

IV- UTILISATIONS DE LA LUMINESCENCE

IVA- UTILISATIONS DANS LA RECHERCHE FONDAMENTALE

IVA-1- Différents types de niveaux énergétiques

Les diagrammes énergétiques des centres activateurs peuvent présenter différents types de niveaux :

- des niveaux définis étroits.
- des niveaux définis sous forme de bandes d'énergie.
- des bandes de transfert de charge.

A-1-1- Niveaux définis étroits

Ces niveaux ont une largeur de raie de l'ordre du cm^{-1} . Ces niveaux sont rares à l'état solide. On les observe dans le cas des lanthanides $4f^n$ dont les électrons célibataires occupent des sous couches internes : donc peu sensibles aux vibrations du champ cristallin. Les terres rares sont les plus étudiées. Par contre les actinides sont peu étudiés (radioactivité).

VIA-1-2- Niveaux définis sous forme de bandes d'énergie

Ces niveaux correspondent à des largeurs de bandes de plusieurs milliers de cm^{-1} . On les observe lorsque les électrons célibataires occupent des sous couches externes : donc très sensibles au champ cristallin. Les niveaux occupables sont nombreux et très proches les uns des autres ce qui donne des bandes d'énergie dont la résolution est très difficile sinon impossible.

Exemples

- Les ions terres rares qui donnent les transitions ($4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$).
- Les éléments de transition (ions 3d) avec les transitions ($3d \rightarrow 3d$).
- Les ions ($6s^2$): Pb^{2+} , Bi^{3+} , Tl^{+1} caractérisés par les transitions ($6s^2 \rightarrow 6s^1 6p^1$).

IVA-1-3- Les bandes de transfert de charge (BTC)

Ces bandes ont des largeurs de plusieurs dizaines de milliers de cm^{-1} et correspondent au passage d'un électron du ligand sur les orbitales de l'ion métallique. Souvent la bande de transfert de charge se superpose à une bande propre au cation.

Exemples

- VO_4^{3-} , NbO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ...
- les ions terres rares (la BTC est en général notée $4f^{n+1} 2p^{-1}$ l'électron provenant d'une orbitale 2p de l'oxygène).

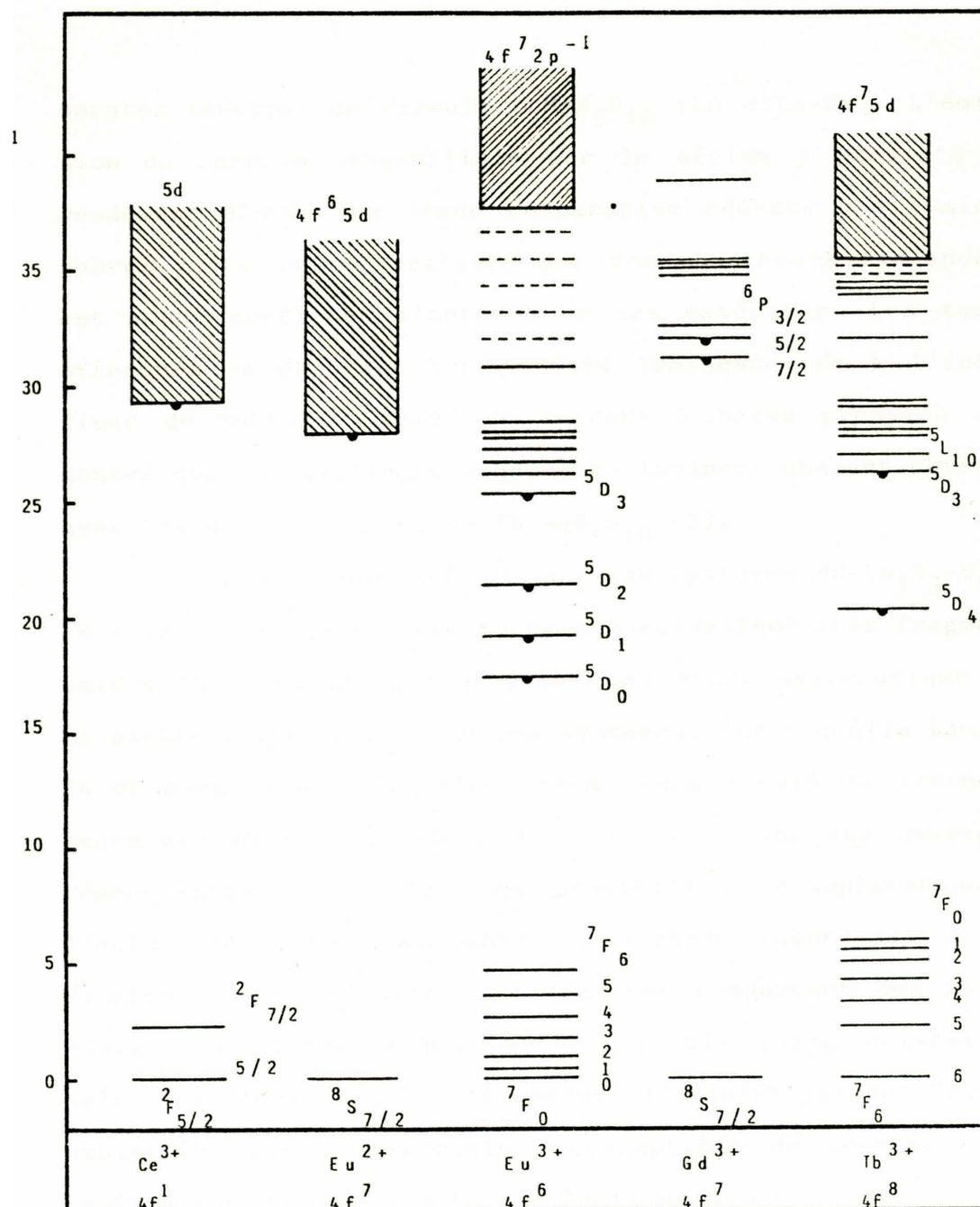
$\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 

Fig.IVA-3-Diagramme énergétique des ions Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} et Tb^{3+} dans les oxydes

Pr. N. EL JOUHARI,

Master Chimie, Cours « Luminescence des matériaux »

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

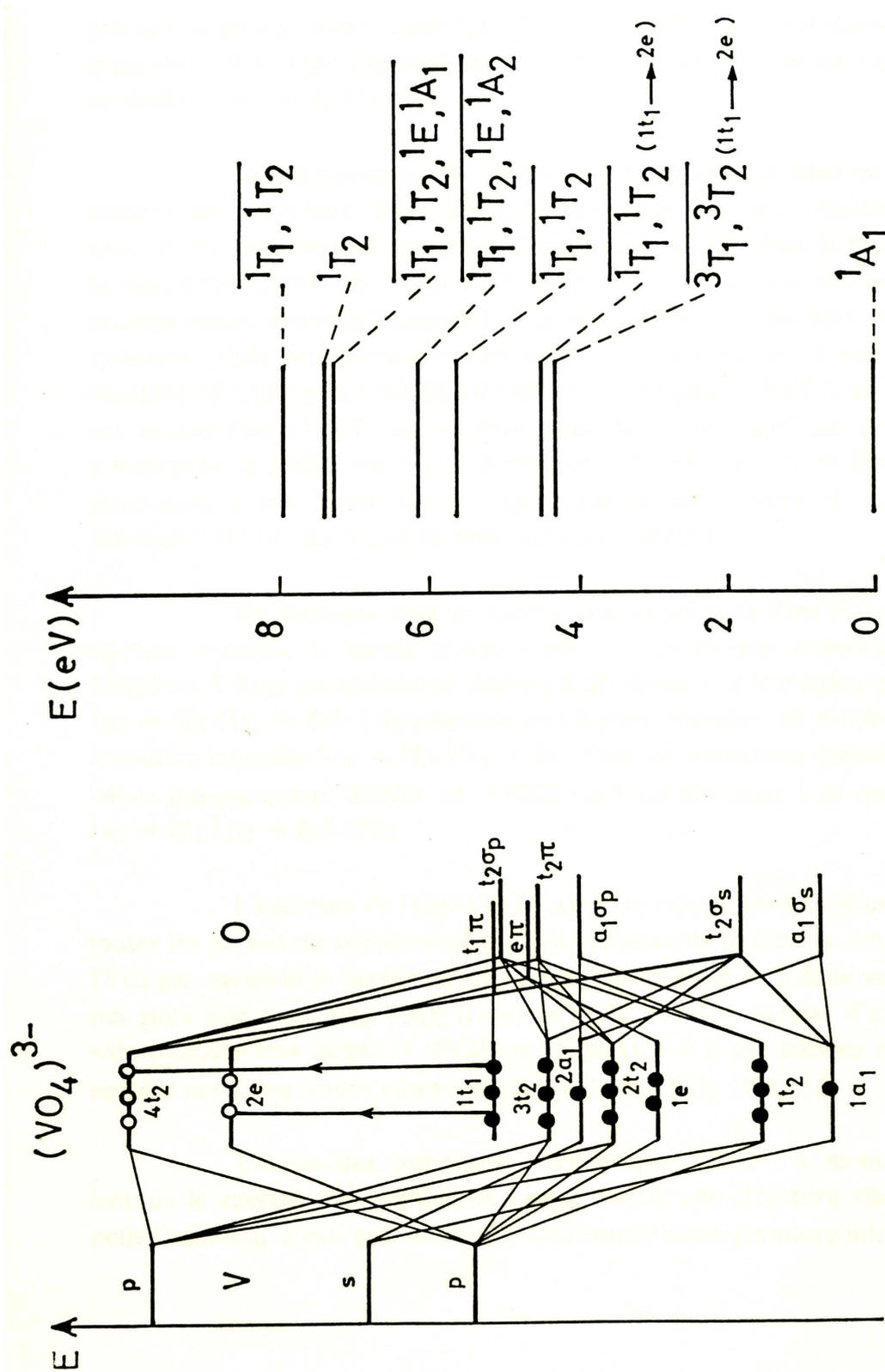


Fig. IV-A-5 - Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion $(VO_4)^{3-}$ calculé par ZIEGLER et al (16).

Fig. IV-A-4 - Configuration des orbitales moléculaires de l'ion $(VO_4)^{3-}$ à l'état fondamental $1A_1$.

IVA-2- Rôle de la luminescence dans la recherche fondamentale

IV-2-1- Cas des niveaux définis étroits (4f→4f)

Les ions terres rares sont utilisées comme sondes structurales. Elles permettent d'avoir des informations sur la symétrie du site occupé et sur le degré de covalence de la liaison sonde – ligand. Pour cela il faut :

- i) sélectionner sur un spectre quelques raies identifiables sans ambiguïté.
- ii) étudier les variations des positions de ces raies.

Exemples

i) Le néodyme (III) (4f³) :

- il possède le niveau ²P_{1/2} non décomposé par le champ cristallin (j=1/2) et assez isolé.
- On étudie les transitions ⁴I_{9/2} → ²P_{1/2} correspondant à l'absorption.

ii) L'euporium (III) (4f⁶) :

- il possède le niveau ⁵D₀ non décomposé par le champ cristallin (j=0).
- on étudie les transitions ⁵D₀ → 7F_j correspondant à l'émission.

i) Utilisation du néodyme comme sonde structurale

Si on enregistre le spectre d'absorption total de Nd³⁺ à basse température on obtient la décomposition par le champ cristallin des différents niveaux excités. On peut alors identifier les j correspondant à ces niveaux par le nombre de composantes. La littérature nous fournit l'ordre et la position probable.

On détermine ensuite les barycentres de ces niveaux. Les valeurs expérimentales trouvées sont introduites dans un programme de calcul qui permet de déterminer les paramètres de Racah et la constante de couplage spin – orbite ξ .

Le calcul a été fait pour plusieurs composés du néodyme. Ces paramètres varient d'un composé à l'autre. Pour un même coordinat ils sont abaissés lorsque la distance Nd–coordinat diminue. Le spectre se déplace globalement vers le rouge (c'est l'effet néphélauxétique). En même temps l'intensité des transitions augmente considérablement.

* L'une des conséquences importante de l'effet néphélauxétique est de permettre assez souvent de déterminer le nombre de sites cristallographiques occupés par la terre rare. En effet, si à 4K on observe deux raies séparées par une énergie supérieure à 10 cm⁻¹ pour les transitions du niveau de base à un niveau J = 1/2 ou 0, c'est le signe de la présence de deux sites différents.

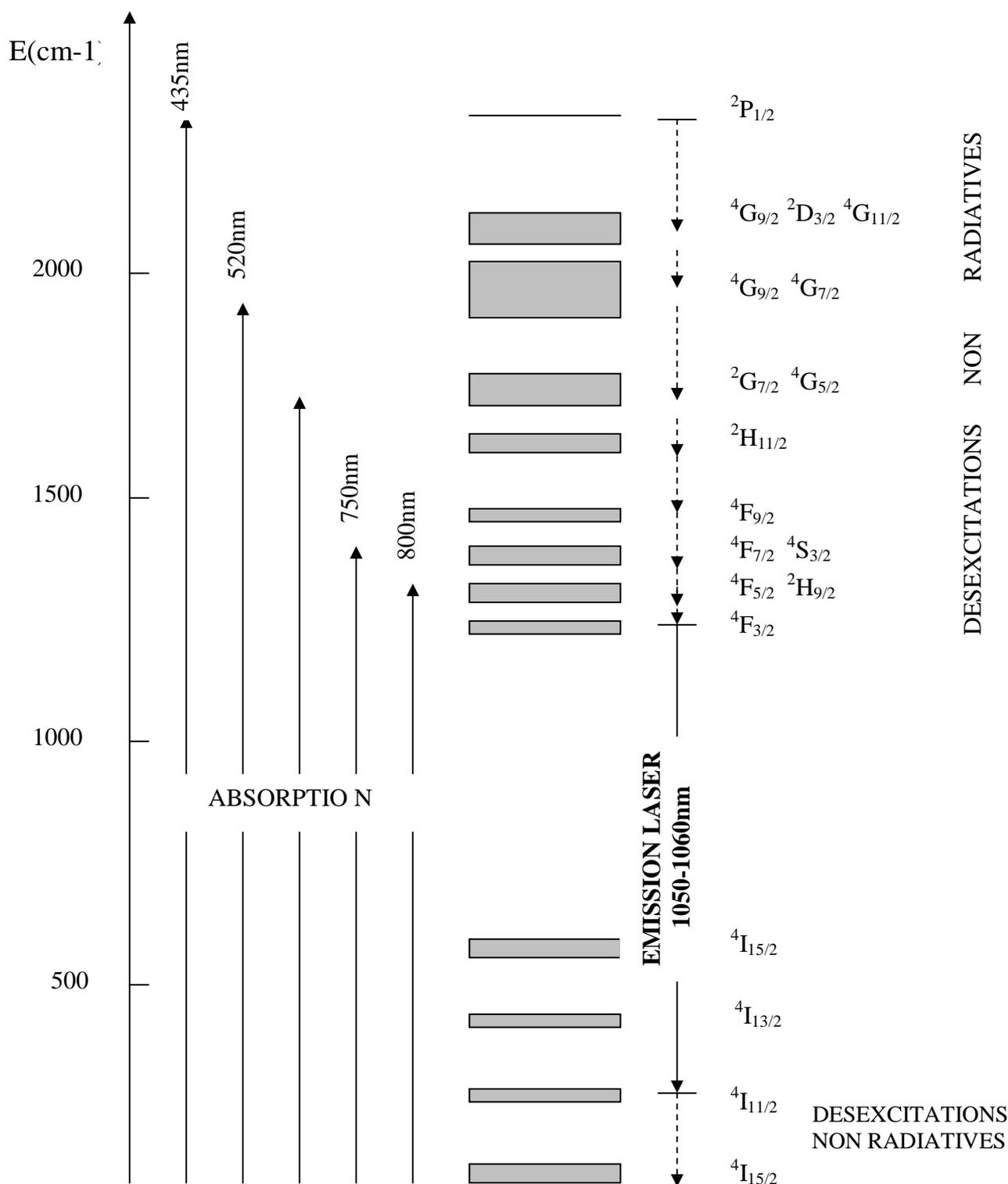


Fig.IVA-6- Représentation schématique du diagramme énergétique de l'ion Nd^{3+} dans une matrice cristalline

* L'effet néphélauxétique est une mesure relative très sensible des distances cristallines. Une différence de 0.3\AA se traduit par un abaissement du niveau $^2P_{1/2}$ de Nd^{3+} de 530 cm^{-1} . Ce qui est parfaitement mesurable expérimentalement.

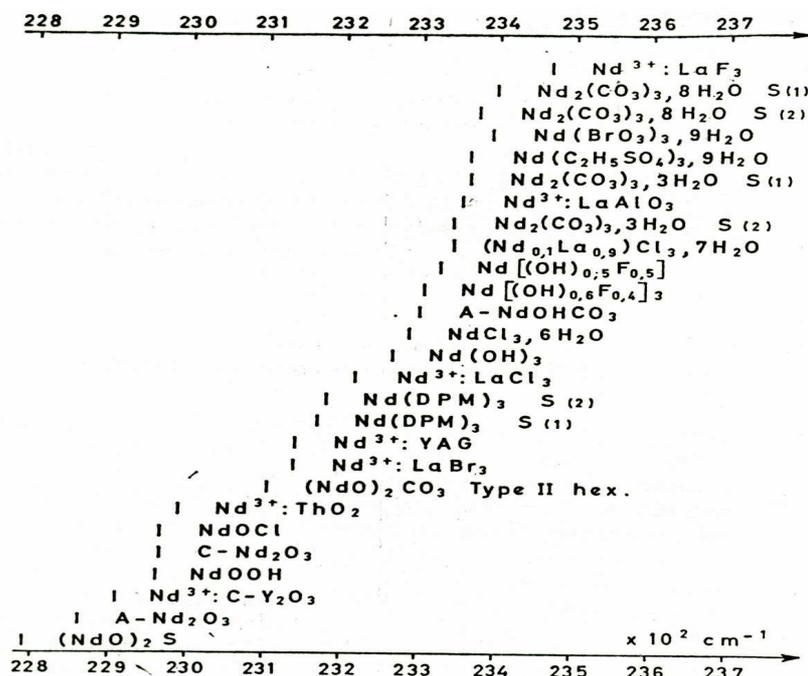


Fig. VIA-7- position du niveau $^2P_{1/2}$ au dessus de la composante de base du niveau $^4I_{9/2}$ pour divers composés du néodyme

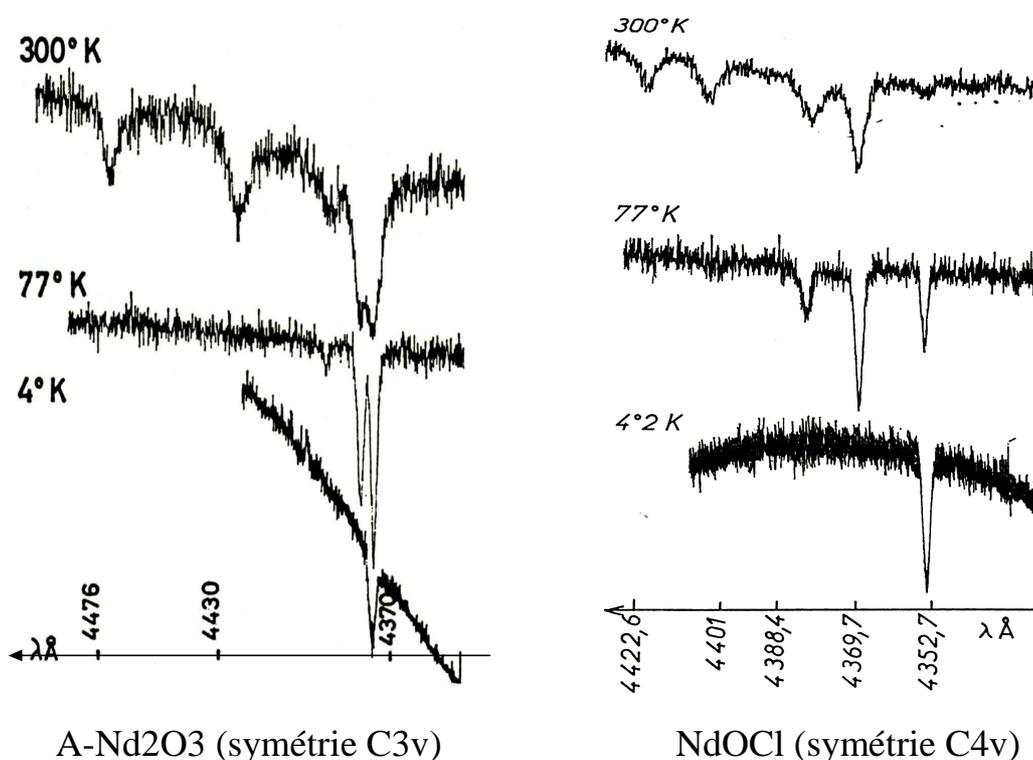


Fig. IVA-8- Absorption $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ de Nd^{3+} dans Nd_2O_3 et NdOCl

Pr. N. EL JOUHARI,

Master Chimie, Cours « Luminescence des matériaux »

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

* L'effet néphélauxétique dépend aussi:

- du ligand.
- des liaisons antagonistes (**effet des seconds voisins**).
- de la taille du site offert au dopant: c'est l'**effet stérique**.

L'effet néphélauxétique associé aux décompositions particulières des niveaux par le champ cristallin donne un spectre d'absorption à 4K qui pour chaque composé chimique est aussi spécifique qu'un diagramme de diffraction RX. Par conséquent, on peut suivre l'évolution d'un système chimique par spectroscopie d'absorption. Par exemple on peut:

- Etudier un diagramme binaire
- Déterminer les limites d'existence d'une solution solide
- Détecter la présence d'une impureté.

La méthode optique est extrêmement sensible, nettement plus que la diffraction des rayons X.

ii) Utilisation de Eu^{3+} comme sonde structurale

Eu^{3+} est une sonde ponctuelle de choix car :

- le nombre d'électrons est pair donc la décomposition est plus sensible à la symétrie du champ cristallin.
- la structure des niveaux est simple et les transitions dipolaires électriques et magnétiques ont des règles de sélection bien définies: DE ($\Delta J = 2, 4, 6$) et DM ($\Delta J = 0, \pm 1$ mais pas $0 \rightarrow 0$)
- les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, \dots, 6$) sont très importantes car elles sont favorables à une émission radiative d'où l'analyse de l'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$

La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ bien que faible ($0 \rightarrow 0$) permet de déterminer le nombre de sites et la distance terre rare - coordinaat.

Les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ renseignent sur la symétrie du site occupé par l'euporium (nombre de composantes Stark pour ${}^7\text{F}_1$ et ${}^7\text{F}_2$). Le rapport des intensités ($I_{5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2} / I_{5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1}$) renseigne sur l'écart à la centrosymétrie du site.

L'absence de la transition $\Delta J=2$ indique la présence d'un centre d'inversion.

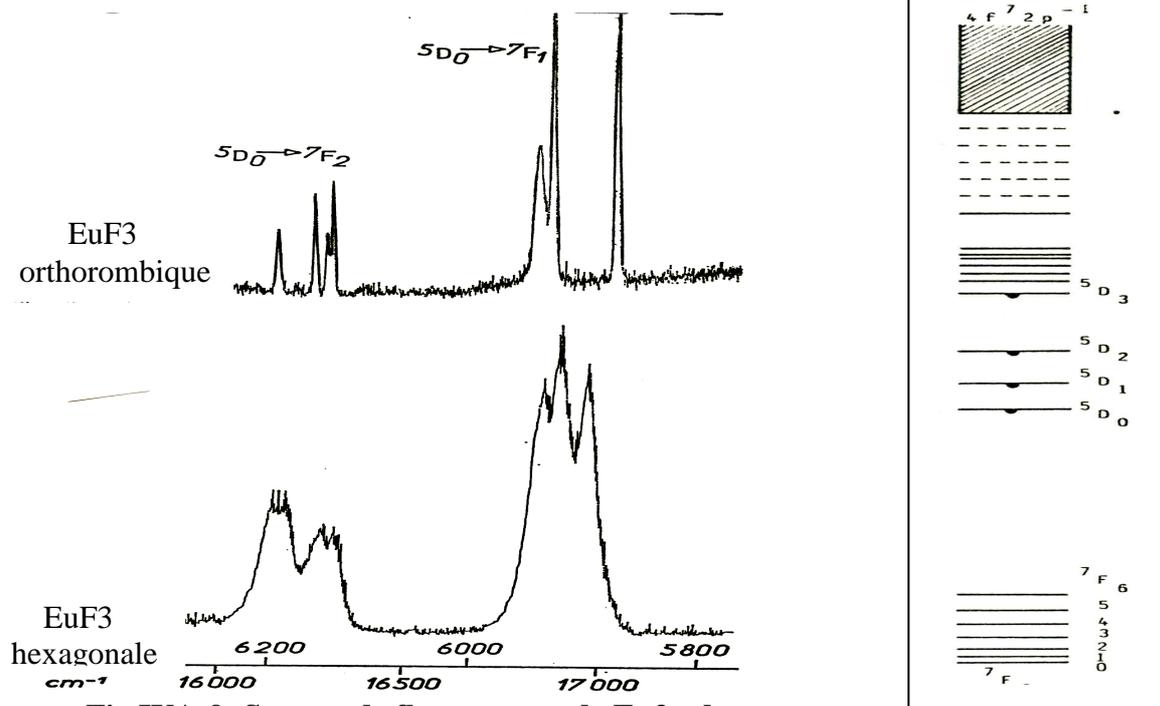


Fig.IVA-9- Spectre de fluorescence de Eu³⁺ dans les deux variétés allotropiques de EuF₃

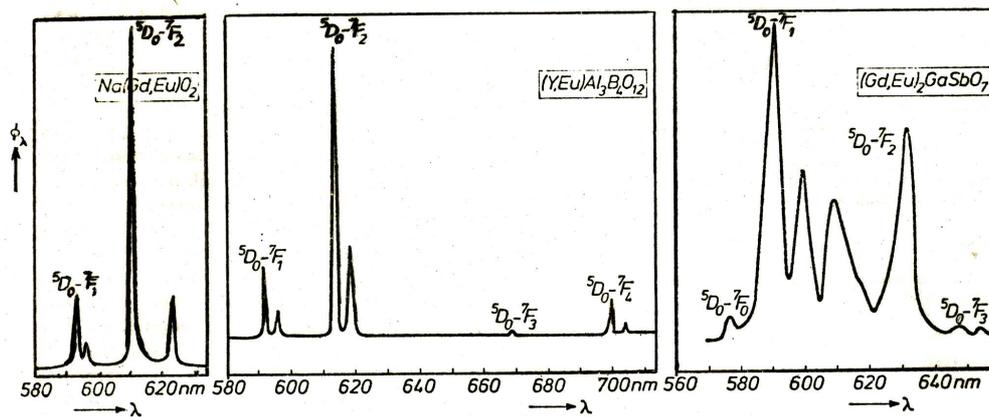


Fig.IVA-10- Spectres d'émission de l'ion Eu³⁺ dans des sites non centrosymétriques (λ_{exc} = 254 nm), la couleur de l'émission est rouge

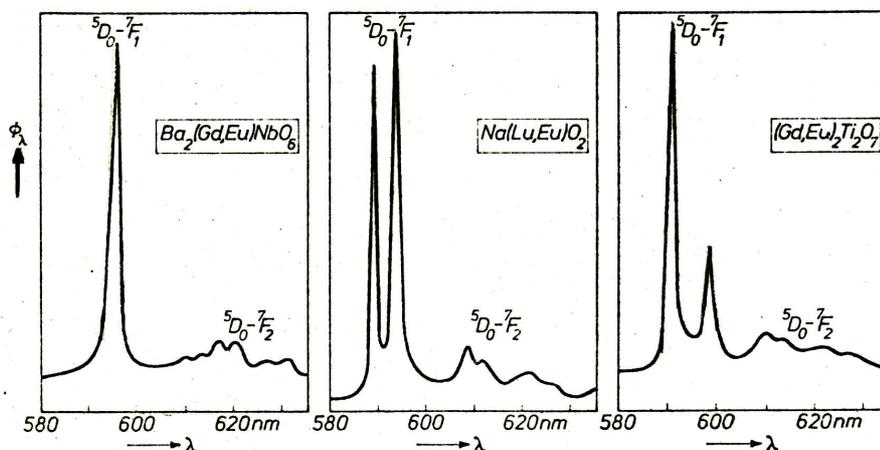


Fig.IVA-11-Spectre d'émission de l'ion Eu³⁺ dans des sites centrosymétriques (λ_{exc} = 254 nm), la couleur de l'émission est orange.

Pr. N. EL JOUHARI,

Master Chimie, Cours « Luminescence des matériaux »

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

IVA-2-2- Cas des niveaux *sous forme de bandes*

a) Bandes $4f^{n-1} 5d$ des ions terres rares

Les orbitales 5d étant externes, les effets du champ cristallin sont extrêmement grands. Les spectres présentent des bandes larges donc difficilement analysables de façon fine.

On peut observer un abaissement des barycentres des niveaux dû essentiellement à l'augmentation du degré de covalence de la liaison cation – ligand: c'est l'effet néphélauxétique. Les ions les plus intéressants sont Ce^{3+} et Eu^{2+} :

i) Cas de Ce^{3+}

L'émission de Ce^{3+} correspond aux transitions $5d \rightarrow 4f$ permises par les règles de sélection donc très intenses. Selon la matrice l'émission peut se situer dans le proche UV ou dans le visible.

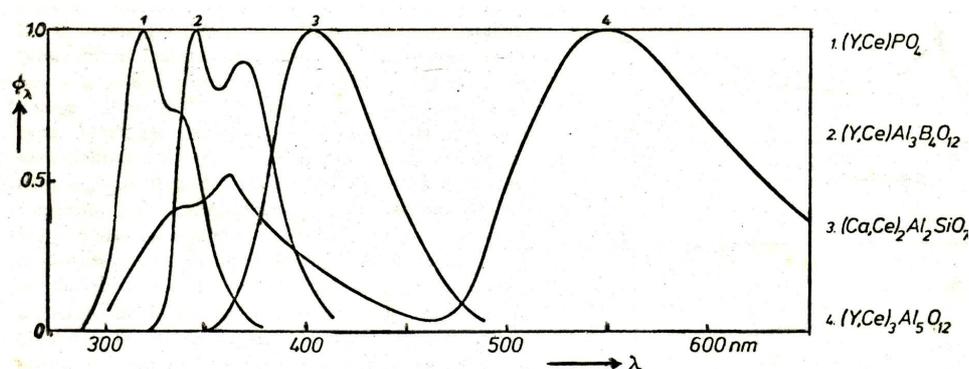
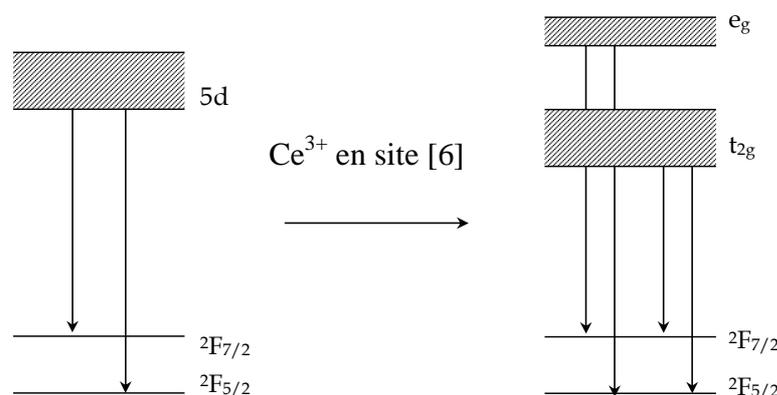


Fig.IV-11-Spectre d'émission de Ce^{3+} ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$)

(1) $YPO_4: Ce$ (2) $Y Al_3B_4O: Ce$ (3) $Ca_2Al_2S: Ce$ (4) $Y_3Al_5O_{12}: Ce$

La force du champ cristallin croît



Lorsque le champ cristallin est fort, on observe un éclatement des niveaux $4f^0 5d$ de Ce^{3+} (exemple: Grenats) et par conséquent deux bandes d'émission, une dans le visible et l'autre dans l'UV.

ii) Cas de Eu^{2+}

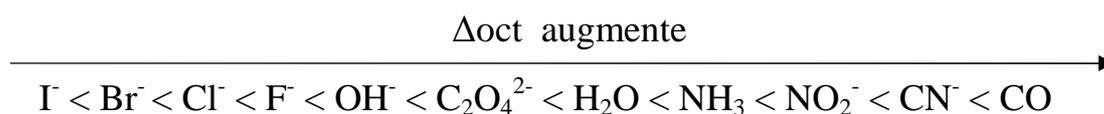
Les transitions mises en jeu ($4f \rightarrow 5d$) sont permises par les règles de sélection. En général, la bande $4f^6 5d$ recouvre les niveaux $4f^7$.

L'effet néphélauxétique et le champ des ligands déplacent l'émission vers les basses énergies (grandes longueurs d'ondes). L'émission se situe dans le proche UV lorsque les liaisons formées par Eu^{2+} sont fortement ioniques (cas des fluorures) et dans le vert, le jaune et même le rouge lorsque le caractère covalent de la liaison Eu - ligand est marqué (cas des sulfures).

b) Bandes 3d

La spectroscopie d'absorption fournit un des rares moyens pour l'étude des complexes en solution. Elle permet de déterminer la géométrie des complexes et la nature probable des coordinats. En effet, les éléments à électrons **d** ont des spectres caractéristiques de la nature des coordinats et de la géométrie, par exemple pour une géométrie donnée la couleur varie d'une façon marquée selon la nature des coordinats.

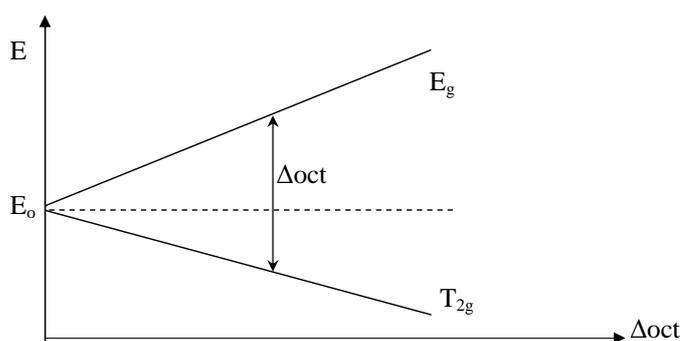
On classe les ligands selon la valeur de Dq dans une série spectroscopique :



Série Spectrochimique

Dq est le paramètre du champ des ligands.

Δ_{oct} est l'éclatement des niveaux du cation sous l'effet du champ de ligands de symétrie O_h .



Lorsque Dq croît, les bandes d'absorption sont déplacées vers le bleu ce qui permet de distinguer les complexes de symétrie O_h des complexes de symétrie T_d .

En général pour un même métal et les mêmes ligands $\Delta t \cong 4\Delta_{\text{oct}}/9$. Les valeurs de Δt sont généralement faibles.

Exemple : Co^{2+} (d^7)

* $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Symétrie O_h absorbe à 590 nm (**Couleur rose**)

* $[\text{Co}(\text{Cl}_4)]^{2-}$ Symétrie T_d absorbe à 690 nm (**Couleur bleu** 60 fois plus intense).

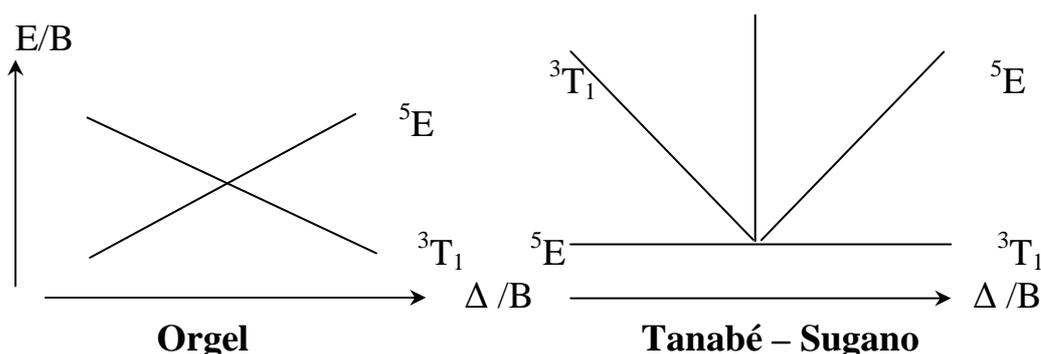
En phase solide les ions 3d sont utilisés comme sondes structurales (ex.: Mn^{2+} , Cr^{3+}). Ils permettent d'avoir des informations structurales telles que la symétrie du site occupé (T_d ou O_h) et la force du champ cristallin.

Souvent, les ions **d** occupent des sites de symétrie cubique: le nombre de paramètres nécessaires pour décrire l'ensemble des niveaux d'énergie est alors assez réduit, Il y a en général les paramètres B et C (interaction électrostatique) et le paramètre du champ cristallin B_0^4 que l'on note Dq (ou $\Delta=10Dq$). Le rapport C/B étant à peu près défini ($\cong 4,5$). Un seul paramètre électrostatique peut être utilisé (en général B).

Pour chaque valeur de Δ , on peut calculer l'énergie E des différents niveaux par la méthode exposée dans la partie théorique (Généralités). L'évolution $E/B = f(\Delta/B)$ conduit aux diagrammes d'Orgel et Tanabé – Sugano:

- Les diagrammes d'Orgel représentent les énergies absolues des niveaux énergétiques en fonction du champ cristallin.
- Les diagrammes de Tanabé - Sugano représentent les énergies relatives par rapport au niveau fondamental pris comme origine.

Exemple : niveaux 5E et 3T_1 de la configuration d^4



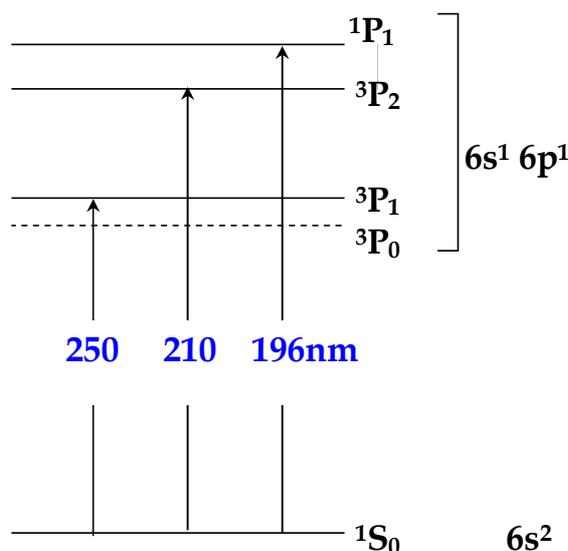
La représentation de Tanabé - Sugano est plus facile à utiliser (car origine fixe).

* Lorsqu'on passe d'une symétrie O_h à une symétrie T_d ou cubique seul le signe de Dq change. De même lorsqu'on passe d'une configuration d^n à une configuration d^{10-n} seul le signe de Dq change (à cause de l'équivalence électron-trou). Le nombre et la nature des termes spectroscopiques restent inchangés. Il s'ensuit que à champ faible $\Delta < 5$, les diagrammes énergétiques sont identiques pour une configuration d^n en symétrie O_h et une configuration d^{10-n} en symétrie T_d .

La limite raisonnable des diagrammes Tanabé - Sugano correspond à $Dq/B \cong 5$ ou $\Delta/B \cong 50$. Pour les éléments **d**, le paramètre **B** est de l'ordre de 700 à 1200 cm^{-1} .

La spectroscopie des ions **3d** est essentiellement une spectroscopie d'absorption car il y a rarement un saut important d'énergie entre niveaux successifs et le retour à l'état fondamental est souvent non radiatif.

c) *Bandes 6s 6p*



Maxima des bandes d'absorption de l'ion Tl⁺ dans KCl

Les ions Tl⁺, Pb²⁺ et Bi³⁺ de configuration électronique [(Xe)4f¹⁴5d¹⁰6s²] présentent des propriétés d'absorption très sensibles à la variation de la basicité optique du milieu. Les transitions 6s → 6p mises en jeu sont permises par la règle de Laporte.

Les états électroniques ne peuvent pas être décrits de façon stricte par les modèles classiques de la répulsion interélectronique et du couplage spin-orbite. Les règles de sélection usuelles peuvent être violées, c'est le cas pour la transition $1S_0 \rightarrow 3P_1$ interdite par la règle de spin et qui donne une bande très intense dans l'UV. Le maximum de cette bande se déplace fortement en fonction de la composition de la matrice hôte.

Ce déplacement est lié à la variation de la covalence de la liaison sonde-ligand.

Ces propriétés des ions lourds (6s²) sont utilisées pour évaluer La **basicité optique** de la matrice d'accueil dans les verres:

Basicité optique d'un verre

Dans le réseau formateur du verre, les anions sont considérés comme une base de Lewis et les cations comme un acide.

La basicité optique d'un verre est l'aptitude d'un anion du réseau formateur à céder son électron à un cation modificateur voisin. Elle permet d'évaluer indirectement le caractère covalent de la liaison cation modificateur – ligand

* La basicité optique peut être calculée théoriquement ou mesurée par une sonde optique: Tl⁺, Pb²⁺ ou Bi³⁺.

IVA-2-3- Cas des Bandes de Transfert de Charge (BTC)

Aucune règle de sélection n'est exigée. Si l'énergie d'excitation est suffisante, un électron du ligand passe sur le cation pour un temps très bref.

Pour un cation donné, la BTC dépend:

- i-** de la nature du ligand (effet des premiers voisins)
- ii-** des liaisons antagonistes (effet des seconds voisins)
- iii-** de la taille du site (effet stérique)

i- Effet des premiers voisins: le transfert de charge est d'autant plus facile que le caractère covalent de la liaison cation - ligand est plus marqué donc plus l'anion est électro-négatif plus le transfert de charge est difficile et nécessite une plus grande énergie.

ii- Effet des seconds voisins: en général, on trouve des BTC à des énergies plus élevées dans le cas des réseaux comportant des ions petits et chargés tel que P^{5+} . Par exemple l'ion Eu^{3+} présente une BTC($4f^7 2p^{-1}$) à des énergies plus élevées dans une matrice phosphatée ($-P-O-Eu$) que dans une matrice de vanadate ($-V-O-Eu$).

En général, plus les liaisons du réseau formateur sont covalentes plus les liaisons antagonistes Eu-ligand sont ioniques et plus la BTC se trouve à des énergies plus élevées.

iii- L'effet stérique: ce 3^{ème} effet vient souvent s'opposer à l'effet des seconds voisins. Lorsque les deux effets coexistent, les résultats expérimentaux sont utilisés pour déterminer la nature de l'effet prédominant

IVB- QUELQUES APPLICATIONS DANS LA VIE COTIDIENNE

Les propriétés optiques des luminophores sont très riches; elles ont conduit à des applications directes très importantes tels que l'éclairage et aussi à des phénomènes fondamentaux pour la mise au point de matériaux photoniques mettant en œuvre des phénomènes extrêmement variés: doublage de fréquence, effet laser, effet Raman stimulé etc.

IVB-1- Quelques domaines d'application

- Eclairage domestique.
- Visualisation: écrans de télévision en couleur, microordinateurs, oscilloscopes.
- Lasers solides.
- Radiologie: écrans renforçateurs des rayons X.
- Applications thérapeutiques des lasers: ophtalmologie, dermatologie...
- Imagerie médicale.
- Scintillateurs: physique nucléaire et tomographie (scanner).
- Marquage fluorescent: domaine biomédical...
- Concentrateurs solaires.

IVB-2- Eclairage fluorescent

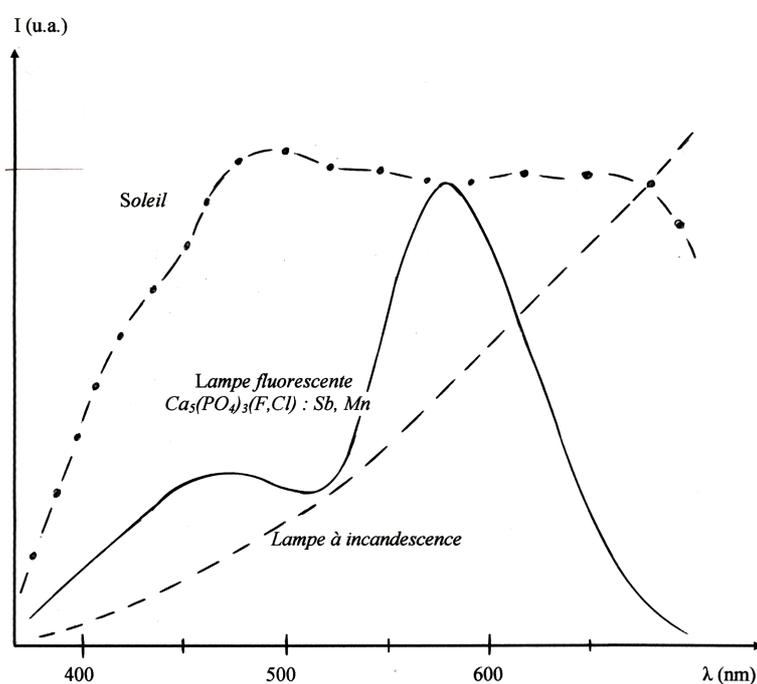


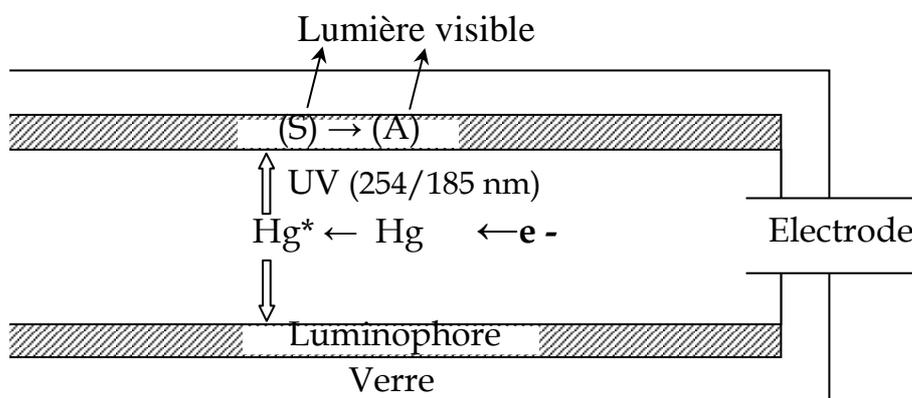
Figure IVB-1- Répartition spectrale de l'émission solaire comparée à celle des deux sources de lumière utilisées pour l'éclairage domestique

* Avantages

Les lampes fluorescentes présentent plusieurs avantages:

- une consommation inférieure à celle des lampes à incandescence jusqu'à 10 fois moins.
- l'énergie émise est concentrée dans le visible et ne présente pas de pertes sous forme de chaleur.
- la lumière émise donne l'impression d'un blanc plus naturel.

* Fonctionnement



FigureIVB-2- Coupe schématique d'une lampe fluorescente classique

Examinons le fonctionnement des lampes à vapeur de mercure basse pression. La lampe est remplie par un gaz rare à une pression de 400Pa contenant du mercure à la pression de 0.8Pa. Une décharge électrique excite les atomes de mercure qui en retournant à l'état fondamental émettent une radiation ultraviolette principalement à 254 (85%) et également 185 (12%) nm. La radiation principale est convertie en lumière blanche par une couche de luminophore recouvrant la face interne du tube.

La première génération des lampes fluorescentes utilise des phosphates comme luminophore: c'est l'apatite $[Ca_5(PO_4)_3(F, Cl): Sb, Mn]$ dopée à la fois par Sb^{3+} et Mn^{2+} ; la lumière blanche est obtenue par un ajustement des proportions de ces deux activateurs: une partie de l'énergie absorbée par les ions Sb^{3+} est transférée aux ions Mn^{2+} . L'émission de l'antimoine culmine vers 480 nm et celle du manganèse vers 600 nm, la combinaison des deux émissions simultanées produisant la lumière blanche.

La deuxième génération de lampes, les lampes tricolores, met en œuvre la combinaison de trois luminophores émettant chacun dans un intervalle de longueur d'onde étroit centré respectivement à 450nm (bleu), 550nm (vert) et 610nm (rouge). La mise au point de ces luminophores a été possible par la compréhension de la spectroscopie des ions terre rare. Les phosphates ont trouvé leur application pour l'optimisation de la composante bleue ((SrBaCa)₁₀(PO₄)₆Cl₂: Eu) et de la composante verte ((La,Ce,Tb)PO₄: Ce,Tb).

Le tableau suivant rassemble les phosphates actuellement disponibles dans les catalogues des fabricants de luminophores.

Phosphates commerciaux utilisés pour l'éclairage

Formule commerciale	Couleur de l'émission	λ_{emis}
Ba ₂ P ₂ O ₇ : Ti	Bleu-verte	494
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F: Sb	Bleue	482
Sr ₂ P ₂ O ₇ : Sn	Bleue	460
Sr ₅ (PO ₄) ₃ F: Sb, Mn	Bleue-verte	509
Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl: Eu	Bleue	447
(Ca,Zn,Mg) ₃ (PO ₄) ₂ : Sn	Orange	610
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F: Sb, Mn	Blanche	
(SrBaCa) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ : Eu	Bleue	450
LaPO ₄ : Ce,Tb	Verte	546

La figure (IVB-3) schématise le mécanisme d'émission du luminophore (SrBaCa)₁₀(PO₄)₆Cl₂: Eu²⁺: l'excitation et l'émission mettent en jeu les niveaux inférieurs des configurations 4f⁷ et 4f⁶5d de Eu²⁺. Les spectres d'excitation et d'émission se présentent donc sous la forme de bandes larges.

Le mécanisme de luminescence de LaPO₄: Ce,Tb est plus complexe. Le phosphate LaPO₄ est codopé par Ce³⁺ et Tb³⁺. L'ion cérium excité à 253.7nm donne son énergie à l'ion Tb³⁺ qui émet dans le vert à 542nm. Le cérium agit comme donneur en mettant en jeu des transitions de type 4f ↔ 5d. Le champ cristallin au site du cérium et la covalence des liaisons Ce–O sont tels que l'énergie d'émission du donneur recouvre exactement les niveaux d'excitation possibles du Tb³⁺ qui joue le rôle d'accepteur. L'émission verte ⁵D₄ → ⁷F₅ se présente sous la forme d'une raie étroite puisqu'elle correspond à une transition de la configuration 4f⁸.

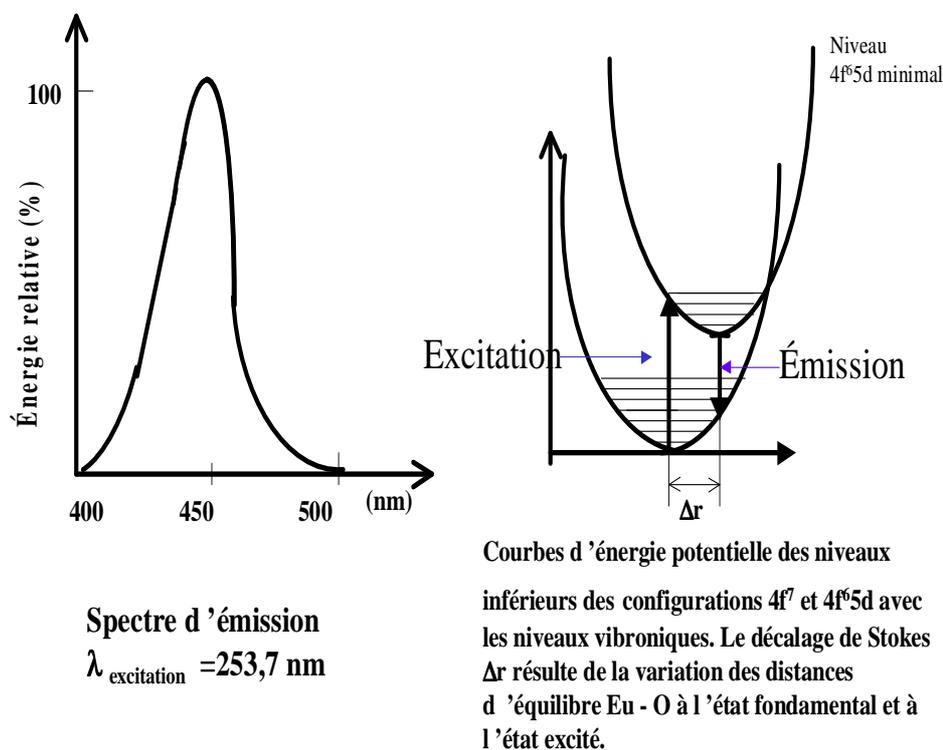


Figure IVB-3: Mécanisme de luminescence de Eu^{2+} dans $(\text{SrBaCa})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$

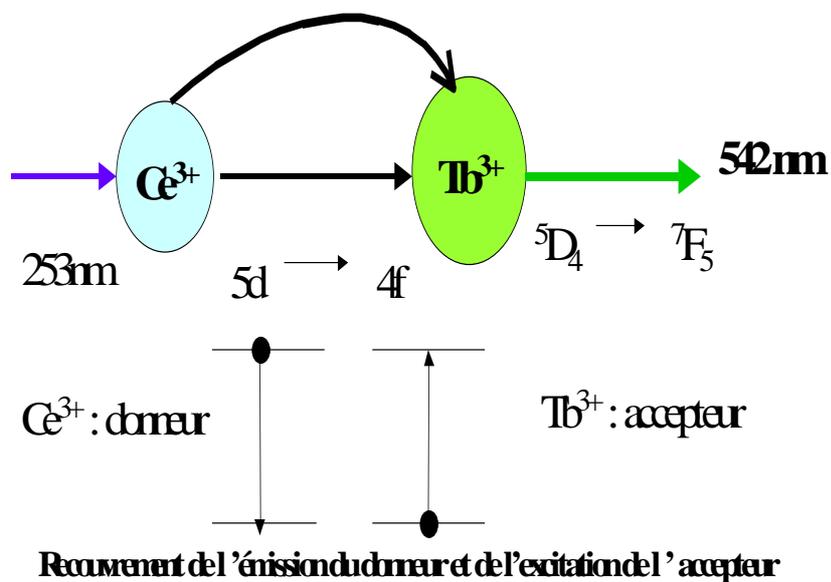


Figure IVB-4- Schéma des processus de luminescence du phosphate $\text{LaPO}_4: \text{Ce}, \text{Tb}$