

Chapitre II

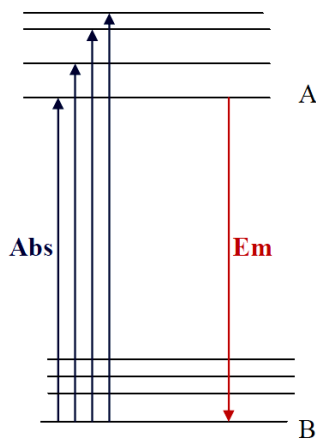
PHÉNOMÈNES RADIATIFS: PROPRIÉTÉS D'EMISSION

Compte tenu des règles de sélection une émission peut être observée si un gap d'énergie important existe entre l'état fondamental et un des états excités du centre considéré.

Après excitation du centre dans un niveau situé au dessus du gap le centre retourne à l'état fondamental par émission d'un photon.

II-1- PROBABILITE DE DESEXCITATION RADIATIVE

Soit un centre susceptible d'absorber une certaine énergie pour passer de l'état B à l'état A.



Si par excitation on maintient N_A atomes dans le niveau A. Le nombre de photons émis par seconde et par unité de volume s'écrit:

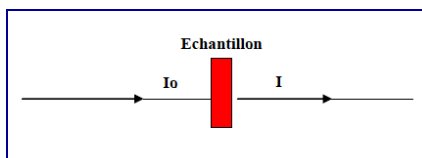
$$n_{\text{photons émis/cm}^3 \text{s}} = N_A P_{AB}.$$

La probabilité d'émission spontanée ou coefficient d'Einstein d'émission spontanée P_{AB} est donnée par la relation:

$$P_{AB} = \frac{8 \pi^2 e^2}{m c^3} \nu_{AB}^2 f_{AB}$$

f_{AB} : la force d'oscillateur de la transition $A \rightarrow B$.

Mesurable expérimentalement à partir du spectre d'absorption:



$$f_{AB} = \frac{m c^2}{\pi e^2} \beta \frac{1}{N} \int k(\nu) d\nu$$

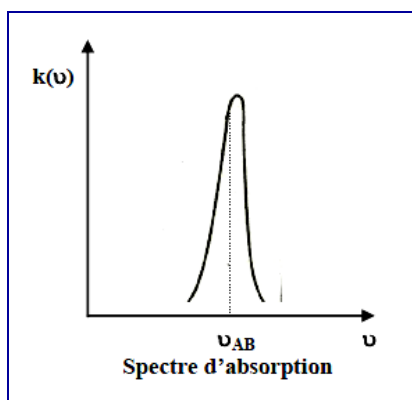
$$\beta = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \text{ pour les transitions DE}$$

$\beta = n$ pour les transitions DM
 n : indice de réfraction du milieu

$$k(\nu) = \log \frac{I_0}{I}$$

ν : fréquence d'excitation

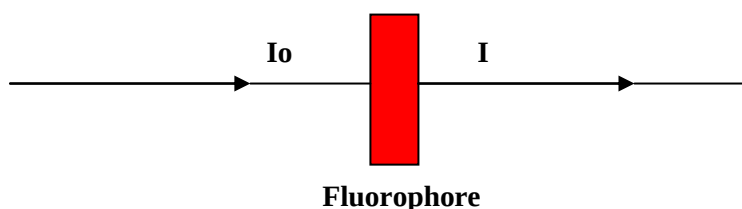
N : nombre d'ions par cm^3 sur le parcours du faisceau lumineux



II-2- CARACTERISTIQUES D'UN FLUOROPHORE

II-2-1- Spectre d'absorption

Dans le cas d'un verre, d'un cristal ou d'une solution liquide les mesures se font en transmission:



$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) l)$$

l = épaisseur traversée par le faisceau

$\alpha(\lambda)$ = coefficient d'absorption (en cm^{-1})

Dans le cas des poudres les mesures se font en réflexion diffuse.

L'appareillage de mesure est un spectrophotomètre à double faisceau qui donne la transmittance T ou la densité optique D en fonction de la longueur d'onde d'excitation:

- Transmittance : $T = I/I_0$
- Opacité: $Op = 1/T$
- Densité optique: $D = \log Op = \log I_0/I = \epsilon C l$

C : concentration molaire du fluorophore (en mole/l).

l : Trajet optique (en cm)

ϵ : coefficient d'extinction molaire. Il représente le degré d'atténuation de la lumière incidente I_0 par mole/l. Il correspond à la capacité d'absorption par le fluorophore de l'énergie apportée par le photon d'excitation à une longueur d'onde donnée.

Le spectre d'absorption représente la densité optique ou absorbance en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

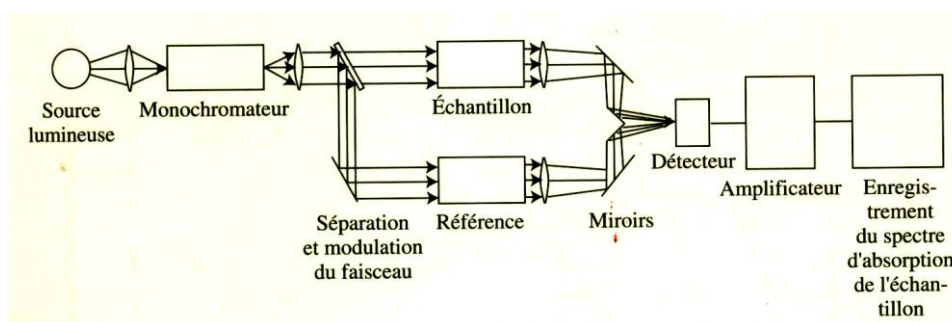


Fig.II-1 Schéma d'un spectrophotomètre

II-2-2- Spectre d'excitation

Le spectre d'excitation d'un fluorophore permet d'évaluer le rendement de la conversion énergie incidente $\rightarrow$ énergie émise (rendement externe). Expérimentalement on mesure la variation de l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour une longueur d'onde d'émission donnée.

II-2-3- Spectre d'émission

Le spectre d'émission d'un centre émetteur donne la variation de l'intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'émission pour une longueur d'onde d'excitation donnée. Le spectre d'émission est en général décalé vers les basses énergies par rapport au spectre d'excitation: c'est le décalage de Stokes.

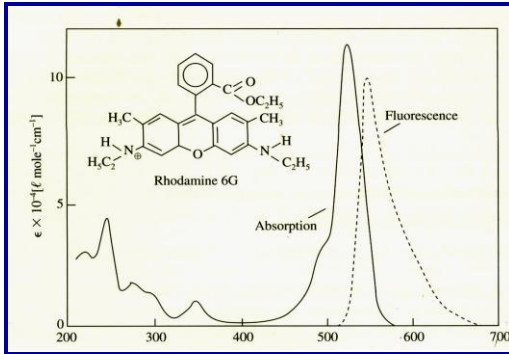


Fig. II-2 Spectres d'absorption et de fluorescence de la rhodamine 6G

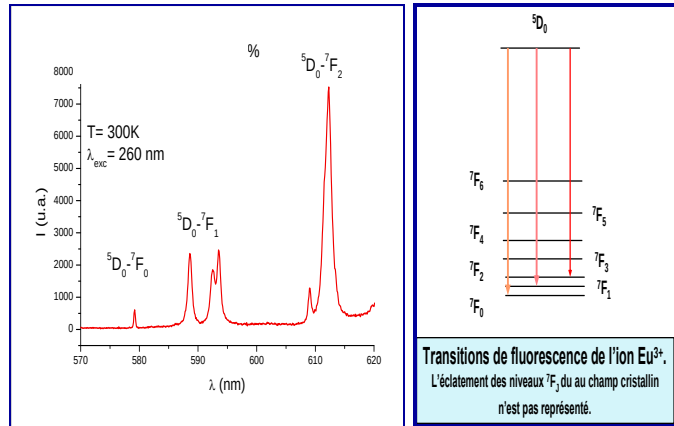


Fig. II-3 Spectre d'émission de $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$

Les spectres d'excitation et d'émission représentent la signature de la structure énergétique du fluorophore.

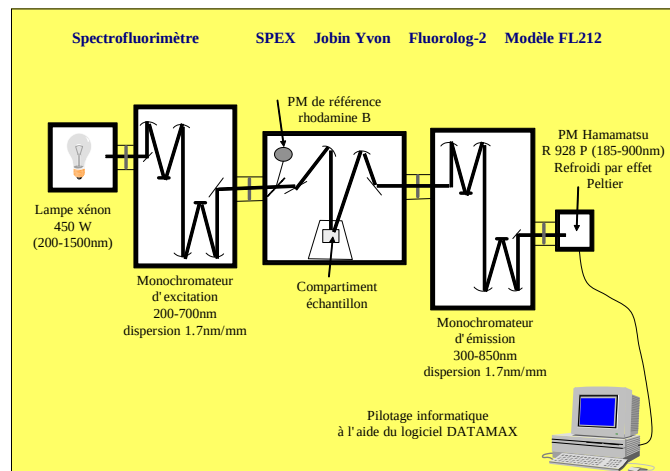


Fig. II-4 Schéma d'un spectrofluorimètre industriel

L'appareillage de mesure est un spectrofluorimètre avec deux monochromateurs: en émission et en excitation. Le rôle des monochromateurs est d'isoler une radiation monochromatique (de longueur d'onde donnée) de la lumière incidente ou de la lumière émise par le fluorophore.

II-2-4- Cinétique de luminescence

Les courbes de déclin mesurent la variation de l'intensité d'émission en fonction du temps à la suite d'une excitation brève.

En l'absence de phénomènes non radiatifs les déclin varient exponentiellement en fonction du temps: $\Phi(t) = \Phi_0 \exp(-t/\tau)$.

τ : durée de vie de l'état excité du centre émetteur.

En présence des processus non radiatifs, les déclin des centres excités ne sont plus exponentiels, ils deviennent plus rapides. Leur variation dépend de la nature et de l'importance des phénomènes non radiatifs présents.

Les phénomènes non radiatifs sont des phénomènes qui entraînent la perte de l'énergie d'excitation sans émission.

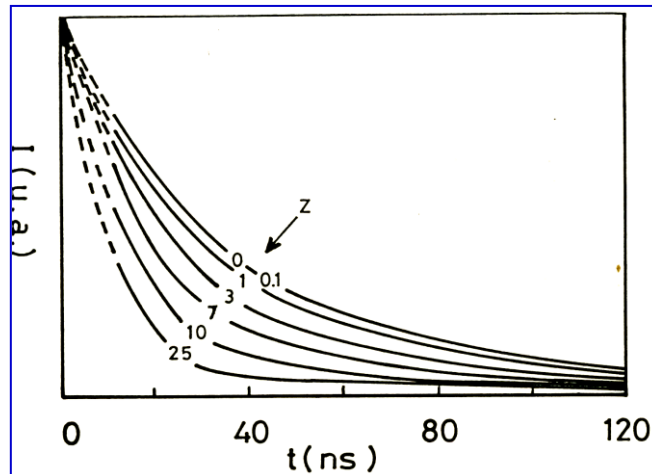
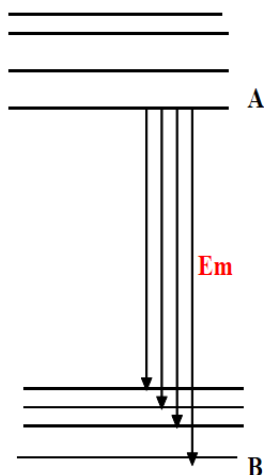


Fig.II-5 Evolution des courbes de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans les verres $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}: 0.1\text{Ce}, \text{ZMn}$

* Constante de déclin

La constante de déclin ou durée de vie de l'état excité représente le temps de séjour moyen du fluorophore dans son état excité.

La durée de vie radiative τ_{rad} de l'état excité A dépend des probabilités de transition P_{Ai} vers tous les niveaux i d'énergies inférieures du centre émetteur.



$$1/\tau_{\text{rad}} = \sum_i P_{Ai}$$

La durée de vie de l'état excité est mesurable à partir de la courbe de déclin de l'émission $\Phi(t)$ après cessation de l'excitation. On définit τ_e et τ_m :

τ_e est la racine de l'équation: $\Phi(t) = \Phi_0/e$

$$\tau_m = \frac{\int t\Phi(t) dt}{\int \Phi(t) dt}$$

Dans le cas des transitions permises l'émission étant forte les durées de vie sont très courtes ($\approx$ dizaines de nanosecondes). C'est le cas par exemple pour les transitions $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ de Ce^{3+} et Eu^{2+} : $10^{-9} \leq \tau \leq 10^{-7}$ s. Ce type de centres est très important pour la réalisation d'écrans cathodiques destinés à l'observation de phénomènes rapides (sans persistance de l'image).

Dans le cas des transitions interdites, l'émission est relativement faible et les durées de vie longues de l'ordre de la milliseconde (10^{-4} – 10^{-2} s). C'est le cas par exemple des transitions $4f \rightarrow 4f$ et $3d \rightarrow 3d$. Ce type de centres est important pour la réalisation d'écrans radars qui nécessite des luminophores à forte persistance (rémanence).

Lorsque des modes de désexcitation autres que l'émission interviennent on définit la probabilité de désexcitation totale P_{tot} par la relation:

$$P_{tot} = P_r + P_{nr}$$

$$1/\tau_{obs} = 1/\tau_{rad} + 1/\tau_{nr}$$

$P_r = 1/\tau_{rad}$: probabilité de désexcitation radiative

$P_{nr} = 1/\tau_{nr}$: probabilité de désexcitation non radiative

τ_{obs} : durée de vie observée

τ_{rad} : durée de vie des phénomènes radiatives

τ_{nr} : durée de vie des phénomènes non radiatives

Les phénomènes cristallins affectent la durée de vie: le rapport τ_{cal}/τ_{obs} évalue les pertes non radiatives cad la désexcitation du niveau par des processus internes au cristal tels que par exemple la session de phonons aux modes vibrationnels du réseau ou aux groupements chimiques ayant des fréquences de vibrations élevées.

II-2-5-Rendement de luminescence

Le rendement d'émission caractérise la capacité du fluorophore à restituer l'énergie absorbée sous forme de lumière. Il représente le rapport de la probabilité des phénomènes radiatifs (P_r) à la somme des probabilités des phénomènes radiatifs (P_r) et des phénomènes non radiatifs (P_{nr}):

$$\text{Rendement d'émission} = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}}$$

On définit le rendement énergétique interne (q_{int}) et le rendement quantique interne (η_{int}) par les rapports:

$$q_{int} = \text{énergie émise/énergie absorbée}$$

$$\eta_{int} = \text{nbre de photons émis / nbre de photons absorbés}$$

On définit aussi le rendement énergétique externe (q_{ext}) et le rendement quantique (η_{ext}) par les rapports:

$$q_{ext} = \text{énergie émise/énergie incidente}$$

$$\eta_{ext} = \text{nbre de photons émis / nbre de photons incidents}$$

La qualité d'un luminophore est d'autant meilleure que le rendement d'émission est grand.

II-2-6-Coordonnées trichromatiques

Les coordonnées trichromatiques x , y et z d'un centre émetteur représentent la couleur de l'émission. Elles sont calculées à partir du spectre d'émission du fluorophore et des courbes de réponse de l'œil humain pour les trois types de stimulation rouge, vert et bleu auxquels il est sensible.

L'œil humain est muni de trois types distincts de récepteurs dotés de maxima de sensibilité situés dans le rouge, le vert et le bleu:

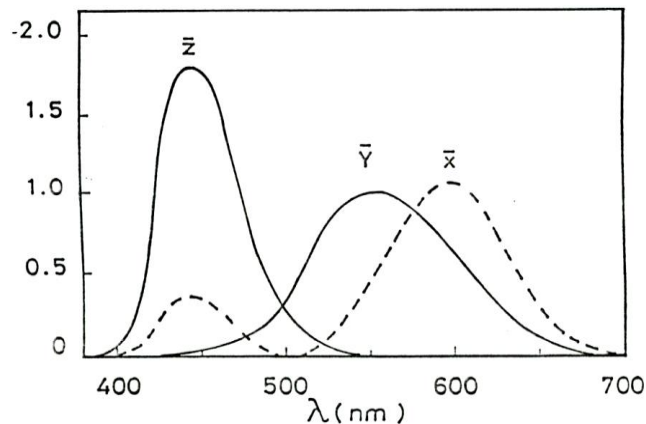


Fig. II-6 Courbes de réponse de l'œil humain aux trois types de stimulation (rouge, vert et bleu) auxquels il est sensible.

Pour toute lumière colorée caractérisée par sa répartition spectrale $E(\lambda)$ (spectre d'émission), on définit trois composantes trichromatiques (X , Y , Z):

$$X = \int E(\lambda) \bar{X} d\lambda \quad Y = \int E(\lambda) \bar{Y} d\lambda \quad Z = \int E(\lambda) \bar{Z} d\lambda$$

Les intégrales sont étendues à tout le spectre visible. Les coordonnées trichromatiques x , y et z sont données par:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad x+y+z=1$$

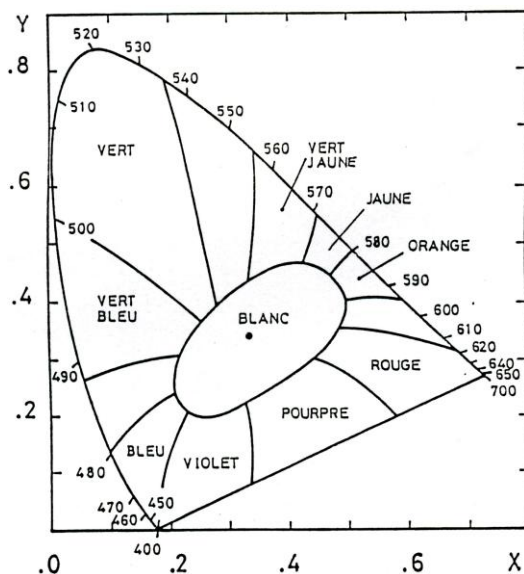


Fig. II-7 Diagramme de chromaticité établi par la CIE

La détermination des coordonnées trichromatiques est importante pour certaines applications comme l'éclairage fluorescent.

Ces coordonnées permettent de placer les luminophores dans le diagramme de chromaticité établi par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) et facilite le choix du luminophore approprié selon l'application souhaitée.

L'éclairage fluorescent utilise des luminophores situés dans le domaine du blanc le plus proche possible du blanc idéal ($x=y=z=1/3$).

II-3- PARAMETRES INFLUENÇANT LE RENDEMENT DE LUMINESCENCE

Trois facteurs importants peuvent influencer le rendement d'émission: la composition du fluorophore (concentration en centre émetteurs), le degré de pureté et la température.

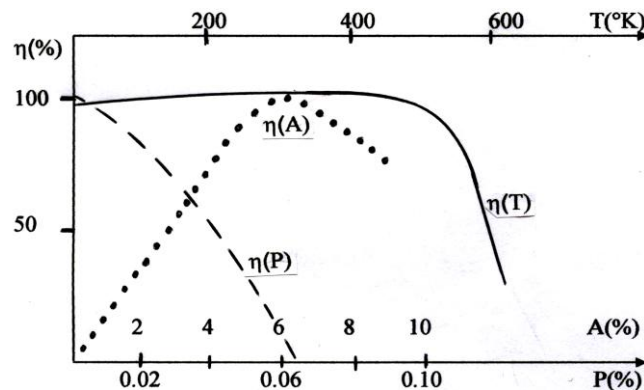


Fig. II-8 Evolution du rendement de conversion avec la concentration en activateur (A), le taux d'impureté (P) et la température (T)

II-3-1- La composition du matériau

La concentration en activateur joue un rôle important: une forte concentration peut conduire à l'extinction de l'émission. Lorsque la concentration augmente la distance entre les centres fluorescents diminue et les interactions augmentent favorisant les phénomènes non radiatifs pouvant conduire à la perte de l'énergie d'excitation: l'intensité d'émission croît jusqu'à un maximum puis diminue jusqu'à l'extinction totale de l'émission.

II-3-2- Le degré de pureté du matériau

Les impuretés autres que les centres activateurs constituent des poisons pour l'émission et peuvent conduire son extinction en absorbant l'énergie d'excitation.

II-3-3- La température

La température peut aussi induire l'extinction de l'émission: c'est l'étouffement thermique de l'émission. Chaque fluorophore est caractérisé par une température critique d'étouffement de son émission (T_q). Sa valeur peut être déterminée à partir de la variation du rendement d'émission en fonction de la température en utilisant la méthode de Kroger. Ex: (fig. II-5) $T_q(\text{SrWO}_4) = 300\text{K}$.

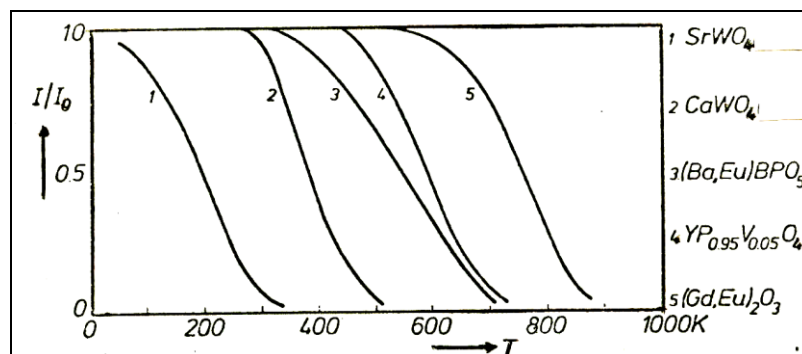


Fig. II-9 Etouffement thermique de la luminescence de quelques luminophores. ($\lambda_{\text{exc}}=254\text{nm}$). I_0 représente l'intensité d'émission lorsque T s'approche du zéro absolu.

Pr. N. EL JOUHARI

Master: Matériaux Inorganiques Industriels et Ressources Minérales, **Cours:** «Luminescence des matériaux»
UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE.

Annexe II

MODELE DES COURBES DE CONFIGURATION

Les propriétés des états énergétiques des centres fluorescents sont liées à l'identité des centres, à leur structure et aux processus énergétiques ou chimiques que les centres peuvent subir.

Energie totale d'un centre: $E_{\text{tot}} = \sum E_i = \mathbf{E}(\text{électronique}) + \mathbf{E}(\text{vibration}) + E(\text{translation}) + E(\text{rotation}) + E(\text{orientation électronique de spin}) + E(\text{orientation nucléaire de spin})$.

Le centre activateur est traité comme un oscillateur. L'énergie potentielle du système est décrite en fonction de la distance r entre les ions en vibration (centre de masse restant immobile).

Les vibrations des ions du centre activateur sont supposées harmoniques: l'énergie potentielle du système (ion activateur dans le réseau) dans l'état fondamental (E_f) ou dans l'état excité (E_e) varie alors comme une fonction du second degré de la coordonnée de configuration r (Forme parabolique).

Les expressions de E_f et E_e sont établies pour l'origine des axes prise au minimum de la courbe de potentiel E_f de l'état fondamental.

$$\begin{aligned} E_f &= \frac{1}{2} k_f r^2 & \nu_f &= \frac{1}{2} \pi (k_f/M)^{1/2} \\ E_e &= \frac{1}{2} (r - r_0)^2 + E_0 & \nu_e &= \frac{1}{2} \pi (k_e/M)^{1/2} \end{aligned}$$

k_f, k_e : constantes de force,

ν_f, ν_e : fréquences de vibration,

E_0 : ordonnée du minimum de la courbe E_e ,

r_0 : abscisse du minimum de la courbe E_e .

Chaque niveau est représenté par une fonction d'onde produit des fonctions d'onde électronique et vibrationnelle:

$$\begin{aligned} \psi_f(r) &= N_m \exp\left(-\frac{r^2}{2a_f^2}\right) H_m\left(\frac{r}{a_f}\right) & a_f^2 &= \hbar/2\pi M \nu_f \\ \psi_e(r) &= N_n \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2a_e^2}\right) H_n\left(\frac{r-r_0}{a_e}\right) & a_e^2 &= \hbar/2\pi M \nu_e \end{aligned}$$

H_m, H_n : Polynômes d'Hermite.

N_m, N_n : constantes de normalisation.

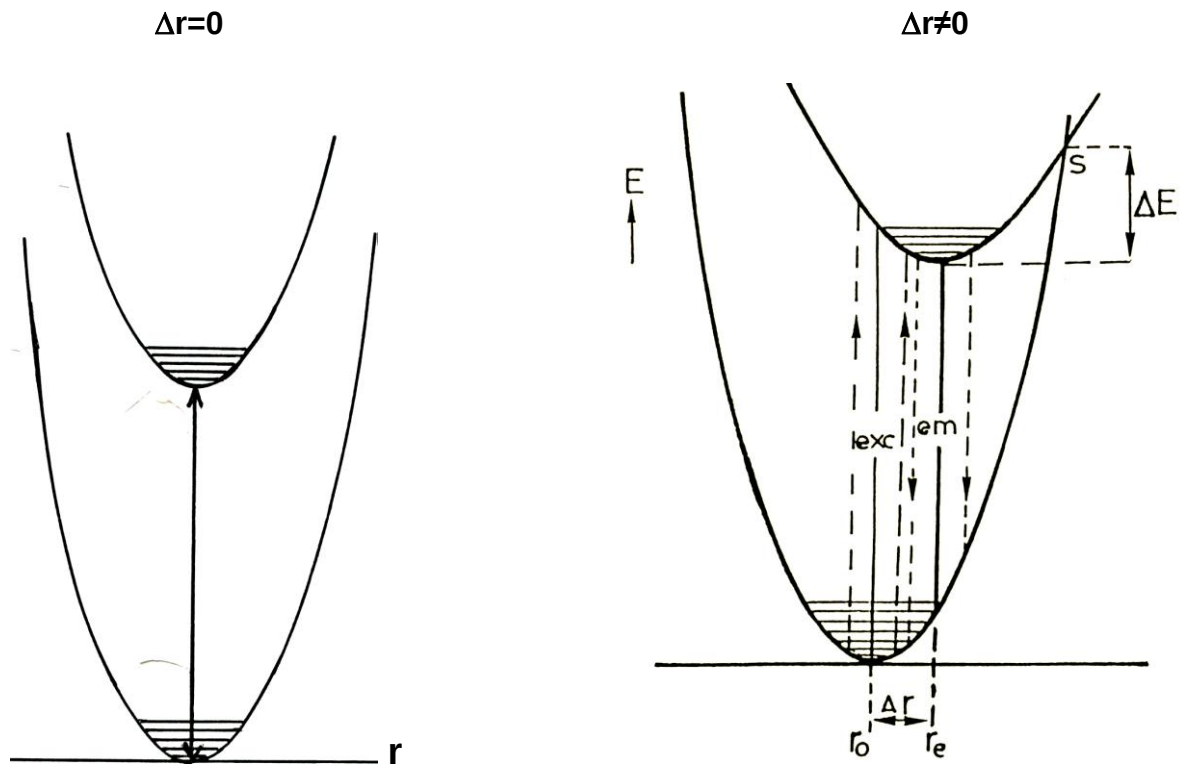
La différence Δr entre les positions d'équilibre de l'état excité et de l'état fondamental est appelée: décalage de Franck-Condon.

Ce modèle permet d'interpréter les caractéristiques générales de la luminescence d'un centre activateur, en particulier:

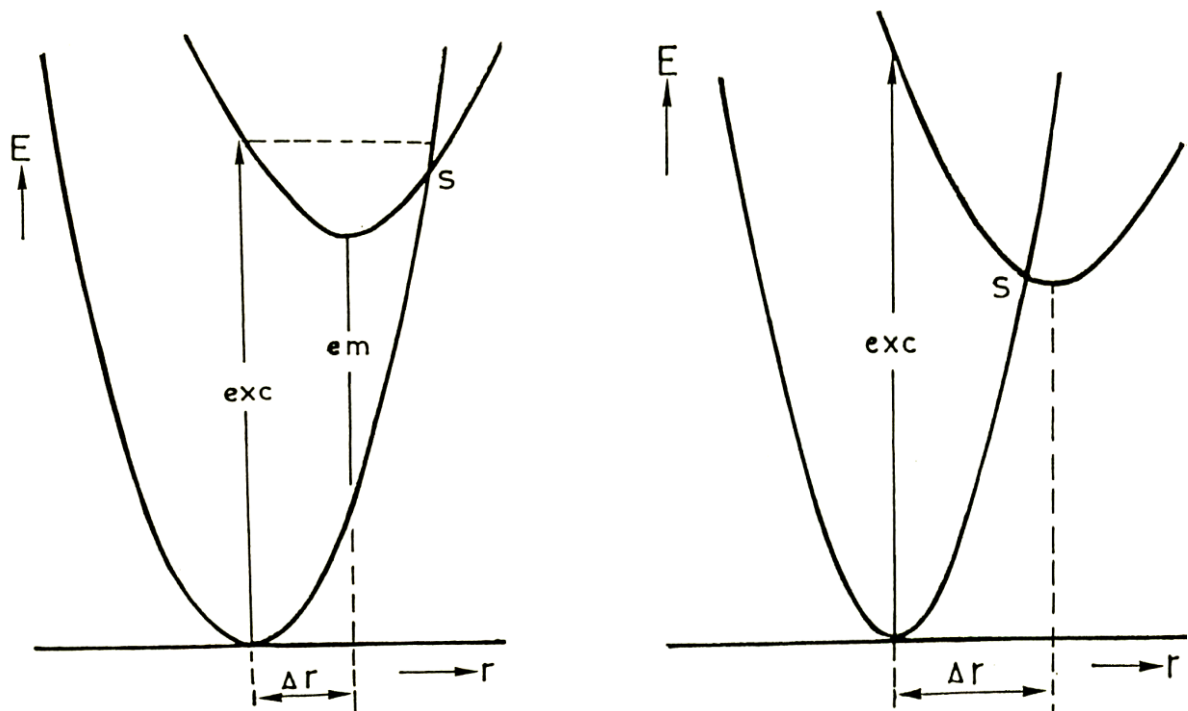
- * le décalage de Stokes lié à $\Delta r \neq 0$.
- * les spectres de raies dans le cas des ions terres rares ($\Delta r = 0$).
- * le caractère à large bande de l'émission et de l'absorption dans de nombreux centres (lié à $\Delta r \neq 0$ et à l'existence de plusieurs niveaux vibrants aussi bien dans l'état stable que dans l'état excité).
- * l'effet de la température sur l'émission (étouffement thermique de l'émission).
- * le faible rendement de luminescence dans certains cas (modèle de Dexter-Klick-Russe).
- * l'absence de luminescence dans d'autres cas (modèle de Seitz).

Pr. N. EL JOUHARI

Master: Matériaux Inorganiques Industriels et Ressources Minérales, **Cours:** «Luminescence des matériaux»
UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE.



Modèle des courbes de configuration



Modèle de Dexter-Klick-Russel

Modèle de Seitz