des cinquante dernières

années, au cours de laquelle les laboratoires de recherche universitaires et industriels, publics et privés, ont créé des milliers de luminophores polycristallins et des centaines de monocristaux laser optimisés selon les propriétés d'absorption et d'émission attendues.

Les principaux matériaux commercialisés pour les lasers et les luminophores sont indiqués *tableaux I et II*. Ils sont, en fait, le résultat d'une sélection très sévère entre toutes les propriétés physico-chimiques, pas uniquement celles des propriétés optiques.

### Les ions dopants

D'une manière générale, les ions

dopants recherchés appartiennent aux familles suivantes :

- des ions de transition de configuration électronique 3d comme le titane  $Ti^{3+}(3d^1)$ , le chrome  $Cr^{2+}(3d^4)$  ou  $Cr^{3+}(3d^3)$  ou encore  $Cr^{4+}(3d^2)$  qui émettent dans le rouge et le proche infrarouge, et comme aussi le cuivre  $Cu^+$  et l'argent  $Ag^+(3d^{10})$  émettant dans le vert et le bleu ;

- des ions de terres rares trivalents ou lanthanides de configuration 4f, interne à l'ion, caractérisée par des raies fines identiques en absorption et en émission puisque cette couche électronique est protégée de l'environnement par les autres couches externes de l'atome. Les principaux ions sont le praséodyme  $Pr^{3+}$

(émission visible), le néodyme  $Nd^{3+}$  (émissions infrarouges), l'euporium  $Eu^{3+}$  (émission visible surtout rouge), le gadolinium  $Gd^{3+}$  (émission ultraviolette), le terbium  $Tb^{3+}$  (émission verte), l'holmium  $Ho^{3+}$ , l'erbium  $Er^{3+}$  et le thulium  $Tm^{3+}$  (émissions visible et infrarouge) et, enfin, l'ytterbium  $Yb^{3+}$  (émission infrarouge). On observe parfois les bandes de la configuration 4f-5d des terres rares, la couche 5d subsistant, quant à elle, l'action de l'environnement, ce qui a pour effet de décaler le spectre d'absorption par rapport à celui d'émission. C'est le cas des ions trivalents cérium  $Ce^{3+}$  dont la *figure 17* montre les propriétés optiques dans la matrice laser  $LiYF_4$ , mais qui peut émettre de l'ultraviolet au jaune selon l'environnement cristallin, et des ions divalents europium  $Eu^{2+}$  (émissions ultraviolette ou violette) dont on donne les variations des maximums des bandes d'émission de l'ultraviolet au rouge sur la *tableau II* ;

- des ions lourds, de configuration électronique  $n s^2$  comme les ions du type mercure ( $Ga^+, In^+, Tl^+$ ), ( $Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$ ), ( $As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}$ ), qui émettent dans l'ultraviolet et le visible.

Cette diversité est due au nombre élevé des compositions chimiques susceptibles de former des solutions solides avec des concentrations variées de dopants. Ces solutions doivent même être multiples lorsque l'on souhaite bénéficier des transferts d'énergie entre des ions sensibilisateurs qui absorbent l'énergie du pompage, donnant lieu à une fluorescence réabsorbée par les ions activateurs lesquels, à leur tour, émettent la couleur attendue.

On comprend ainsi pourquoi les travaux de recherche récents ont été florissants dans le domaine de la dynamique des états excités des ions luminescents.

Les exemples de transferts d'énergie sont nombreux avec les ions terres rares, les ions de transitions ou les ions lourds :

- cérium  $Ce^{3+} \rightarrow$  terbium  $Tb^{3+}$  ou cérium  $Ce^{3+} \rightarrow$  gadolinium  $Gd^{3+} \rightarrow$  terbium  $Tb^{3+}$  pour le transfert de l'absorption ultraviolette de l'émission des raies du mercure excité par la décharge électrique des tubes luminescents, afin de générer l'émission verte de l'ion terbium inséré dans les solides.

- ytterbium  $Yb^{3+} \rightarrow$  erbium  $Er^{3+}$  pour

**Tableau I** - Les luminophores avec leurs principales utilisations.

<b>Tubes fluorescents trichromatiques</b>	$BaMgAl_{10}O_{17}(Eu^{2+}), CeMgAl_{11}O_{19}(Tb^{3+}), Y_2O_3(Eu^{3+}), CeGdMgB_5O_{10}(Tb^{3+})$
<b>Lampes compactes nouvelle génération</b>	$3 Sr_3(PO_4)_2-CaCl_2(Eu^{2+}), LaPO_4(Ce^{3+}, Tb^{3+}), Y_2O_3(Eu^{3+})$ .
<b>Écrans TV</b>	$ZnS(Ag^+, Al^{3+}), ZnS(Cu^+, Al^{3+}), Y_2O_2S(Eu^{3+})$
<b>Écrans haute résolution</b>	$Y_3Al_5O_{12}(Ce^{3+})$ .
<b>Écrans renforceurs de rayons X</b>	$CaWO_4, Gd_2O_2S(Tb^{3+})$
<b>Couches électroluminescentes</b>	$SrS(Ce^{3+}), ZnS-TbF_3, ZnS-SmF_3, ZnS(Mn^{2+})$

**Tableau II** - Matériaux laser avec mention des cations substitués, de leurs rayons ioniques, de leurs coordinences et, enfin, des ions activateurs susceptibles d'être insérés.

$Al_2O_3$	$Al^{3+}$	0.53 (6)	$Cr^{3+}$ (0.62) $Ti^{3+}$ (0.67)	$Eu^{3+}$ (1.05)
$BeAl_2O_4$	$Be^{2+}$	0.27 (4)		
$YAlO_3$	$Al^{3+}$	0.53 (6)	$Cr^{3+}, Ti^{3+}$	$Nd^{3+}$ (1.12), $Er^{3+}, Tm^{3+}$
	$Y^{3+}$	1.12 (12)		
$Y_3Al_5O_{12}$	$Al^{3+}$	0.53 (6)	$Ti^{3+}, Cr^{3+}$	$Nd^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}$
	$Y^{3+}$	1.02 (8)		
	$Al^{3+}$	0.53 (6)	$Cr^{3+}$ (0.53) $Cr^{4+}$ (0.44)	
$Gd_3Ga_3O_{12}$	$Gd^{3+}$	1.06 (8)		$Nd^{3+}$
	$Ga^{3+}$	0.62 (6)	$Cr^{3+}$	
$Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$	$Gd^{3+}$	1.06 (8)		$Nd^{3+}$
	$Sc^{3+}$	0.75 (6)	$Cr^{3+}$	
	$Al^{3+}$	0.39 (4)	$Cr^{4+}$	
$Mg_2SiO_4$	$Mg^{2+}$	0.72 (6)		
	$Si^{4+}$	0.26 (4)	$Cr^{4+}$	
$YVO_4$	$V^{5+}$	0.36 (4)		
	$Y^{3+}$	1.02 (8)		
$CaWO_4$	$Ca^{2+}$	1.00 (6)		$Nd^{3+}, Eu^{3+}, Tm^{3+}$ $Pr^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}$
	$W^{6+}$	0.42 (4)		
	$W^{6+}$	0.42 (4)		
$KY(WO_4)_2$	$Y^{3+}$	1.02 (8)		$Nd^{3+}$
	$Ca^{2+}$	1.00 (6)		
	$P^{5+}$	0.17 (4)		
$Ca_5(PO_4)_3F$	$Ca^{2+}$	1.00 (6)		$Nd^{3+}, Ho^{3+}$
	$P^{5+}$	0.17 (4)		
$LiNbO_3$	$Li^+$	0.59 (6)		$Nd^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}$
	$Nb^{5+}$	0.64 (6)		
$NdP_5O_{14}$	$Nd^{3+}$	1.12 (8)		$Nd^{3+}$

le transfert de l'ytterbium, après pompage infrarouge par des diodes laser à 970 nm, générant l'émission laser infrarouge de l'erbium à 1 540 nm (1,54  $\mu\text{m}$ ). Mentionnons aussi le transfert ytterbium  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow$  thulium  $\text{Tm}^{3+}$  qui émet vers 1 800 nm (1,8  $\mu\text{m}$ ) ou encore  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+} \rightarrow$  holmium  $\text{Ho}^{3+}$  à 2 100 nm (2,1  $\mu\text{m}$ ).

- chrome  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow$  néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  lorsque l'on peut absorber tout le spectre visible des lampes au xénon ou même du soleil au moyen de parabole solaire, par les bandes larges du chrome, suivi de l'émission laser du néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  à 1 064 nm (1,064  $\mu\text{m}$ ) dans le cristal  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG). Ce sont les mêmes processus qui régissent les transferts  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ .

### Les réseaux hôtes

C'est essentiellement la structure cristallographique du solide qui conditionne ses propriétés optiques, d'où l'importance de la maîtrise des connaissances sur la chimie des solides, la synthèse cristalline et les propriétés physiques qui en découlent. Les matériaux mis en jeu sont des oxydes, des sulfures ou des fluorures inorganiques pour des raisons de stabilité chimique, mécanique et thermique. Ainsi, les oxydes sont des aluminates, gallates, silicates, phosphates, tungstates, vanadates. Il est particulièrement significatif, parmi les cristaux laser, que ceux qui ont émergé sont finalement, en majorité, des cristaux synthétiques qui reproduisent des pierres précieuses commercialisées par les bijoutiers comme le rubis, l'émeraude, le saphir, l'alexandrite, les grenats dont les couleurs si convoitées sont, rappelons-le ici, dues à la présence d'impuretés d'ions de transition comme le chrome, le titane ou le vanadium.

Les matériaux pour l'optique doivent être exploitables par leurs propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission optiques associées, en fait, à la substitution de certains cations des réseaux cristallins utilisés par de très petites quantités d'ions luminescents, souvent de l'ordre de 1 %, lors de l'opération de dopage. Par exemple, le chrome  $\text{Cr}^{3+}$  n'est stable qu'en symétrie octaédrique avec 6 anions oxygènes voisins (figure 8), alors que le chrome



Figure 6 - Cristaux de grenats purs (transparents) et dopés par l'ion néodyme (rose violacé) ou codopés par le chrome et le thulium (vert) tirés par la méthode de Czochralski. On peut observer des barreaux laser cylindriques prêts à être utilisés dans les cavités laser (photo Crimatec-Gières, France).

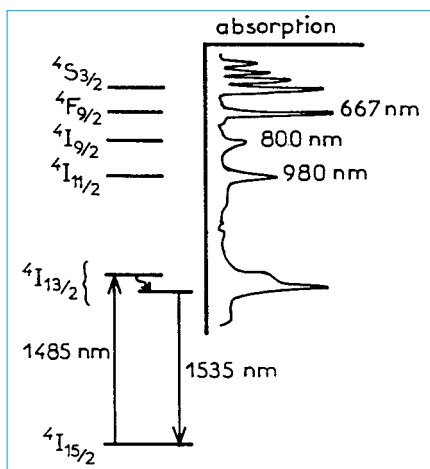


Figure 7 - Spectre d'absorption et diagramme correspondant des niveaux d'énergie de l'ion erbium inséré dans la silice  $\text{SiO}_2$ . L'émission laser à 1 535 nm résulte du pompage à 1 485 nm par une diode laser.

$\text{Cr}^{4+}$  n'est stabilisé qu'en symétrie tétraédrique (figure 9). L'approche des cristaux dopés chrome consiste à trouver des réseaux cristallins contenant des cations en symétries octaédriques ou tétraédriques (figures 8 et 9), pouvant

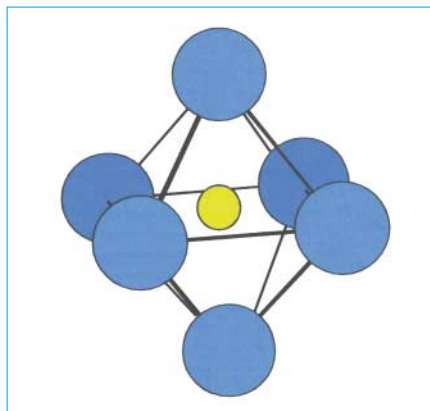


Figure 8 - Site de symétrie octaédrique occupé par un ion  $\text{Cr}^{3+}$  entouré des 6 anions oxygènes dans un réseau.

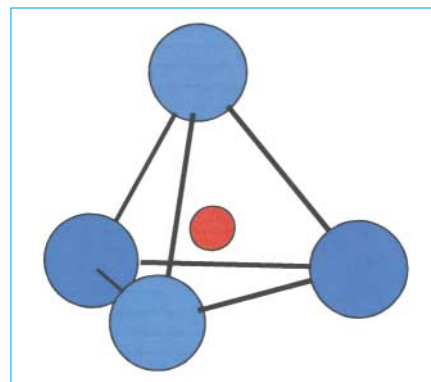


Figure 9 - Site de symétrie tétraédrique occupé par un ion  $\text{Cr}^{4+}$  entouré des 4 anions oxygènes dans un réseau.

accueillir respectivement les ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{4+}$ . Le tableau II illustre les possibilités de substitution des cations des principaux cristaux d'oxydes laser par les ions luminescents. Outre les rayons d'ions en angstroms ( $10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$ ), on a précisé les nombres d'anions oxygène les plus proches voisins, appelés coordinences, qui conditionnent la nature de l'ion luminescent à substituer. On voit sur la figure 10, à titre d'exemple, que la structure cubique des oxydes de grenats de formule générale  $\text{C}_3\text{A}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$  peut recevoir des ions de substitution à la fois sur les sites dodécédriques C, octaédriques A et tétraédriques D. Les terres rares trivalentes Nd, Ce, Tm, Ho, Yb, Er peuvent occu-

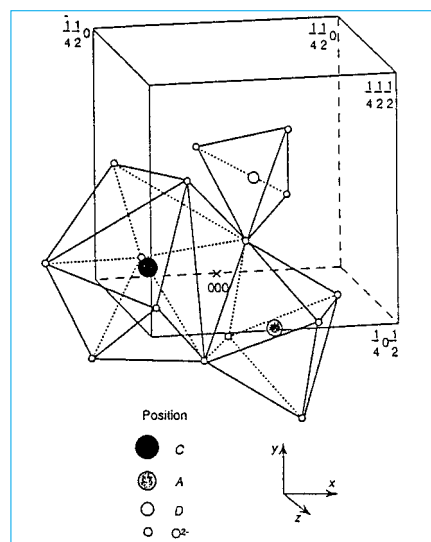


Figure 10 - Structure cubique des grenats avec mise en évidence des 3 types de sites dodécédrique (C), octaédrique (A) et tétraédrique (D).

per le site C, le chrome  $\text{Cr}^{3+}$  le site A, et le chrome  $\text{Cr}^{4+}$  le site D.

Un autre exemple est donné sur la figure 11 par la structure de la langasite

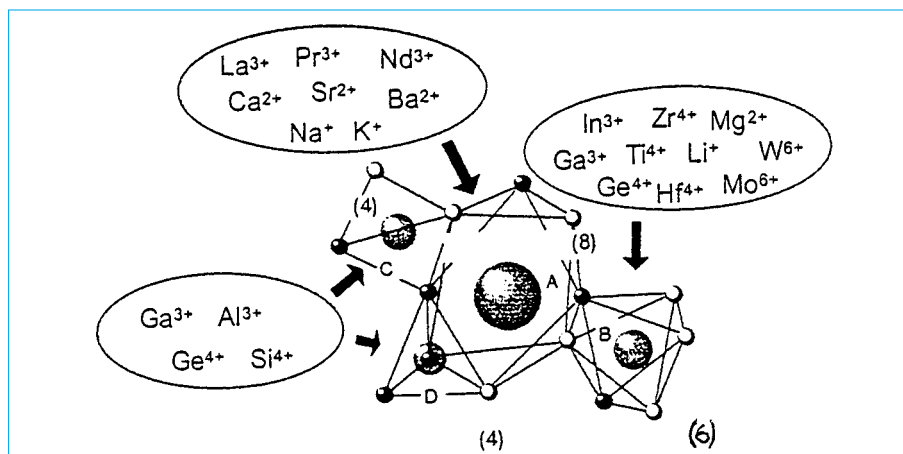


Figure 11 - Les 4 types de symétries des sites rencontrés dans la langasite avec toutes les possibilités d'insertion de cations activateurs.

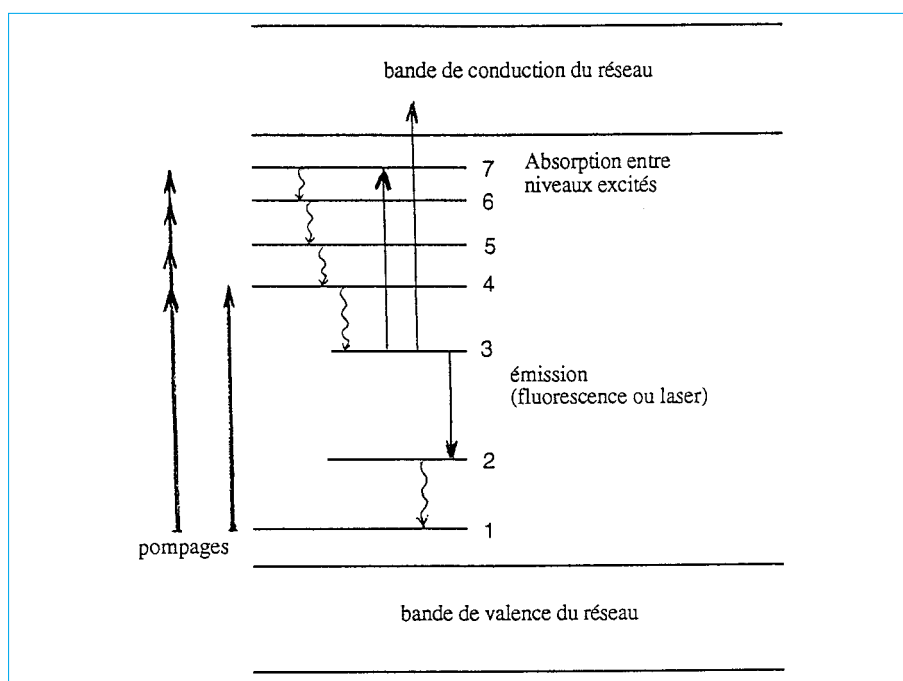


Figure 12 - Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un ion activateur luminescent localisés dans la bande interdite du réseau cristallin entre la bande de valence et la bande de conduction. La flèche ascendante 1 → 4 symbolise le pompage sélectif d'un laser (une diode-laser par exemple) alors que les flèches ascendantes 1 → 5 à 1 → 7 symbolisent le pompage bande spectrale large (une lampe au xénon par exemple). Les flèches ondulées schématisent les transitions non radiatives entre niveaux par production de phonons. Les flèches 3 → 7 et 3 → bande de conduction montrent les possibilités d'absorption entre états excités à partir de niveau métastable, générateur d'émissions « anti-stokes » par rapport à l'émission attendue habituellement 3 → 2 appelée émission « Stokes ».

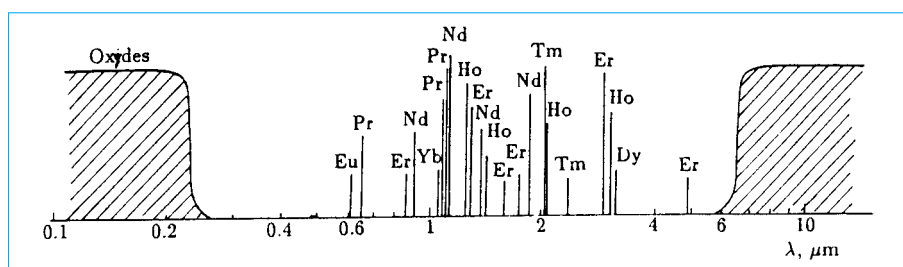


Figure 13 - Quelques positions des raies d'émission d'ions terres rares insérés dans des oxydes. Les émissions ne peuvent exister que dans la fenêtre de transmission des réseaux, en l'absence de toute absorption.

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  qui peut recevoir toute une série de cations sur les sites A, B, C et D, étudiée non seulement pour ses propriétés optiques après substitution par l'un ou l'autre de ces cations, mais aussi comme substrat de semi-conducteurs, par l'adaptation de ses paramètres de maille cristallines, qui sont une fonction de la nature des cations introduits, avec celles des semi-conducteurs.

### Fonctionnement d'un matériau luminescent

Parce que l'on désire extraire uniquement les propriétés optiques des dopants en excitant uniquement leurs électrons, et non pas ceux des ions des réseaux cristallins, ces matériaux sont plutôt des isolants au sens électrique, évitant la diffusion électronique à travers les éléments de la matrice, confinant ainsi l'absorption optique et les émissions de fluorescence au sein de ces ions. Cela se traduit dans le modèle des bandes de niveaux d'énergie, en physique du solide, par une bande interdite large entre la dernière bande occupée par les électrons des ions (bande de valence) et la première bande inoccupée (bande de conduction) (figure 12). La figure 13 donne les positions des principales raies d'émission de quelques terres rares localisées dans la fenêtre de transmission des oxydes. Précisons au passage que la largeur de la bande interdite du réseau est évaluée par le seuil d'absorption fondamental du côté de l'ultraviolet en-dessous de 0,2-0,3 microns (200-300 nm).

Les principaux facteurs qui agissent sur les propriétés de luminescence sont nombreux. Outre la nature du réseau, de caractère isolant, et la sélection de l'ion luminescent, il faut connaître l'énergie des photons (voir figure 14) du faisceau de pompage nécessaire au passage des électrons du niveau fondamental, où ils sont localisés en l'absence d'excitation extérieure, vers les niveaux excités supérieurs vides, donc susceptibles de les accueillir. Après un séjour caractérisé par une durée de vie moyenne variant de la nanoseconde à quelques millisecondes, ils retournent sur leur niveau fondamental en émettant les photons de fluorescence. On comprend la liaison très forte entre chimie du solide et optique du solide, avec une inter-

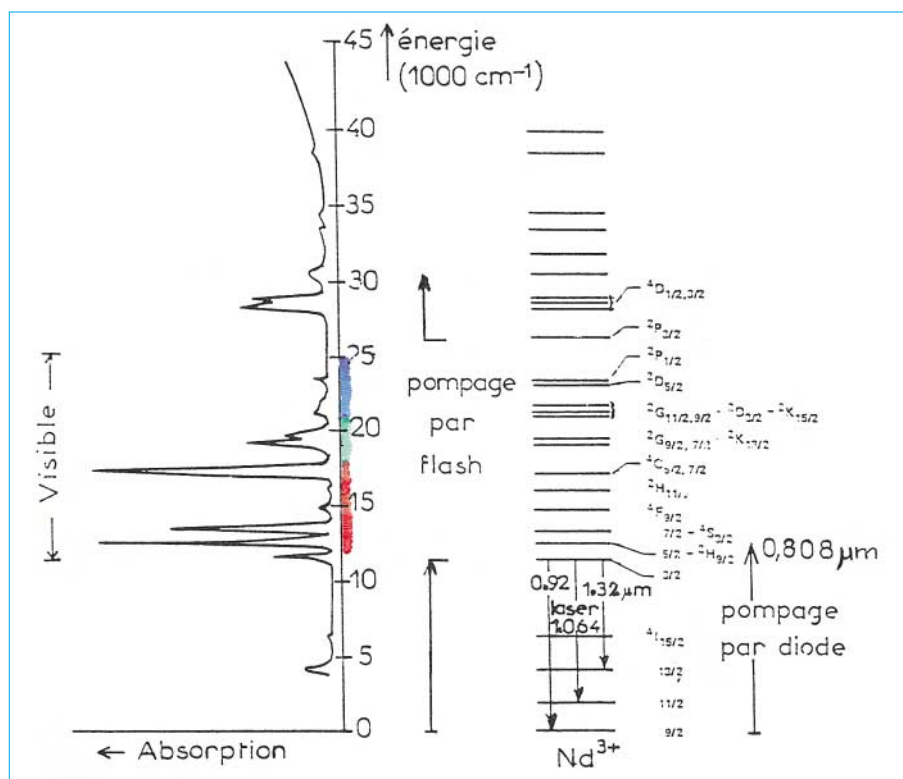


Figure 14 - Spectre d'absorption de l'ion néodyme  $Nd^{3+}$  dans la matrice de YAG. Les trois principales raies d'émission laser ont été montrées sur le diagramme des niveaux d'énergie ainsi que les deux types de pompages.

vention prépondérante de la dynamique des états excités, donc de la spectroscopie en général des ions luminescents.

Quant à la température, il est entendu que l'on retient les bons systèmes à la température ambiante, mais que les recherches spectroscopiques ne peuvent pas se passer d'expériences entre l'hélium liquide (4,2 K ou  $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et l'ambiante, jouant ainsi avec l'action du bain thermique. Celui-ci a pour effet de répartir les électrons sur les différents niveaux selon la statistique de Boltzman, puisque la matière condensée permet de mettre en jeu des populations prodigieuses d'électrons ; à raison d'un électron par ion dopant, cela représente par exemple  $1,38 \cdot 10^{20}$  électrons disponibles dans le cristal laser le plus connu de YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopé par 1 % de néodyme  $Nd^{3+}$ . Aux très basses températures, seule la composante de plus basse énergie du niveau fondamental est occupée, ce qui permet de sélectionner, avec précision, uniquement les transitions d'absorption issues de ce niveau et d'éliminer les autres à partir des niveaux situés juste au-dessus du fondamental. De même, après pompage, seule la composante de plus basse énergie du niveau excité est peuplée

aux basses températures, laissant apparaître des transitions de fluorescence parfaitement reconnaissables par rapport à celles enregistrées à l'ambiante.

C'est bien la récolte de l'ensemble de ces données expérimentales recueillies dans les laboratoires de recherche qui permet la sélection des matériaux en vue de leur développement.

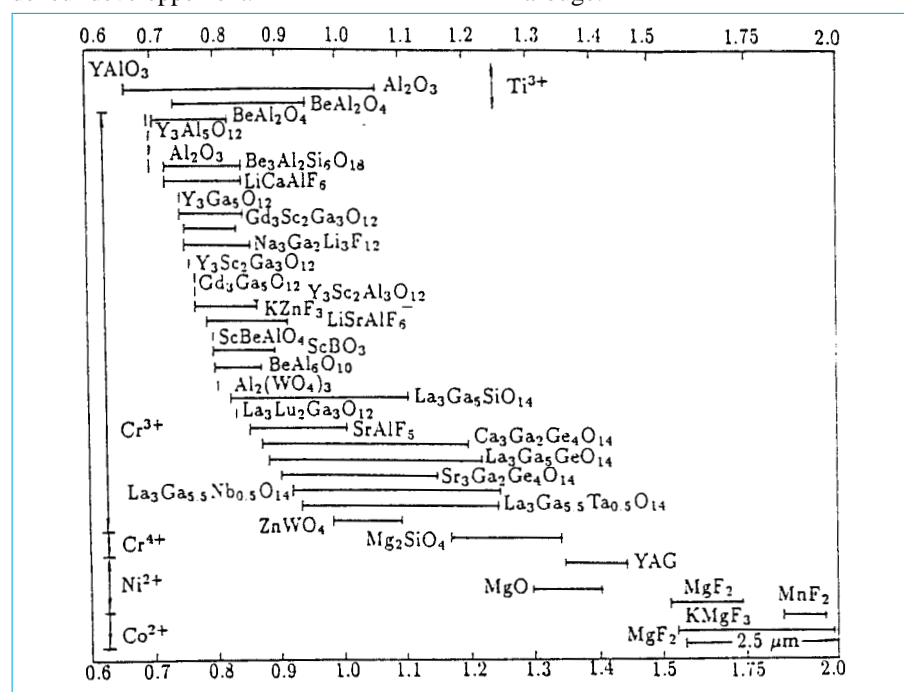


Figure 15 - Principaux matériaux accordables dopés par des ions de transition.

## Matériaux laser

Parmi les multiples possibilités des matrices laser, le cation yttrium  $Y^{3+}$ , inactif optiquement, est souvent retenu en raison de la similitude de son rayon d'ion avec ceux des ions terres rares. Les matrices laser les plus commercialisées sont le grenat  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), la pérovskite  $YAlO_3$ , le fluorure  $LiYF_4$ , l'orthovanadate  $YVO_4$ . La matrice hôte YAG est la plus utilisée, bénéficiant de près de 30 ans de développement depuis sa découverte en 1964 par Geusic et van Uitert aux États-Unis, puisque l'on trouve maintenant des cristaux laser aussi bien dopés par les ions néodyme  $Nd^{3+}$ , holmium  $Ho^{3+}$ , erbium  $Er^{3+}$ , thulium  $Tm^{3+}$  ou ytterbium  $Yb^{3+}$ . Pour les ions de transitions comme le chrome, on cherche à substituer l'aluminium  $Al^{3+}$  en site octaédrique comme, par exemple, dans le rubis  $Al_2O_3$ , l'alexandrite  $BeAl_2O_4$ , l'émeraude  $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ , les fluorures  $LiSrAlF_6$  et  $LiCaAlF_6$  par l'ion  $Cr^{3+}$ , ou encore le gallium dans les grenats du type  $Gd_3Ga_5O_{12}$  et  $Y_3Ga_5O_{12}$ .

## Dopage par les ions de transitions

La figure 15 illustre la variété de possibilités d'utilisation de cristaux laser dopés par des ions de transition accordables dans le rouge et le proche infrarouge.

• Le titane  $Ti^{3+}$  possède la configuration  $3d^1$  la plus simple des ions de transitions. La cristallogénèse a réussi à produire, il y a une dizaine d'années, des boules de grande dimension et d'excellente qualité optique de saphir  $Al_2O_3$  dopé  $Ti^{3+}$ , en symétrie octaédrique en substitution du cation  $Al^{3+}$  sans qu'il soit possible d'ailleurs d'éliminer les paires  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  dont l'absorption dans le rouge limite les performances du cristal laser. L'électron optique absorbe fortement le visible sous la forme d'une bande large et son émission à bande aussi large dans le rouge et le proche infrarouge (figure 16) est exploitée comme laser

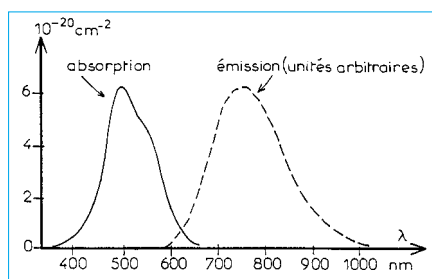


Figure 16 - Spectres larges d'absorption dans le visible et d'émission dans le rouge et le proche infrarouge du cristal de saphir ( $Al_2O_3$ , donc corindon) dopé par le titane  $Ti^{3+}$  de configuration  $3d^1$ .

accordable, d'utilisation beaucoup plus facile que les lasers accordables à colorants organiques, mais onéreux puisque pompés par des lasers à argon continus.

• Le chrome  $Cr^{3+}$  à configuration  $3d^3$  dans le site octaédrique de la même matrice  $Al_2O_3$  (figures 4 et 8), c'est le rubis, première matrice laser de tous les temps, mise au point par T. Maiman aux États-Unis en mai 1960. Il émet une raie rouge à 693 nm dont, rappelons-le, la disposition des niveaux d'énergie correspond à un modèle à 3 niveaux, le plus difficile à exploiter ! C'est dire l'importance de la maîtrise de l'ensemble cristal-ion dopant pour optimiser les propriétés optiques et donc laser. On rencontre aussi  $Cr^{3+}$  dans le site octaédrique du fluorure  $LiCaAlF_6$  avec une intensité plus faible du champ cristallin constitué par  $Cr^{3+}$  et les 6 anions oxygène les plus proches voisins, les distances  $Cr^{3+}-O^{2-}$  étant plus grandes que celles du rubis dont la raie traduit un champ cristallin plus fort. Son émission est une bande large qui est accordable dans le rouge.

- Le chrome  $Cr^{4+}$  en symétrie tétraédrique (figure 9) dans l'olivine appelée forstérite  $Mg_2SiO_4$ , permettant des transitions d'intensités beaucoup plus fortes qu'en symétrie octaédrique en raison de l'absence d'un centre d'inversion. Son émission s'étale de 1 130 nm à 1 367 nm dans l'infrarouge proche.

• Le chrome  $Cr^{2+}$  dans ZnSe, le cobalt  $Co^{2+}$  dans  $MgF_2$  sont aussi des ions laser émettant dans l'infrarouge plus lointain.

### Dopage par les ions de terres rares

C'est probablement l'ion laser néodyme  $Nd^{3+}$  qui est le plus connu du public en raison de son utilisation dans les sources laser pour applications scientifiques, industrielles, médicales, principalement lorsqu'il est inséré dans  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) émettant à 1 064 nm, dans l'infrarouge, donc invisible, ce qui justifie les mesures de sécurité lors de leurs diverses utilisations comme lasers continus pouvant atteindre quelques kW, ou comme lasers à impulsions délivrant 1 joule en 10 nanosecondes. La plupart des cristaux taillés sous forme de barreaux cylindriques (voir figure 5) sont pompés par des lampes spectrales au xénon riches en radiations à la fois dans le visible et l'ultraviolet, induisant des transitions non radiatives intenses entre niveaux excités (figure 14).

L'un des sujets en plein développement est la recherche de cristaux dopés ytterbium  $Yb^{3+}$  pompés par diodes laser sur le seul niveau excité appartenant à

la configuration  $4f^{13}$ , émettant dans le même domaine que le néodyme  $Nd^{3+}$ , caractérisé par une durée de vie plus longue, proche de la milliseconde. Cette durée de vie permet facilement le stockage des électrons avec l'avantage de ne produire que peu de transitions non radiatives, les énergies d'excitation et d'émission n'étant pratiquement pas décalées en énergie. Tous ces avantages favorisent le développement des sources laser pompées par diodes. Les matrices qui émergent sont les grenats YAG et GGG( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ), les apatites  $Ca_5(PO_4)_3F$ , les tungstates doubles de potassium  $KGd(WO_4)_2$ . Les ions  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  et  $Ho^{3+}$ , quant à eux, sont recherchés pour les émissions à sécurité oculaire vers 1 540, 1 800 et 2 100 nm, les deux dernières étant ainsi utilisées pour les mesures atmosphériques.

Un autre ion donne lieu à des travaux approfondis pour ces émissions de raies assez larges dans l'ultraviolet, c'est l'ion cérium  $Ce^{3+}$  dans les cristaux de fluorures comme  $LiYF_4$  dont on montre les propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission sur la figure 17 avec insertion du diagramme des niveaux d'énergie. L'électron  $4f^1$  atteint, dans ce cas, la configuration  $4f-5d$  avec une section efficace beaucoup plus importante que celle des électrons de la configuration  $4fn$  des autres terres rares. En outre, en physique quantique, les transitions interconfigurationnelles ( $4f-5d$ ) sont plutôt permises alors que les transitions intraconfigurationnelles ( $4f-4f$ ) sont plutôt interdites, ce qui renforce l'intérêt d'utiliser l'ion  $Ce^{3+}$ .

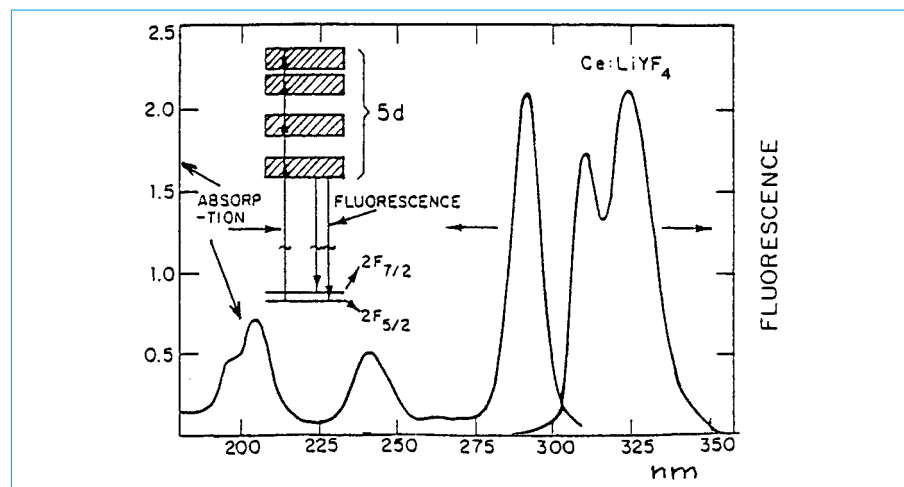


Figure 17 - Spectres larges d'absorption et d'émission de l'ion  $Ce^{3+}$  dans le fluorure  $LiYF_4$  associés à la configuration  $5d$ .

## Luminophores

### Lampes fluorescentes

Si Becquerel décrit, en 1859 dans son ouvrage *La Lumière*, comment il observa la fluorescence d'un phosphore dans un tube à décharge électrique basse pression, il a fallu attendre 1896 pour voir sortir le premier brevet déposé par Edison sur une lampe contenant le composé  $\text{CaWO}_4$  fluorescent par son groupement  $\text{WO}_4^{2-}$ , et surtout 1937, date de la première démonstration par la société française Claude de lampes à décharges contenant des gaz à faibles pressions fonctionnant avec des phosphores émettant dans le bleu et le vert. A partir de 1938, la compagnie anglaise General Electric annonce la production de plusieurs phosphores dopés comme la willémitte  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  contenant du manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CaWO}_4$  dopé plomb  $\text{Pb}^{2+}$ . C'est le début de l'ère de la chimie des luminophores pour lampes fluorescentes.

Les fluoroapatites de phosphates de calcium  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  dopées manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  et antimoine  $\text{Sb}^{3+}$  à émission blanche apparaissent en 1951 et sont utilisés tels quels jusque vers 1980. La formation de centres colorés réduisant les performances de ces composés, il fallut introduire du cadmium, élément toxique et cher et, finalement, envisager d'autres solutions. Les chimistes du solide ont alors travaillé la voie des terres rares conduisant à ce que l'on peut appeler « l'ère des terres rares ». Le bleu est émis par l'euporium à l'état divalent  $\text{Eu}^{2+}$  dans l'hexaaluminate  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ , le vert par l'ion terbium  $\text{Tb}^{3+}$  dans la structure magnétoplombite de  $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  et, enfin, le rouge par l'euporium mais à l'état trivalent  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Tous ces composés sont réfractaires, stables en présence du flux d'excitation, présentent un bon rendu des couleurs, une absorption élevée du pompage ultraviolet des raies 253 nm et 185 nm du mercure, de l'ordre de 90 % (à l'exception du rouge), un rendement quantique supérieur à 90 % et un pouvoir d'arrêt du flux suffisant grâce aux éléments à numéro atomique élevé.

A titre d'exemple, le *tableau III* montre l'approche de la recherche de matériaux dopés  $\text{Eu}^{2+}$  par l'évolution des

**Tableau III** - Influence de l'environnement chimique sur le maximum de la bande d'émission en nm de l'ion euporium  $\text{Eu}^{2+}$  associé à la transition 5d-4f.

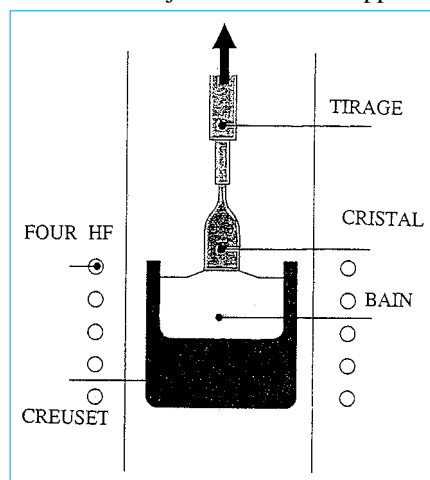
	Émission max. (nm)
$(\text{Sr},\text{Eu})\text{B}_4\text{O}_7$	365
$(\text{Sr},\text{Eu})\text{MgP}_2\text{O}_7$	392
$(\text{Ba},\text{Eu})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	438
$(\text{Sr},\text{Eu})\text{MgSi}_2\text{O}_8$	462
$(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	500
$(\text{Ba},\text{Eu})\text{Al}_2\text{O}_4$	505
$(\text{Ca},\text{Eu})\text{S}$	630

bandes d'émission associées à la transition 5d→4f en fonction de l'environnement chimique. La différence d'énergie entre les électrons d et f est modifiée par l'électronégativité de l'environnement chimique et par la force du champ cristallin, les spectres d'émission s'étalant de l'ultraviolet au rouge.

## Conclusion

### L'apport de la chimie des matériaux et des caractérisations optiques

La révolution évoquée précédemment dans l'évolution des matériaux pour l'optique est manifeste avec les matériaux synthétiques dopés par des ions luminescents. La maîtrise de plus en plus affirmée des techniques de chimie des matériaux, de croissance cristalline principalement par la méthode de Czochralski (*figure 18*), de caractérisations structurales par diffractométrie de rayons X et microscopie électronique, et, bien sûr, de caractérisations spectroscopiques, a contribué à une compréhension approfondie des phénomènes mis en jeu. C'est bien l'applica-



**Figure 18** - Schéma d'un montage de type Czochralski pour tirer les boules monocristallines des cristaux laser.

tion de l'ensemble de disciplines complémentaires qui est à l'origine de ce succès. Toutefois, soulignons que c'est d'abord, et avant tout, l'élaboration de matériaux à propriétés optiques, chimiques, thermiques et mécaniques spécifiques qui a conditionné ce développement. Les connaissances les plus précises des compositions des réseaux cristallins, de leurs diagrammes de phases souvent complexes, ternaires et quaternaires, de leurs structures cristallographiques permettent de prévoir quels types d'ions luminescents peuvent être insérés, les dimensions des rayons d'ions substitués et les distances interatomiques étant, on s'en doute, des paramètres essentiels.

Aujourd'hui, le succès rencontré par les matériaux laser est tel que la tendance est de construire des sources laser dit « tout solide » : pompage par des diodes laser dans le rouge ou proche infrarouge d'un cristal laser, dopé en général par des terres rares, suivi d'un autre cristal, absorbant saturable pour produire les impulsions laser et, de plus en plus fréquemment maintenant, d'un cristal non linéaire doubleur de fréquences ou additionneur de fréquences, afin de produire des émissions laser dans le visible et même dans l'ultraviolet. En effet, on ne sait pas atteindre directement l'ultraviolet à cause de la création de centres colorés sous l'irradiation des sources de pompage caractérisées par des énergies de photons plus élevées que celles de l'émission recherchée, destructrices de la luminescence par l'apparition de bandes d'absorption qui recouvrent les bandes ou raies d'émission des ions activateurs.

L'approche du laser tout solide a même montré qu'il était possible de créer des émissions laser directement convertibles par les cristaux qui engendrent l'effet laser à partir de composés non linéaires  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_4)\text{O}$  dopés néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  présent dans le réseau cristallin dont la symétrie ponctuelle est dépourvue de centre d'inversion. Taillés dans les directions d'accord de phase, ils sont auto-doubleurs de fréquences de l'émission de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  ou auto-sommeurs des fréquences de l'émission laser du dopant  $\text{Nd}^{3+}$  et de celle du faisceau de pompage.



## Encadré 1 - Qu'est-ce qui rend la lumière et son interaction avec la matière aussi importantes pour notre prospérité ?

### La lumière

En un mot d'abord, la lumière, c'est de l'énergie. A. Einstein l'a simplement démontré en 1905. Interprétant l'expérience de l'effet photoélectrique, il introduisit l'idée du photon ou grain d'énergie, sans masse, dont la valeur est proportionnelle à la fréquence de l'onde qui se propage. Chaque radiation du spectre visible visualisé sur la *figure 19*, que l'œil perçoit comme une couleur, est caractérisée par un photon dont on exprime l'énergie en joule ou plutôt en électron-volt. On explique les interactions matière-lumière en physique atomique par une collision électron-photon. Lors du pompage optique, il y a interaction entre le photon et un électron de l'ion à la condition que l'énergie de ce photon soit suffisante pour atteindre l'un des niveaux d'énergie excités de l'ion. On a été ensuite amené à admettre le dualisme onde-corpuscule qui permet d'expliquer les phénomènes physiques selon les conditions expérimentales en appliquant les modèles ondulatoires ou corpusculaires.

L'onde lumineuse, qui s'avère être une vibration sinusoïdale et périodique d'un champ électrique, voyage à la vitesse de 300 000 km par seconde dans le vide ou dans l'air, un peu moins vite dans la matière selon l'indice de réfraction. Sa longueur d'onde  $\lambda$  varie selon le domaine spectral, 400 nm dans le violet, 750 nm dans le rouge profond (*figure 19*). La vitesse étant la même pour ces ondes, la relation simple  $\lambda = cT$  ( $c$  = vitesse de l'onde,  $T$  = période du mouvement vibratoire) permet de montrer que la fréquence de ce mouvement est très grande  $f = 1/T$  de l'ordre de  $10^{14}$  hertz (seconde<sup>-1</sup>). Cette valeur élevée de  $f$  justifie l'utilisation de ce moyen de transport rapide qui peut entraîner avec lui un nombre élevé d'informations par modulation d'amplitude par rapport aux autres moyens qui utilisent des ondes de plus faibles fréquences, comme la téléphonie par câble métallique de l'ordre de  $10^{10}$  hertz. On relie onde et photon en écrivant que l'intensité de cette onde est proportionnelle au nombre de photons véhiculés. A titre d'exemple, un faisceau laser YAG : Nd<sup>3+</sup> de 1 watt, c'est-à-dire de 1 joule par seconde, qui émet à 1 064 nm (1,064  $\mu$ m) dans l'infrarouge, transporte  $5,3 \cdot 10^{18}$  photons par seconde, compte tenu que l'énergie d'un photon est  $W = hf = hc/\lambda = 18,66 \cdot 10^{-20}$  joule ( $h$  est la constante de Planck,  $f$  la fréquence,  $c$  la célérité de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde).

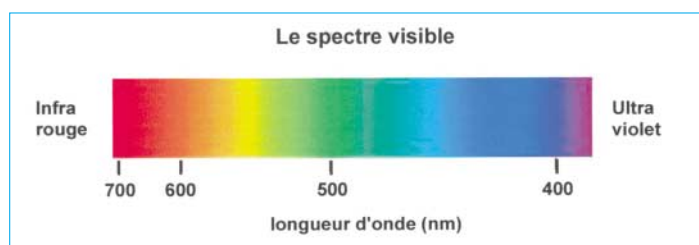


Figure 19 - Le spectre visible de la lumière solaire avec mention des longueurs d'ondes en nm.

### Action de la lumière sur la matière condensée

Quant à la matière, ce sont les électrons et les noyaux de chacun des atomes qui la constituent qui subissent d'abord l'influence du champ électrique de l'onde extérieure. Son action, opposée pour les charges positives et négatives, a pour but de créer des dipôles. Si la force de liaison électrostatique, ou force de Coulomb, entre électrons et noyaux est de nature élastique, alors le champ de l'onde appliquée déforme le nuage électronique dans la même direction. Si l'action du champ extérieur tend vers zéro, la liaison électrostatique de l'atome restaure le nuage électronique vers son équilibre naturel. Cette situation recrée un problème bien connu de mécanique classique de l'oscillateur harmonique forcé.

L'analogie permet de formuler des explications classiques pour un très grand nombre d'effets physiques dans les matériaux, étant en présence d'oscillateurs atomiques pilotés par le champ électrique alternatif de l'onde extérieure. Chaque atome vibrant, par exemple, à la même fréquence que celle du champ extérieur devient une source secondaire de lumière de même fréquence et peut être considéré comme un dipôle oscillant qui rayonne dans toutes les directions perpendiculaires à la direction du champ appliqué. L'énergie du photon exciteur, donc la fréquence et la longueur de l'onde associée, permet ainsi de prévoir les réactions du solide : absorption, réflexion, transmission. Selon les cas, le matériau est transparent, coloré ou opaque.

Au sens large, la matière condensée répond sélectivement aux radiations électromagnétiques des rayons X, aux ondes radio, avec une combinaison d'absorption, d'émission, de réflexion et de transmission. Prenons l'exemple d'un cristal d'émeraude si facilement reconnaissable, par sa couleur verte, sous l'éclairage naturel de lumière blanche. Cette couleur est liée aux ions chrome Cr<sup>3+</sup> qu'il contient en plus ou moins grandes quantités qui absorbent sélectivement toutes les autres couleurs violette, bleue, indigo, jaune, orangée et rouge du spectre visible et que seule la bande spectrale autour du « vert émeraude » est transmise comme fenêtre de transmission étroite, c'est-à-dire comme un filtre. En plus de cette absorption et de cette transmission sélectives, les cristaux réfléchissent aussi directement mais partiellement, sur leurs facettes, la lumière excitatrice. Enfin, l'émeraude émet une fluorescence dans le rouge et le proche infrarouge difficile à mettre en évidence sous l'éclairage naturel. Il n'est possible de la visualiser qu'en focalisant le faisceau d'excitation. L'œil perçoit donc l'ensemble de ces processus mais en réalité ne détecte que ceux de plus forte intensité, ici la transmission spectrale dans une partie précise du vert qui est d'ailleurs responsable du succès de ce bijou. Ajoutons qu'un pompage optique intense peut induire une émission stimulée accordable dans le rouge et l'infrarouge, ce qui classe l'émeraude parmi les matériaux laser.

## Encadré 2 - Le matériau luminescent

C'est essentiellement un convertisseur d'énergie lumineuse, on peut dire aussi un convertisseur d'ondes ou encore un convertisseur de photons.

Les mécanismes physiques mis en jeu peuvent être modélisés à l'aide de la *figure 12*. C'est tout d'abord l'absorption créée par le pompage optique d'électrons disponibles dans les atomes du solide qui peuvent être transférés sur des niveaux d'énergie excités liés aux ions activateurs insérés dans le réseau cristallin. Les énergies des ondes excitatrices (ou des photons excitateurs) appartiennent aux domaines spectraux de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet. Ces niveaux étant instables, les électrons vont revenir spontanément sur le niveau fondamental par toutes les possibilités offertes par la présence des niveaux d'énergie intermédiaires. Il y a alors création de phonons dissipés sous forme de transitions non radiatives, ce qui se traduit par un échauffement du matériau et il peut y avoir aussi création de photons de plus faible énergie que celle du pompage optique liés aux domaines d'ondes infrarouge, visible ou ultraviolette : c'est la luminescence que l'on appelle fluorescence lorsque l'émission est uniquement visible par l'œil entre 400 et 750 nm.

On comprend ainsi l'intérêt d'insérer des ions dopants au sein des matériaux inorganiques du type isolant pour lesquels l'absorption fondamentale intervient au-delà de 300 nm (0,3  $\mu\text{m}$ ) dans l'ultraviolet proche, comme nous l'avons illustré sur la *figure 13*. On comprend aussi pourquoi il est possible d'observer des mécanismes optiques même dans les réseaux isolants non dopés à partir du pompage d'électrons de la bande de valence vers les niveaux de bande de conduction, mais, dans ce cas, les électrons auront tendance à se délocaliser dans le réseau à travers cette bande de conduction, donc synonymes de pertes d'énergie et de réduction des rendements, puis à revenir vers les niveaux de la bande de valence en émettant aussi une luminescence de courte longueur d'onde dans les isolants. Celle-ci pourra être de plus grande longueur d'onde dans les matériaux du type plutôt semi-conducteurs.

Le rôle des dopants ou autres activateurs isolés dans le réseau cristallin est ainsi essentiel pour concentrer la fluorescence dans le visible et l'ultraviolet, avec des intensités d'émission notables et donc exploitables dans les applications.

C'est l'association du composé inorganique et de l'ion dopant qui permet de contrôler avec précision les propriétés optiques d'absorption et d'émission du matériau luminescent inorganique.

Quant aux luminophores, malgré ces succès, la recherche continue parce que, d'une part, les terres rares sont chères et que, d'autre part, on pourrait à longue échéance remplacer dans les lampes fluorescentes le mercure par du xénon, donc déplacer les raies d'absorption dans l'ultraviolet avec des objectifs identiques à la recherche de phosphores pour écran à plasma, ce qui nécessite de reprendre complètement les études de luminophores. Des considérations analogues auraient pu permettre d'analyser les applications des luminophores aux écrans de télévision dont la mise au point est excellente à l'exception des phénomènes de saturation rencontrés avec les projecteurs de haute puissance, ainsi que les applications des luminophores aux écrans renforceurs de rayons X et aux écrans plats des systèmes électroluminescents pouvant être numérisés.

Parmi les critères de qualité qui restent à maîtriser, figurent les processus chimiques de dégradation de l'ensemble des matériaux pour l'optique,

que ce soit les lasers, les luminophores, les scintillateurs, les cristaux non linéaires. Ils sont liés à la présence d'impuretés inattendues même en petite quantité, souvent des ions de transitions difficiles à éliminer complètement, ainsi qu'aux changements d'états d'oxydation des dopants et des cations du réseau sous l'impact de radiations ionisantes ou des sources de pompes elles-mêmes dans l'ultraviolet proche, l'ultraviolet lointain, les rayons X ou les rayons cathodiques. A ce titre, on trouve dans les mêmes réseaux  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{4+}$ - $\text{Cr}^{6+}$ , y compris  $\text{Cr}^{5+}$  observé récemment,  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{2+}$ , et bien d'autres cas de cations appartenant aux réseaux hôtes. Ces centres génèrent des absorptions parasites qui réduisent notablement les rendements lumineux des ions luminescents. Là aussi, l'association de la chimie du solide avec les caractérisations optiques seront des éléments incontournables pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en

jeu en vue de l'optimisation des matériaux pour l'optique du futur.

## Références

- [1] Shionoya S., Yen W., *Phosphor Handbook*, CRC press, **1998**.
- [2] Gan F., *Laser materials*, World scientific publishing Co., **1995**.
- [3] De Notaristefani F., Lecoq P., Schneegans M., *Heavy scintillators for scientific and industrial applications*, Ed. Frontières (Gif-sur-Yvette), **1993**.

Quelques références en français :

- [4] Boulon G., *Matériaux pour laser à solide, dans les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, Les Éditions de Physique (Les Ulis), Ed. C. Fabre et J.P. Pocholle, **1996**, p. 259-285/L'état solide, source de lumière laser, *Lettre des Sciences Chimiques* n° 65/L'Actualité Chimique n° 3, mars **1998**, p. 18-23/Les conquêtes des lasers à solide de l'UV à l'IR, *Lettre SPM* n° 32, juin **1998**, p.7-10/Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications, *Revue Phys. appl.*, **21**, **1986**, p. 689-707.