

Chimie et Matériaux Inorganiques 2A – 2019

Partie II : De la molécule au matériau

Les gens sont comme les cristaux.
Ce sont leurs défauts qui les rendent intéressants.

Sir Charles Frank, physicien britannique



Luminescence

Lanthanides, Lasers

sophie.norvez@espci.fr

Sommaire

I. Luminescence

1. Principe, fluorescence vs phosphorescence
2. Différents phénomènes de luminescence
 - 2.1. Causes physiques
 - 2.2. Causes chimiques organiques
 - 2.3. Causes impliquant des ions luminescents : luminophores

II. Luminophores

1. Matériaux inorganiques luminescents
2. Lanthanides

III Luminescence et lasers

1. Principes
2. Calcul des termes spectroscopiques, diagrammes de Tanabe-Sugano
3. Lasers
 - 3.1. Laser à rubis
 - 3.2. Lasers et lanthanides

IV. Luminophores vs LEDs

La même calcite photographiée...



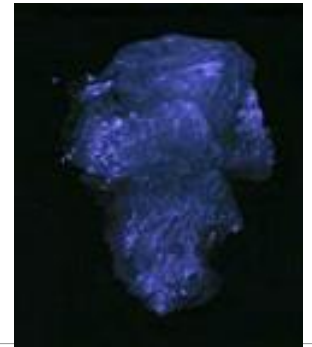
en lumière du jour



sous ondes longues
365 nm



sous ondes courtes
254 nm

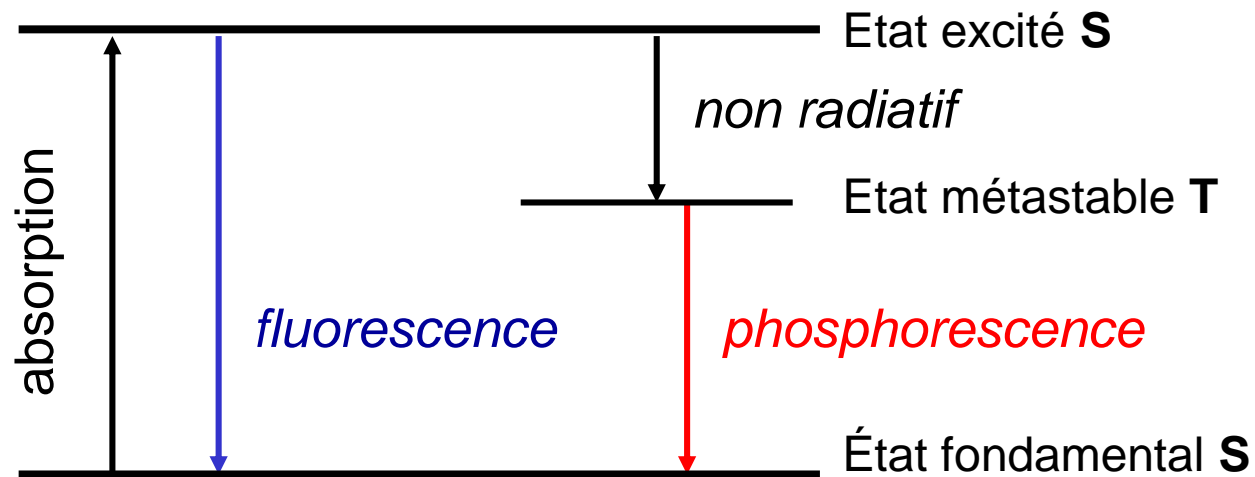


... après avoir éteint les
ondes courtes
phosphorescence

I. Luminescence

1. Principe.

Emission de lumière par un matériau qui absorbe de l'énergie

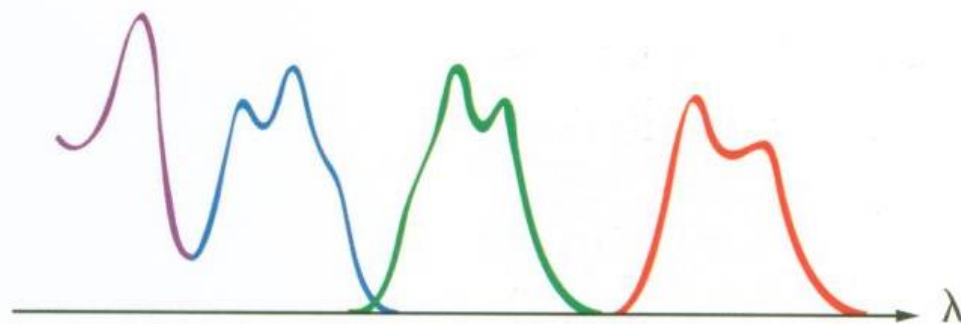
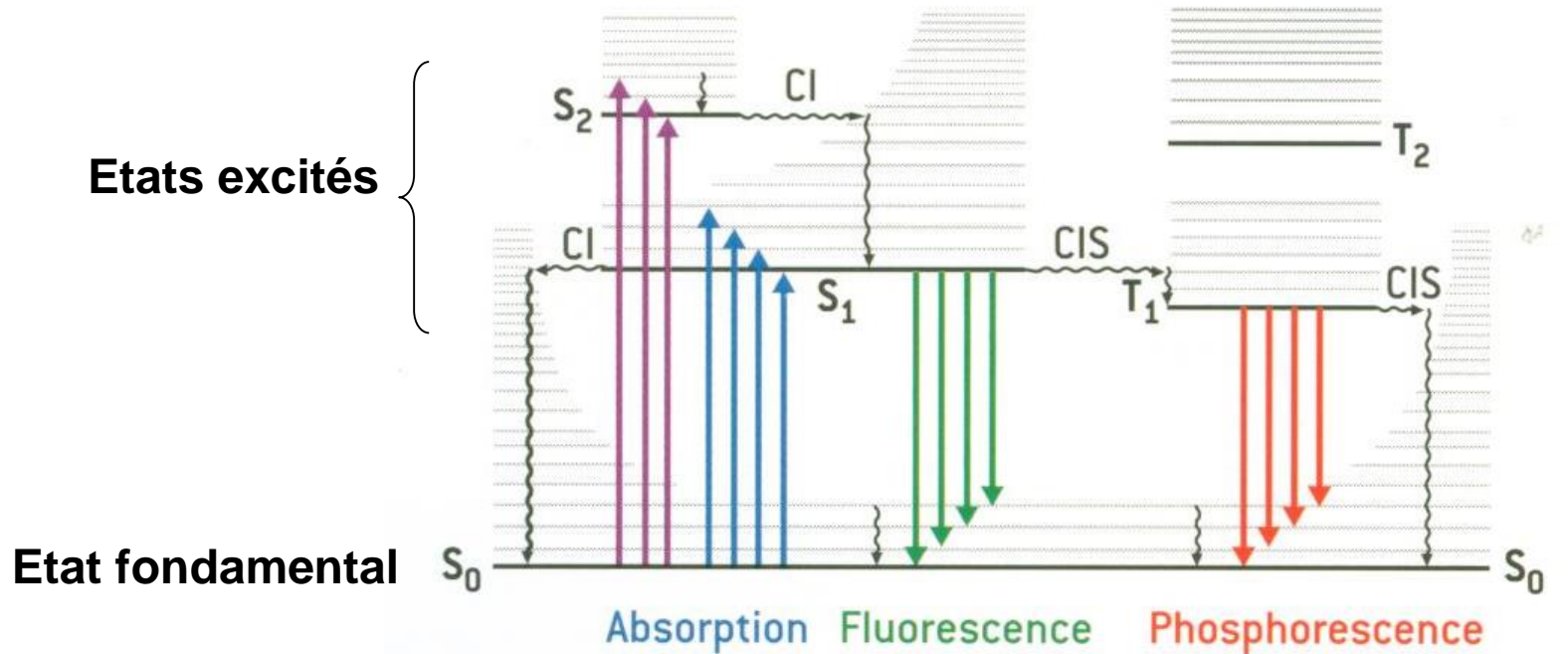


S état singulet ($S = 0 \Rightarrow 2S+1 = 1$)

T état triplet ($S = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3$)

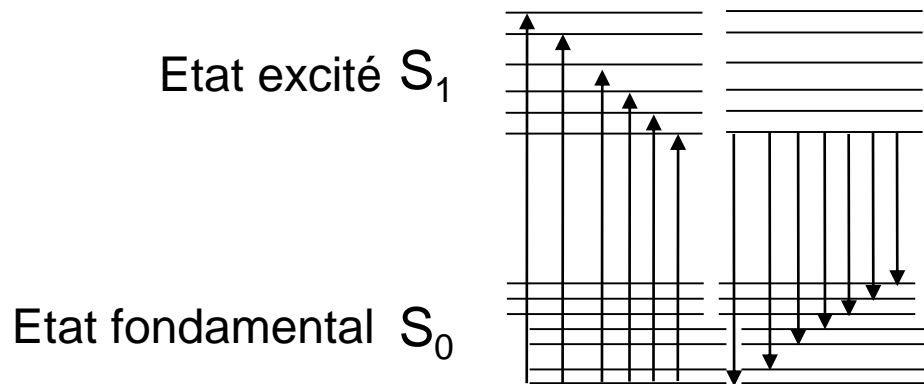
La fluorescence cesse dès que l'excitation s'arrête, alors que la phosphorescence persiste.

Diagramme de Perrin-Jablonski



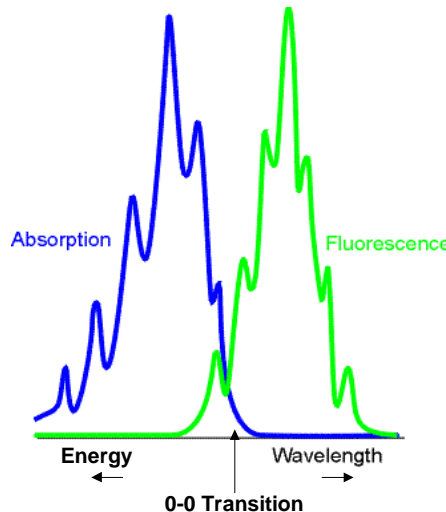
CI Conversion Interne
CIS Croisement InterSystème

Spectre d'émission de fluorescence = histogramme des énergies libérées par la population de fluorophores lors de la transition radiative vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental S_0 .



Absorption :

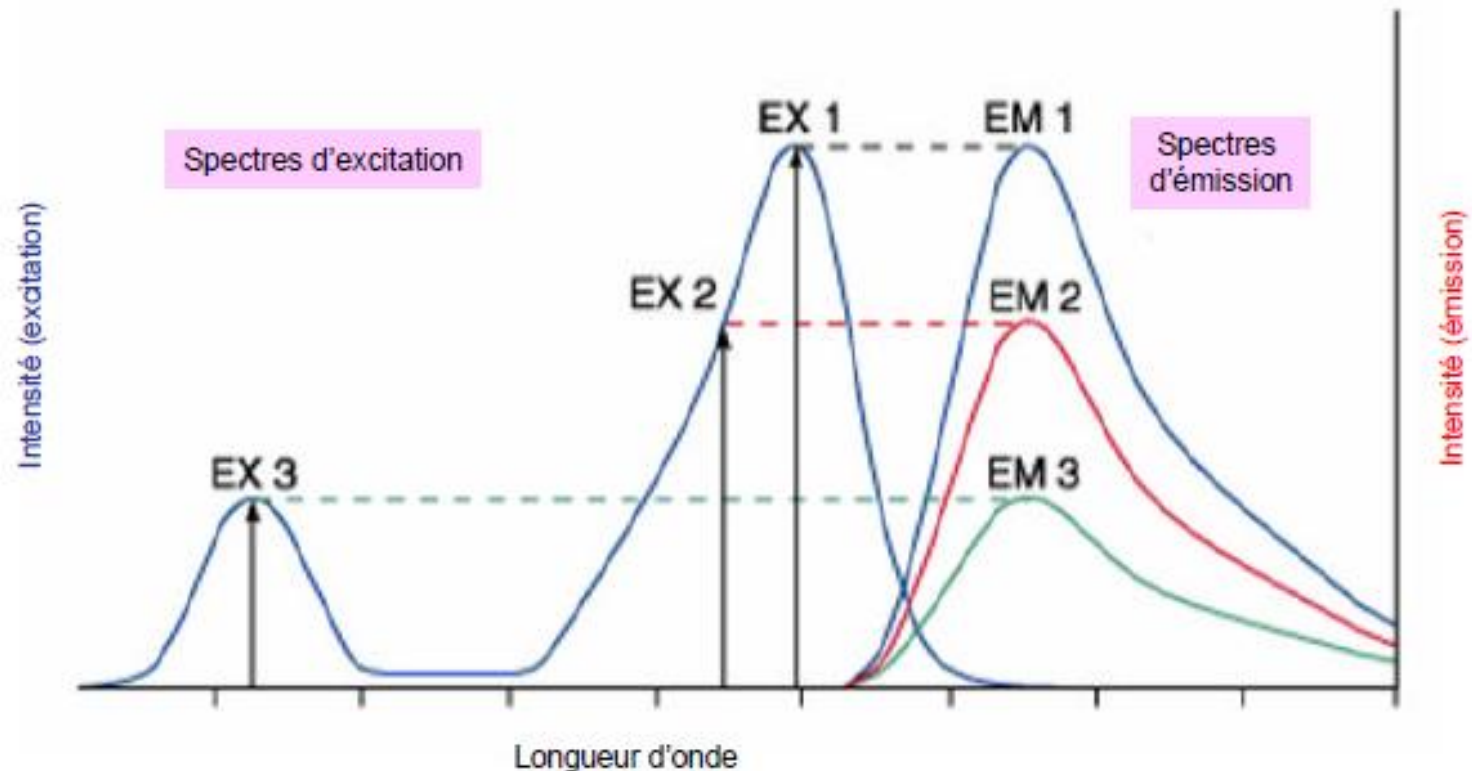
- structure vibrationnelle caractéristique de l'état S_1
- sensible à l'environnement des chromophores



Fluorescence :

- structure vibrationnelle caractéristique de l'état S_0
- déplacement de Stokes : $\lambda_{\text{émission}} > \lambda_{\text{absorption}}$
- spectre d'émission en miroir du spectre d'absorption
- sensible à la dynamique moléculaire (10 ns)
- diminue quand $T \uparrow$

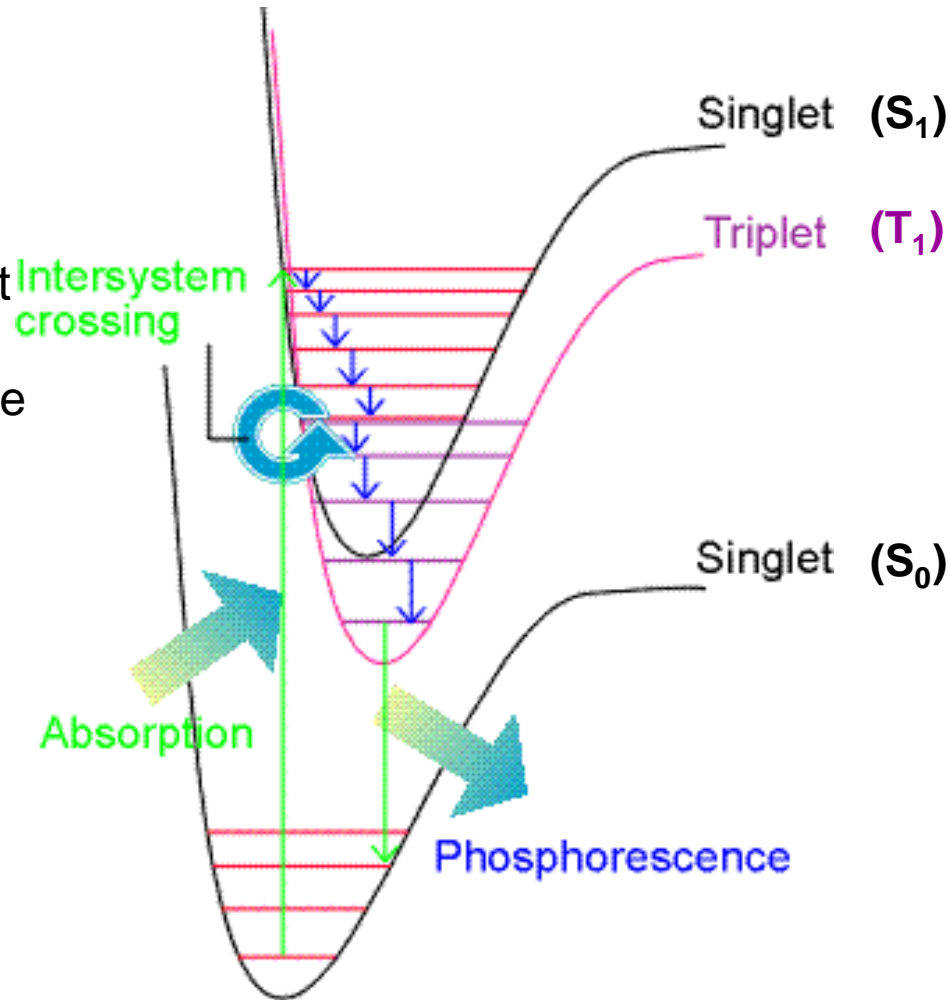
L'excitation d'un chromophore à différentes λ ne change pas le profil d'émission correspondant, mais l'intensité d'émission est proportionnelle à l'intensité de l'excitation :



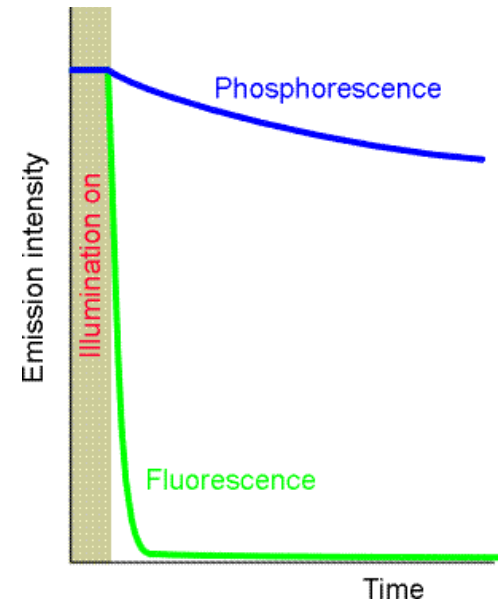
Phosphorescence

2. Switch d'un état singulet à un état triplet par couplage spin-orbite

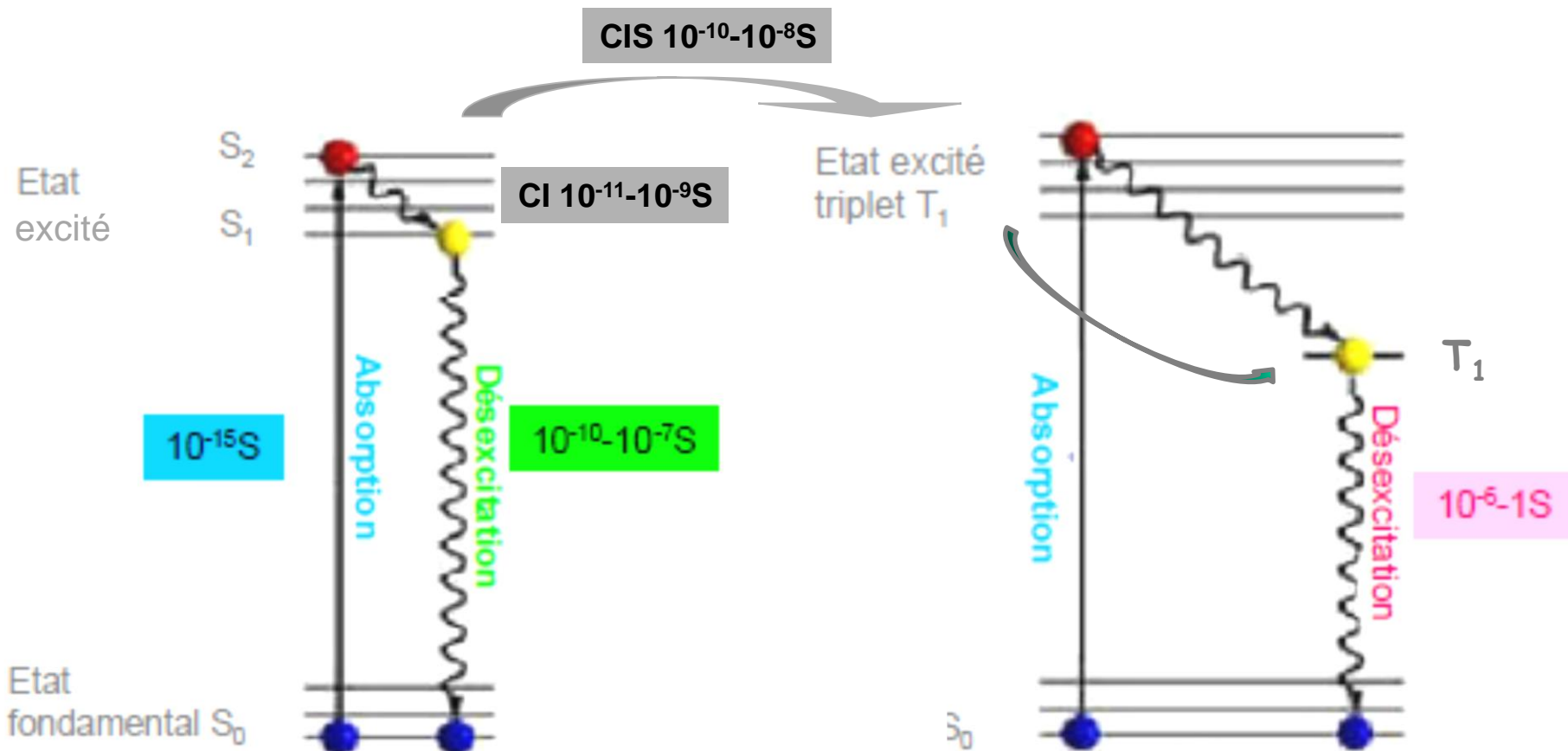
1. Absorption



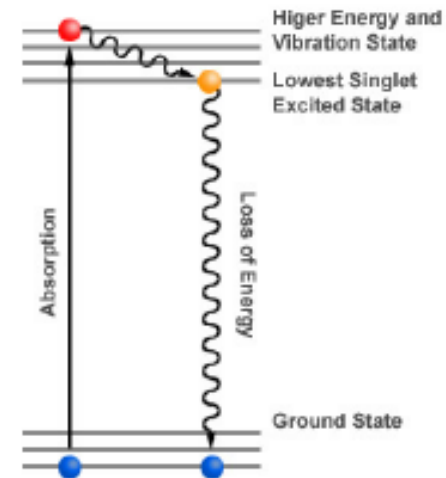
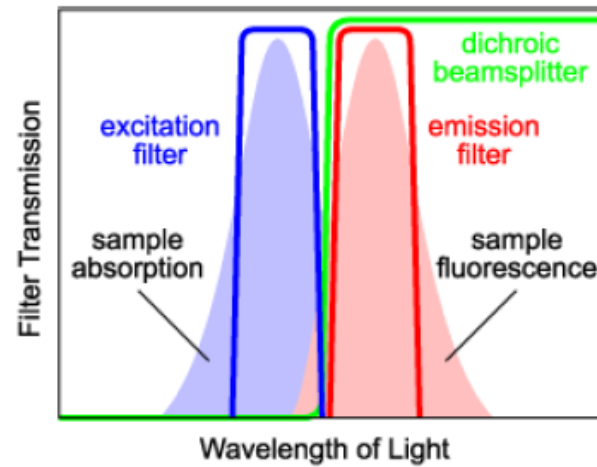
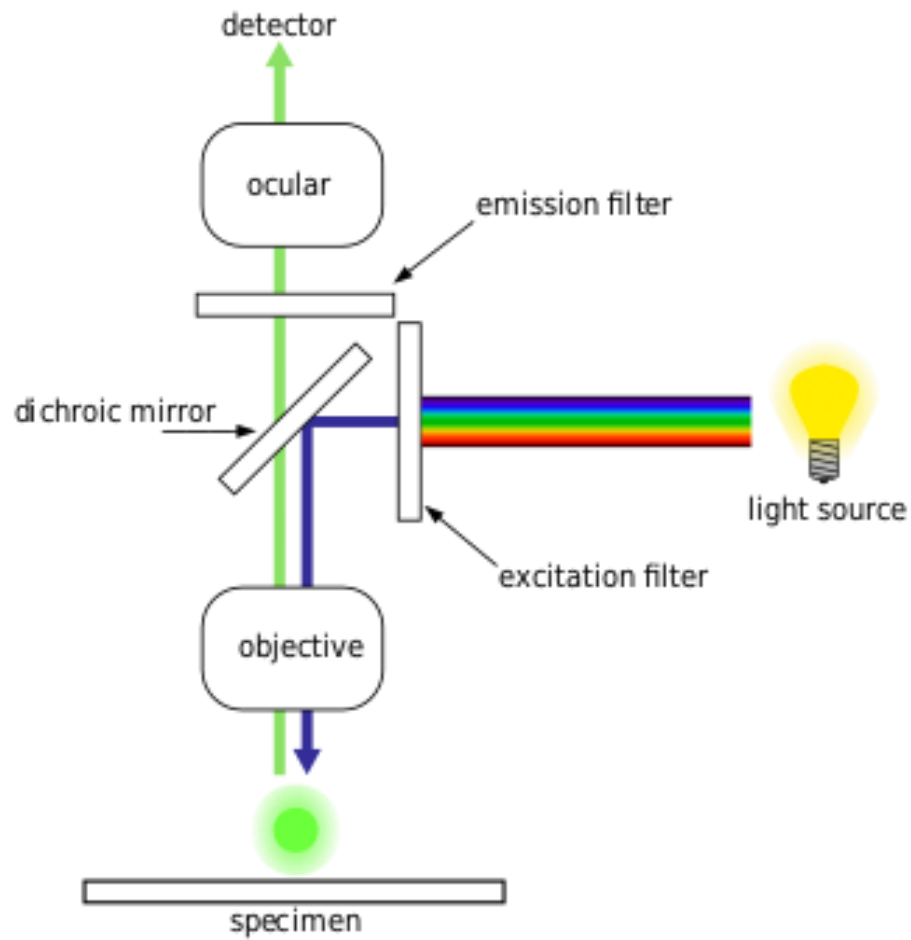
3. L'état triplet est un réservoir radiatif car le retour à l'état fondamental est interdit de spin



Fluorescence vs Phosphorescence



Fluorescence Microscopy



2. Différents types d'excitation.

causes physiques { ➤ **Tribo**luminescence
➤ **Sono**luminescence

causes organiques { ➤ **Chimi**luminescence *cf TP* ➔
➤ **Bio**luminescence

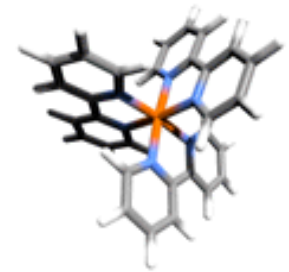
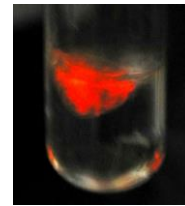
➤ **Thermo**luminescence

➤ **Photo**luminescence (tubes fluo, lasers)

➤ **Cathodo**luminescence (tubes cathodiques)

➤ **Électro**luminescence (LED) *cf TP*

Luminescence de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$
(Transfert de charge ligand/métal)



Luminophores

II. Luminophores

1. Matériaux inorganiques luminescents

La luminescence est due à la présence de défauts :

- Imperfections du cristal (intrinsèque)
- Impuretés ou dopants ajoutés (extrinsèque)

Les imperfections du cristal introduisent des pièges dans la bande interdite

- **Cristal-hôte** doit être transparent dans le visible

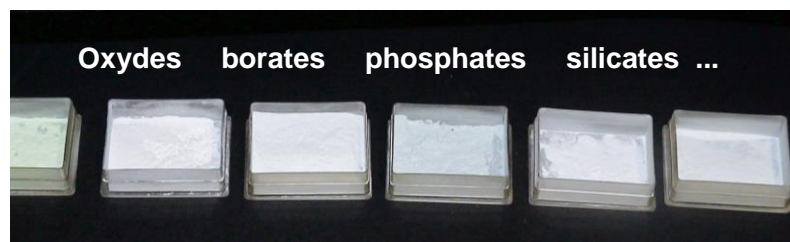
➡ *semi-conducteurs à large gap et isolants*

- Dopé par un **cation luminescent**

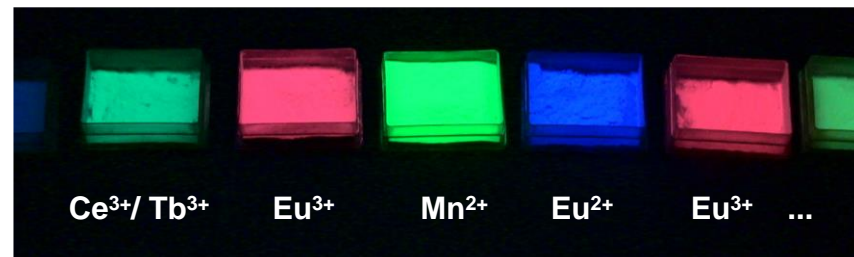
➡ *Poudres ou couches minces pour l'éclairage, les écrans*

➡ *Scintillateurs : détection des particules de haute énergie*

Luminophores : Luminescence inorganique



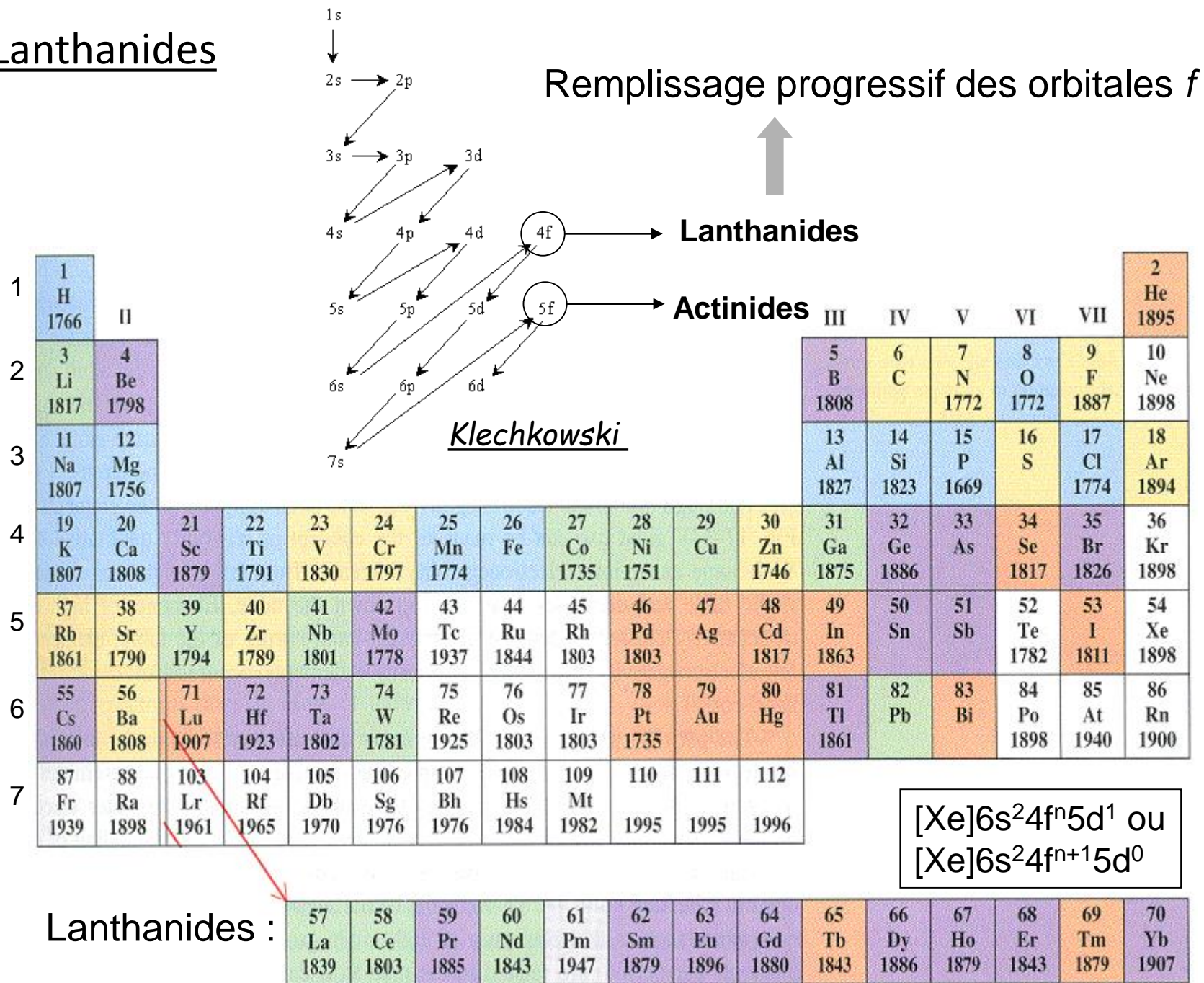
UV
→



Grande variété de mécanismes :

cations	transition	Δl	$\tau(s)$
Ti ³⁺ , V ²⁺ , Cr³⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	3d → 3d	0	10 ⁻² -10 ⁻¹
Cu ⁺	4s → 3d	2	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴
Ag ⁺	5s → 4d	2	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵
In ⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺	5p → 5s	1	
Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	6p → 6s	1	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵
(Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺)	4f → 4f	0	10 ⁻⁴ -10 ⁻²
Ce ³⁺	5d → 4f	1	2 10 ⁻⁸ -4 10 ⁻⁸
Eu ²⁺			5 10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
Oxydes type VO ₄ ³⁻	transfert de charge O → M		10 ⁻³
WO ₄ ²⁻			10 ⁻⁵

2. Lanthanides

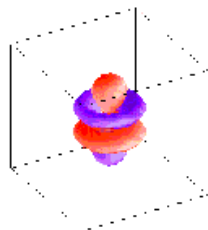


2.1. Les 7 orbitales f

$$l = 3$$

$$-3 \leq m_l \leq +3$$

$$f_{z^3} [m_l = 0]$$

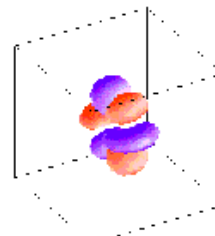
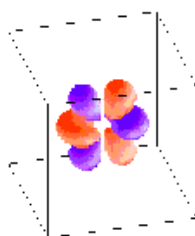


projection
sur le plan xy



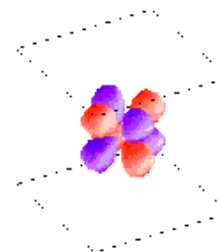
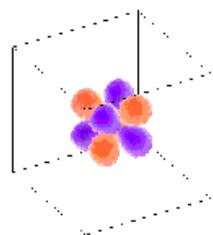
$$m_l = 0$$

$$f_{xz^2} \text{ \& } f_{yz^2} [m_l = \pm 1]$$



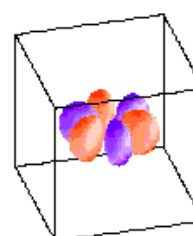
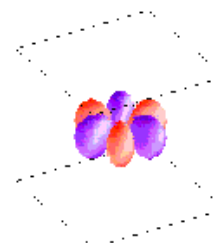
$$m_l = \pm 1$$

$$f_{xyz} \text{ \& } f_{z(x^2-y^2)} [m_l = \pm 2]$$



$$m_l = \pm 2$$

$$f_{x(x^2-3y^2)} \text{ \& } f_{y(3x^2-y^2)} [m_l = \pm 3]$$



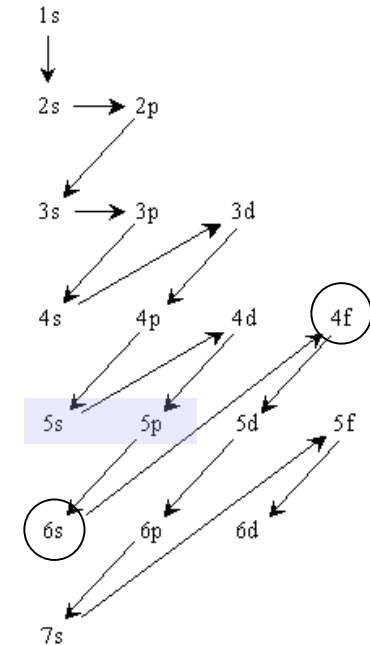
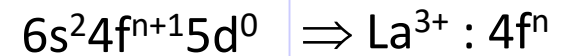
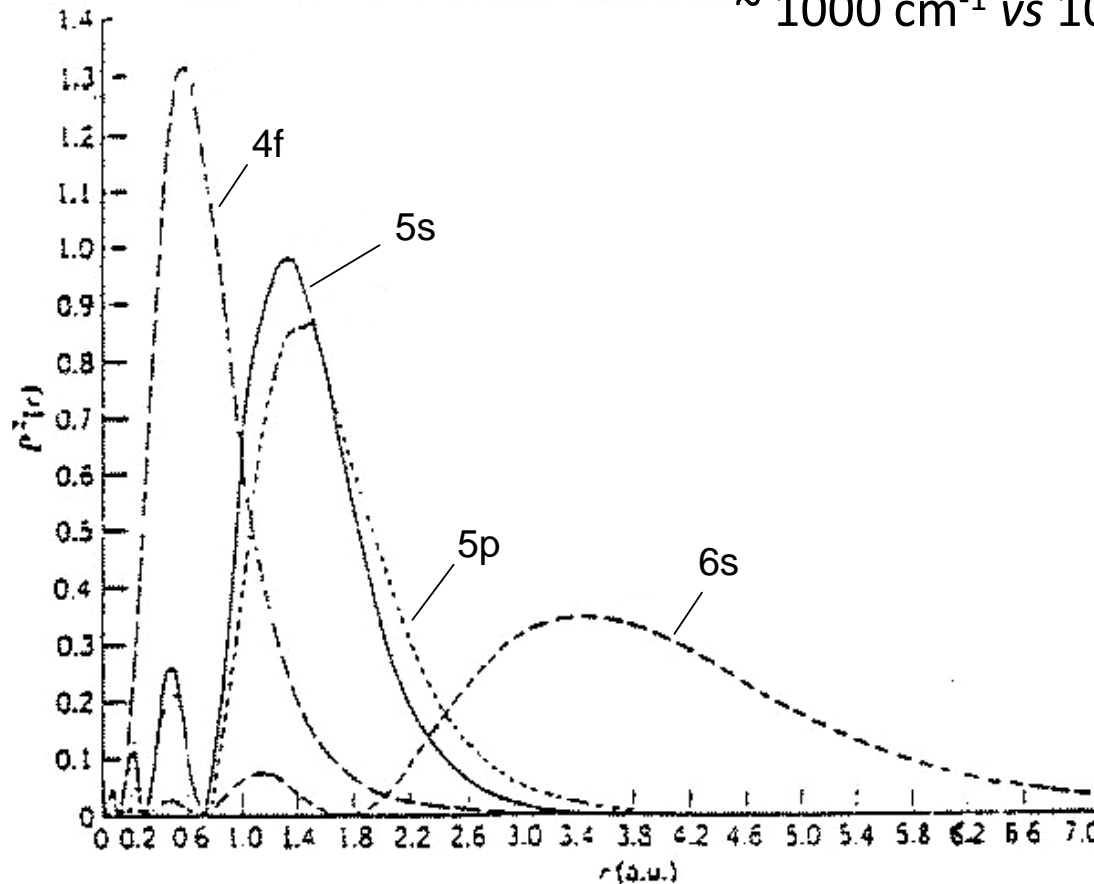
$$m_l = \pm 3$$

2.2. Propriétés chimiques

Les orbitales *f* sont profondes

→ peu d'effet du champ de ligands

~ 1000 cm⁻¹ vs 10000 cm⁻¹ pour les éléments *d*



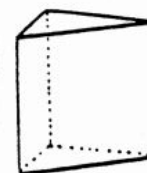
Ln^{3+} : couche externe complète \Rightarrow peu polarisables

\Rightarrow pas de liaisons covalentes = interactions électrostatiques

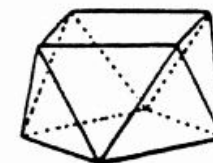
⇒ grande flexibilité dans la coordinence et la géométrie des complexes, qui n'est pas imposée par la direction des orbitales.

A cause de leur taille et de leur charge +3 les terres rares possèdent des coordinences élevées, entre 6 et 12.

	ions lanthanides	ions des métaux de la première série de transition
orbitales	4f	3d
rayon ionique (Å)	1,06-0,85	0,75-0,6
nombre de coordination commun	6,7,8,9 (10,12)	4,6
principaux polyèdres de coordination	prisme trigonal, antiprisme base carrée, dodécaèdre	plan carré, tétraèdre, octaèdre
interactions métal-ligand	faibles sauf pour les chélates	fortes
force des liaisons métal-ligand	déterminée par l'ordre d'électronégativité F>OH>H ₂ O>NO ₃ ⁻ >Cl ⁻	déterminée par les interactions orbitales CN>NH ₃ >H ₂ O>OH>F ⁻
complexes en solution	-ioniques -échange rapide des ligands	- le plus souvent covalent - échange lent des ligands



prisme trigonal



antiprisme base carrée

2.3. Propriétés spectroscopiques

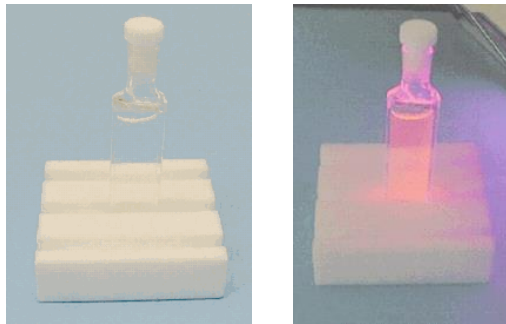
❖ Transitions $f-f$ interdites

➡ *couleurs pâles*

❖ Faible effet du champ de ligands ➡

- Raies d'absorption $f-f$ fines
- Couplage spin-orbite important (raies nombreuses)
- Spectres optiques peu sensibles à l'environnement (spectres solide/liquide/gaz similaires)

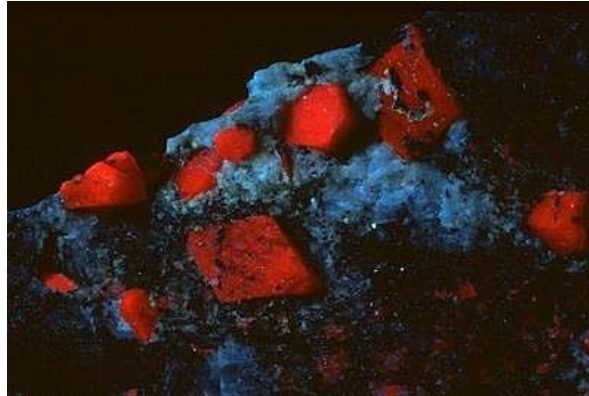
❖ Luminescence



Cf TP synthèse d'un oxyde fluorescent

Emission à 615 nm associée à la transition $^5D_0 - ^7F_2$ des ions Eu^{3+} dans $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_4$ après excitation UV

III. Luminescence et lasers



Luminescence du rubis

1. Lasers

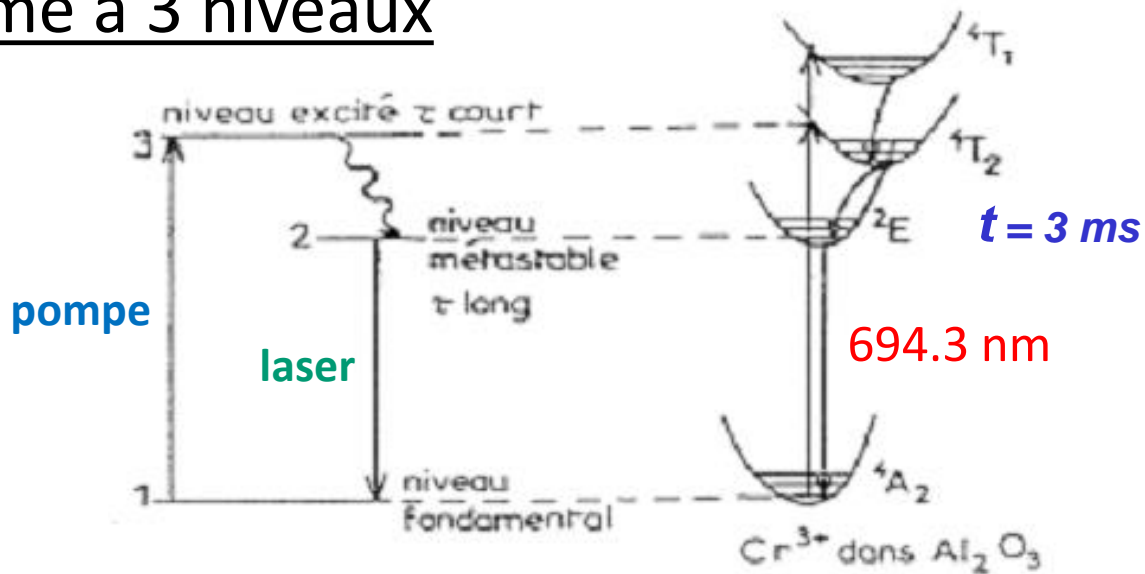
1917 Théorie de l'émission stimulée par Einstein

1953 Le MASER (Charles Townes, prix Nobel 1964)

1960 Le premier laser optique (Théodore Maiman)

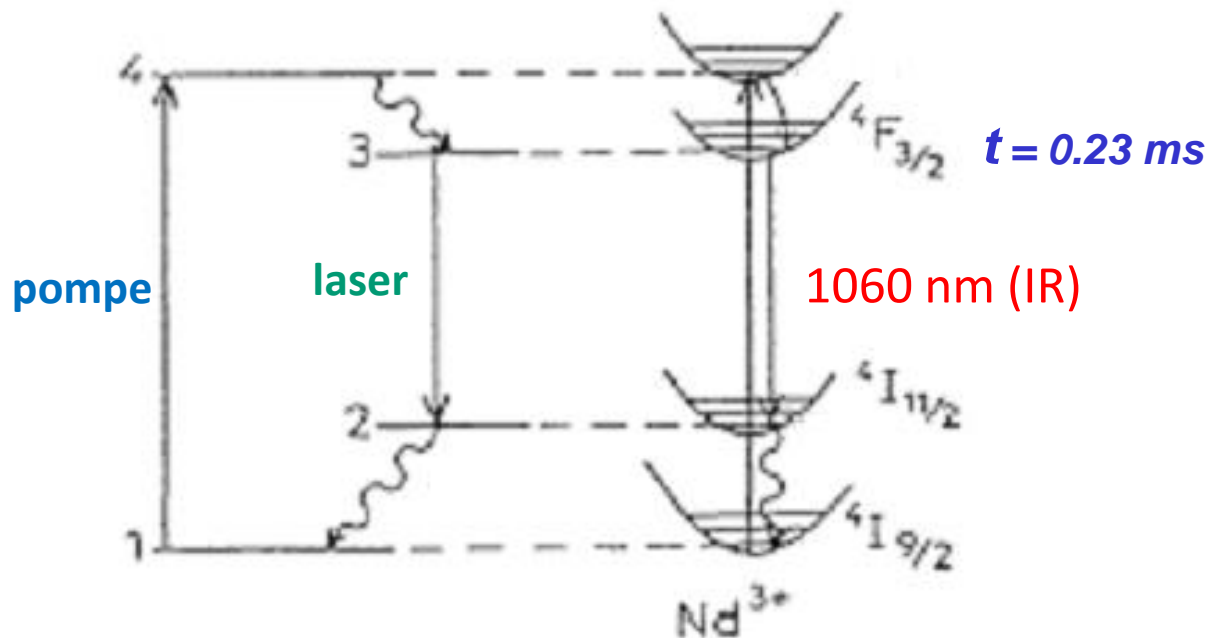
Les ions Cr^{3+} d'un rubis artificiel émettent de la lumière rouge lorsqu'ils sont irradiés par une lampe au xénon

Système à 3 niveaux



Laser à rubis

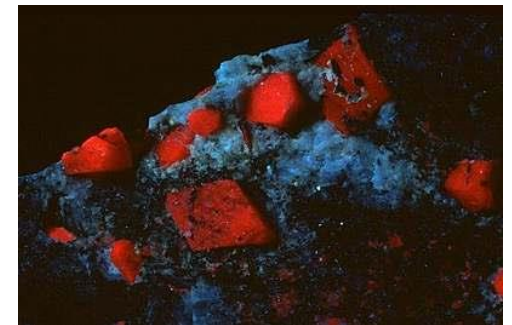
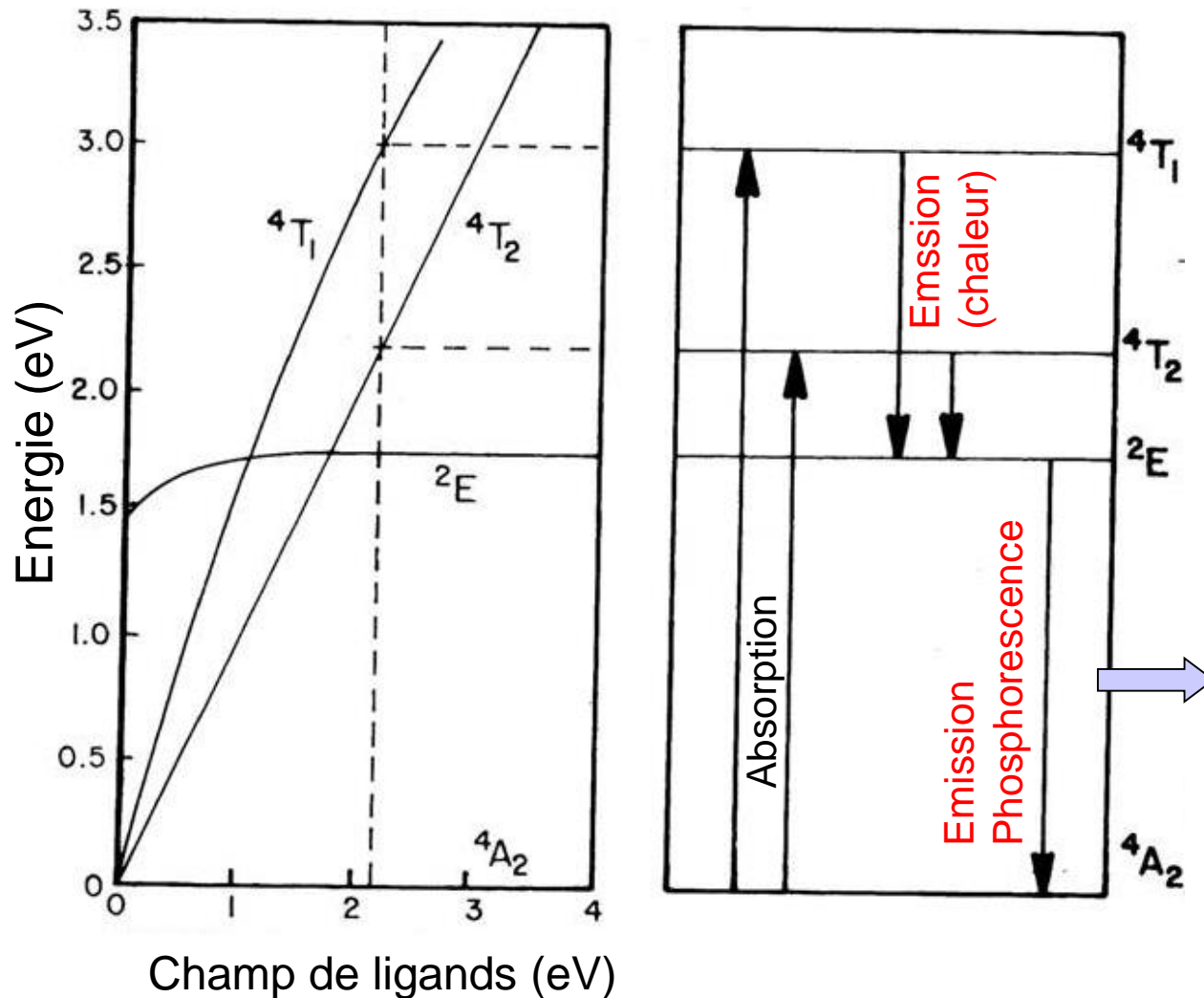
Système à 4 niveaux



Laser YAG

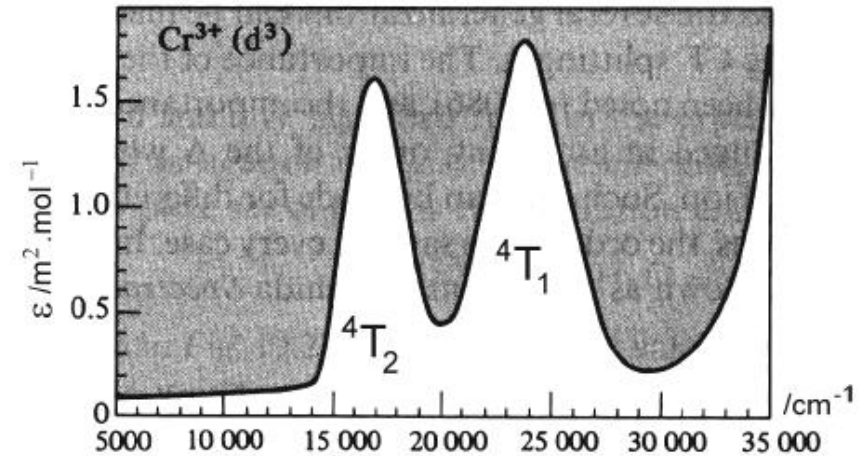
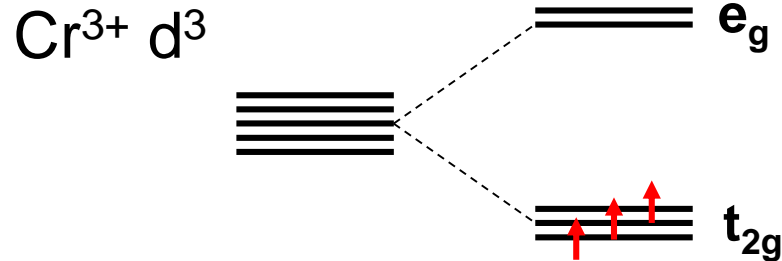
Luminescence du rubis (Cr^{3+} dans Al_2O_3)

Diagramme d'énergie du Cr^{3+} (d^3)



2. Termes spectroscopiques

Position du problème :



La configuration électronique d'un ion ne suffit pas à le caractériser complètement.

Détail d'une configuration \Rightarrow calcul des micro-états

$$\binom{2(2l+1)}{N} = \frac{[2(2l+1)]!}{N! [2(2l+1) - N]!}$$

N nombre d'électrons à placer
 $4l+2$ = nombre maximal d'électrons dans la sous-couche

AN : Cr^{III} $N=3$ $l=2 \Rightarrow$ 120 micro-états

Dégénérés si on néglige la répulsion électronique et le couplage spin-orbite

2.1. Répulsion électronique

Dans un système à plusieurs électrons, il faut tenir compte de la répulsion électronique :

$$\mathbf{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z_M'}{r_i}}_{\mathbf{H}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \mathbf{H}_{R.E.}$$

Les électrons se placent dans les orbitales selon les arrangements appelés micro-états, caractérisés par une valeur de M_L et une valeur de M_S

m_l = projection de \vec{l} sur l'axe de quantification
 m_s = projection de \vec{s} sur l'axe de quantification

$$M_L = \sum m_l \quad M_S = \sum m_s$$

Un **terme spectroscopique** désigne l'ensemble des micro-états caractérisés par une série de valeurs de M_L et M_S définissant une valeur de L et de S

Terme spectroscopique

$$2S+1 \Gamma$$

S nombre quantique de spin total

Γ lettre correspondant au nombre quantique L

même convention que pour l : L=0 \rightarrow S

L=1 \rightarrow P

L=2 \rightarrow D

L=3 \rightarrow F

etc.

$$\text{Dégénérescence du terme} = (2L+1)(2S+1)$$

Cas trivial : N = 1 \rightarrow S = 1/2

s ¹	L=0	terme ² S	2 microétats
p ¹	L=1	terme ² P	6 microétats
d ¹	L=2	terme ² D	10 microétats

Procédure pour N > 1 :

1. Ecrire tous les micro-états
2. Calculer les valeurs de M_L et M_S correspondantes
3. Reconnaître les ensembles de micro-états correspondant à une valeur donnée de L et de S, sachant que :

$$-L \leq M_L \leq +L$$

$$-S \leq M_S \leq +S$$

Exemple : calculer les termes correspondant à un ion libre de configuration p^2

$N=2, l = 1 \rightarrow \underline{15 \text{ micro-états}}$

$m_l =$	$m_s = +1/2$			$m_s = -1/2$			$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
	+1	0	-1	+1	0	-1		
	1	1						

-

$M_L \backslash M_S$	+1	0	-1
+2		$1^+ 1^-$	
+1	$1^+ 0^+$	$0^+ 1^- ; 1^+ 0^-$	$1^- 0^-$
0	$1^+ -1^+$	$1^+ -1^- ; 0^+ 0^- ; -1^+ 1^-$	$-1^- 1^-$
-1	$-1^+ 0^+$	$0^+ -1^- ; -1^+ 0^-$	$-1^- 0^-$
-2		$-1^+ -1^-$	

$L=2 \rightarrow S=0$ terme 1D 5 micro-états

$L=1 \rightarrow S=1$ terme 3P 9 micro-états

$L=0 \rightarrow S=0$ terme 1S 1 micro-état

Trouver le terme fondamental : règle empirique de Hund

➤ Plus grande multiplicité de spin

➤ Si plusieurs termes de même multiplicité : plus grande dégénérescence orbitale

Ex : Configuration p^2

+1	0	-1
\uparrow	\uparrow	

$$S_{\max}=1 \Rightarrow 2S+1=3$$

$$L_{\max}=1 \Rightarrow P$$

$$\left. \begin{array}{l} S_{\max}=1 \Rightarrow 2S+1=3 \\ L_{\max}=1 \Rightarrow P \end{array} \right\} \Rightarrow {}^3P$$

terme fondamental

Configuration	Microétats	Termes de l'ion libre
s^1	2	2S
s^2	1	1S
p^1, p^5	6	2P
p^2, p^4	15	$^1S, ^1D, ^3P$
p^3	20	$^2P, ^2D, ^4S$
d^1, d^9	10	2D
d^2, d^8	45	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
d^3, d^7	120	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
d^4, d^6	210	$^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I, ^3P(2), ^3D, ^3F(2), ^3G, ^3H, ^5D$
d^5	252	$^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$
f^1, f^{13}	14	2F
f^2, f^{12}	91	$^1S, ^1D, ^1G, ^1I, ^3P, ^3F, ^3H$
f^3, f^{11}	364	$^2P, ^2D(2), ^2F(2), ^2G(2), ^2H(2), ^2I, ^2K, ^2L, ^4D, ^4F, ^4G, ^4S,$
f^4, f^{10}	1001	4I
f^5, f^9	2002	$^5I, \dots$
f^6, f^8	3003	$^6H, \dots$
f^7	3432	$^7F, \dots$
		$^8S, \dots$

2.2. Couplage spin-orbite

$$\mathbf{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N H_i}_{\mathbf{H}_0} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\mathbf{H}_{R.E.}} + \underbrace{\xi \sum_{i=1}^N \vec{\ell}_i \cdot \vec{S}_i}_{\mathbf{H}_{S.O.}}$$

Si ce couplage est faible par rapport à la répulsion électronique, il peut être introduit comme une perturbation du second ordre

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum \vec{s}_i \quad H_{s.o.} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \lambda \text{ constante de couplage S.O.}$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad L - S \leq J \leq L + S$$

Les termes éclatent en $2J+1$ niveaux spectroscopiques :

$$2S+1 \Gamma_J$$

Niveau fondamental : règle de Hund

Couche < demi-remplie $\Rightarrow J = J_{\min}$
 Couche > demi-remplie $\Rightarrow J = J_{\max}$

Exemple :

Pr ³⁺

Configuration 4f²

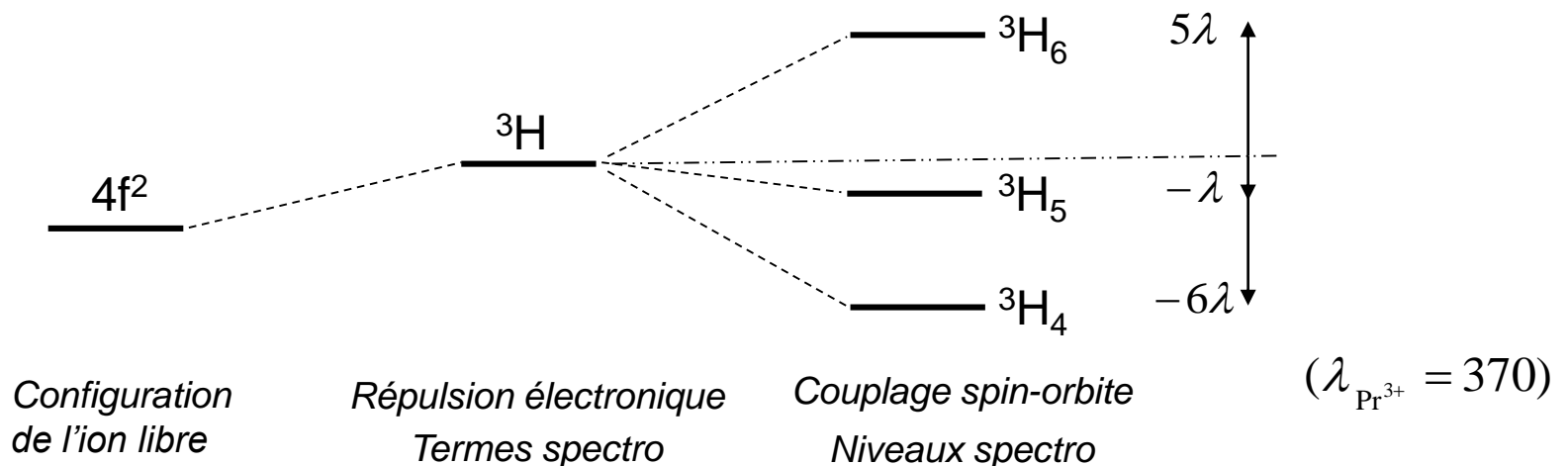
+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
↑	↑					

$L = 5, S = 1 \Rightarrow$ niveau fondamental ³H

$J_{\min} = 4, J_{\max} = 6 \Rightarrow {}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6$

Energie des niveaux par rapport à ^{2S+1}Γ :

$$E_{s.o.} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$



2.3. Effet du champ de ligands

$$\mathbf{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i}_{\mathbf{H}_0} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\mathbf{H}_{R.E.}} + \underbrace{\xi \sum_{i=1}^N \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i}_{\mathbf{H}_{S.O.}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{\ell=1}^n \frac{Z_L'}{r_{\ell i}}}_{\mathbf{H}_{CL} \text{ ou } V_C \text{ potentiel du champ des ligands}}$$

Valeurs des interactions (en cm⁻¹) :

<i>Configuration</i>	<i>Répulsion électronique</i>	<i>couplage spin-orbite</i>	<i>Champ cristallin</i>
3d ^N	70000	500	15000
4d ^N	50000	1000	20000
5d ^N	20000	2000	25000
4f ^N	70000	1500	500
5f ^N	50000	2500	2000

4f, 5f	$\mathbf{H}_{RE} > \mathbf{H}_{SO} > \mathbf{V}_c \Rightarrow$ Champ très faible
3d, 4d, 5d	<ul style="list-style-type: none"> • $\mathbf{H}_{RE} > \mathbf{V}_c > \mathbf{H}_{SO} \Rightarrow$ Champ faible • $\mathbf{V}_c > \mathbf{H}_{RE} > \mathbf{H}_{SO} \Rightarrow$ Champ fort

Approche champ faible

Effet d'un champ de ligands octaédrique ou tétraédrique sur les termes spectroscopiques :

1. Le champ cristallin n'agit pas sur le spin : la multiplicité de spin est donc conservée
2. Le groupe générique O décrit les complexes O_h et T_d

O	I	$8C_3$	$6C_{2'}$	$6C_4$	$3C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-1	0	0	2
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	1	-1	-1

Complexes octaédriques : + existence d'un centre d'inversion \Rightarrow g/u

Formule des rotations : $\chi(\phi) = \frac{\sin(NQ + 1/2)\phi}{\sin(\phi/2)}$

Exemple : Eclatement d'un terme D dans le groupe O : $NQ = L = 2$

$$\phi = \frac{2\pi}{3} \rightarrow \chi(\phi) = -1$$

$$\phi = \frac{\pi}{2} \rightarrow \chi(\phi) = -1 \quad \Rightarrow$$

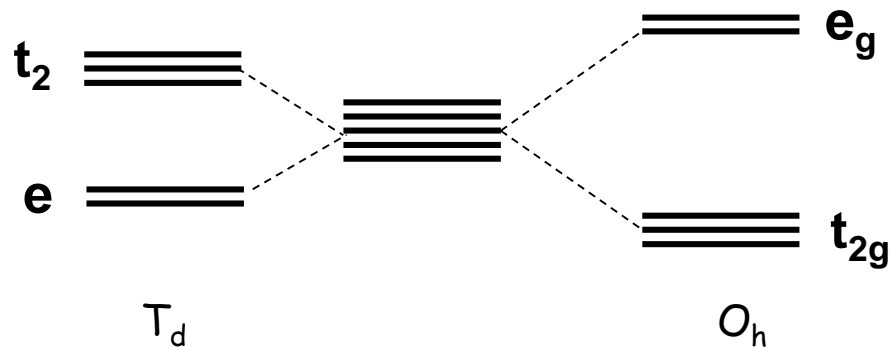
$$\phi = \pi \rightarrow \chi(\phi) = 1$$

O	Id	8C ₃	6C ₂ '	6C ₄	3C ₂
Γ	5	-1	1	-1	1

Décomposition en représentations irréductibles : $n_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi_i(R) \cdot \chi(R)$

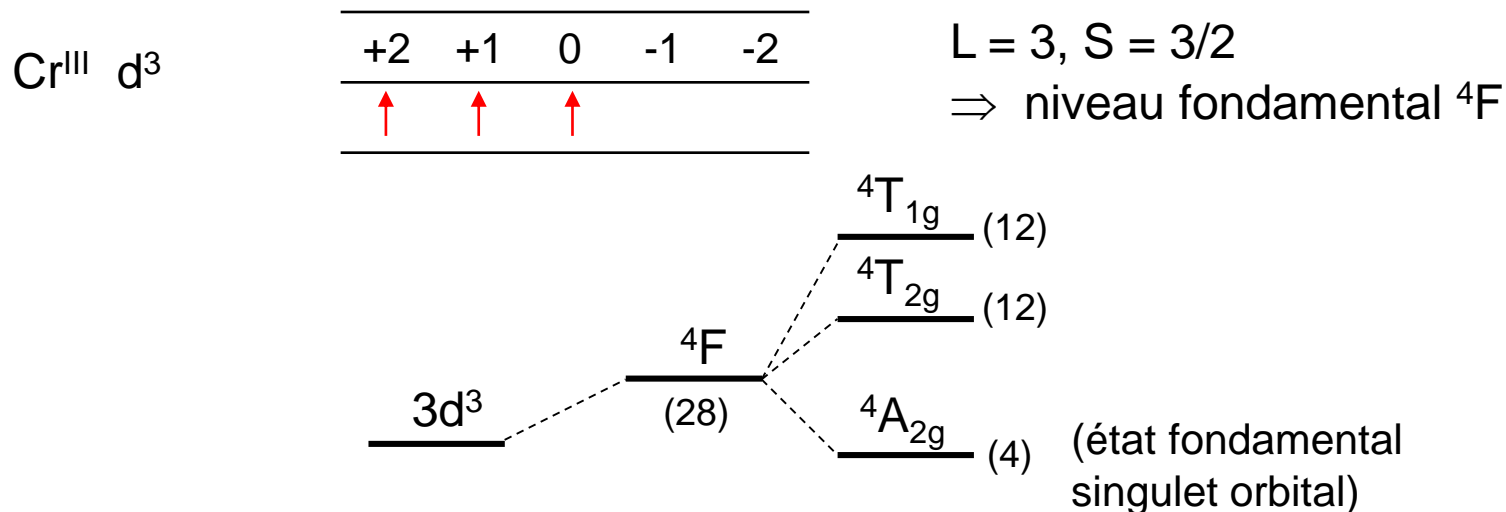
$$n(E) = 1/24(10+8+6) = 1, \text{ etc.} \quad \Rightarrow \quad \Gamma = E + T_2 \quad (\Gamma = E_g + T_{2g} \text{ dans } O_h)$$

Remarque : même formalisme pour des orbitales d ($l = 2$) dans un complexe octaédrique ou tétraédrique :

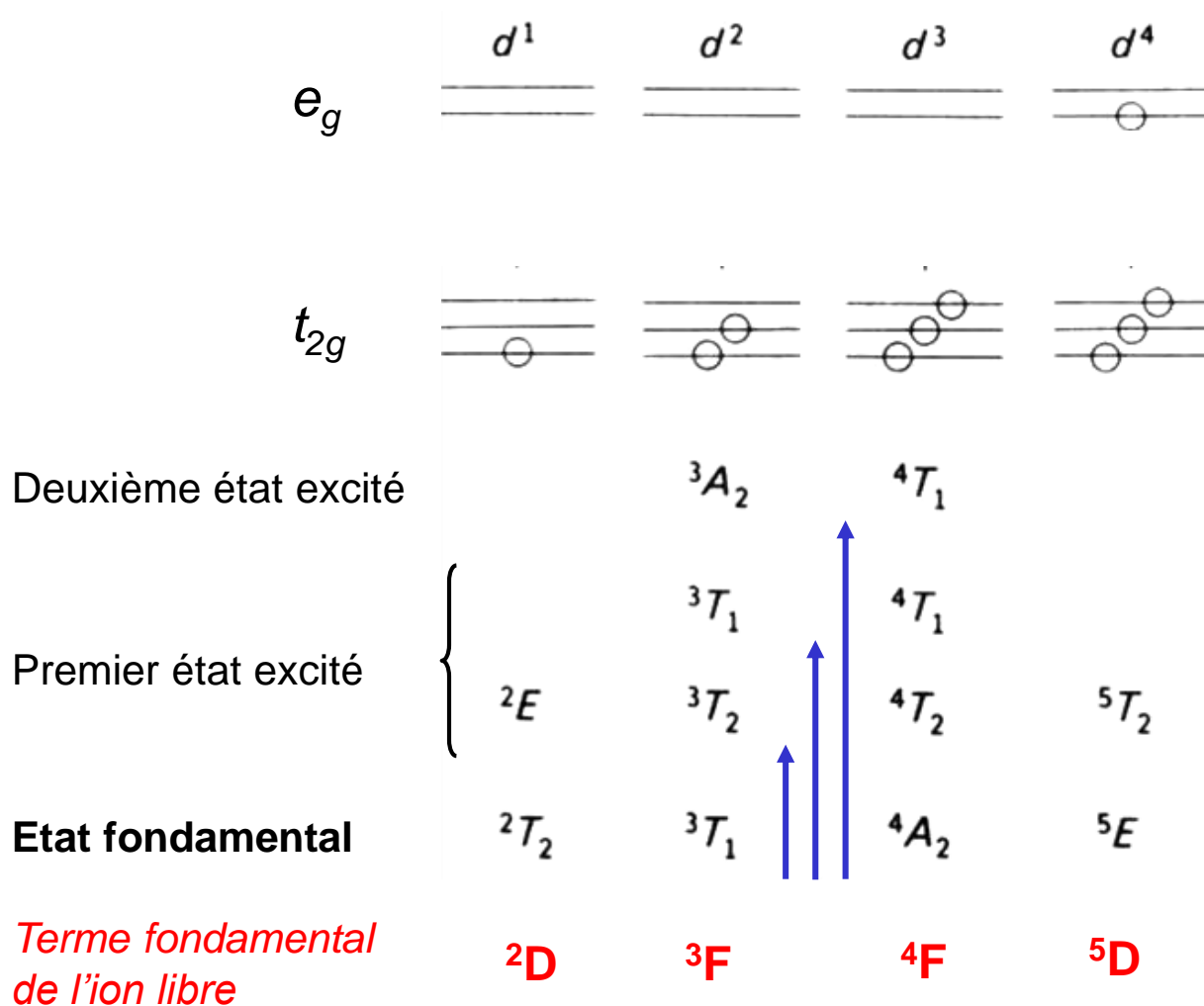


L	Terme	Dég.	Champ tétraédrique	Champ octaédrique
0	S	1	A_1	A_{1g}
1	P	3	T_1	T_{1g}
2	D	5	$E+T_2$	E_g+T_{2g}
3	F	7	$A_2+T_1+T_2$	$A_{2g}+T_{1g}+T_{2g}$
4	G	9	$A_1+E+T_1+T_2$	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$
5	H	11	$E+2T_1+T_2$	$E_g+2T_{1g}+T_{2g}$
6	I	13	$A_1 + A_2+ E+ T_1+2T_2$	$A_{1g} + A_{2g}+ E_g+ T_{1g}+2T_{2g}$

Exemple : Expliciter la levée de dégénérescence du terme fondamental du Cr^{3+} dans un champ de ligands octaédrique. Reconnaître le niveau fondamental.



Etat fondamental \equiv nombre de façons de placer les électrons dans les orbitales :

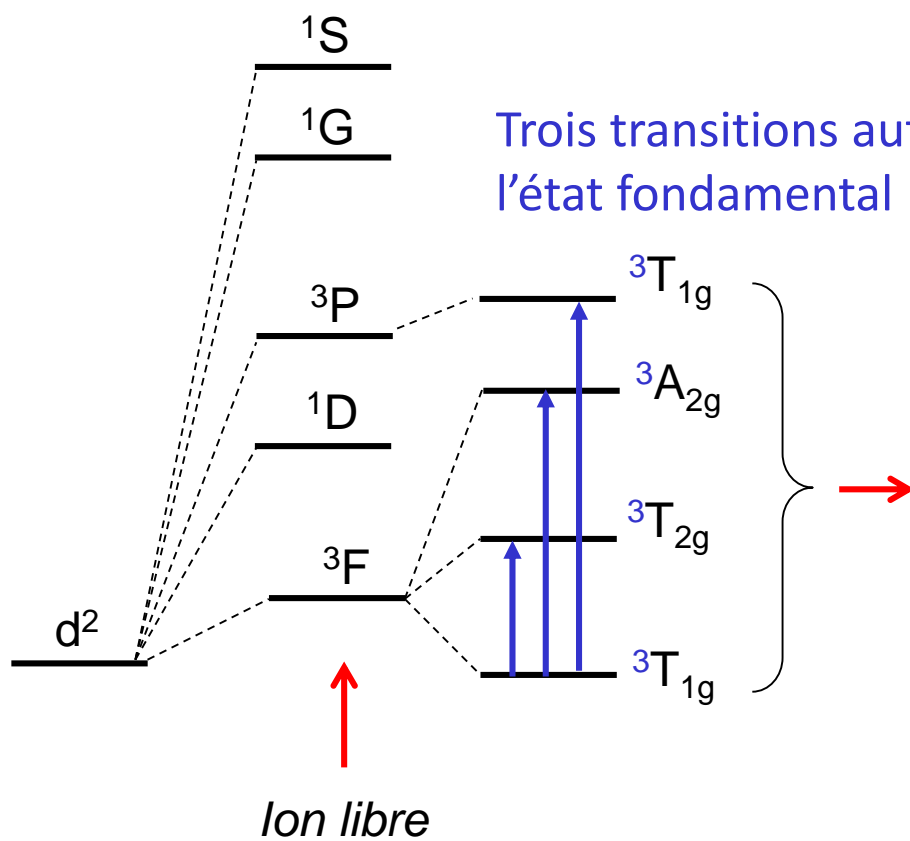


+ le champ cristallin n'agit pas sur le spin \Rightarrow multiplicité de spin conservée

Règle de sélection en absorption : les transitions ont lieu sans changement de spin

Exemple : ion d^2 en champ octaédrique

Termes de l'ion libre : 1S , 1D , 1G , 3P , 3F (fond.)

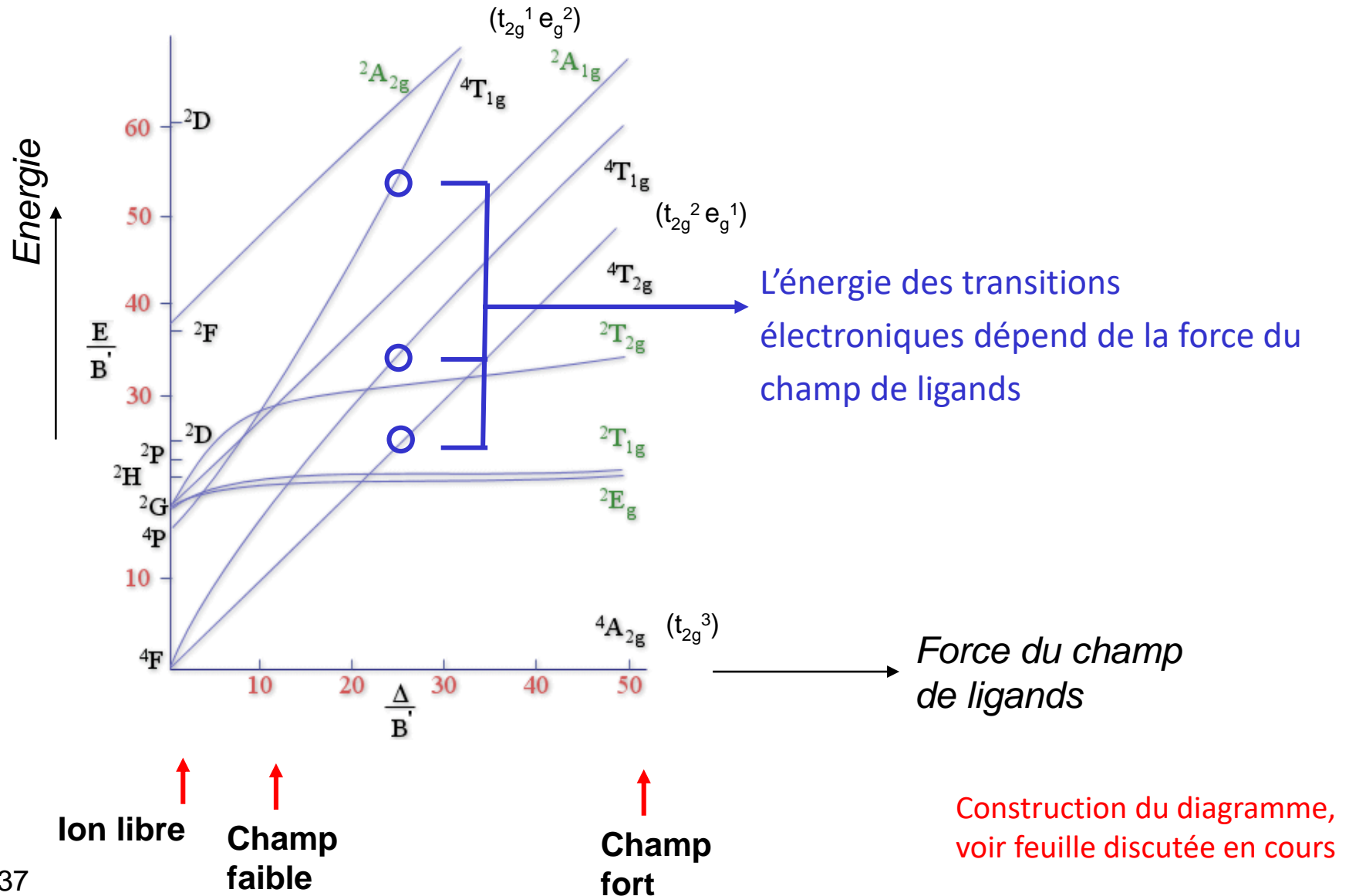


l'ion complexé : l'énergie relative des différents niveaux dépend de la valeur du champ de ligands

Diagrammes de Tanabé-Sugano

2.4. Diagrammes de Tanabé-Sugano

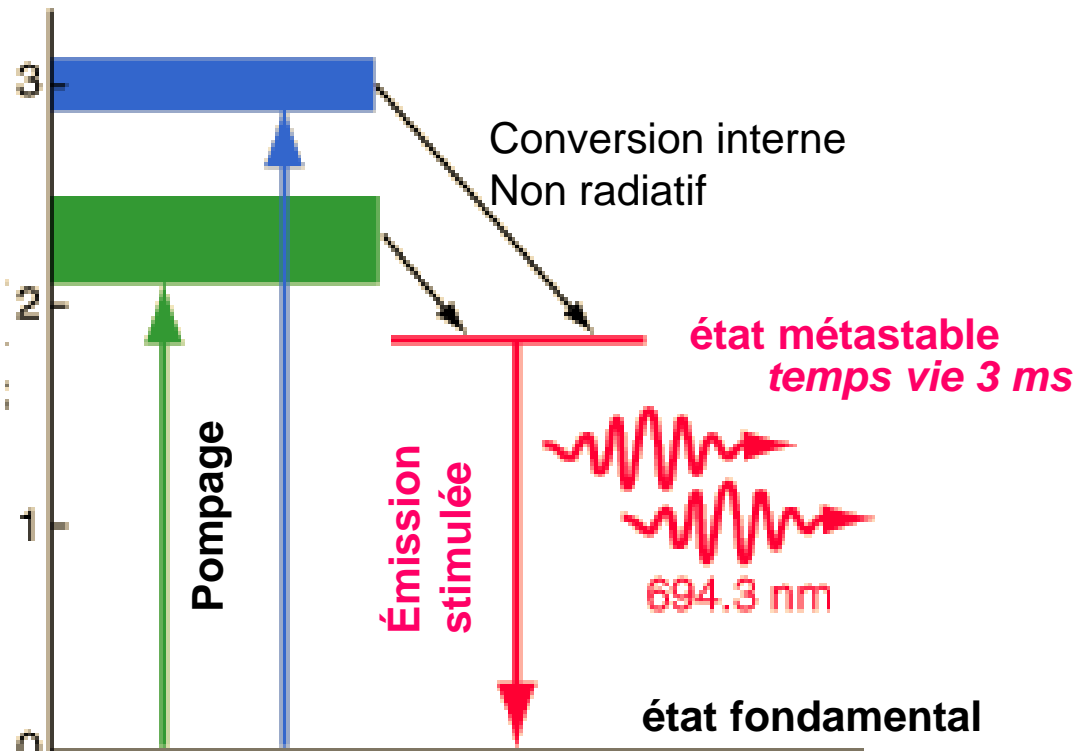
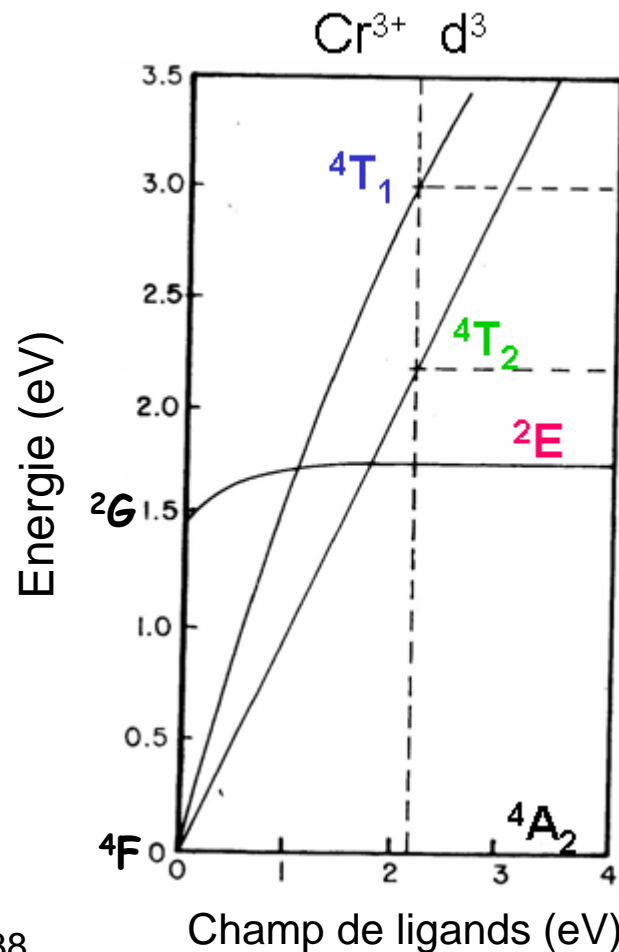
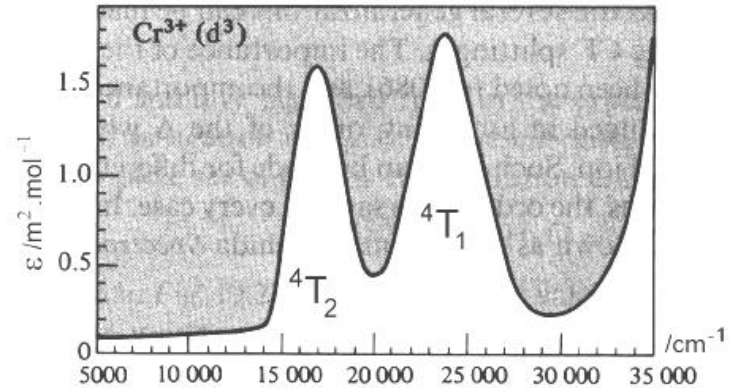
Exemple : configuration d^3 en symétrie Oh



3. Luminescence et lasers

3.1. Laser à rubis

Spectre d'absorption du Cr^{3+}



3.2. Laser YAG (Grenat d'Yttrium et d'Aluminium)

Luminescence des terres rares (éléments f)

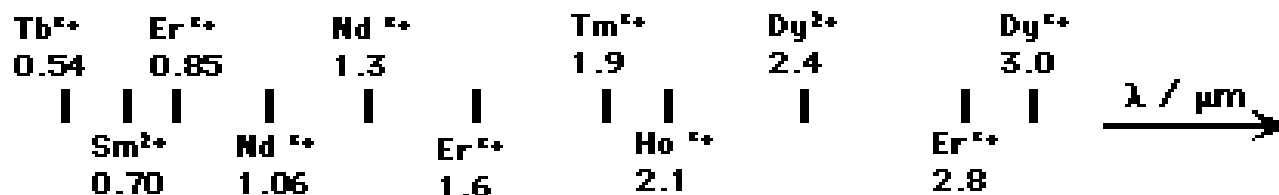
Grenats : oxydes de type $A_3B_2X_3O_{12}$

A gros ion (Y ou terre rare) en structure cubique

B, X plus petits occupant les sites octa et tétra, respectivement

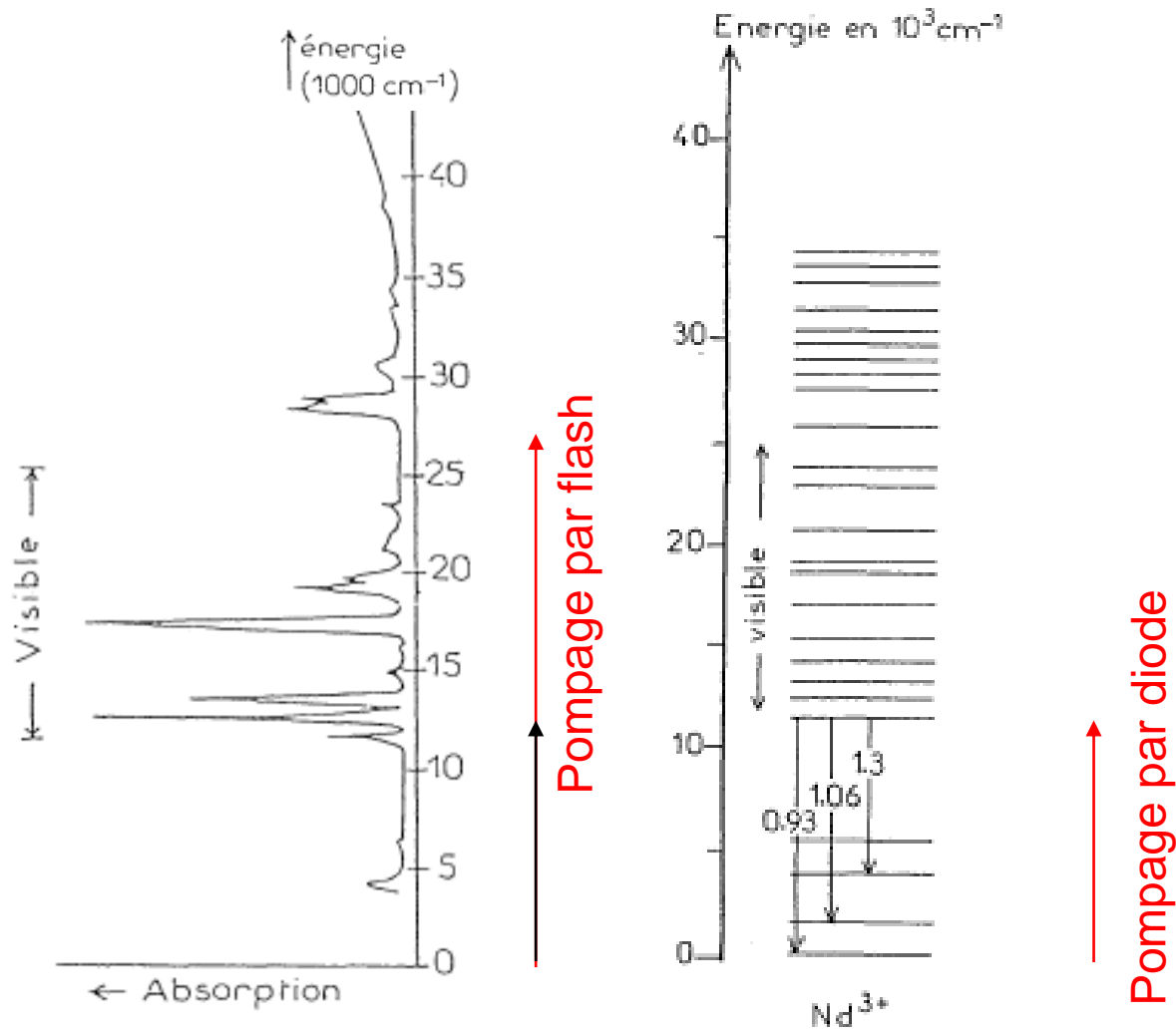


La longueur d'onde d'émission peut être ajustée finement par le dopage :



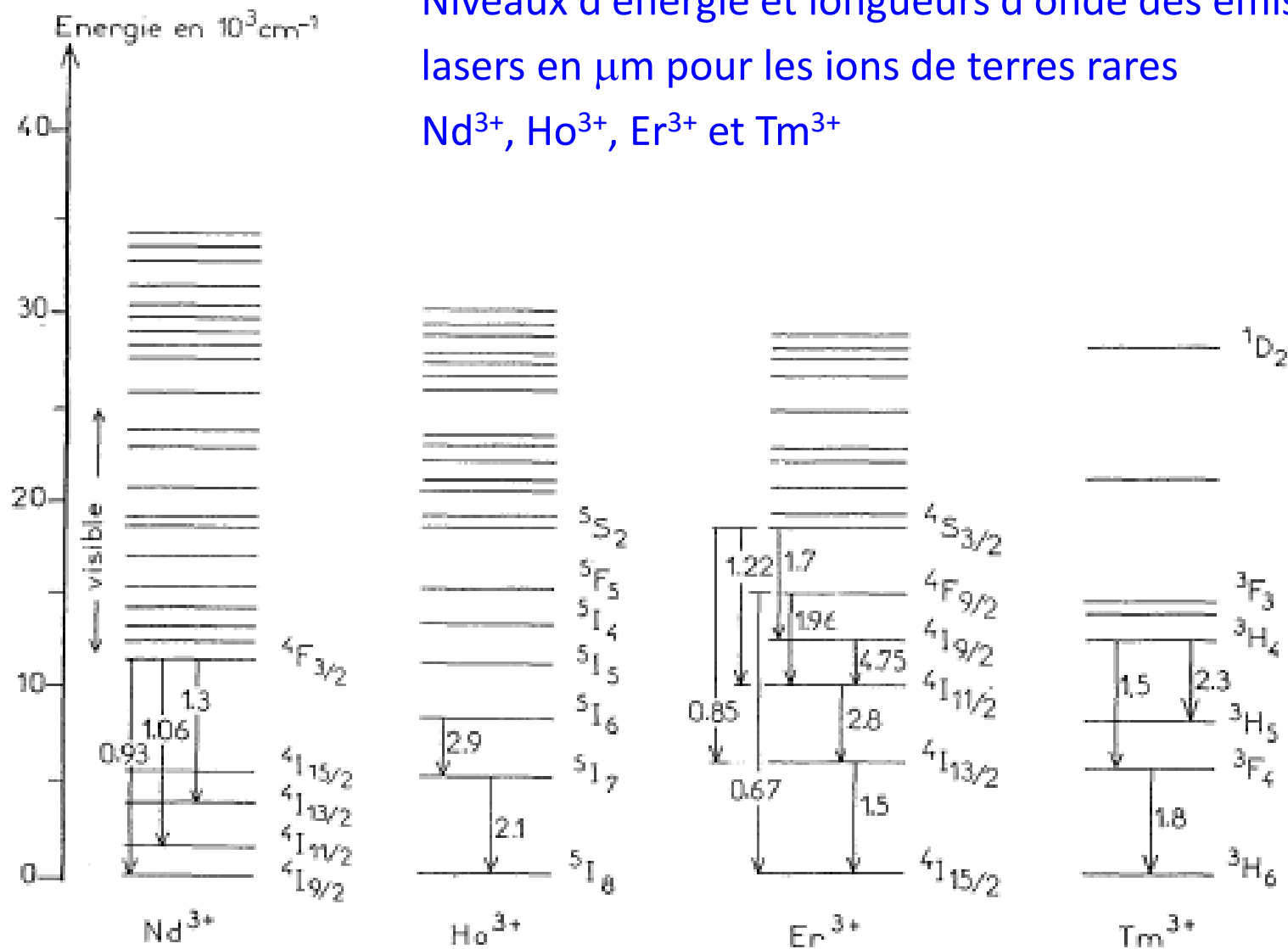
Spectral Range of Rare Earth Lasers

On pompe la multitude des niveaux excités dans le visible par flash ou par diode laser :



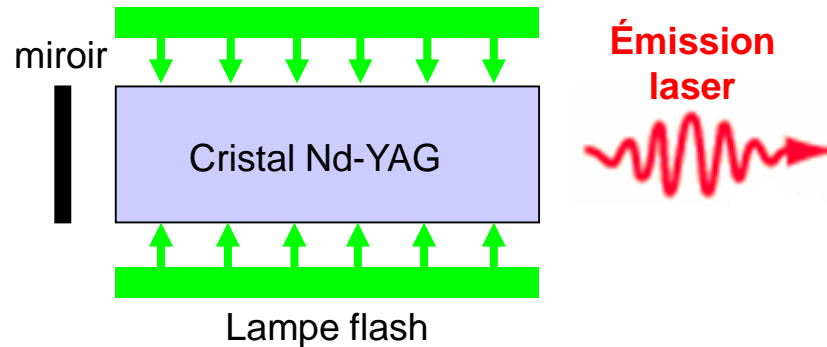
Exercice : retrouver le terme fondamental du néodyme $Nd : 6s^2 4f^3 5d^1$

Niveaux d'énergie et longueurs d'onde des émissions lasers en μm pour les ions de terres rares Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}

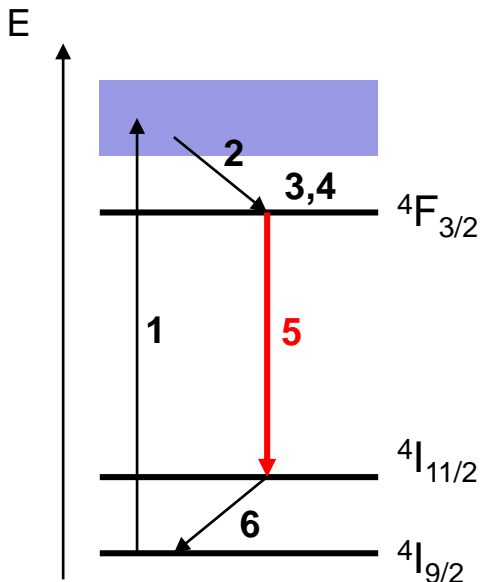


Laser YAG

Hôte : grenat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé au néodyme Nd^{3+}



Système à 4 niveaux



1. Absorption de lumière blanche
2. Emission rapide non radiative vers $4F_{3/2}$
3. Durée de vie sur $4F_{3/2} \approx 10^{-4}$ s
4. Inversion de population
5. Emission stimulée vers $4I_{11/2}$
6. Retour rapide vers $4I_{9/2}$ maintient l'inversion de population

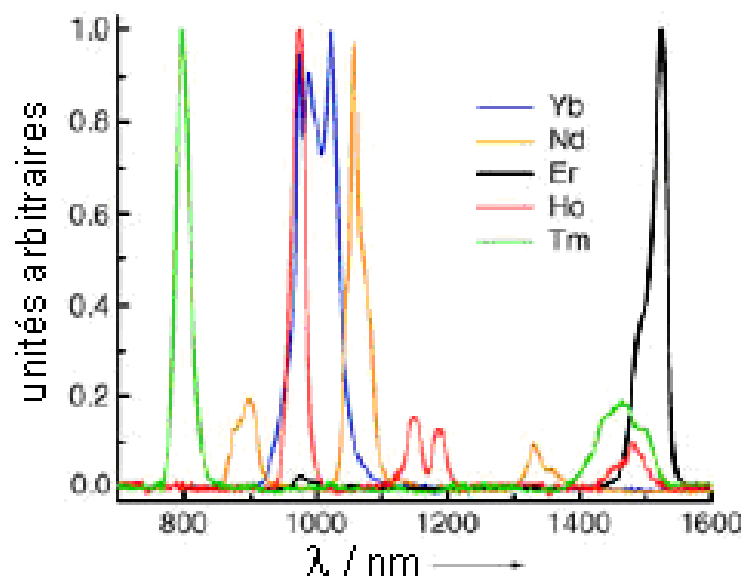
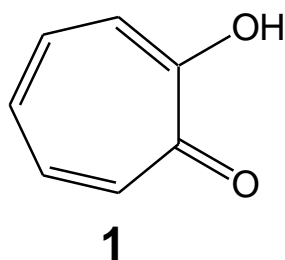
→ Finesse de raie

↓
*Radiation
monochromatique
10,600 Å*

Exercice

Les complexes de lanthanides qui émettent dans le proche IR sont intéressants pour l'imagerie médicale, car les photons NIR peuvent pénétrer sans dommage les tissus profonds, tout en permettant une très haute résolution.

La tropolone **1** est un ligand des lanthanides. En présence de chlorure de Ln (Ln= Nd, Er, Ho, Tm, Yb) et de KOH dans le méthanol, on obtient des complexes de type $[\text{LnL}_4]^-$, qui luminescent sous excitation convenable.



Attribuer les pics d'émission associés au néodyme et à l'ytterbium. Dans ce dernier cas, retrouver les niveaux mis en jeu. Pourquoi le pic correspondant présente-t-il une structure fine ?

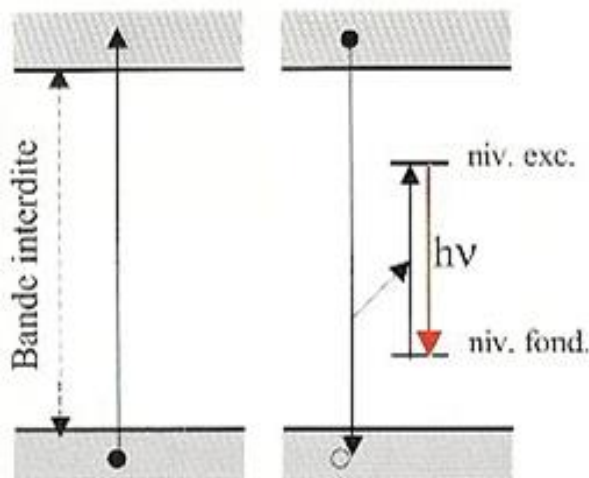


IV. Luminophores vs LEDs

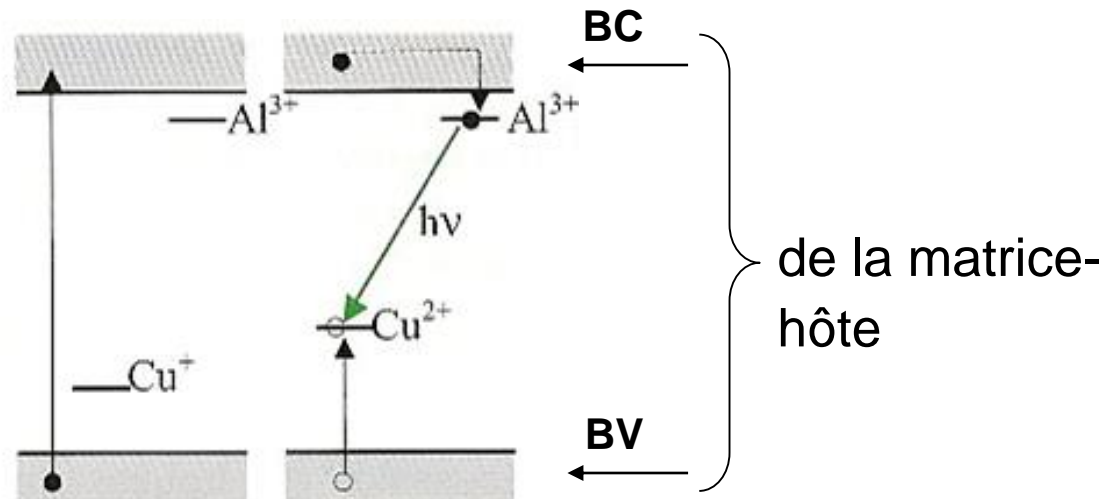
1. Luminophores : matrice-hôte contenant un ou plusieurs cations luminescents

Les imperfections du cristal introduisent des pièges dans la bande interdite

Transition interne à l'ion luminescent



Transition de type donneur-accepteur



Photoluminescence

➤ Convertit le rayonnement UV produit par une décharge électrique dans un gaz

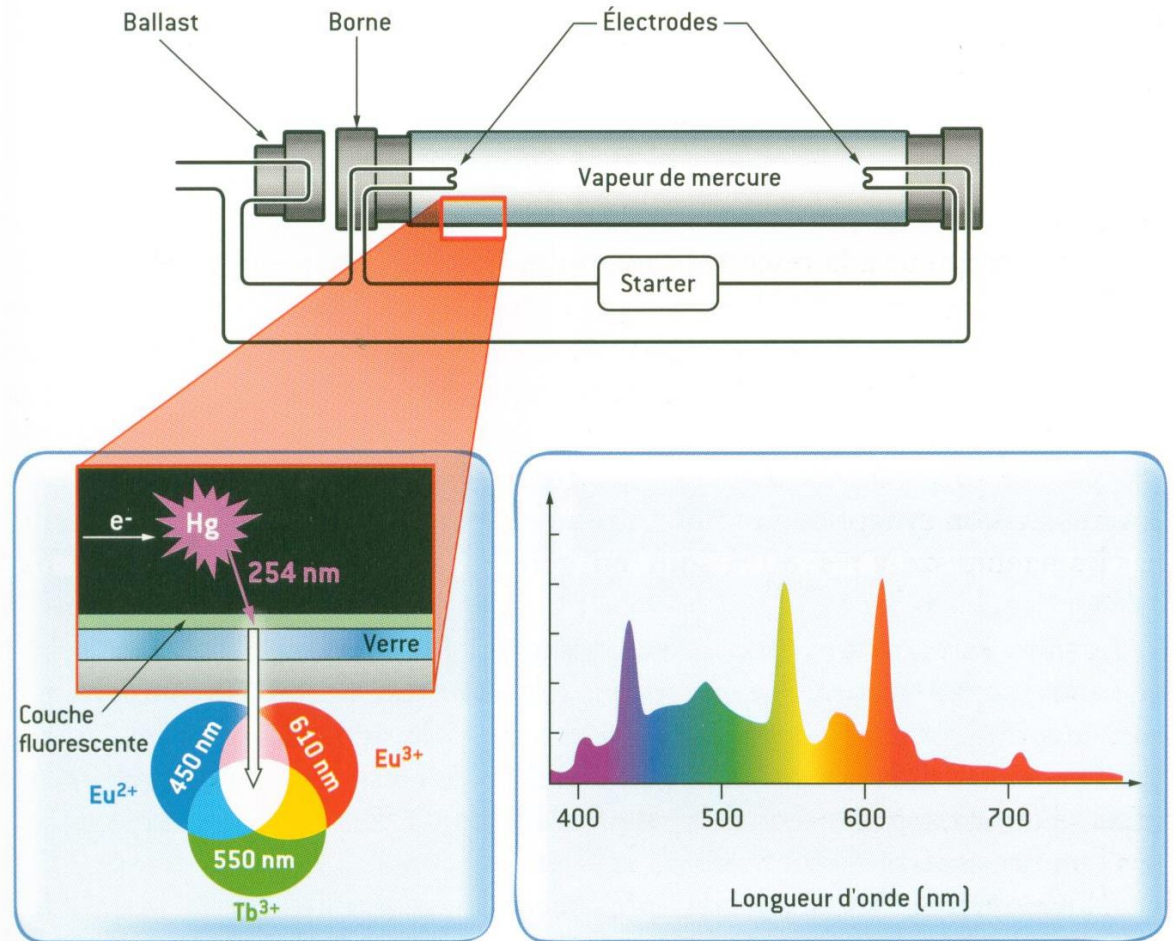
Luminophores pour l'éclairage

Mélange B, V, R :

Rouge $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Bleu $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$

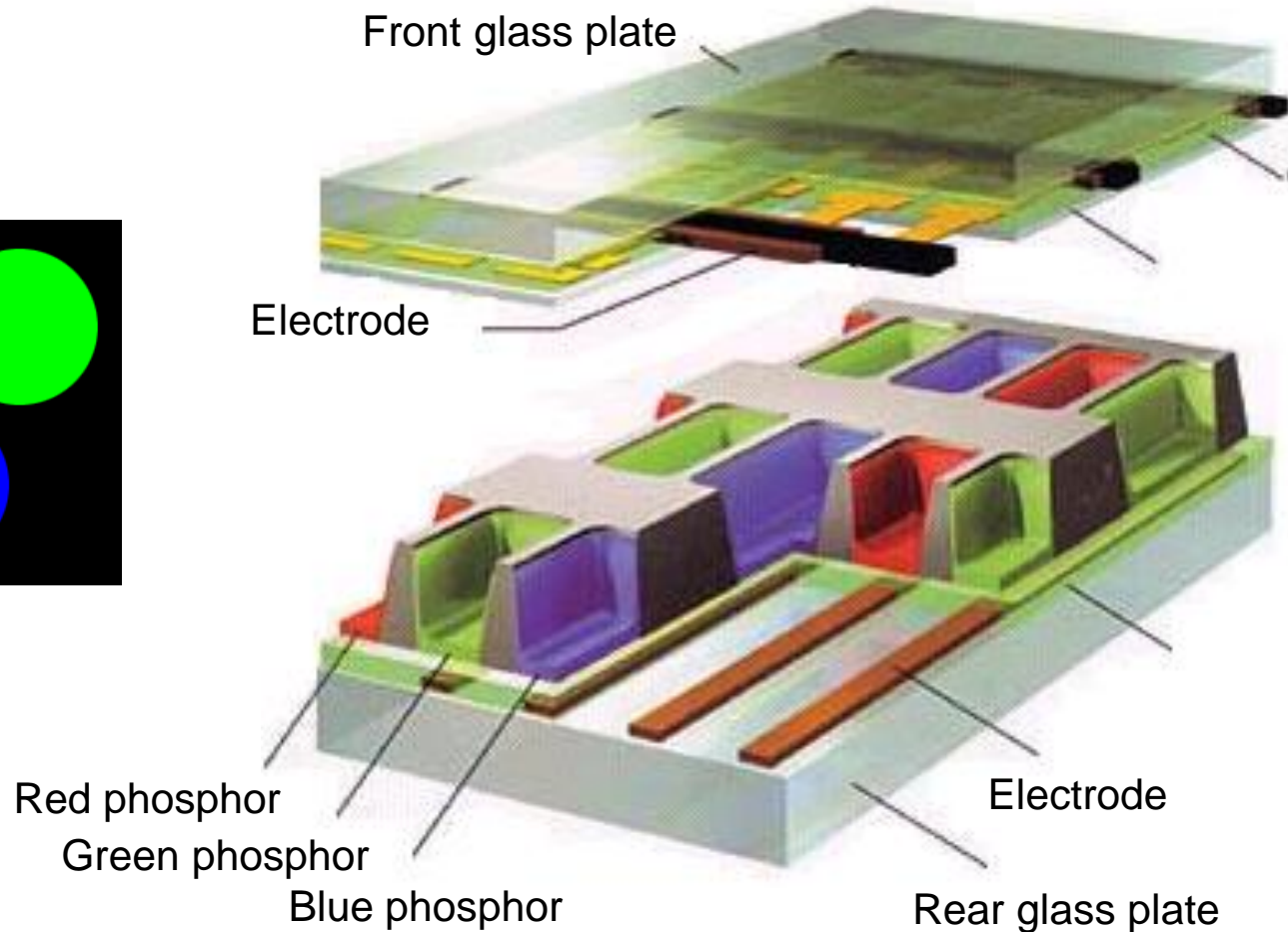
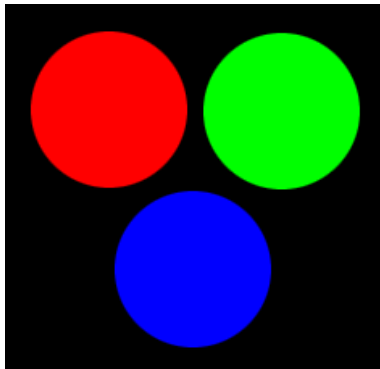
Vert $\text{LaPO}_4:\text{Tb}, \text{Ce}$



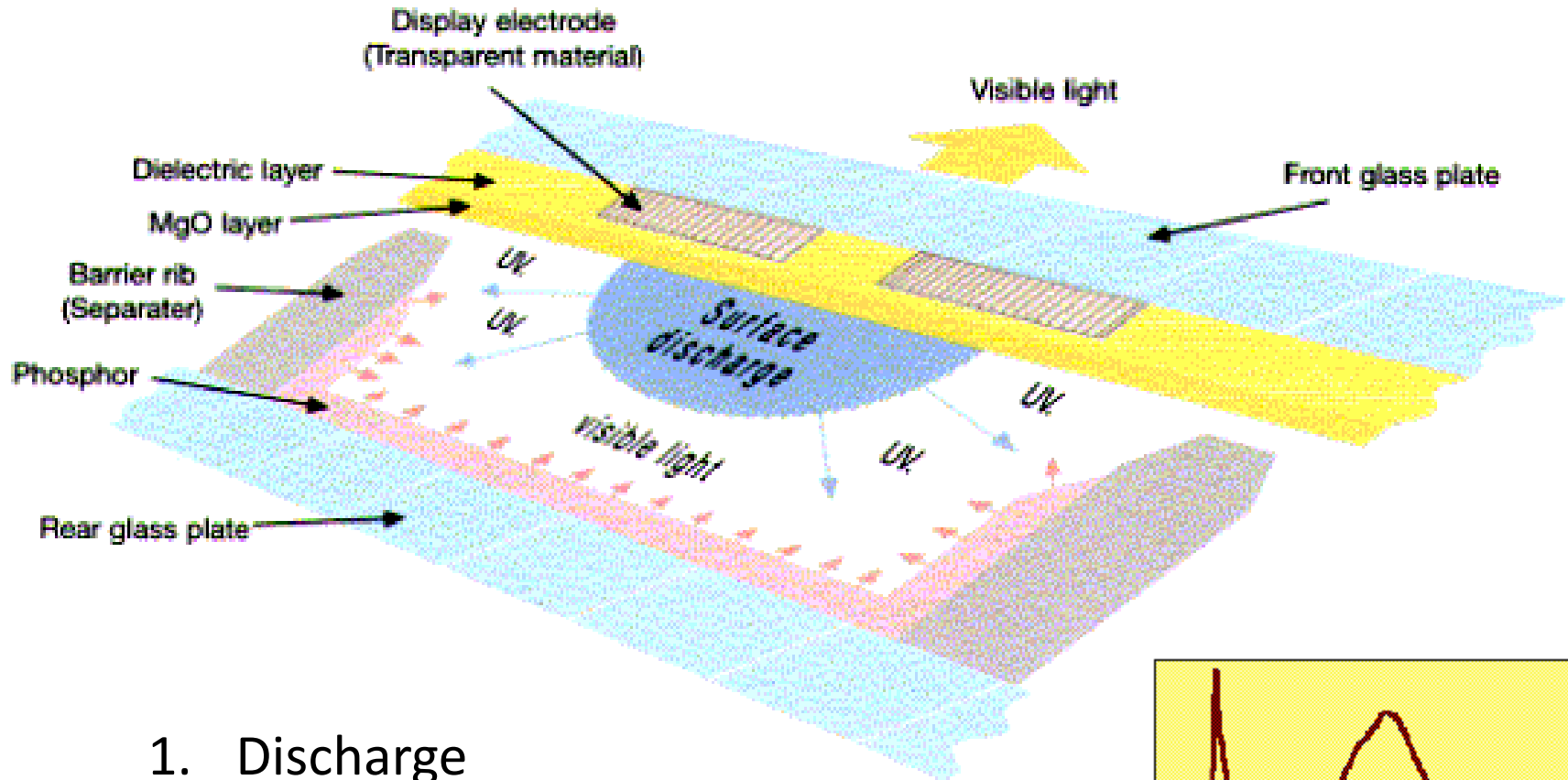
Photoluminescence

➤ Convertit le rayonnement UV produit par une décharge électrique dans un gaz

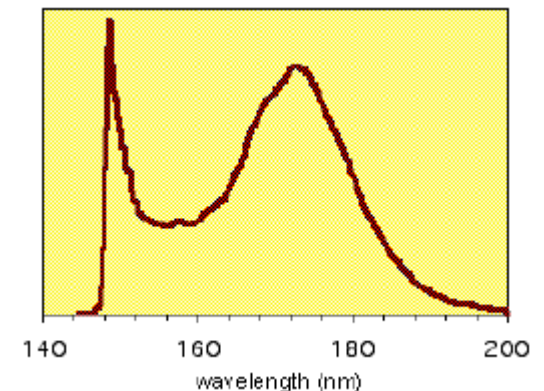
Ecrans plasma



One subpixel



1. Discharge
2. Xe-Ne plasma formation
3. Phosphor excitation
4. Emission of visible light

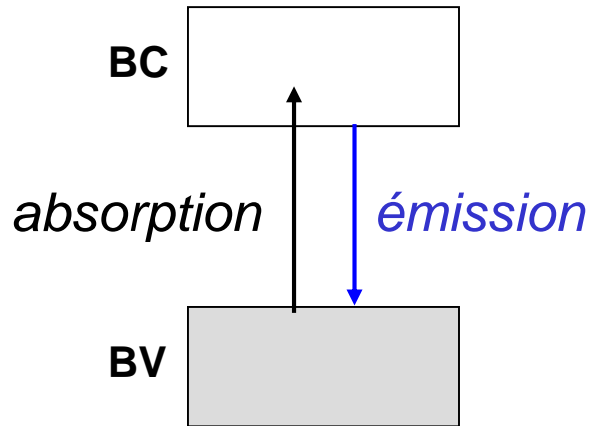


Xe-Ne emission spectrum

2. Diodes électroluminescentes

Recombinaison de paires électron-trou créées dans les semi-conducteurs :

- Inorganiques (*LED*)



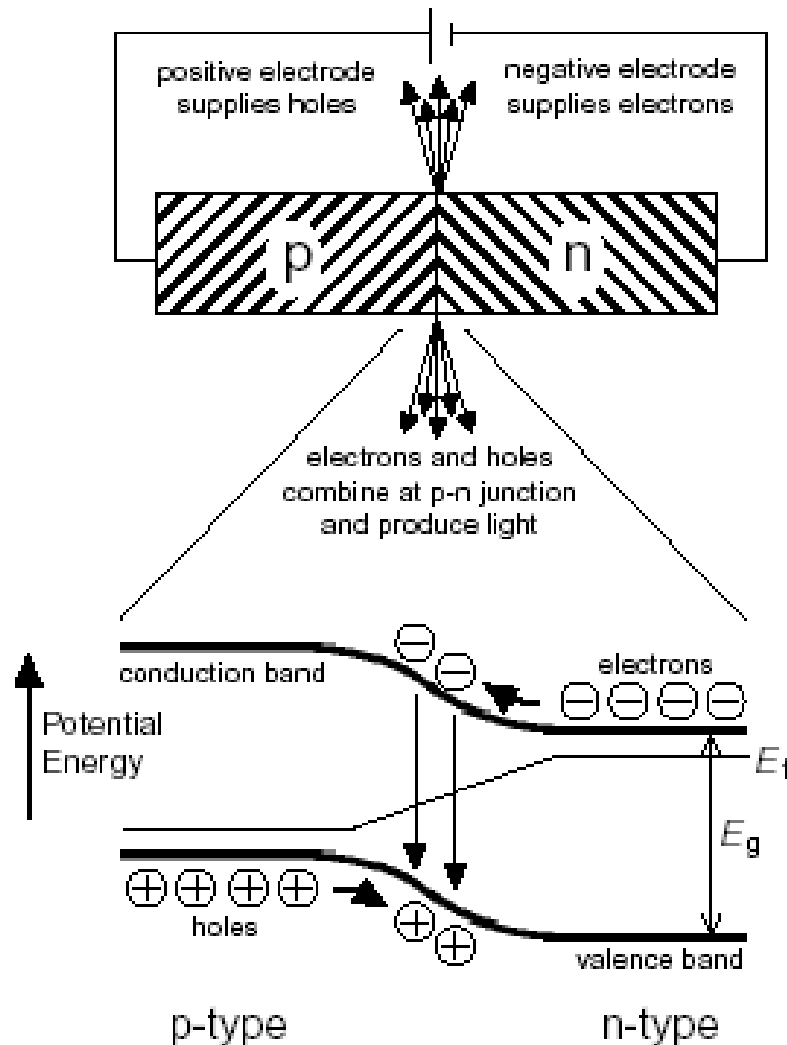
Le photon émis a une énergie égale à

$$E_g = h\nu = hc / \lambda$$

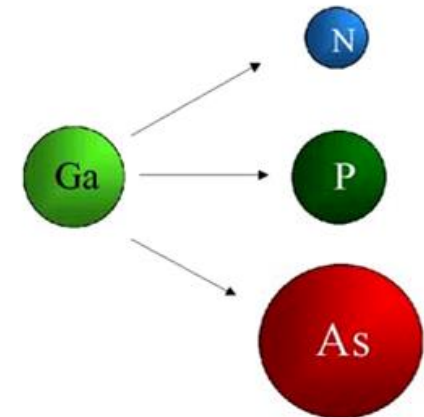
- Organiques ou organométalliques (*OLED*)

LEDs inorganiques

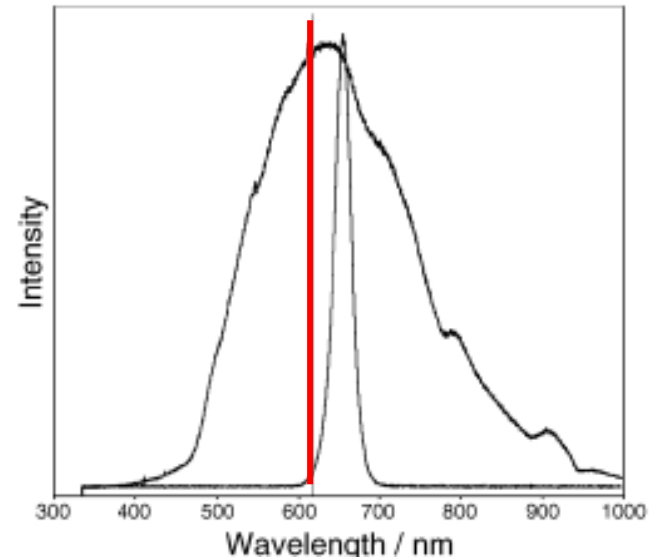
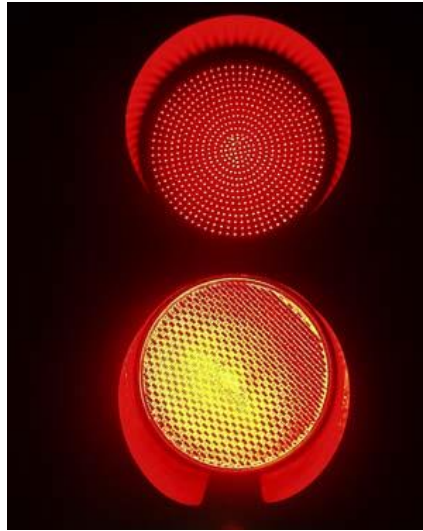
Une jonction *pn* à l'état passant génère un rayonnement



	E_g (eV)	λ (nm)
GaN	3.4	365
GaP	2.3	540
GaAs	1.4	860

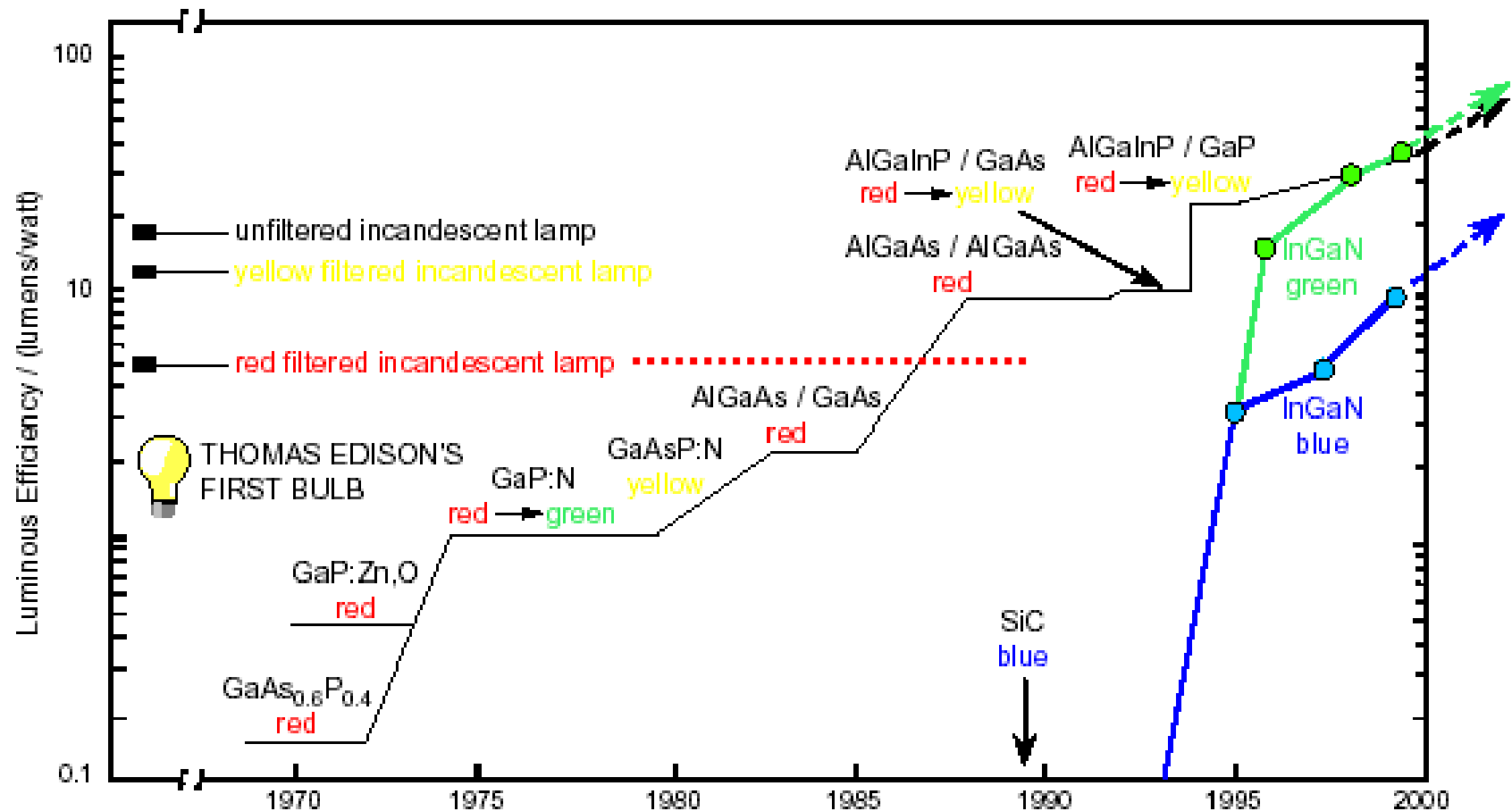


LEDs vs ampoules



- Ampoule à incandescence de 100W : 1000h
- LEDs 100 000h, + que les polymères dans lesquelles sont incorporées !
 - + Moins chaud, plus directionnel
 - Commutation rapide
 - Couleurs pures et brillantes

Evolution de la technologie LED

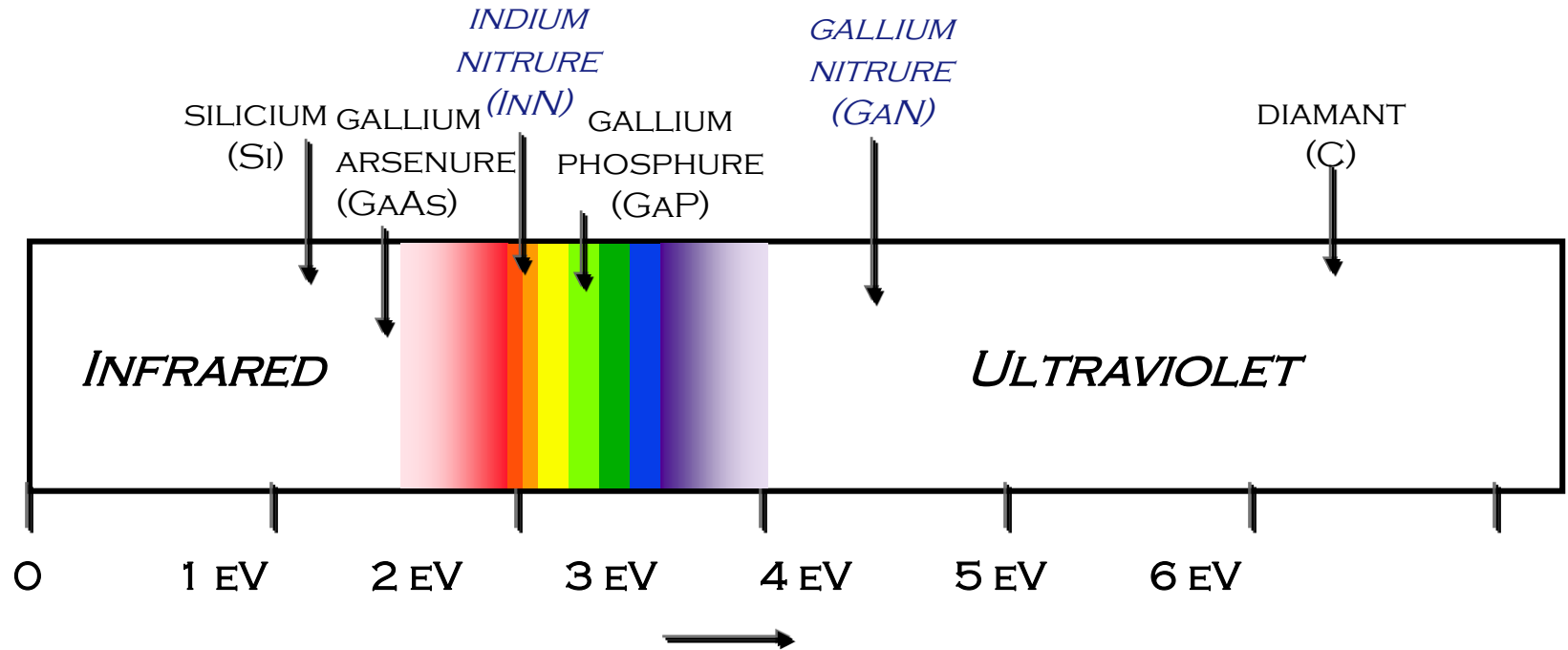


Lampe incandescence blanche : 17 lumen/W

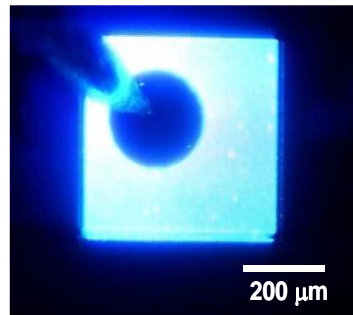
Rouge (filtrée) : 4 lumen/W

Gagner le marché de l'éclairage = faire du blanc

Nitrures : compléter le spectre visible



INGAN
GREEN LED



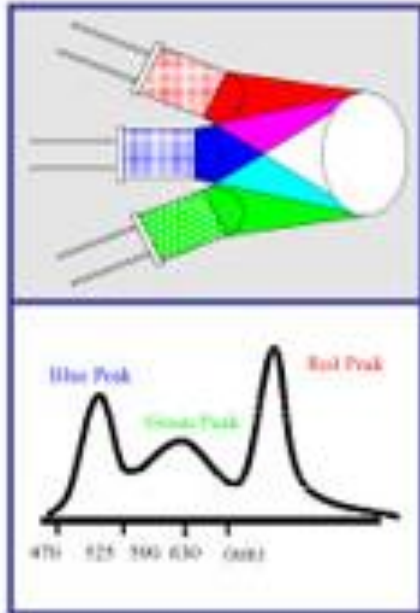
INGAN
BLUE LED



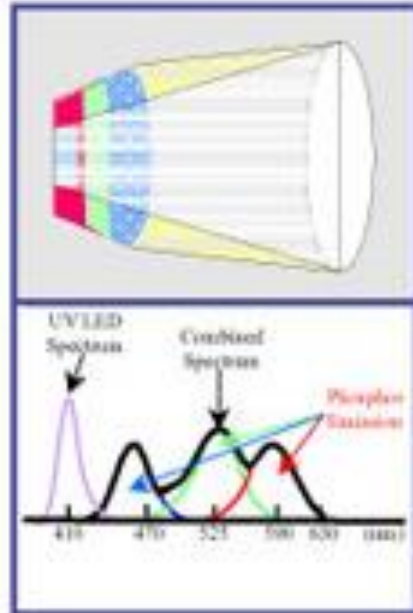
UV GAN LED
+ PHOSPHORS

Pour faire du blanc \Rightarrow faire du bleu/UV

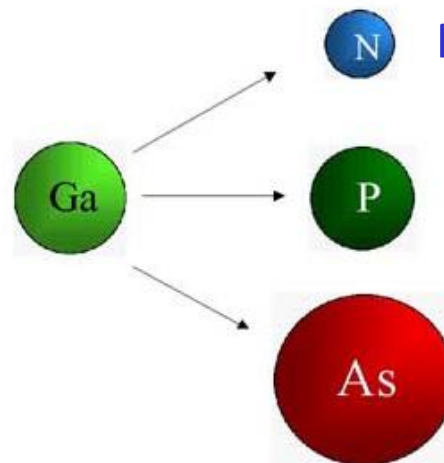
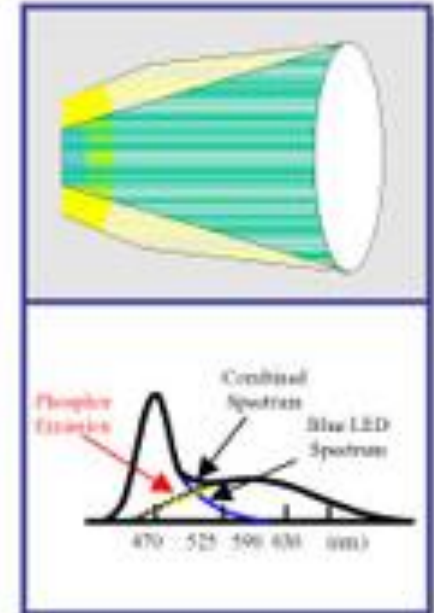
Red + Green + Blue LEDs



UV LED + RGB Phosphor

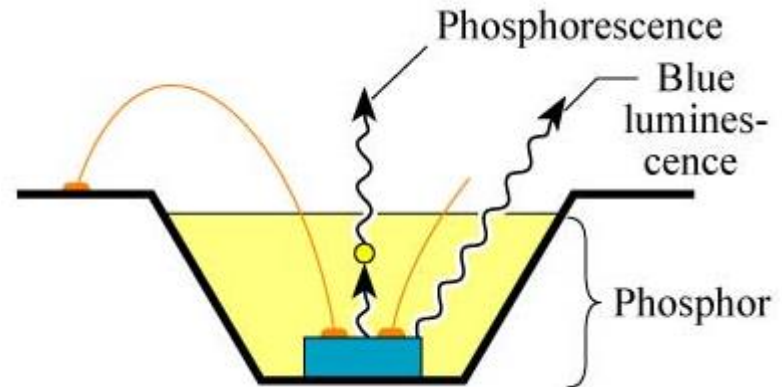
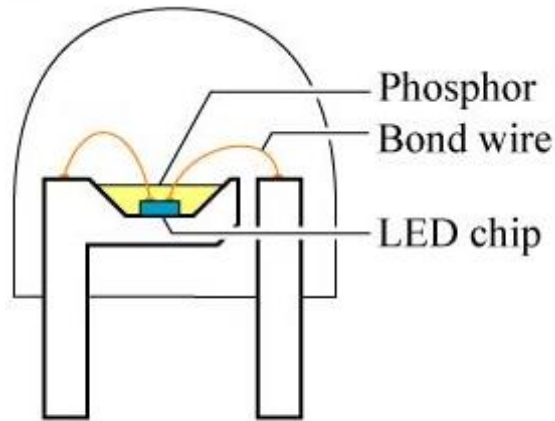


Blue LED + Yellow Phosphor



Matériaux à large bande interdite

Structure d'une LED blanche constituée d'une LED bleue (GaInN) et d'un luminophore jaune



Phosphores jaunes :

1. YAG:Ce ou YAG:Ce,Gd
2. TAG:Ce
3. $(\text{Sr, Ba, Ca})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$

Le luminophore peut aussi être encapsulé dans la résine époxy du dôme

Avantages :

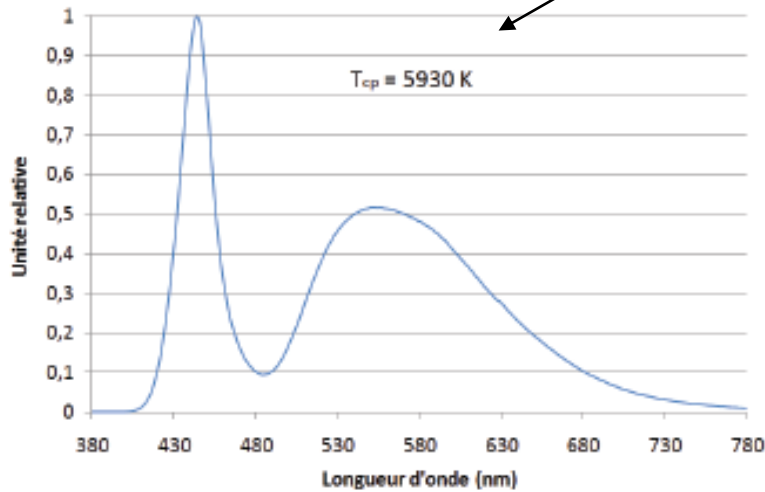
- Basse consommation
- Brillance
- Long temps de vie

Inconvénients :

- Blanc bleuté
- Mauvais rendu des couleurs

Répartition spectrale de LEDs émettant différents blancs

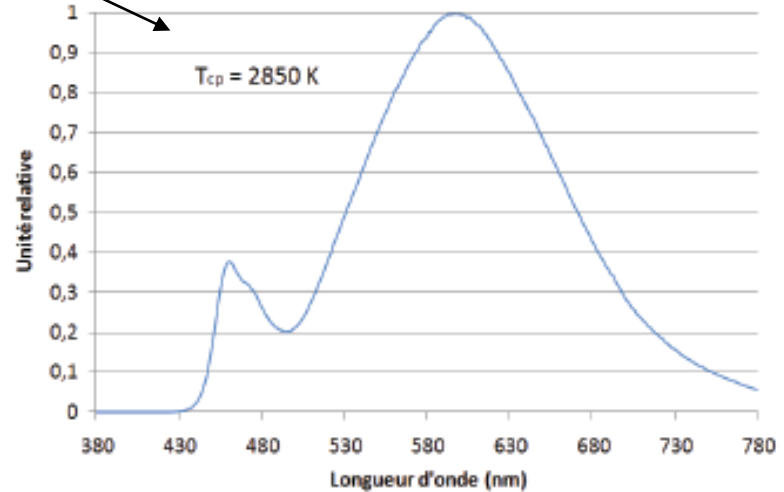
Températures de couleur proximale



LED bleue (GaN)
+ luminophore jaune ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$)
Déficient en rouge



Blanc froid



+ luminophore rouge-orange

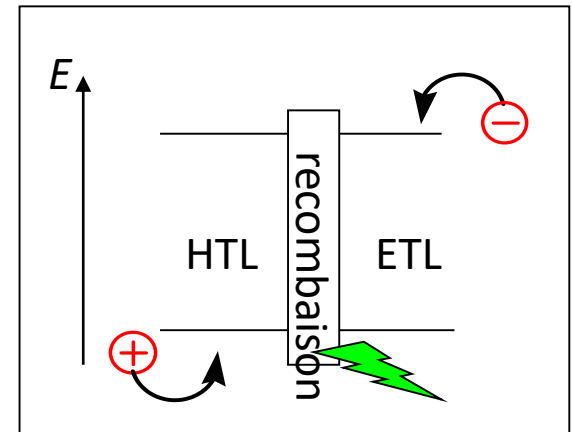
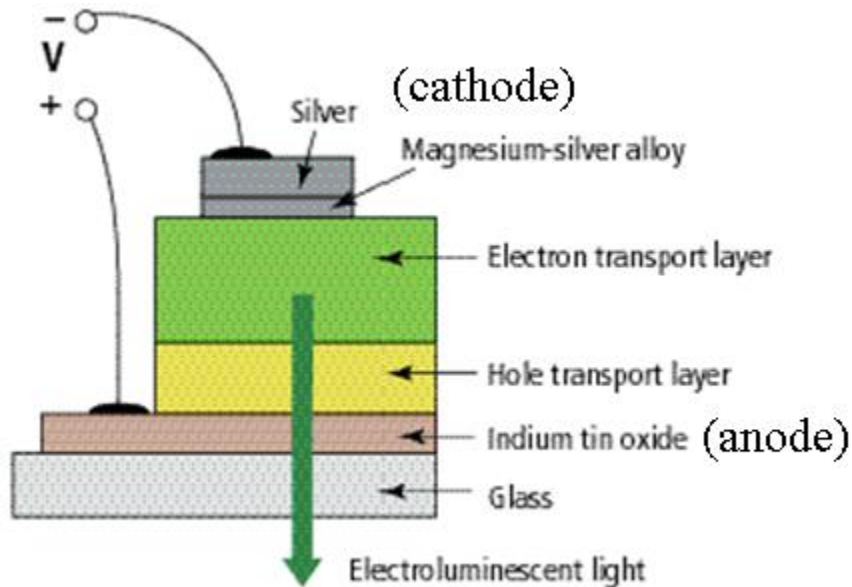


Blanc chaud

Lampe à incandescence : 2700 K

OLED : Diodes électroluminescentes organiques

2 couches organiques entre une anode transparente et une cathode métallique



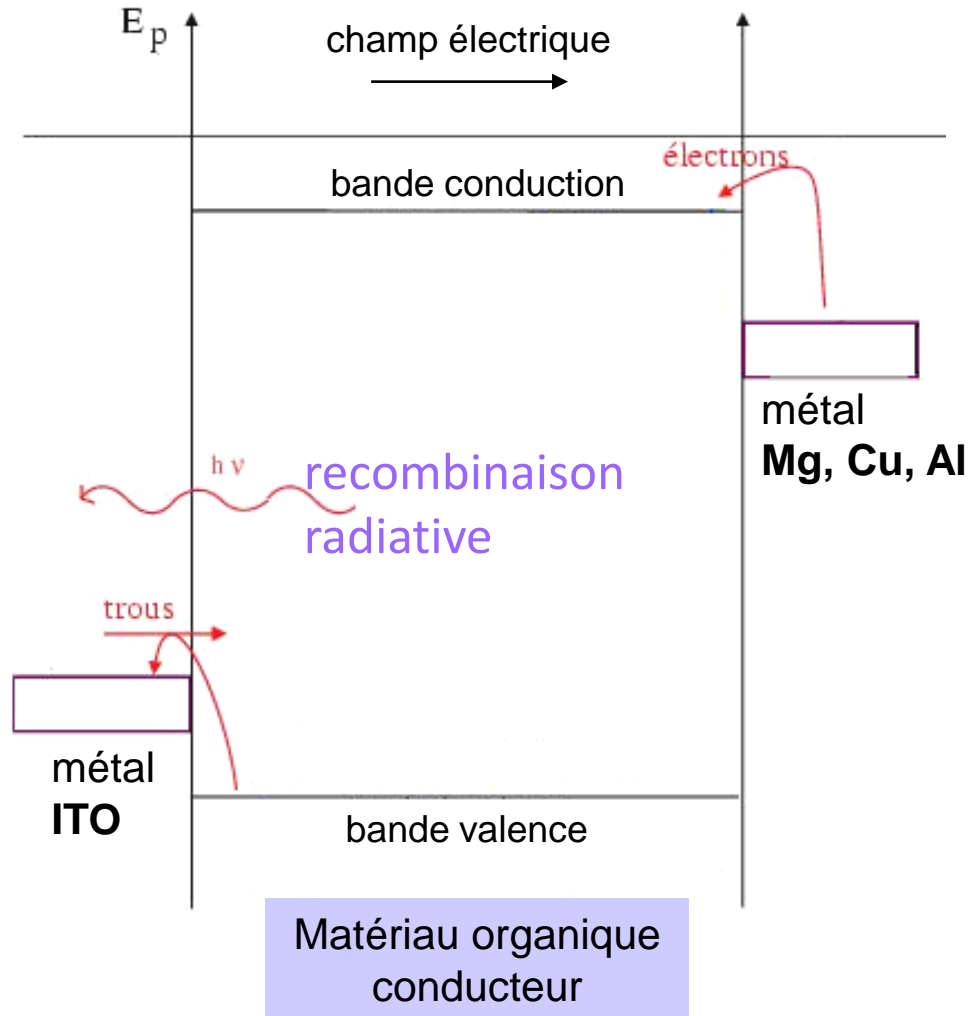
Electrons et trous injectés forment des excitons (paires électron-trou). Une partie des excitons rayonne, produisant la luminescence

Schéma des niveaux d'énergie

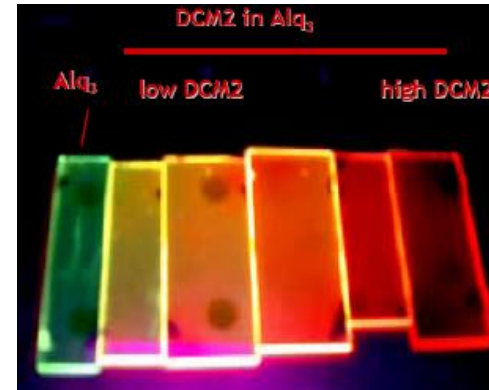
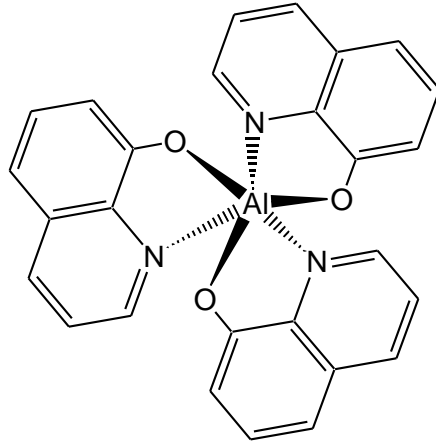
A l'interface électrode-matériau, on injecte :

- Des électrons dans la BC
- Des trous dans la BV

Sous l'influence du champ électrique, les charges migrent dans le matériau organique semi-conducteur



Premières OLEDs : Alq3 (8-hydroxyquinoline Aluminium)



Effet du dopage sur la luminescence de Alq3

Compétition avec les LCD



