

Conception, élaboration des matériaux céramiques transparents dopés de terres rares optimisées pour amélioration du rendement dans des dispositifs photovoltaïques

C. Bensalem^{#1}, E. Boulma^{#2}, M. Diaf^{#3}, S. Khiari^{*4}

[#]Laboratoire de Physique des Matériaux Lasers et de Spectroscopie Optique
Département de Physique, Université d'Annaba, BP 12, 23000 Annaba (Algérie)

^{*}Université Chadli Bendjedid d'El-Tarf

¹bensalemww@yahoo.fr

Abstract:

Glass-ceramics (50GeO₂ – 40 PbO – 10 PbF₂ with xEuF₃, x = [0.5; 1; 1.5; 2]) and polycrystalline ceramics with composition 100 PbF₂ :y EuF₃ with different Eu³⁺ ion concentrations have been prepared and characterized through photoluminescence and decay times. For each material, the photoluminescence spectrum and the photoluminescence lifetimes of the ⁵D₀, ⁵D₁ and ³D₂ Eu³⁺ levels are measured. The phase β-PbF₂ : Eu³⁺ and the nanocrystallites in the glass-ceramics are confirmed. In the β-PbF₂: Eu³⁺ ceramics and glass-ceramics, Eu³⁺ ions replace Pb²⁺ in their regular cubic site, but they interact together to form dimmers and higher nuclearity clusters. For the EuF₃ rates investigated here, there are no isolated Eu³⁺ ions in the PbF₂ lattice. A preliminary investigation of the optical properties of co-doped β-PbF₂ : Gd³⁺- Eu³⁺ ceramics was also performed. It shows that efficient Gd³⁺ → Eu³⁺ energy transfer occurs in these ceramics. The Pb²⁺ ions of the lattice may also be involved in the energy transfer process.

Keywords—oxyfluoride glasses, glass-ceramic, europium, fluorescence, thermal analysis, crystallisation

I. INTRODUCTION

Les cristaux fluorures et les verres fluorés ont été largement étudiés dans le domaine de l'amplification optique. Ils servent de matrices hôtes pour les ions de terre rare à cause de leur transparence, leur basse énergie de phonons et de leur grande solubilité vis à vis des ions de terre rare. Les matériaux vitrocéramiques transparents offrent une alternative aux monocristaux et aux verres en combinant les avantages respectifs de ces deux types de matrice ; ce sont des matériaux composites constitués d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des cristallites de taille nanométrique, qui offrent des sites de substitution aux ions de terre rares.

Notre travail est axé principalement sur les verres de fluorogermanates de plomb dopés par des ions Europium (Eu³⁺) et Gadolinium (Gd³⁺) qui après un traitement thermique (la dévitrification) on obtient des vitrocéramiques fluorescentes transparentes contenant des nanocristaux de PbF₂ dans lesquels sont insérés les ions Eu³⁺ et Gd³⁺ [1–7]. L'ion Gadolinium est connu par son absorption du rayonnement UV, son diagramme énergétique ne présente pas de niveaux d'énergie dans le domaine visible et ses niveaux sont situés dans l'UV [8]. Dans le cas d'un codopage par les ions de terre rare (Eu³⁺) (Gd³⁺), il y aura un transfert d'énergie entre les deux ions permettant d'avoir deux transitions dans le domaine visible. Ce phénomène est connu

sous l'appellation transfert d'énergie par division de photons (energy transfer by dividing photons). Un tel mécanisme est utile pour la conversion du rayonnement UV du faisceau solaire en rayonnement visible afin d'augmenter le rendement des photopiles solaires.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. Synthèse et caractérisation thermique des phases élaborées

Nous voulons élaborer les systèmes verriers oxyfluorés à base de germanates dans le but d'obtenir la phase verre transparente à partir d'un mélange des poudres suivantes : GeO₂, PbO, PbF₂ et TRF₃ (TR=Terre rare : Eu et Gd) dans les proportions 50GeO₂ – 40PbO -10PbF₂ et xTRF₃ (avec x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0). A l'aide d'un four d'élaboration, ce mélange est porté à une température de 1050°C. Cette étape nous permet d'obtenir généralement les phases verres [9-13]. Le verre obtenu est transparent et bien consolidé.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés aux codopages avec xEu - yGd avec (x, y) = [(0.5, 0.5) ; (0.5, 1.0) ; (1.0, 0.5) ; (1.0, 1.0)] pour les céramiques fluorogermanates de plomb. Nous avons choisi le couple EuF₃/GdF₃ à cause de son intérêt dans le domaine des transferts d'énergie par division de photons.

La vérification de la phase cristallisée a été faite par un diffractogramme à rayons X sur poudre model Siemens D 5000 à deux cercles avec un monochromateur secondaire opérant en géométrie focalisante par réflexion de type Bragg-Brentano. La source de rayons X est fixe et provient d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{\text{ka}1} = 1.7889 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{ka}2} = 1.79285 \text{ \AA}$). Des mesures d'ATD ont été effectuées en utilisant un analyseur symétrique Setaram (TAG 24) pour étudier tous les effets thermiques apparentés à cette phase vitreuse: température de transition vitreuse, température de fusion et de cristallisation. A l'aide d'un four de recuit, les échantillons sont chauffés jusqu'à 850°C avec une vitesse de 10°C/min pour obtenir les phases vitrocéramiques.

Nous avons synthétisé des pastilles céramiques de PbF₂ monodopées europium et codopées Eu/Gd avec des concentrations équivalentes aux concentrations dans les vitrocéramiques monodopées europium et codopées Eu/Gd **figure 1**.

Des spectres de diffraction de rayons X sont aussi réalisés pour les pastilles élaborées.

B. Utile de la caractérisation par DRX

Les diagrammes DRX correspondant aux compositions vitrocéramiques sont superposés sur la **figure 2**. Tous les échantillons présentent une cristallisation de la phase β -PbF₂. L'exploitation de ces diffractogrammes a permis de déduire le paramètre de maille (Eq 1), la taille des cristallites (Eq 2) ainsi que le taux de cristallisation (Eq 3). Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le **Tableau I**.

A titre d'exemple, la **figure 3** représente le diffractogramme de la céramique dopée 15% europium et qui montre nettement la phase cubique des PbF₂.

III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE

A. Introduction

Des spectres de luminescence ont été enregistrés à température ambiante sous une excitation en longueur d'onde de 393 ou à 467 nm dans les niveaux ⁵L₆ ou ⁵D₂ de l'ion europium respectivement. Une source d'excitation pulsée (OPO pompé par la 3^{ème} harmonique d'un laser YAG:Nd) et une caméra CCD interfacée avec un ordinateur nous ont permis l'enregistrement des déclin de la fluorescence. Les durées de vie des niveaux fluorescents ⁵D₀, ⁵D₁, ⁵D₂ de l'ion Eu³⁺ ont été déterminées et ainsi que des émissions issues des niveaux ²D₂, ⁵D₁ et ⁵D₀ ont été observées.

B. Etude spectroscopique des céramiques codopées

Nous avons enregistré les spectres d'excitation de la luminescence rouge (612nm) des ions Eu sur deux matrices céramiques de PbF₂. La première monodopée Europium à 15% et la deuxième codopée Europium à 5% et Gadolinium à 10%. Le spectre a été enregistré dans le domaine spectral UV-Visible (200 nm – 500 nm). La comparaison des deux spectres montre bien l'absorption des niveaux UV du gadolinium aux positions $\lambda_1 = 273.5$ nm, $\lambda_2 = 305.3$ nm et $\lambda_3 = 311.6$ nm (**Figure 4**). Ces bandes d'absorption des ions Gd³⁺ sont associées respectivement aux transitions ⁸S_{7/2} → ⁶I₇, ⁸S_{7/2} → ⁶P_{5/2} et ⁸S_{7/2} → ⁶P_{7/2}. On peut confirmer qu'il y a un transfert d'énergie des ions Gd³⁺ vers les ions Eu³⁺. Ce comportement a été déjà observé sur les échantillons vitrocéramiques plus riches en europium; ceci peut s'expliquer avec l'idée que le transfert Gd → Eu s'estompe **Figure 5** lorsque la concentration en europium vis-à-vis de celle du gadolinium est importante.

IV. CONCLUSION

La synthèse des phases vitrocéramiques transparentes 50GeO₂ – 40PbO – 10PbF₂ codopées Eu³⁺, Gd³⁺ a été réalisée. Nous avons élaboré aussi des phases céramiques avec le même rapport de la concentration du dopant. La caractérisation par DRX marque bien l'évolution du paramètre de maille avec la concentration accuse l'insertion du dopant dans la phase cristallisée.

L'étude spectroscopique a montré qu'il y a un transfert d'énergie efficace entre les ions Gd³⁺ et Eu³⁺ dans la la matrice céramique β -PbF₂ : EuF₃ : GdF₃ où les ions actifs

gadolinium et europium ont tendance à former des dimères mixtes.

V. EQUATION

“Eq. (1)” : Paramètre de maille a.

“Eq. (2)” : Formule de Scherrer pour la taille des cristallites

“Eq. (3)” : Taux de cristallisation.

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \tag{1}$$

$$L = K \frac{\lambda_{\alpha 1}(Co)}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \tag{2}$$

$$R_{DRX} = \frac{\text{Aire des quatre pics de la phase cristalline}}{\text{Aire totale du diagramme de DRX}} \cdot 100 \tag{3}$$

VI. TABLEAUX et FIGURES

Tableau I : Données de la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX relatives aux vitrocéramiques GPbFxEuYgd

Echantillon	R%	L (nm)	a (Å)
GPbFx0.5Eu0.5Gd	6	18.1 ± 1.7	5.875 ± 0.002
GPbFx1.0Eu0.5Gd	15	16.7 ± 1.4	5.879 ± 0.002
GPbFx0.5Eu1.0Gd	14	14.4 ± 1.3	5.867 ± 0.002
GPbFx1.0Eu1.0Gd	14	14.4 ± 1.6	5.867 ± 0.002

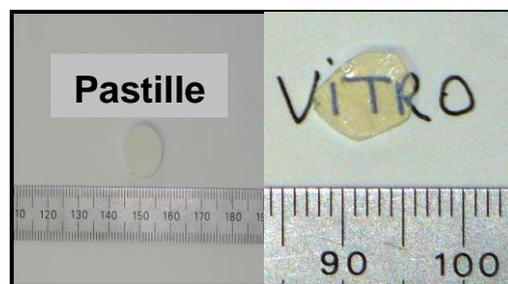


Fig 1 ; Vitrocéramique codopée (1Eu³⁺/0.5Gd³⁺) et pastille frittée de PbF₂ :Eu³⁺ (15% mol.).

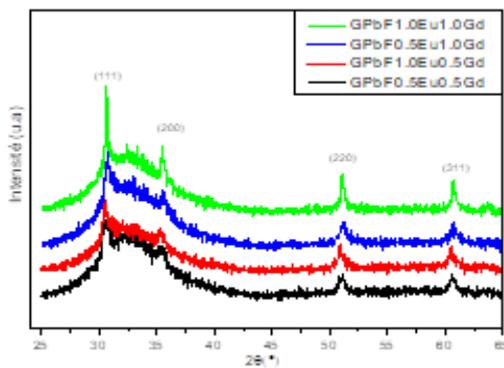


Fig 2 : Diagramme DRX des vitrocéramiques GPbFxEu_yGd

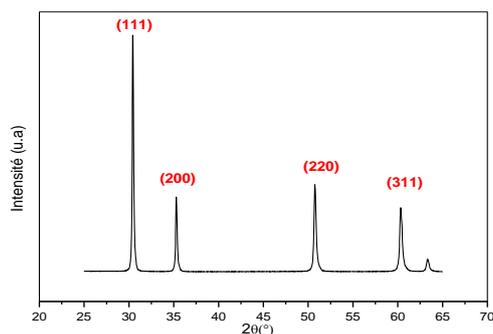


Fig 3 : Diagrammes DRX de la céramique dopée 15% europium

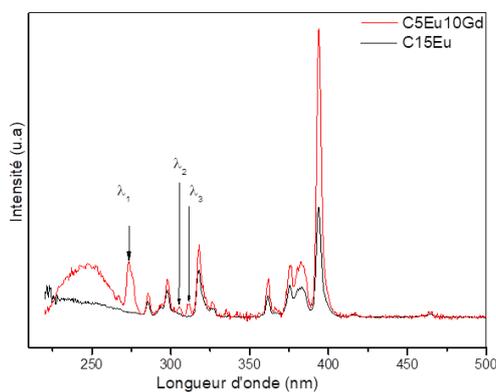


Figure 4: Comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique C5Eu10Gd et le spectre d'excitation de la céramique C15Eu

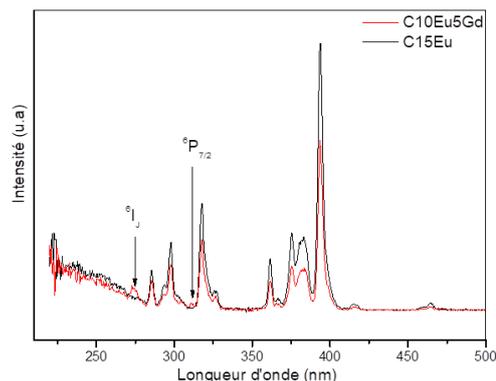


Figure 5 : Comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique C10Eu5Gd et le spectre d'excitation de la céramique C15Eu

REFERENCES

- [1] S. J. L. Ribeiro, O. L. Malta, G. F. de Sá, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, H. Dexpert, V. R. J. Alloys and Compounds 180 (1992) 117-124
- [2] B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Zelechower, W. Ryba-Romanowski. J. Alloys Comp. 403 (2005) 76-85.
- [3] S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, L. A. Bueno, J. Dexpert-Ghys, A. S. Gouveia-Neto, C. C. Tambelli, J. P. Donoso, C. Magon . Materials Science Forum 514-516 (2006) 1299-1304.
- [4] L. A. Bueno, A. S. Gouveia-Neto, E. B. da Costa, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro. J. Phys.: Condens. Matter. 20 (2008) 145201 p7.
- [5] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. D. Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez. J. Appl. Phys. 89 (2001) 5307-5310.
- [6] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. D. Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez. J. Appl. Phys. 94 (2003) 2295-2301.
- [7] K. Driesen, V. K. Tikhomirov, C. Görller. J. Appl. Phys. 102 (2007) 024312-1 to 6.
- [8] R. Rolli, G. Samoggia, M. Bettineli, A. Speghini, M. Wachtler. J. Non-Crystalline Solids 288 (2001) 114-120
- [9] M. Mortier, F. Auzel, J. Non Cryst. Solids 256-257 (1999) 361.
- [10] M. Mortier, G. Patriarche, J. Mater. Sci. 35 (2000) 4849.
- [11] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, J. Non Cryst. Solids 284 (2001).
- [12] M. Mortier, J. Non Cryst. Solids 318 (2003) 56.
- [13] M. Mortier, C. Chateau, M. Génotelle, N. Gardant, J. Non Cryst. Solids 326-327(2003).