

Spectroscopie des céramiques pour l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques

C. Bensalem^{1*}, E. Boulma¹, M. Diaf¹, S. Khiari¹

¹Laboratoire de Physique des Matériaux Lasers et de Spectroscopie Optique Département de Physique, Université d'Annaba, BP 12, 23000 Annaba (Algérie)

Abstract

This optical investigation of glass-ceramics formed by annealing glasses with compositions 50 GeO₂ - 40 PbO - 10 PbF₂ - x EuF₃, x = [0.5; 1; 1.5; 2] and polycrystalline ceramics with composition 100 PbF₂, y EuF₃, with y = 5, 10, 15 and 20. For each material, the photoluminescence spectrum and the photoluminescence lifetimes of the ⁵D₀, ⁵D₁ and ⁵D₂ Eu³⁺ levels are measured. Occurrence of β-PbF₂: Eu³⁺ nanocrystallites in the glass-ceramics is confirmed and total ceramisation requires more than 10 % of EuF₃ with respect to PbF₂ in the starting glass. 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

* Corresponding author: email: bensalemww@yahoo.fr

1. Introduction

Les cristaux fluorures et les verres fluorés ont été largement étudiés durant les deux dernières décades dans le domaine de l'amplification optique principalement. Ils servent de matrices hôtes pour des ions de terres rares, optiquement actifs. Ils sont visés pour leur transparence, leurs basses énergies de phonons ainsi que pour leur grande solubilité vis à vis des ions de terres rares.

Cependant, ces matériaux souffrent d'un bon nombre d'inconvénients liés surtout à leur difficulté de synthèse, dans le cas des monocristaux, et à leurs mauvaises propriétés thermomécaniques dans le cas des verres. Les matériaux vitrocéramiques transparents offrent une alternative aux monocristaux et aux verres en combinant les avantages respectifs de ces deux types de matrices. 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. La famille des oxyfluorures à base d'oxydes de Germanium et de Plomb dopés aux ions de terres rares a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Les propriétés optiques des vitrocéramiques obtenues se sont révélées identiques à celles des monocristaux.

Nous avons étudié les verres de fluorogermanates de plomb en particulier dopés par des ions Europium (Eu^{3+}) et Gadolinium (Gd^{3+}) qui, par un traitement thermique de dévitrification approprié, conduisent à des vitrocéramiques fluorescentes transparentes contenant des nanocristaux de PbF_2 dans lesquels sont insérés les ions Eu^{3+} et Gd^{3+} .

Cette étude vise notamment à comprendre le rôle de PbF_2 qui, dans les verres fluorogermanates, cristallise avant les composants "oxydes" du verre et en incorporant l'ion lanthanide dopant. Plusieurs études ont déjà été consacrées à la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans des verres fluorogermanates [1–3] et fluorosilicates [1,4-7] contenant PbF_2 , ainsi que dans les verres germanate, sans ajout de fluorure de plomb [8]. Les ions Gadolinium sont connus par absorber le rayonnement UV. Leur diagramme énergétique ne présente pas de niveaux d'énergie dans le domaine spectral visible et ses niveaux sont situés dans l'UV. Dans le cas d'un double dopage Eu, Gd, il y aura transfert d'énergie entre les deux ions permettant d'avoir deux transitions visibles. Ce phénomène est connu sous l'appellation de transfert d'énergie par division de photons (en anglais cutting down energy transfer). 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.

Nous voulons reproduire dans les phases céramiques le mécanisme de transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ qui a également été réalisée dans les phases verres et vitrocéramique.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Simple préparation et caractérisation des phases élaborées

Nous voulons explorer les proportions de système verriers oxyfluorés à base de germanates dans le but d'obtenir les phases céramiques de PbF_2 avec les mêmes proportions de concentration, concernant les phases verres la composition est : GeO_2, PbO, PbF_2 et TRF_3 ($TR = \text{Terre rare, Eu, Gd}$) dans les proportions $50GeO_2 - 40PbO - 10PbF_2$ et $xTRF_3$ (avec $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$). Ce mélange est généralement chauffé à $1050^\circ C$. Cette étape nous permet d'obtenir généralement les phases verres [9-13]. Le verre obtenu doit être transparent et bien consolidé.

La phase d'élaboration nécessite la disponibilité :

- De poudres chimiques
- De fours d'élaboration
- De fours de recuits

Concernant ce travail nous exposons les phases céramiques de PbF_2 et nous sommes intéressés au codopage selon l'équation $PbF_2 : xEu-yGd$ avec les proportions $(x,y) = [(5, 5); (5, 10); (10, 5); (10, 10)]$ qui ont été étudiées dans le cas des phases verres et vitrocéramique. Le choix de ces proportions du couple EuF_3/GdF_3 est à cause de son intérêt dans le domaine des transferts d'énergie par division de photons afin de trouver des nouveaux matériaux compétitifs aux verres et vitrocéramiques.

La vérification de la phase cristallisée sera 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 ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.7889 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.79285 \text{ \AA}$). Puis, nous effectuons des mesures d'ATD 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. Les échantillons sont ensuite chauffés jusqu'à $850^\circ C$ avec une vitesse de $10^\circ C/min$ afin d'obtenir les phases vitrocéramiques.

Nous avons synthétisé des pastilles céramiques de PbF_2 monodopées europium et codopées Eu/Gd avec des concentrations équivalentes aux concentrations dans les vitrocéramiques monodopées europium et codopées **figure 1**.

Des mesures de diffractions de rayons X sont aussi réalisées pour les phases pastilles élaborées.

2.2. Etude 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 - PbF_2 . 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 le **Tableau I** récapitule les résultats de cette analyse.

A titre d'exemple, nous représentons sur la **figure 3** le diffractogramme de la céramique dopée 15% europium. Le diagramme de DRX montre nettement la phase cubique de PbF_2 .

3. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUES

3.1. Introduction

On a mesuré, à température ambiante, les spectres de luminescence et la durée de vie des niveaux fluorescents $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ de l'ion Eu^{3+} . La luminescence a été excitée à 393 ou à 467 nm, dans les niveaux $^5\text{L}_6$ ou $^5\text{D}_2$ de l'ion europium respectivement. Ces excitations permettent l'observation des émissions issues des niveaux $^2\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$. 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 ont permis l'enregistrement des déclins de la fluorescence. Certaines durées de vie ont également été remesurées en remplaçant la caméra par un photomultiplicateur.

Aucune différence significative de mesure n'a été constatée avec les deux méthodes, pourvu que la résistance de charge sur laquelle débite le PM ne soit pas trop élevée, notamment pour la mesure des durées de vie courtes (niveaux $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_2$).

3.2. Etude spectroscopique des céramiques codopées

Nous avons enregistré les spectres d'excitation de la luminescence rouge (612) des ions Eu sur deux céramiques de PbF_2 . 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 273.5 nm, 305.3 nm, 311.0 nm (**Figure 4**).

Ces bandes d'absorption des ions Gd^{3+} sont associées respectivement aux transitions $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ et $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$. Il y a bien un transfert d'énergie des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} pour plus par la bande d'absorption à $\lambda = 305.3$ nm. Ce comportement a été déjà observé sur les échantillons vitrocéramiques plus riches en europium, ceci peut va en paire avec l'idée que le transfert $Gd \rightarrow Eu$ s'estompe lorsque la concentration en europium vis-à-vis de celle du gadolinium est importante.

4. ÉQUATIONS

“Eq. (1)” : a est le paramètre de maille. Dans le domaine de diffraction $25 - 65^\circ$, la phase β - PbF_2 compte quatre raies de diffraction : (111), (200), (220), (311).

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

“Eq. (3)” : Détermine du taux de cristallisation.

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

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

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

5. FIGURES ET TABLEAUX

Tableau I : Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX des vitrocéramiques $GPbFxEuYd$

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

Figure 1 : Vitrocéramique codopée $1\text{Eu}^{3+}/0.5\text{Gd}^{3+}$ Pastille frittée de $\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$ (15% mo.).

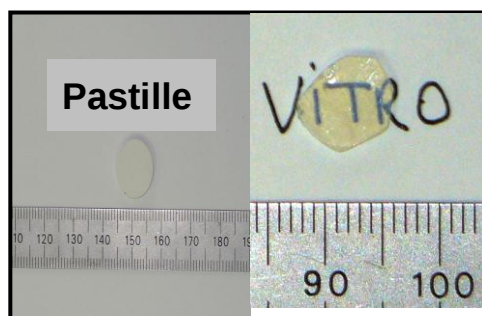


Figure 2 : Diagramme DRX des vitrocéramiques GPbFxEu_yGd

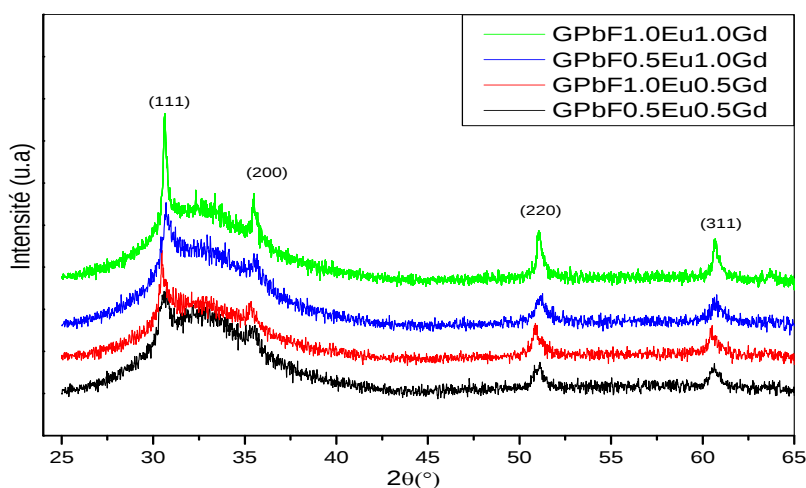


Figure 3 : Diagrammes DRX de la céramique dopée 15% europium.

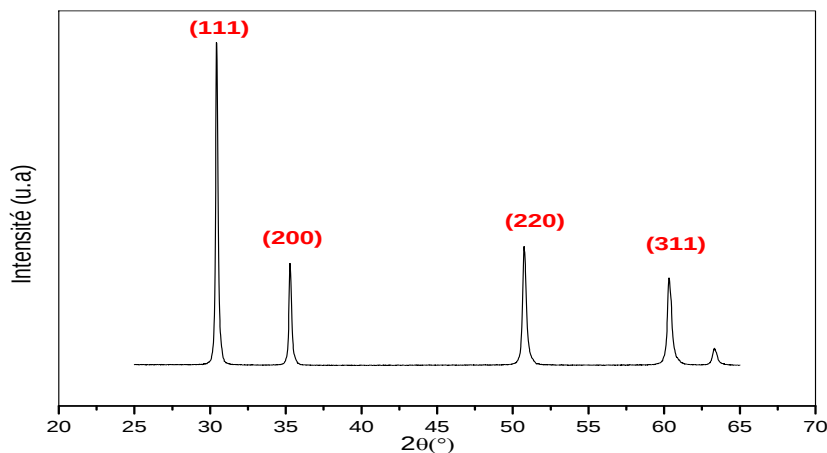
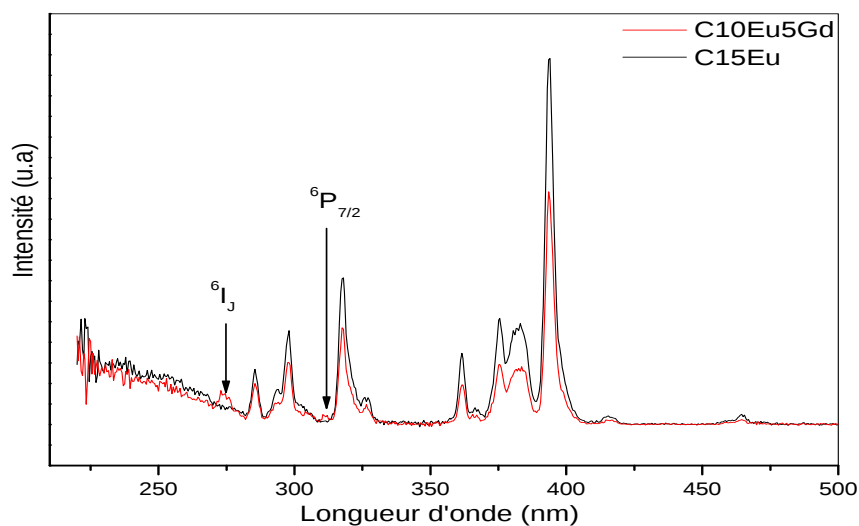


Figure 4: Comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique C10Eu5Gd et le spectre d'excitation de la céramique C15Eu



6. CONCLUSION

La synthèse des phases vitrocéramiques transparentes $50\text{GeO}_2 - 40\text{PbO} - 10\text{PbF}_2$ monodopées Eu^{3+} (concentrations 0.5 – 1 – 1.5 - 2) et codopées Eu^{3+} , Gd^{3+} (concentration [(0.5 , 0.5) ; (0.5 , 1.0) ; (1.0 , 0.5) ; (1.0 , 1.0)]) a été réalisée nous avons fabriquées aussi des phases céramiques avec le même rapport de la concentration du dopant (monodopées Eu/Pb et codopées $\text{Eu-Gd}/\text{Pb}$).

La caractérisation par DRX montrant l'évolution du paramètre de maille avec la concentration montre 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 Gd^{3+} et Eu^{3+} se produit dans la céramique β - PbF_2 : EuF_3 : GdF_3 dans laquelle les ions gadolinium et europium ont tendance à former des dimères mixtes.

7 . 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. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez. J. Appl. Phys. 89 (2001) 5307-5310.
- [6] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez. J. Appl. Phys. 94 (2003) 2295-2301.
- [7] K. Driesen, V. K. Tikhomirov, C. Görrler. 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).