

### III- PHENOMENES NON RADIATIVES

#### III- Phénomènes non radiatifs

Deux types de phénomènes non radiatifs peuvent intervenir dans le processus de désexcitation d'un activateur: les processus multiphonons et les transferts d'énergie

#### III-1- Phénomènes multiphonons

Les phénomènes multiphonons sont dus aux interactions activateur – matrice: en effet les vibrations des anions et des cations environnant l'activateur excité créent des modulations du champ électrique au site occupé. L'activateur peut alors céder tout ou partie de son énergie d'excitation de façon non radiative au réseau en passant sur un niveau immédiatement inférieur.

Lorsque l'écart énergétique séparant les niveaux mis en jeu est supérieur à l'énergie maximale du spectre des phonons, plusieurs phonons peuvent intervenir pour absorber cette énergie.

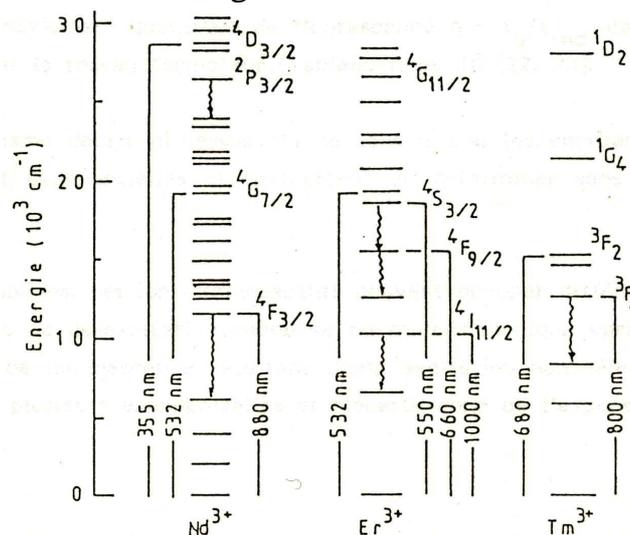


Fig. III-1- Exemples de transitions multiphonons des ions  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  et  $Tm^{3+}$

Les théories actuelles montrent que les vibrations de plus hautes énergies jouent un rôle prédominant dans ces phénomènes.

La probabilité d'une relaxation multiphonons  $A_{mp}$  est donnée par la relation suivante:

$$A_{mp} = A_0 \exp(-\gamma \Delta E) \left[ \frac{\exp(h\nu/kT)}{\exp(h\nu/kT)^{-1}} \right]^p \quad \Delta E = p (h\nu)$$

$\gamma$  : constante qui dépend du réseau hôte

$A_0$  : contient la constante de couplage électrons-phonons

$p$  : nombre de phonons intervenant lors de la relaxation

$h\nu$  : la plus grande énergie de phonons envisageables dans le matériau.

$\Delta E = p (h\nu)$  : écart énergétique séparant les niveaux entre les quels s'effectue la relaxation.

**Pr. N. EL JOUHARI,**

Master Chimie, Cours « Luminescence des matériaux »

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE



## ii-Transfert par interaction coulombiennes multipolaires

Ce type de transfert intervient à grande distance. Il résulte d'un couplage de type dipole-dipole électrique (d-d), dipole-quadrupole (d-q) ou quadrupole-quadrupole (q-q). Les transferts de type d-q et q-q sont en général faibles et négligeables par rapport au transfert (d-d).

### - Transfert par échange électronique

C'est un transfert qui se manifeste à courte distance et nécessite un recouvrement direct ou indirect des nuages électroniques des centres D et A.

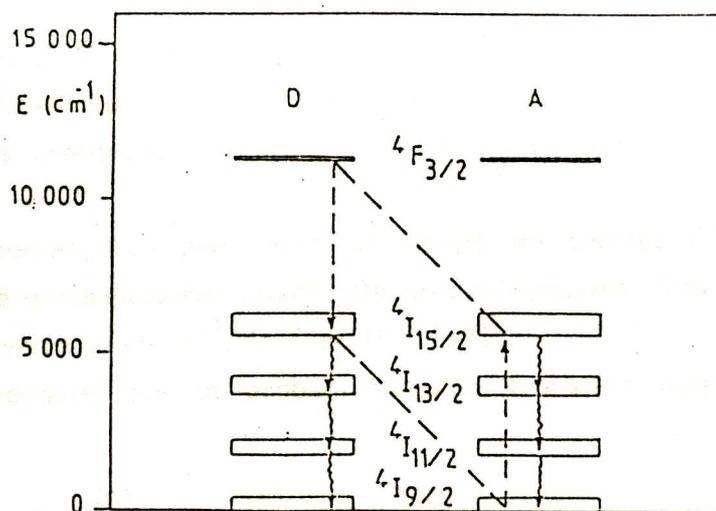


Fig.III-2-Transfert d'énergie Nd<sup>3+</sup> - Nd<sup>3+</sup>  
(Relaxation croisée résonnante)

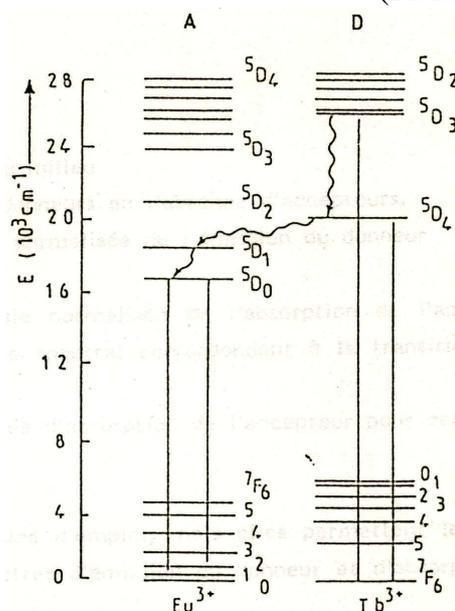


Fig.III-3- Transfert d'énergie Tb<sup>3+</sup> - Eu<sup>3+</sup>  
(non résonnant) dans LaP5O14

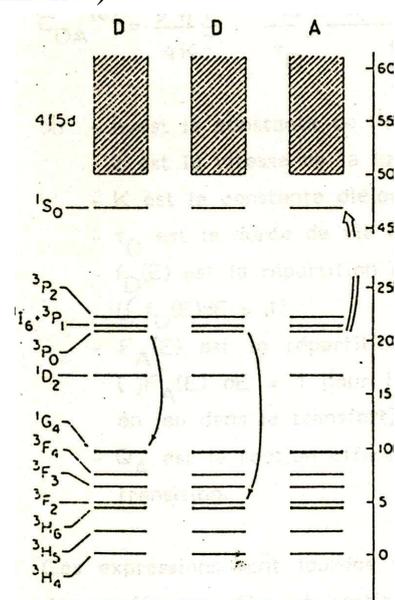


Fig. III-4-Transfert cooperatif  
dans LaF<sub>3</sub>:Pr

## II-2-1- Analyse théorique du transfert d'énergie $D \rightarrow A$

Deux grandes théories constituent une base pour l'analyse des mécanismes de transfert  $D \rightarrow A$  dans les deux hypothèses de transfert : coulombien (théorie de DEXTER) et par échange (théorie d'INOKUTI-HIRAYAMA). Trois grandeurs importantes caractérisent le transfert  $D \rightarrow A$ :

- i)- la probabilité de transfert  $D \rightarrow A$  ( $P_{da}$ )
- ii)- l'évolution de la fonction de déclin ( $I(t)$ ) de l'émission du donneur avec la concentration en accepteur.
- iii)- l'évolution du rendement de luminescence ( $\eta$ ) du donneur avec la concentration en accepteur.

### i) Probabilité de transfert $D \rightarrow A$

Soit un ion D excité au temps  $t = 0$ :

\* En l'absence d'accepteur A la probabilité de trouver D à l'état excité à un temps t est donnée par:

$$\rho(t) = \exp(-t / \tau_0) \quad (1)$$

$\tau_0$  : durée de vie de l'état excité de D.

\* En présence d'accepteurs A à la distance  $R_k$  de D :

$$\rho(t) = \exp(-t/\tau_0) \prod_{k=1}^N \exp(-t P_{da}(R_k)) \quad (2)$$

N : Nombre d'accepteurs à la distance  $R_k$  dans un volume fini v autour de D.

- Dans le cas du transfert coulombien:

$$P_{da} = \frac{2\pi}{h} \rho_E \left| \langle \Psi_I | H_{es} | \Psi_F \rangle \right|^2 \quad (3)$$

- Dans le cas du transfert par échange:

$$P_{da} = \frac{2\pi}{h} \left| \langle \Psi_I | H_{ech} | \Psi_F \rangle \right|^2 \int f_d(E) F_a(E) dE \quad (4)$$

$H_{es}$ : Hamiltonien d'interaction électrostatique

$H_{ech}$ : Hamiltonien d'interaction par échange

$\rho_E$ : densité d'états d'énergie E dans l'hypothèse de transfert purement résonnant

$\Psi_I, \Psi_F$ : fonctions d'onde décrivant l'état initial ( $D^*, A$ ) et l'état final ( $D, A^*$ )

## ii) Fonction de déclin de l'émission de D

La fonction de déclin de l'émission de D en présence de A est proportionnelle à la moyenne statistique de  $\rho(t)$ :

$$I(t) \propto \langle \rho(t) \rangle \quad (5)$$

## iii) Rendement de luminescence de D

Soit  $\eta_0$  le rendement de l'émission de D en l'absence de A:

$$\eta_0 = \frac{P_R}{P_R + P_{NR}} \quad (6)$$

Le rendement  $\eta$  de luminescence de D en présence de A est donnée par:

$$\eta/\eta_0 = 1/\tau_0 \int \langle \rho(t) \rangle dt \quad (7)$$

Le rendement de transfert  $\eta_T$  est défini par:  $\eta_T = 1 - \eta/\eta_0$  (8)

## iv) Définitions

La concentration critique de transfert  $C_0$  est la concentration en accepteurs pour laquelle la probabilité de transfert  $D \rightarrow A$  est égale à la probabilité de désactivation de D en l'absence de A c'est à dire :

$$P_{da} = 1/\tau_0 \quad (9)$$

Pour cette concentration  $C_0$ , D et A se trouvent à la distance critique de transfert  $R_0$  telle que:

$$C_0 = \frac{3}{4\pi R_0} \quad (\text{en ions A/cm}^3) \quad (10)$$

## III-2-2- Expressions mathématiques selon la nature du transfert

Les expressions mathématiques des trois grandeurs  $P_{da}$ ,  $I(t)$  et  $\eta$  caractérisant le transfert d'énergie ont été établies par Dexter et Inokuti-Hirayama en développant les Hamiltoniens d'interactions ( $H_{es}$ ) et ( $H_{ech}$ ) dans les relations (3) et (4). Les expressions de  $P_{da}$  ainsi obtenues sont reportées dans les équations (2), (5), (7). Les résultats obtenus sont les suivants:

## i) Probabilité de transfert P<sub>da</sub>

### \* Relation générale dans le cas du transfert coulombien

$$P_{da} = \frac{C_{da}^{(6)}}{R^6} + \frac{C_{da}^{(8)}}{R^8} + \frac{C_{da}^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (11)$$

<sup>(s)</sup> C<sub>da</sub> sont des constantes caractéristiques des interactions d-d, d-q et q-q.

#### Cas de l'interaction d-d

$$P_{da} = \frac{3hc^4}{4\pi n^4} Q_A \left( \frac{\xi_0}{\varepsilon^{1/2} \xi} \right)^4 \frac{1}{\tau_0} \frac{1}{R^6} \int \frac{f_d(E) F_a(E)}{E^4} dE \quad (12)$$

$$C_{da} = \frac{3hc^4}{4\pi n^4} Q_A \left( \frac{\xi_0}{\varepsilon^{1/2} \xi} \right)^4 \frac{1}{\tau_0} \int \frac{f_d(E) F_a(E)}{E^4} dE \quad (13)$$

$\xi, \xi_0$ : champs électriques dans le milieu et dans le vide.

$\varepsilon$ : constante diélectrique du matériau.

$\tau_0$ : durée de vie de l'émission de D en l'absence de A.

c: vitesse de la lumière.

n: indice de réfraction du milieu

$\int \frac{d(E) F_a(E)}{E^4} dE$ : intégrale de recouvrement entre les spectres d'émission de D et d'excitation de A

Q<sub>A</sub>: section efficace intégrée d'absorption de A dans la région du recouvrement des spectre.

$$Q_A = \frac{\pi e^2}{9mc} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} f \quad (14)$$

f: force d'oscillateur de la transition de l'accepteur A

Compte tenu des relations (9) et (11):

$$(15) \quad C_{da} = \frac{R_0^6}{\tau_0} \quad \text{et} \quad P_{da} = \frac{1}{\tau_0} \left[ \frac{R_0}{R} \right]^6 \quad (16)$$

#### \* Cas le plus général:

Dans le cas du transfert d-q et q-q P<sub>da</sub> dépend également de l'intégrale de recouvrement.

$$P_{da} = \frac{1}{\tau_0} \left[ \frac{R_0}{R} \right]^s \quad (17)$$

s = 6, 8 ou 10 selon que l'interaction est de type d-d, d-q ou q-q.

### \* Expression de P<sub>da</sub> dans le cas du transfert par échange

La théorie du transfert par échange développé par Inokuti et Hirayama est basée sur plusieurs hypothèses en particulier:

- Les ions D et A sont répartis statistiquement dans un milieu inerte.
- Le transfert d'énergie entre les ions D et le transfert en retour A→D sont négligeables.

Dans le cas des solutions liquides d'autres hypothèses sont considérées.

$$P_{da} = \frac{2\pi}{h} Z^2 \int f_d(E) F_a(E) dE \quad (18)$$

$$Z^2 = K^2 \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \quad (19)$$

K : constante qui a la dimension d'une énergie

L : rayon effectif moyen de Bohr.

Z<sup>2</sup> : intégrale d'échange entre les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final.

$\int f_d(E) F_a(E) dE$  : recouvrement entre l'émission de D et l'excitation de A.

### ii) Fonction de déclin de l'émission de D

#### \* Relation générale:

$$I(t) = I_0 \exp[-t/\tau_0 - \pi(t)] \quad (20)$$

\* La fonction  $\pi(t)$  décrit l'effet des interactions D→A sur le déclin de luminescence de D.

\*  $\pi(t)$  prend des formes différentes selon le mécanisme de transfert mis en jeu.

#### \* Cas d'un transfert D→A coulombien:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \alpha \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/s}\right) \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{C}{C_0} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \quad (22)$$

$\Gamma(1 - 3/s)$  : fonction eulérienne de 2ème espèce

C: concentration en accepteur

Cas de l'interaction d-d :  $s \equiv 6$ 

$$I(t) = I_0 \exp \left( - \frac{t}{\tau_0} - \alpha \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2} \right) \quad (23)$$

$$\alpha = \frac{C}{C_0} \sqrt{\pi} \quad (24)$$

En présence de transfert le déclin n'est plus exponentiel sauf lorsque  $t$  devient très grand: lorsque  $t$  est grand la présence de l'accepteur A n'affecte plus le déclin de l'émission de D car plus aucun donneur ne possède d'accepteur suffisamment proche de lui.

**\* Cas d'un transfert D→A par échange:**

$$I(t) = I_0 \exp \left( - \frac{t}{\tau_0} - \frac{C}{C_0 \gamma^3} g(z) \right) \quad (25)$$

$$z = \frac{t}{\tau_0} \exp(\gamma) \quad (26)$$

$$g(z) = 6z \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-z)^m}{m! (m+1)^4} \quad (27)$$

$g(z)$  : Série de Taylor convergente pour toutes les valeurs de  $z$ .

**iii) Rendement de luminescence de D****\* Cas du transfert D→A coulombien type d-d:**

$$\eta/\eta_0 = 1 - \sqrt{\pi} x \exp(x^2) (1 - \operatorname{erf}(x)) \quad (28)$$

$$x = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{C}{C_0} \quad (29)$$

$\operatorname{erf}(x)$  est une fonction d'erreur (donnée dans des tables : Hand Book).

**\* Cas du transfert par échange**

Le calcul du rendement dans le cas de l'échange a montré qu'il suit la loi de Perrin :

$$\eta/\eta_0 = \exp(-\beta C) \quad (30)$$

$\beta$  : constante positive exprimée en  $\text{cm}^3$ .

## \* Conclusion

Les expressions mathématiques de  $P_{da}$ ,  $I(t)$  et  $\eta/\eta_0$  sont différentes selon que le transfert d'énergie est coulombien ou par échange électronique. De plus les trois grandeurs  $P_{da}$ ,  $I(t)$  et  $\eta/\eta_0$  sont mesurables expérimentalement d'où la possibilité d'une approche théorique associée à l'analyse expérimentale pour de déterminer la nature de l'interaction activateur- activateur.

Le principe de l'approche consiste à simuler les variations expérimentales par les fonctions théoriques correspondantes calculées dans l'une ou l'autre des deux hypothèses de transfert D→A coulombien ou par échange.

**N.B.** d'autres caractéristiques permettent également de différencier le transfert d-d et le transfert par échange en particulier:

- La durée de vie de l'émission du donneur décroît plus vite dans le cas du transfert d-d.
- Le rendement de transfert dépend de la force d'oscillateur de l'accepteur dans le cas de l'interaction d-d et pas dans le cas de l'échange.

### II-2-3- Utilisation des phénomènes de transfert d'énergie

Les transferts d'énergie sont utilisés pour sensibiliser l'émission d'un activateur cad augmenter son rendement de luminescence. Ils Jouent un rôle important lorsque l'excitation directe de l'activateur est difficile ou que l'absorption est faible: cas des transitions interdites par les règles de sélection. Le sensibilisateur absorbe l'énergie d'excitation et la transfère vers l'accepteur lui permettant ainsi d'émettre efficacement.

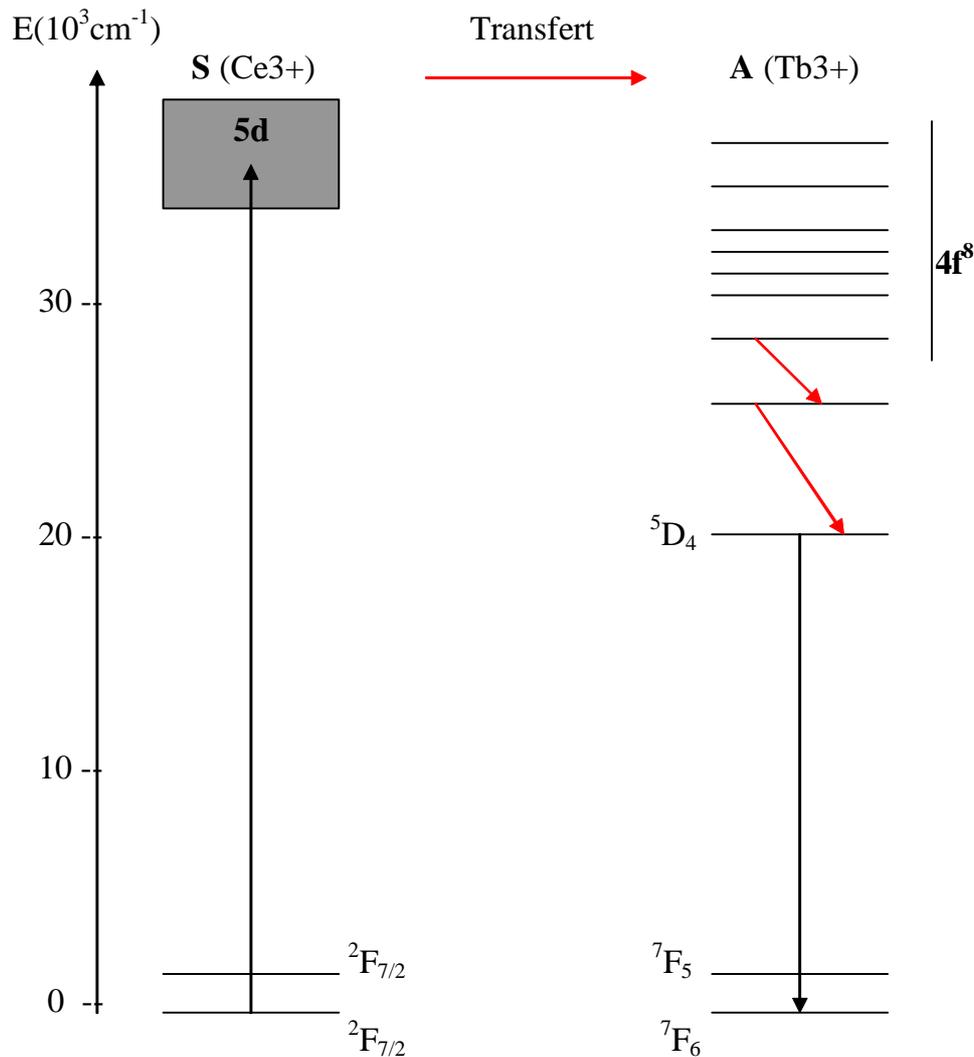
Le choix du sensibilisateur est conditionné par la nature de l'activateur et son diagramme énergétique:

- Le sensibilisateur doit présenter une forte absorption aux longueurs d'ondes commercialisées 254nm et 365nm.
- $P_{da}$  étant proportionnelle à l'intégrale de recouvrement le spectre d'émission du donneur et le spectre d'excitation de l'accepteur doivent présenter un recouvrement non nul. Plus ce recouvrement est important plus  $P_{da}$  est élevée.

## \* Exemples de transfert

Transfert  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$

Les transitions 4f→4f étant interdites par la règle de la porte le rendement d'émission du terbium est faible. Pour augmenter ce rendement l'ion  $Ce^{3+}$  est souvent utilisé comme sensibilisateur: les transitions 4f→ 5d mises en jeu par le cérium sont permises, donc intenses et ses niveaux 5d se recouvrent avec les niveaux 4f du terbium (Fig.III-5).



**Fig.III-5-Recouvrement entre les niveaux 5d de Ce<sup>3+</sup> et les niveaux 4f de Tb<sup>3+</sup>**

Le transfert  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  est de type coulombien. Pour des raisons de coût de production l'optimisation de la sensibilisation de l'émission de  $\text{Tb}^{3+}$  se fait sur des matériaux de faibles concentrations en terbium.

Deux paramètres peuvent être modifiés en vue d'augmenter le rendement de luminescence de  $\text{Tb}^{3+}$  :

i)- La probabilité de transfert  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  ( $P_{\text{da}}$ ).

ii)- La migration d'énergie  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  permettant d'amener l'énergie d'excitation à proximité des ions  $\text{Tb}^{3+}$ .

**i)**- Pour augmenter  $P_{\text{da}}$  il faut modifier la covalence de la liaison Ce-ligand de façon à agir sur la bande d'émission de  $\text{Ce}^{3+}$  jusqu'à obtenir le meilleur recouvrement avec l'absorption de  $\text{Tb}^{3+}$  (voir figure III-6).

**ii)**- Une migration d'énergie  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  efficace nécessite une probabilité de transfert  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  ( $P_{\text{dd}}$ ) importante. C'est un recouvrement important entre l'émission et l'excitation de  $\text{Ce}^{3+}$  et par conséquent un faible décalage de Stokes (réseau rigide) (voir figure III-7).

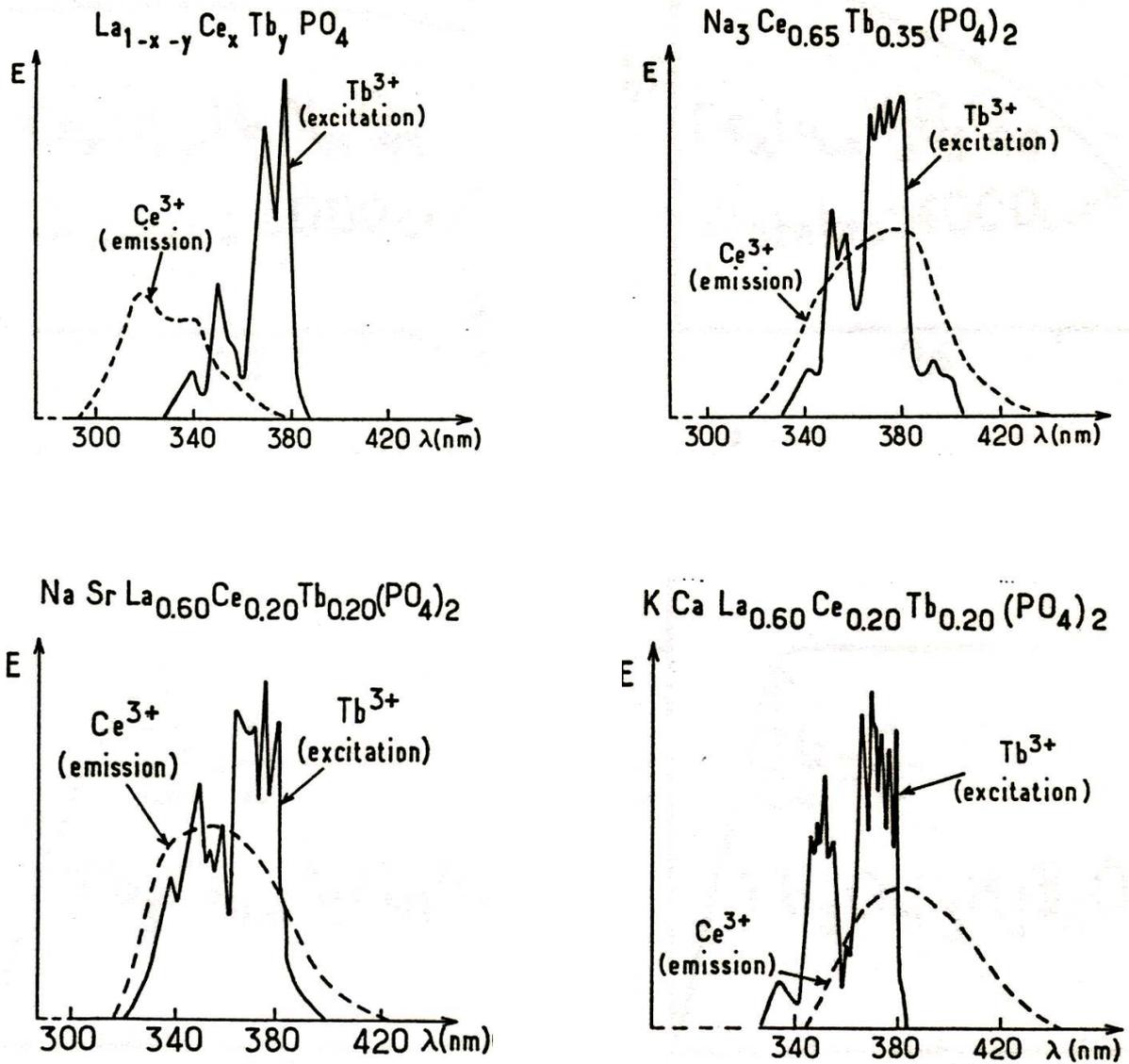


Fig.III-6- effet de la covalence de la liaison Ce-ligand sur le recouvrement de l'émission du donneur et de l'excitation de l'accepteur

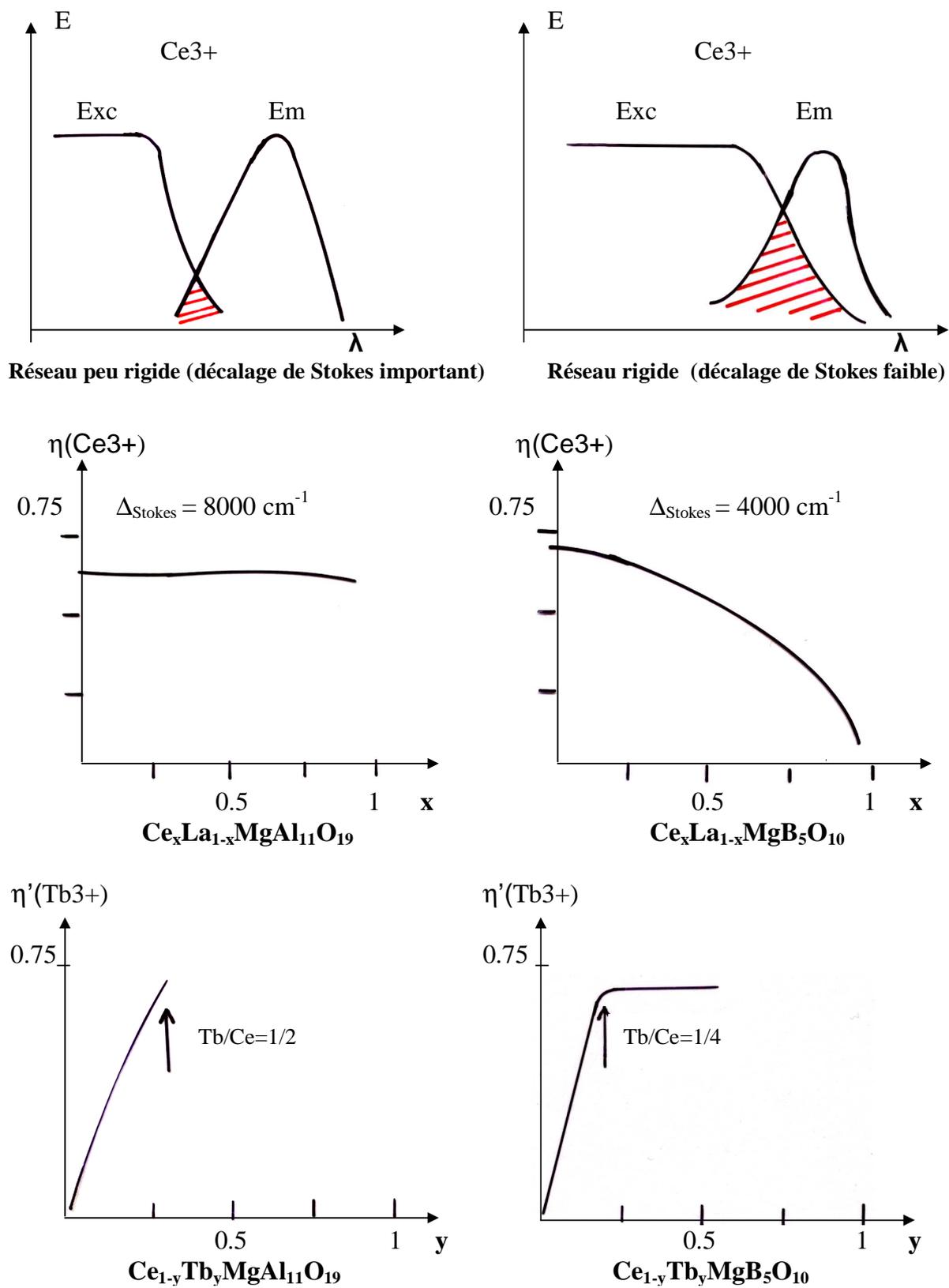


Fig.III-7

Effet de la rigidité du réseau sur le rendement de transfert d'énergie donneur - accepteur

Transfert  $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 

L'absorption de l'ion  $Mn^{2+}$  est toujours très faible car les transitions correspondantes sont interdites non seulement par la règle de la porte mais aussi par la règle de conservation de spin. Son émission nécessite donc une sensibilisation par introduction dans la matrice d'un donneur adéquat tel que  $Ce^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ .... L'émission de  $Mn^{2+}$  se trouve alors exaltée, le gain en émission peut être très grand. Par exemple dans les verres  $LaMgB_5O_{10}$  l'émission de  $Mn^{2+}$  est 10 fois plus intense (pour  $\lambda_{exc}=270nm$ ) en présence de 1% de cérium. Le mécanisme de transfert est un échange électronique.

Transfert  $Sb^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 

$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$  : Sb, Mn est l'un des des luminophores commerciaux les plus importants: il est utilisé dans les lampes fluorescentes. Le transfert  $Sb^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$  joue un rôle capital dans l'émission de lumière blanche. Le mécanisme de transfert est également du type échange électronique

**II-2-4- Autoextinction par effet de concentration**

Tout activateur possède un rendement intrinsèque de luminescence fort ou faible indépendant de toute interaction avec les autres activateurs.

Indépendamment de la concentration en activateur, les processus multiphonons toujours en compétitions avec la désexcitation radiative peuvent affaiblir ce rendement.

Les phénomènes de transfert dont la probabilité croît avec la concentration en activateur peuvent provoquer l'extinction de l'émission : c'est l'autoextinction par effet de concentration. Lorsque la concentration augmente la distance entre activateurs diminue et la probabilité de transfert croît entraînant une véritable migration de l'énergie d'excitation au sein du matériau. Cette migration de l'énergie se termine soit sur un activateur qui va émettre un photon soit sur un piège d'énergie présent dans le matériau. Ce piège peut être une impureté ou un défaut du réseau. Les pièges d'énergie constituent des poisons pour l'émission.