

Spectroscopie d'émission: Luminescence

1. Principe
2. Exemples et applications
3. Lasers (Rubis et YAG)

I. Principe

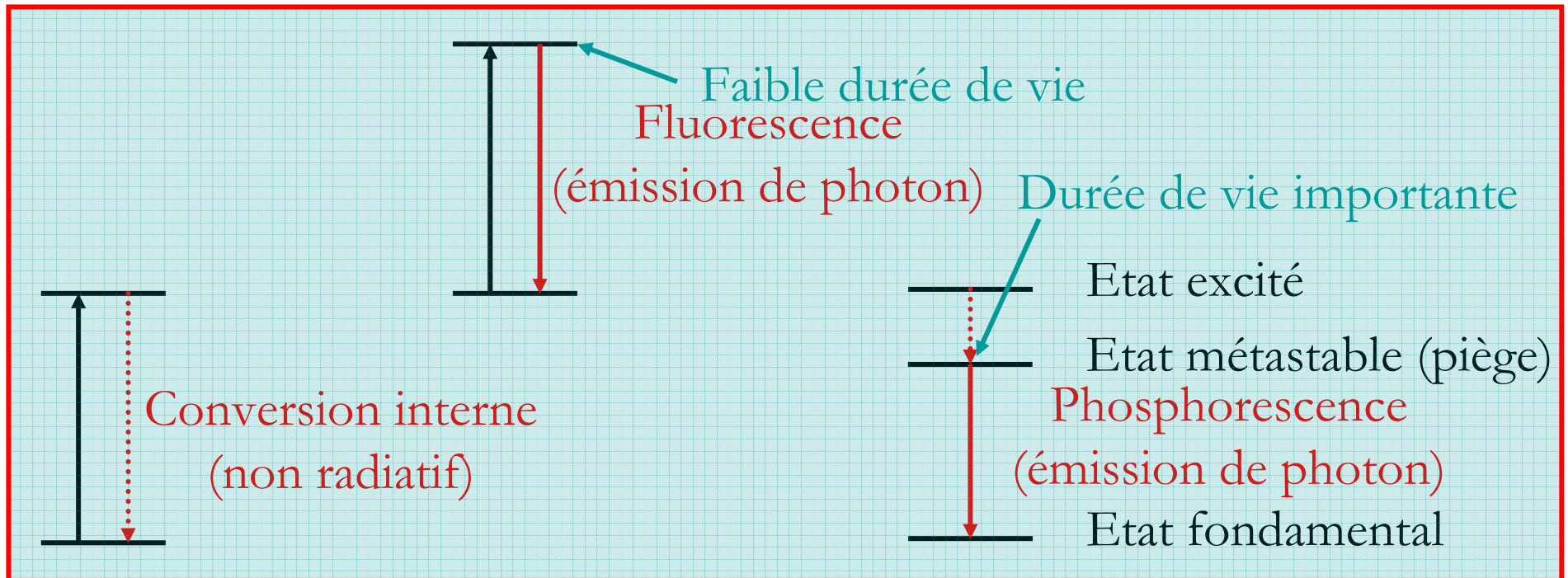
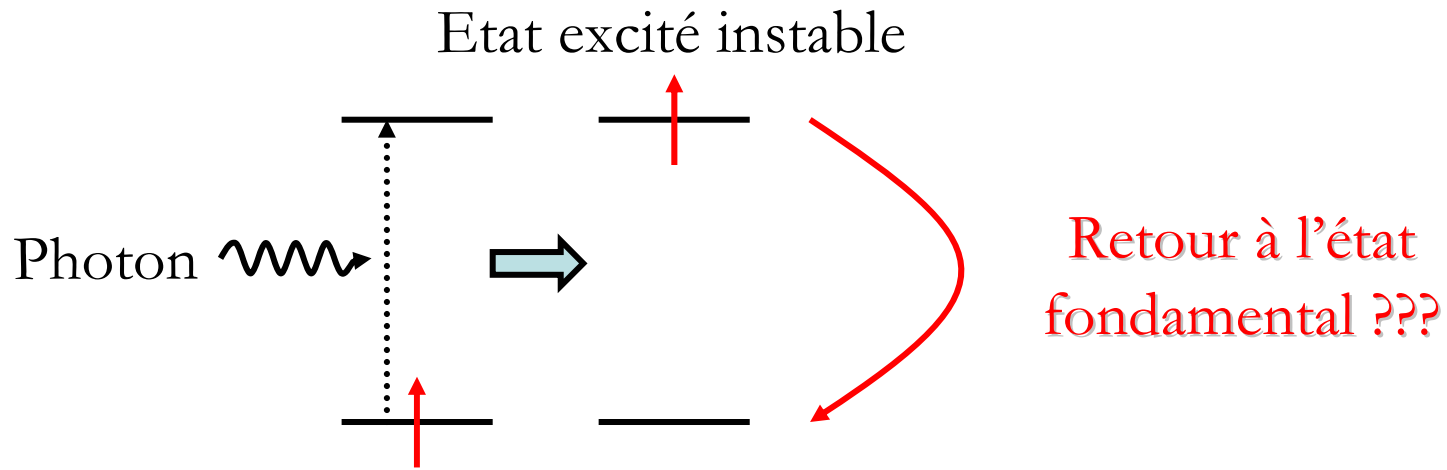
Pigments luminescents

Période d'utilisation : XVII^e - XX^e

Les tubes cathodiques des postes de télévision, les oscilloscopes et les écrans radar fonctionnent à l'aide de pigments luminescents. Lorsqu'ils sont excités, ces pigments émettent de la lumière, soit une fraction de seconde après - on parle alors de fluorescence -, soit plus tard - c'est la phosphorescence. Ces pigments sont des corps cristallins dopés avec des atomes particuliers, appartenant aux métaux de transition ou aux terres rares. L'intérieur des tubes fluorescents est, lui aussi, revêtu de tels pigments. Ils sont excités par la lumière ultraviolette émise par des gaz, excités par une décharge électrique.

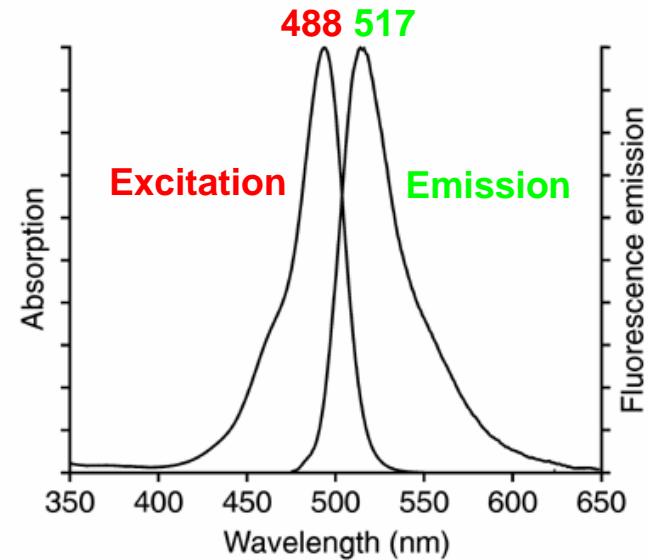
PIGMENTS MINÉRAUX DE SYNTHÈSE MODERNES



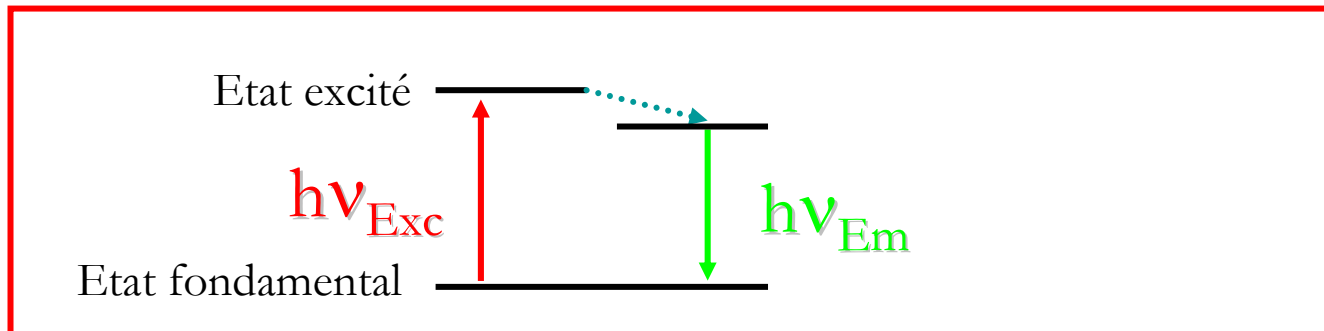


Spectre de luminescence

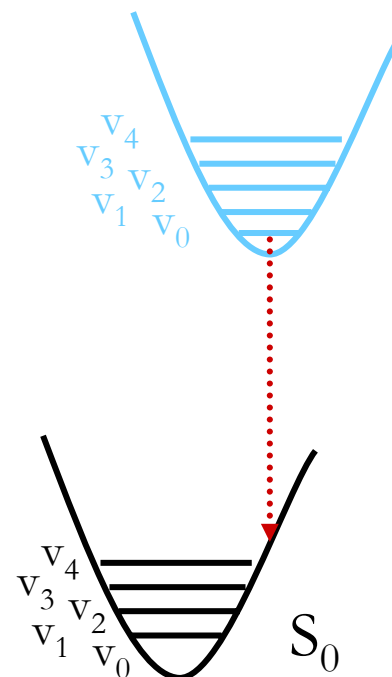
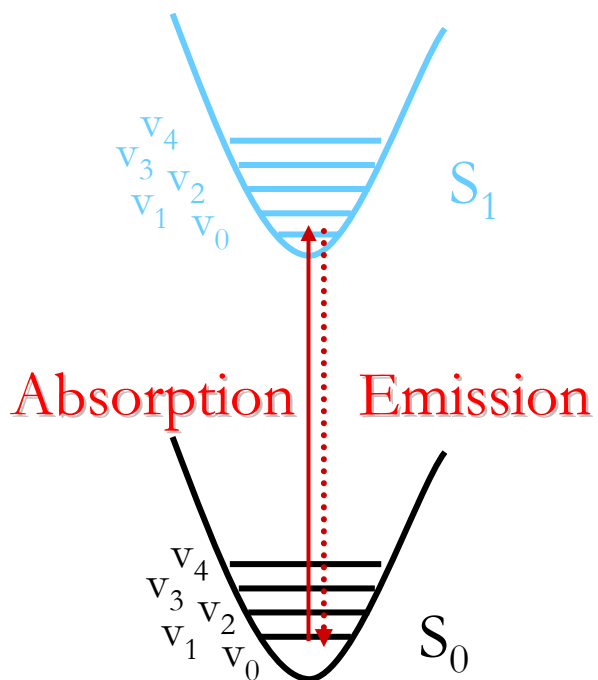
- Durée de vie de l'état excité suffisante
- Rendement quantique suffisant (rendement = $n_{\text{photon émis}} / n_{\text{photon absorbé}}$)
- $E_{\text{émission}} < E_{\text{excitation}}$ ($\lambda_{\text{émission}} > \lambda_{\text{excitation}}$ car $\nu = c / \lambda$)



Sonde: Calcéine



... Mais généralement plutôt:



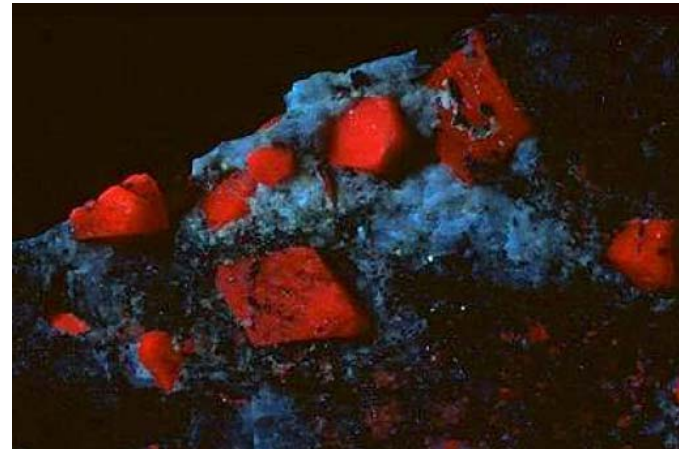
Variation de la distance M-L entre l'état fondamental et l'état excité

$E_{\text{émission}}$ diminue : $\lambda_{\text{émission}}$ augmente

Transitions induisant de la luminescence

cations	transition	Δl	$\tau(s)$
Ti ³⁺ , V ²⁺ , Cr ³⁺ , 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

II. Exemples et applications

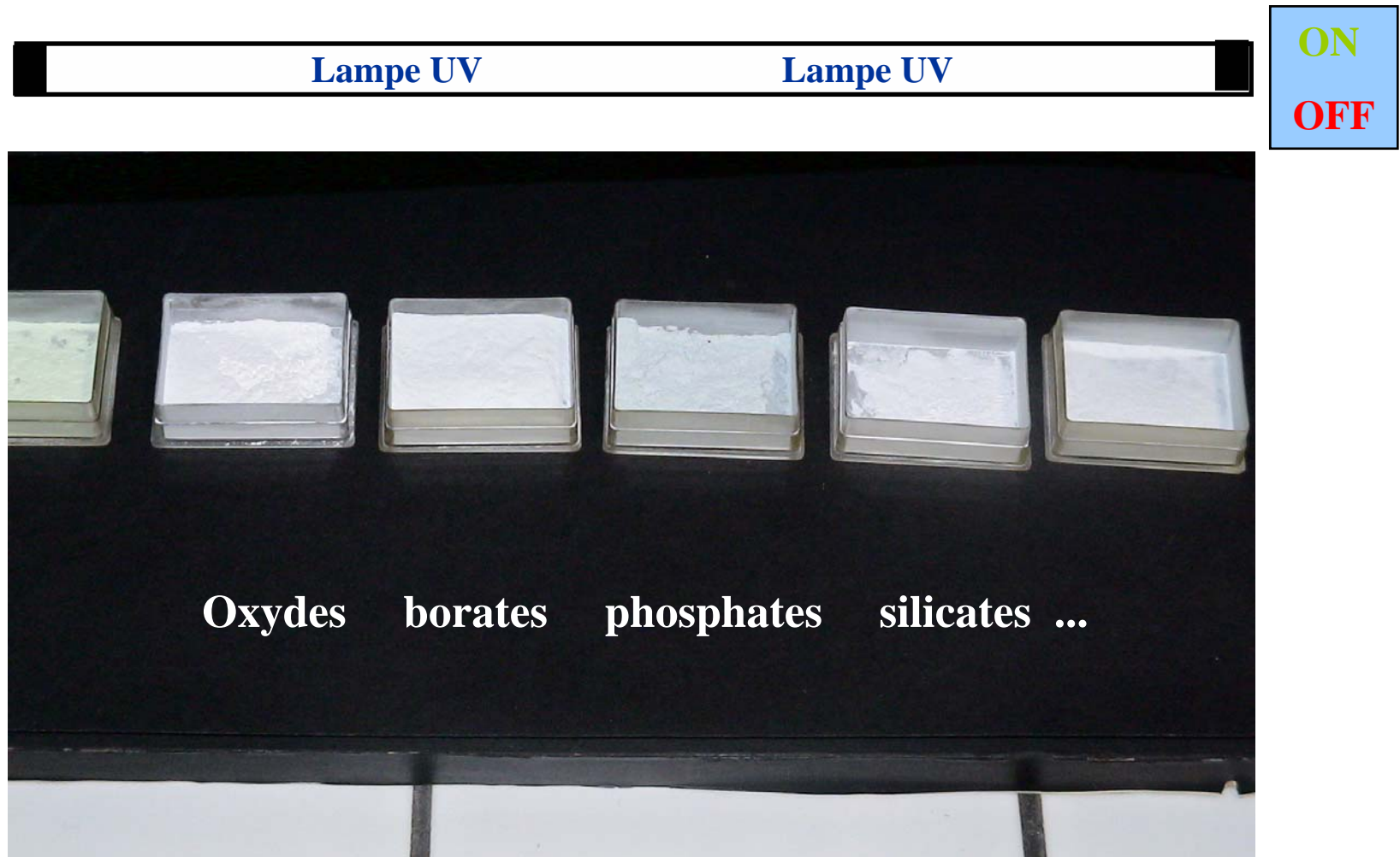


Rubis sous lumière UV

Luminophores à l'état fondamental

Poudres blanches : matrices isolantes pas d'absorption dans le visible

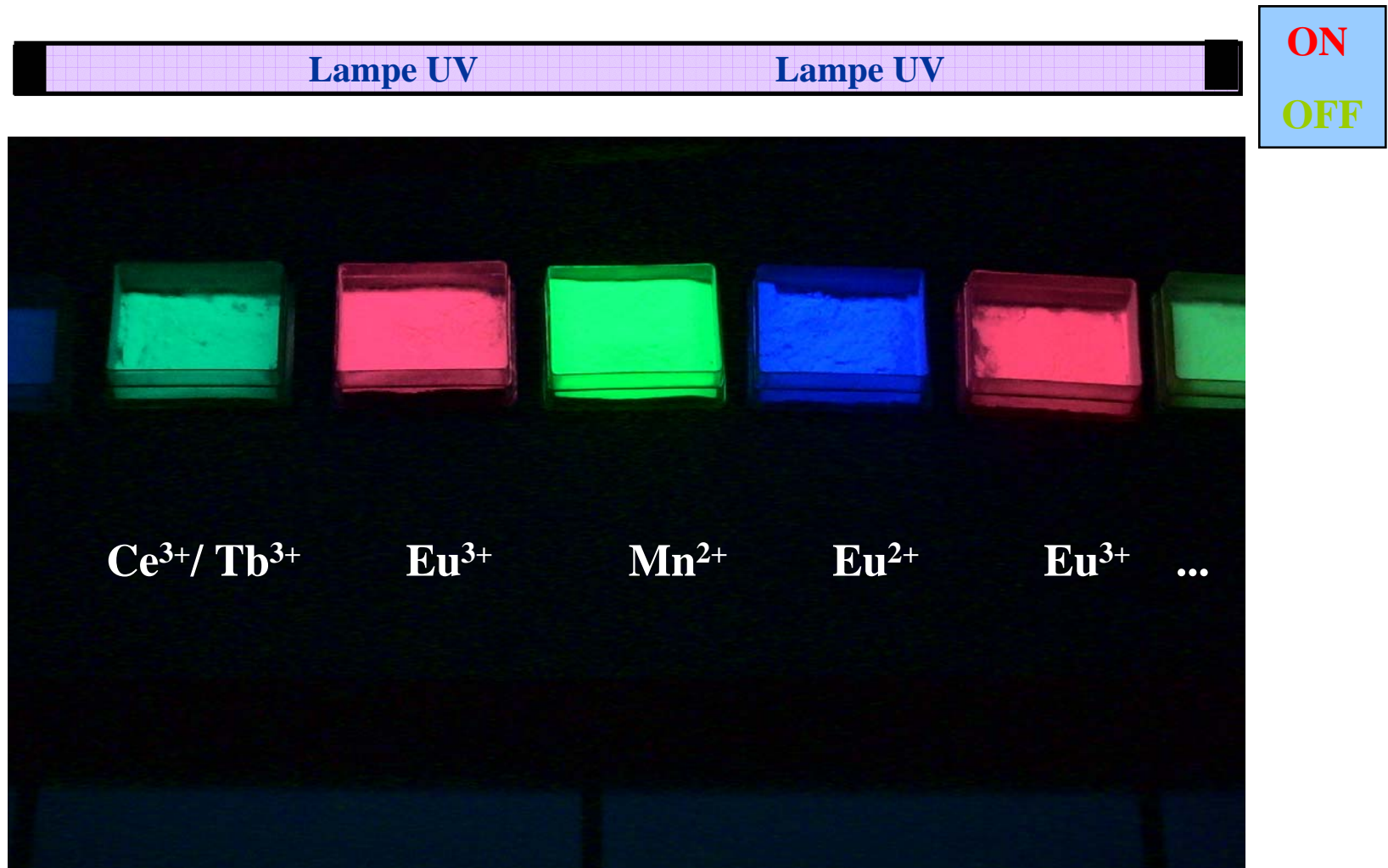
Couleur de corps : blanche



Luminophores sous excitation UV (254 nm)

Poudres colorées : émissions multi-couleurs dans le visible

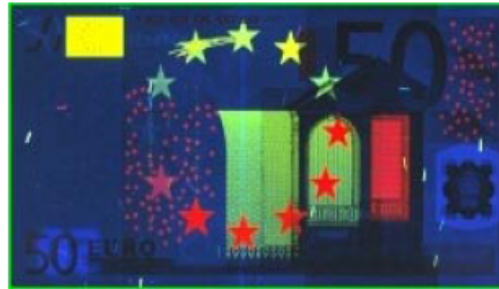
Couleur d'émission (systèmes actifs)



Application: détection de faux billets



Coté recto d'un billet authentique de 50 €



Coté recto d'un billet contrefait de 50 €



Coté verso d'un billet authentique de 50 €



Coté verso d'un billet contrefait de 50 €



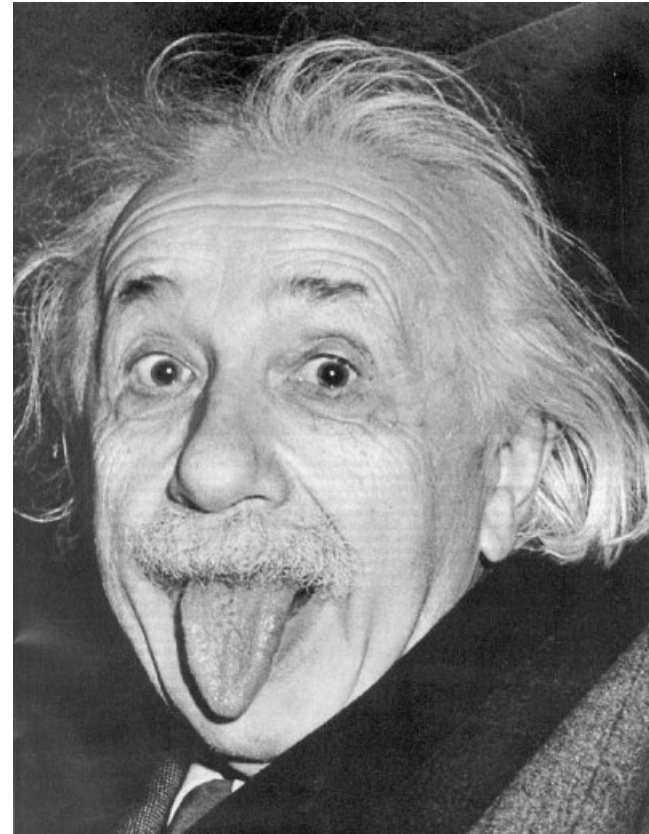
Billet de 50€ sous lumière UV

→ Luminescence due à la présence de cations métalliques lanthanides

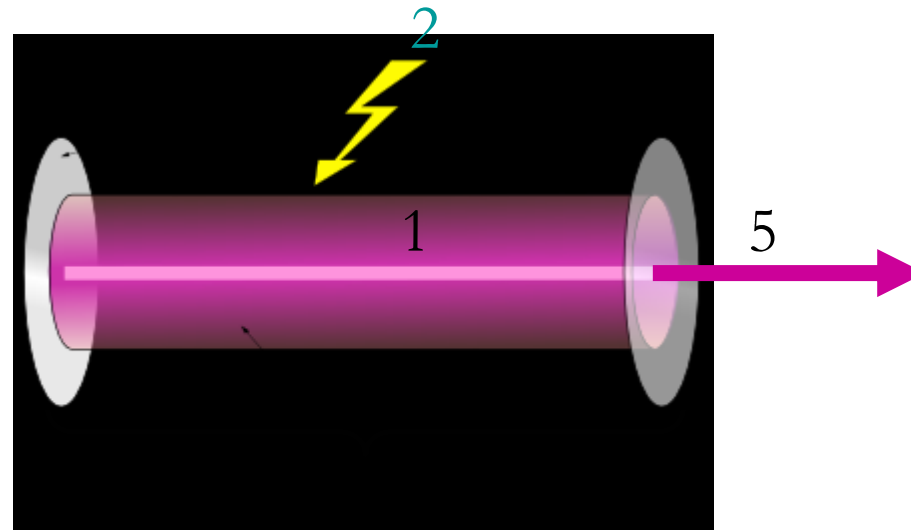
III. LASER

(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

- Albert Einstein (1879-1955) allemand, apatride, suisse, américain.
Décrit en 1917 le principe de l'émission stimulée de radiation (Prix Nobel en 1921 pour ces travaux)



A. Fonctionnement d'un laser

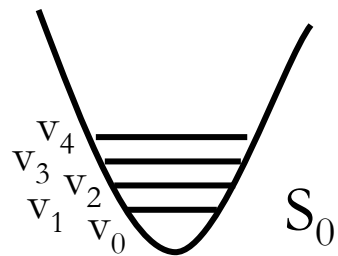


- 1) milieu actif: Contient l'espèce luminescente
- 2) énergie de pompage optique
- 3) miroir totalement réfléchissant
- 4) miroir semi-réfléchissant
- 5) faisceau laser

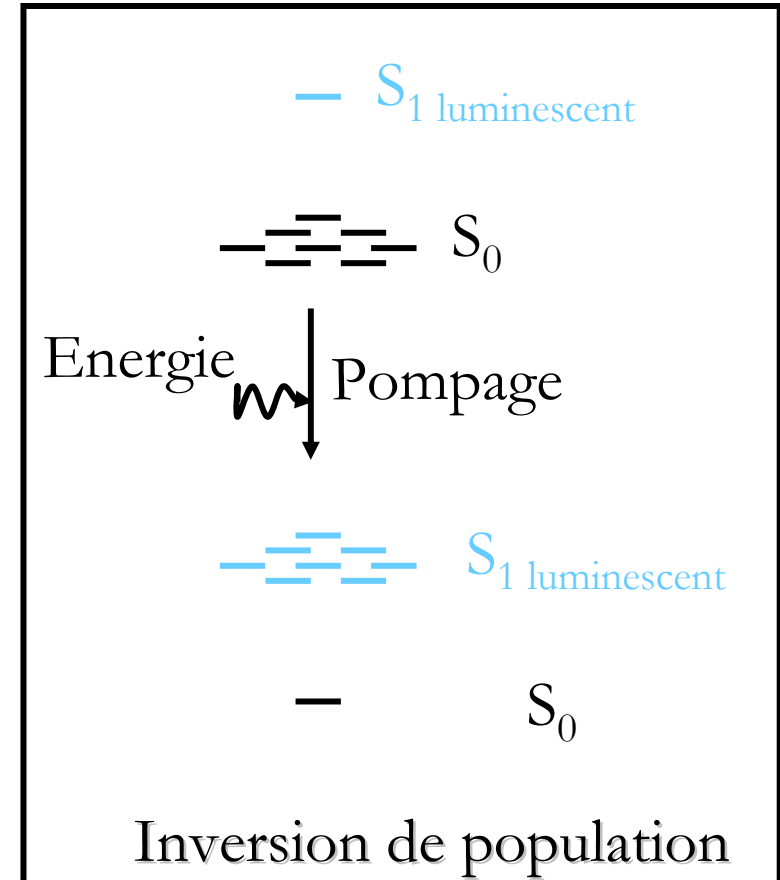
Pompage optique



Plus haut en énergie donc moins peuplé



Plus bas en énergie donc plus peuplé



Energie apportée par:

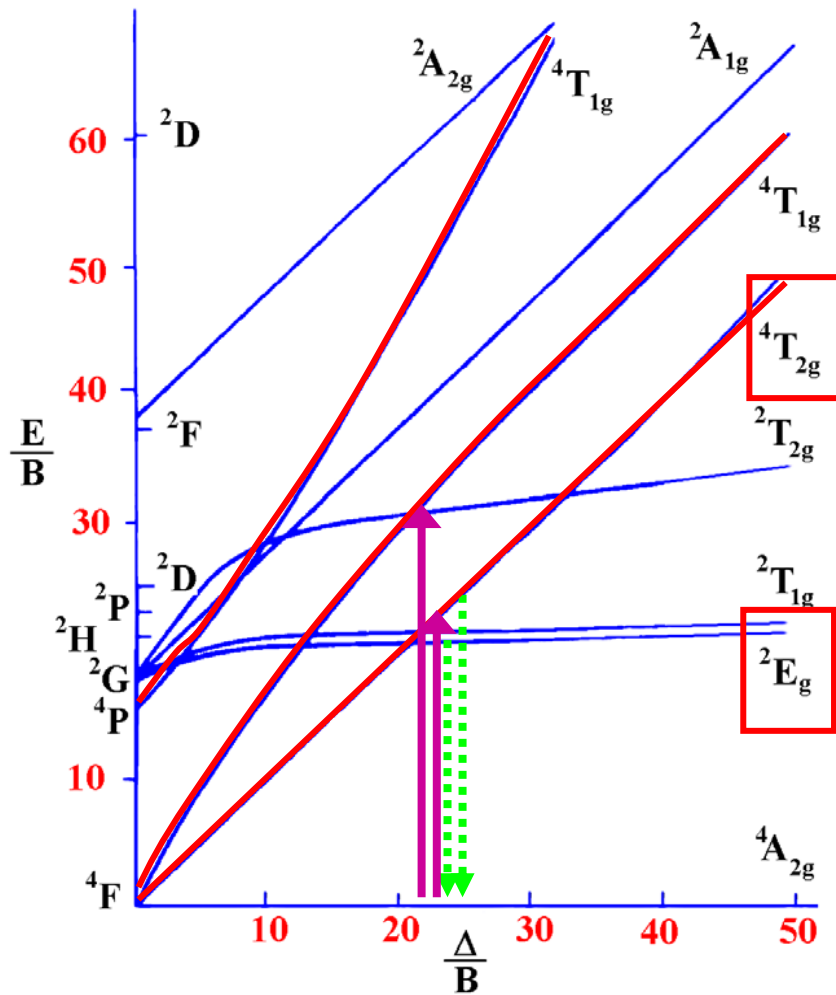
- une décharge électrique (cas des lasers à gaz)
- un flash lumineux très intense (cas des lasers à solide)
- une réaction chimique (lasers chimiques).
- un courant électrique (lasers à semi-conducteurs)

B. Matériaux inorganiques luminescents

TYPE DE LASER	MILIEU LASER	PARTICULES EXCITABLES	COULEUR
Diodes laser	Semi-conducteur	Électrons-trous	Rouge-infrarouge
Laser hélium-néon	Gaz hélium-néon	Atomes de néon	Rouge
Laser à rubis	Rubis (solide)	Ions chrome	Rouge
Laser argon	Gaz d'argon	Ions argon	Bleu, vert et invisible (ultraviolet)
Laser krypton	Gaz de krypton	Ions krypton	Rouge
Laser à excimères	Mélange de gaz rare et d'halogène. Les plus courants sont les mélanges de xénon et de chlore ou de krypton et de fluor.	Groupement de deux atomes	Invisible (ultraviolet)
Laser à vapeur de cuivre	Vapeur de cuivre	Atomes de cuivre (deux niveaux d'excitation)	Vert et jaune
Laser CO ₂	Mélange gazeux constitué d'azote, d'hélium et de dioxyde de carbone* (CO ₂)	Molécules de CO ₂	Invisible (infrarouge)
Laser Nd-YAG**	Grenat d'aluminium et yttrium (YAG) dopé au néodyme (Nd)	Ions néodyme	Invisible (infrarouge)
Laser verre-néodyme	Verre dopé au néodyme (solide)	Ions néodyme	Invisible (infrarouge)
Laser à colorant	Colorant dans un solvant	Molécules de colorant	Différentes plages de couleurs en fonction du colorant

* Le dioxyde de carbone est plus connu sous le nom de gaz carbonique.
 ** YAG: Yttrium Aluminium Garnet.

Luminescence de Cr^{3+}



- Transitions à partir de $^4A_{2g}$
- N'aboutissent pas à 2E_g , 2A_g ou 2T_g
- Transitions vers $^4T_{1g}$ et $^4T_{2g}$
- $^4T_{2g}$ et 2E_g sont **luminescents**
- 2E_g vers état fondamental: émission à 694 nm

C. Chrome dans les lasers

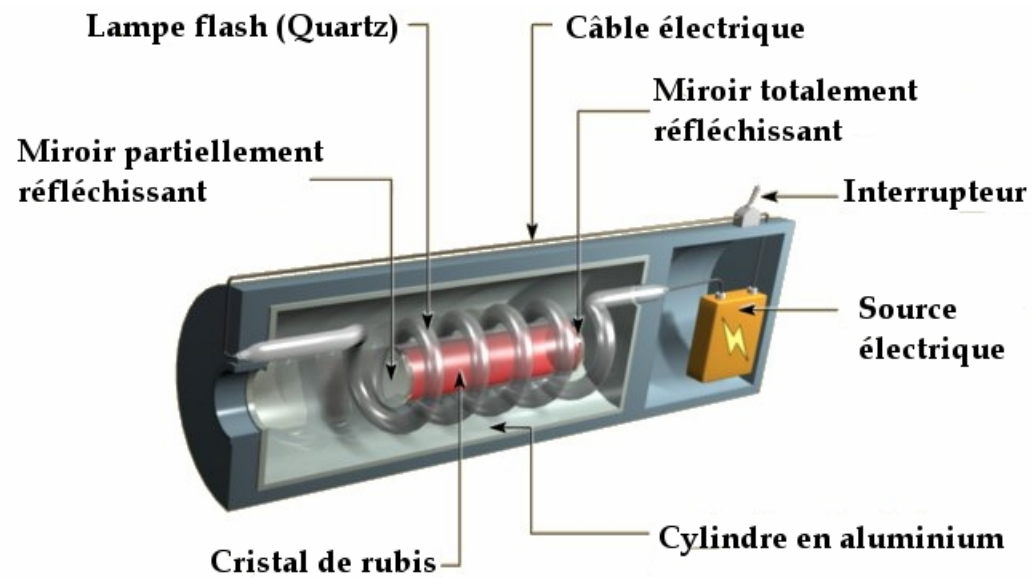
- Laser à rubis (premier laser)
- YAG-Nd avec sensibilisateur (transfert d'énergie)



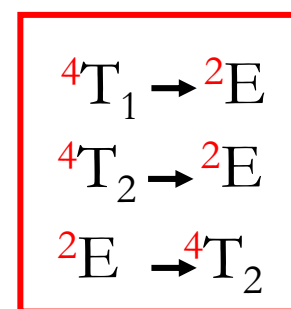
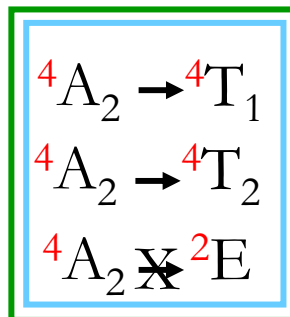
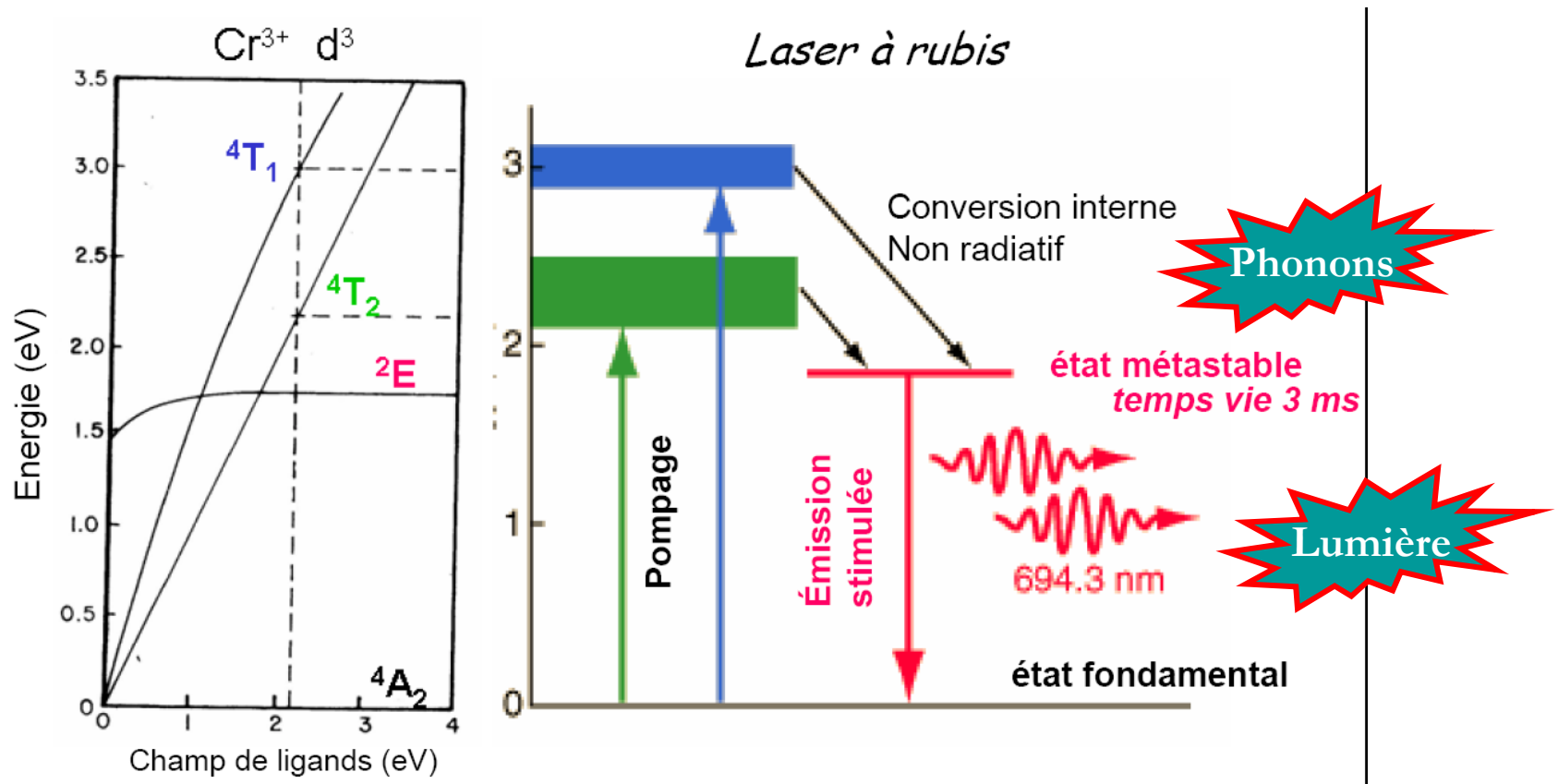
Laser à rubis

B-1 Laser à 3 niveaux: Laser à rubis

(Premier laser en 1960)



Principe d'un laser à 3 niveaux



B-2 Laser Nd:YAG et Cr:Nd:YAG

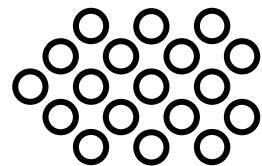
- Emission: 1064 nm → Incolore
- Présence (Cr:Nd:YAG) ou non (Nd:YAG) de Cr^{III} en tant que sensibilisateur



Laser Nd:YAG en chirurgie dentaire

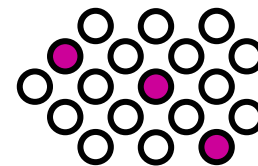
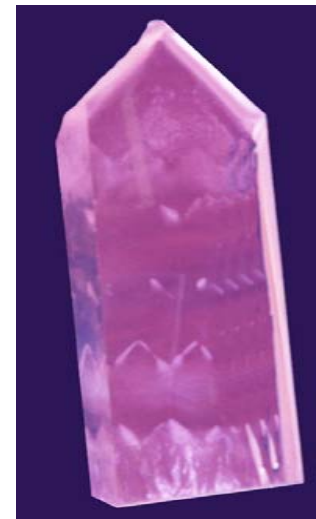
- Matrice YAG (Yttrium Aluminum Garnet $Y_3Al_5O_{12}$) dopée au néodyme Nd^{3+} luminescent

Matrice YAG = $Y_3Al_5O_{12}$



Non fluorescent

+ ϵNd^{3+} à la place
de quelques Y^{3+}

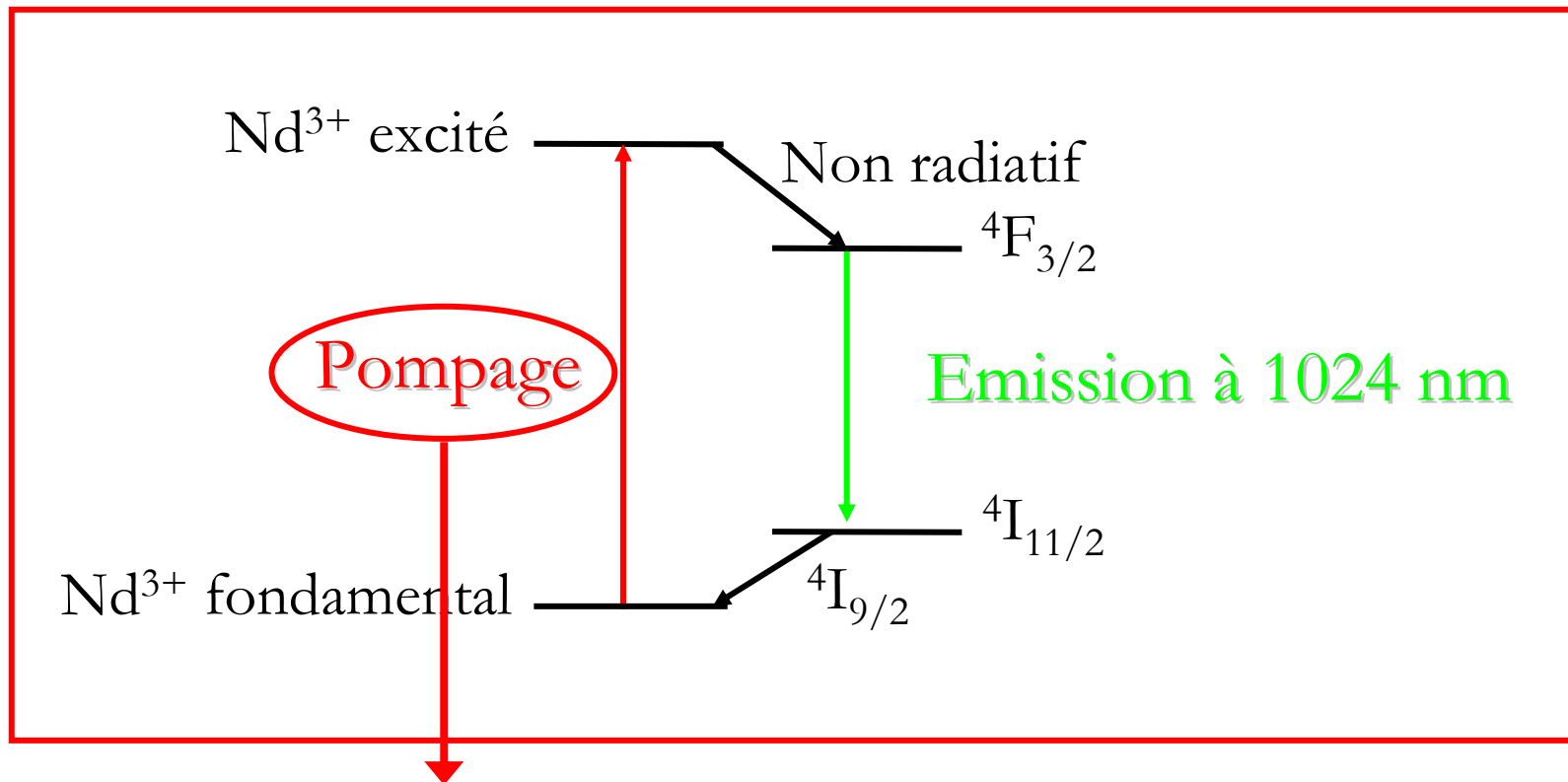


Très fluorescent
($\lambda_{em} = 1024 \text{ nm}$)

Cation luminescent: Nd³⁺

- Nd³⁺ = Lanthanide, bloc f
- Comparés aux métaux d, 4f profondes sont écrantées par les couches 5s² et 5p⁶:
 - raies d'absorption f-f sont fines
 - spectres optiques peu dépendants de l'environnement
 - Transitions f-f interdites (comme dd) donc peu intenses
- Electrons f impliqués dans le processus de luminescence

Laser Nd:YAG: Laser à 4 niveaux



- Transitions f-f peu intenses
- Difficile de transférer beaucoup d'énergie au Nd³⁺
- Nécessité d'accroître l'efficacité du système

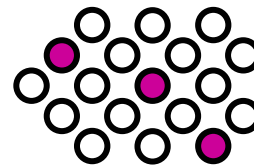
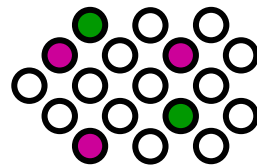
Utilisation d'un sensibilisateur: Cr^{3+}

- Emmagazine l'énergie de pompage (distribuée sur une large gamme spectrale).
- Fourni cette énergie dans une gamme plus restreinte qui correspond idéalement à l'absorption du Nd^{3+}

Utilisation d'un sensibilisateur: Cr^{3+}

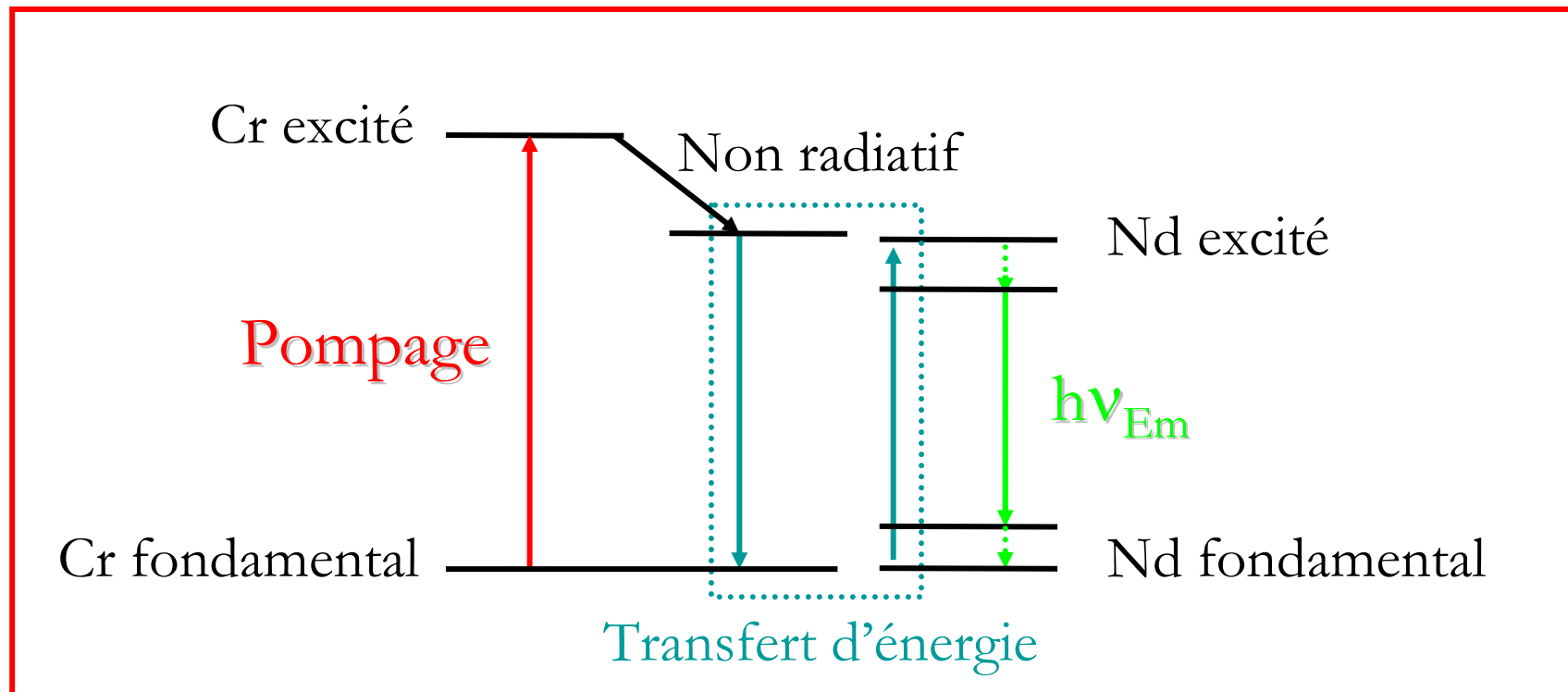
+ $\varepsilon \text{Cr}^{3+}$ à la place
de quelques Al^{3+}

Matrice Nd:YAG

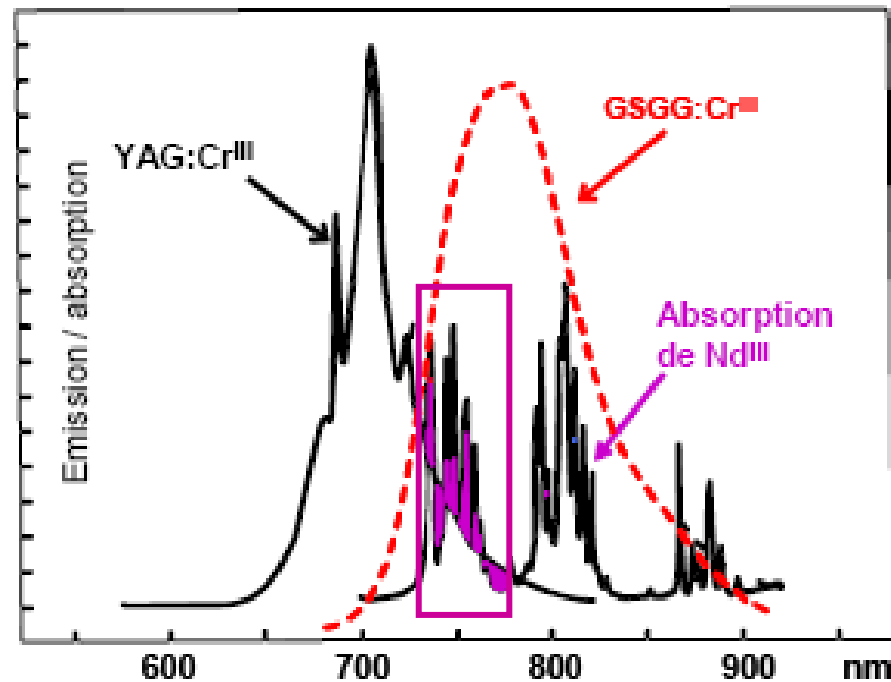


(Cr^{3+} se substitue très facilement à l' Al^{3+})

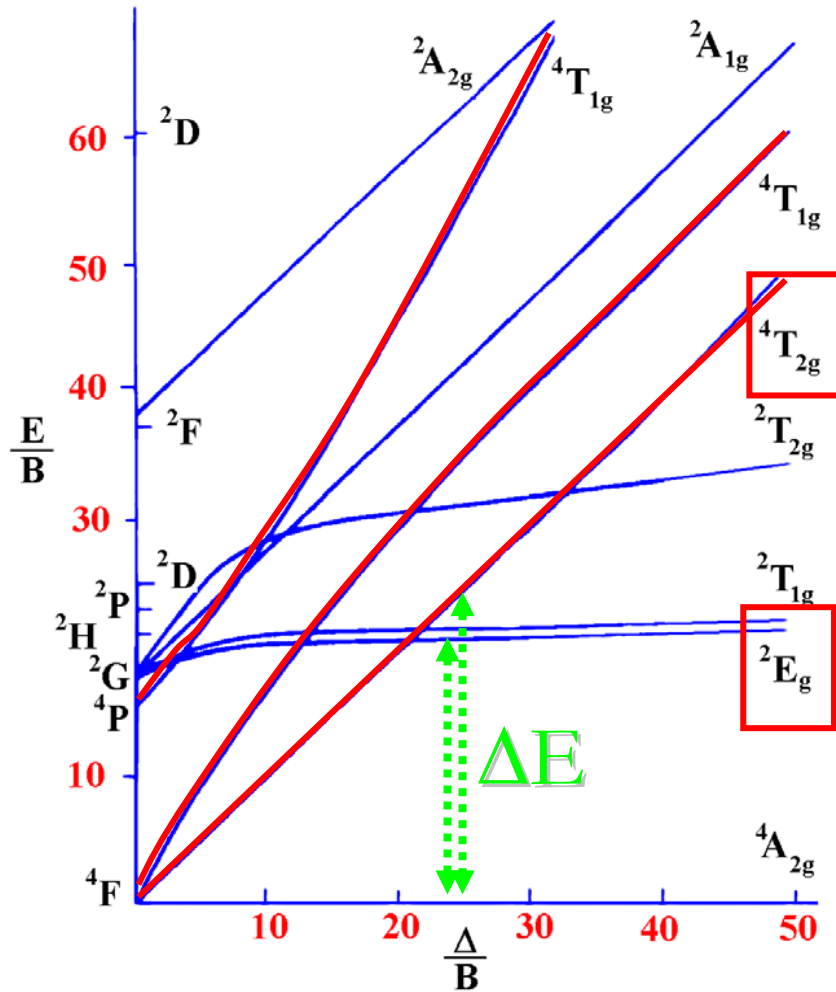
Laser Nd:YAG: Laser à 4 niveaux avec sensibilisateur Cr^{3+}



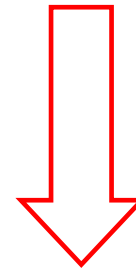
- Problème: Peu de recouvrement entre la bande d'émission de YAG:Cr et celle d'absorption de Nd³⁺



- Solution: Déplacer la bande d'émission du Cr³⁺ vers les hautes longueurs d'onde



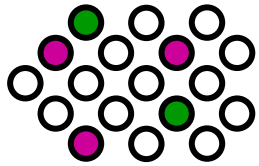
- Transitions à partir de $4A_{2g}$ vers $4T_{2g}$ et $2E_g$ **luminescents**
- $2E_g$ plus bas en énergie que $4T_{2g}$ donc **plus peuplé**
- $2E_g$ peu sensible à Δo



Energie absorbée peuple $2E_g$. ΔE peu affectée par Δo (c'est-à-dire l'environnement autour de Cr^{3+} dans les cristaux)

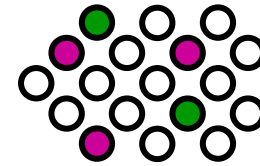
- On ne peut pas modifier ΔE entre 2E_g et ${}^4A_{2g}$ (état fondamental): On ne peut pas déplacer la bande d'émission correspondant à ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$.

Solution: Utilisation d'une matrice GSGG



Matrice YAG = $Y_3Al_5O_{12}$

- Nd à la place de Y
- Cr à la place de Al



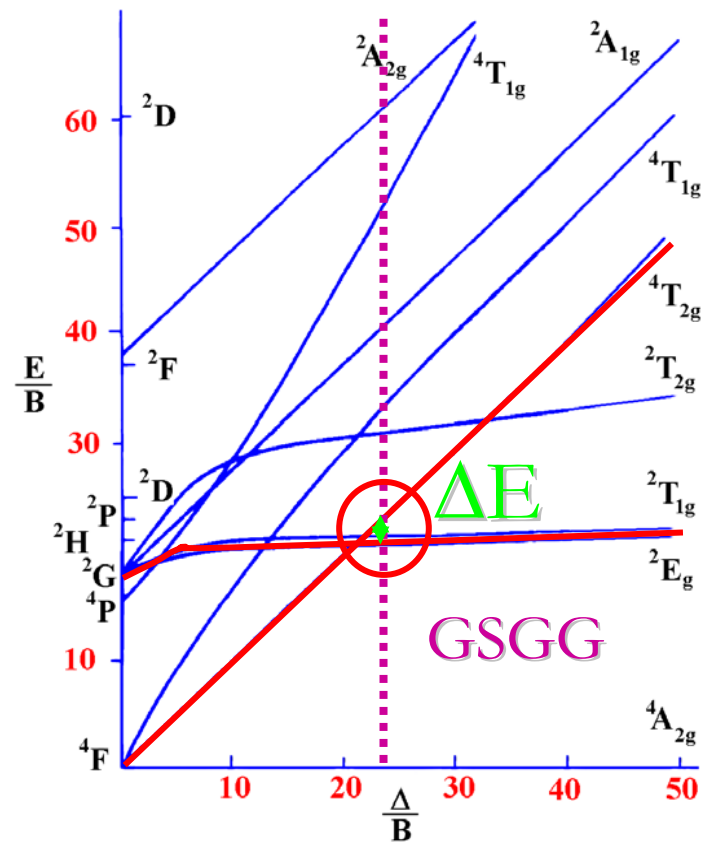
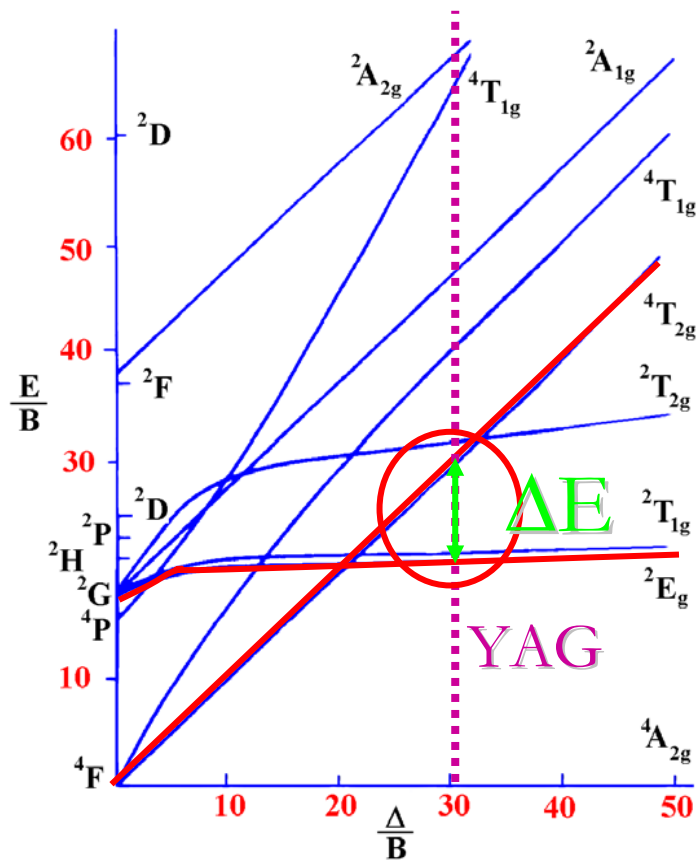
Matrice GSGG = $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$

Gd à la place de Y
Sc et Ga à la place de Al

- Nd à la place de Y
- Cr à la place de Al

Diamètre Sc^{3+} et Ga^{3+} > Diamètre de Al^{3+}

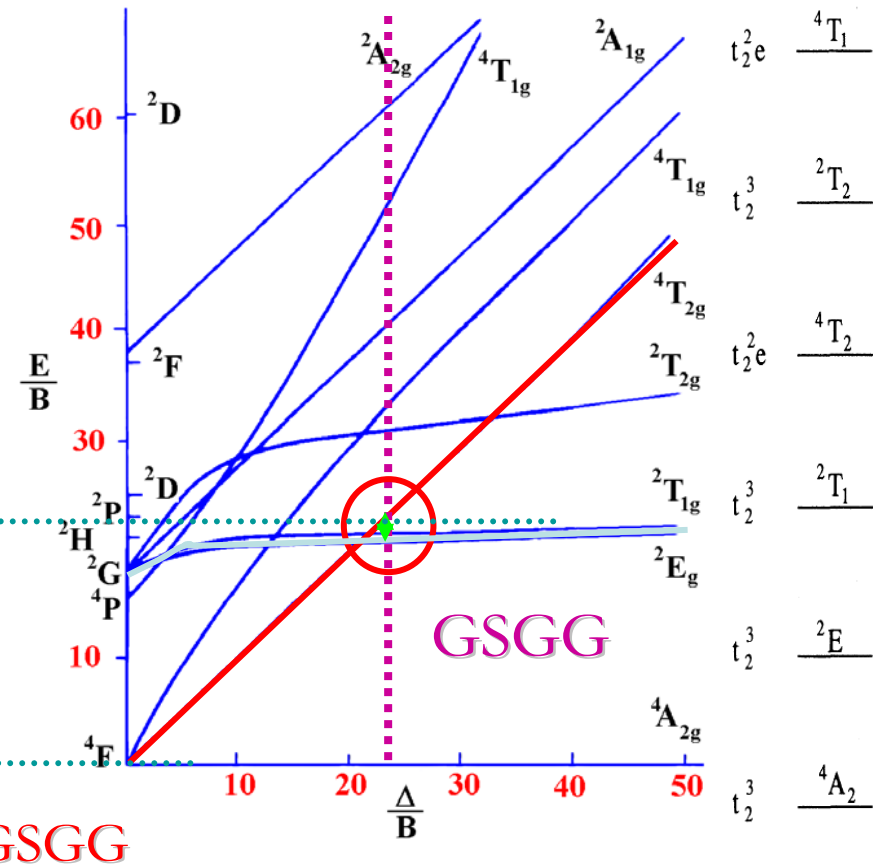
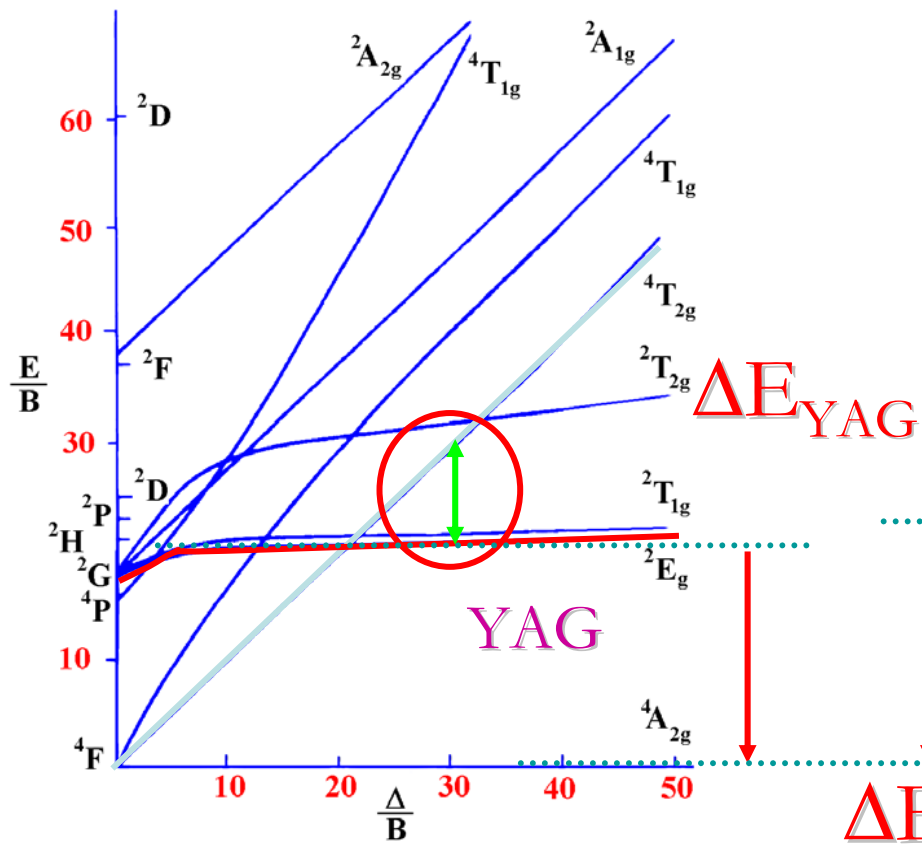
- Diamètre Sc^{3+} et $\text{Ga}^{3+} >$ Diamètre de Al^{3+}
- Changements dans le réseau cristallin
- Champ de ligand devient plus faible (1480 au lieu de 1640 cm^{-1})



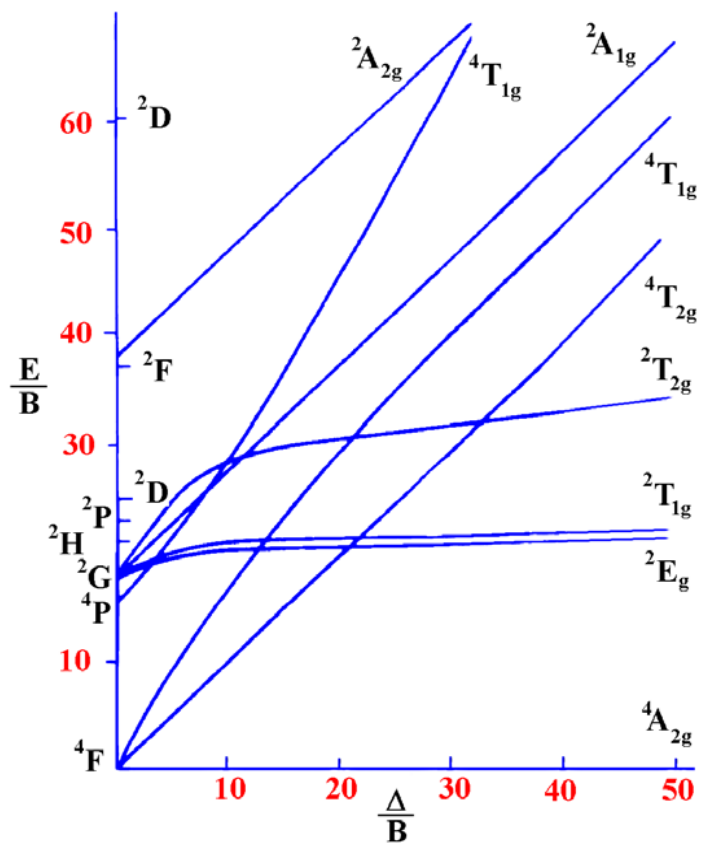
- ΔE entre ${}^4T_{2g}$ et 2E_g plus faible dans GSGG
- Ecart de population entre ${}^4T_{2g}$ et 2E_g est plus faible. En fait équilibre thermique à 25°C.
- Favorise fluorescence due au passage ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$.
Plutôt que ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$
- Et surtout, $\lambda_{\text{émission}}$ déplacé vers les hautes longueurs d'onde dans GSGG??!!!

YAG: 2E_g vers ${}^4A_{2g}$

GSGG: ${}^4T_{2g}$ vers ${}^4A_{2g}$



$\Delta E = h\nu = h.c/\lambda$ donc théoriquement: $\lambda_{\text{émission}}^{\text{YAG}} > \lambda_{\text{émission}}^{\text{GSGG}}$



$t_2^2 e$

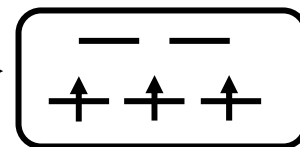
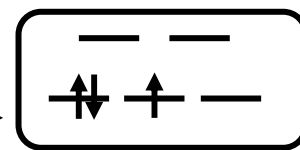
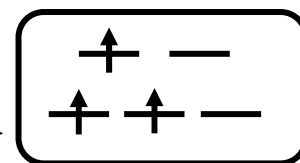
$t_2^2 e$

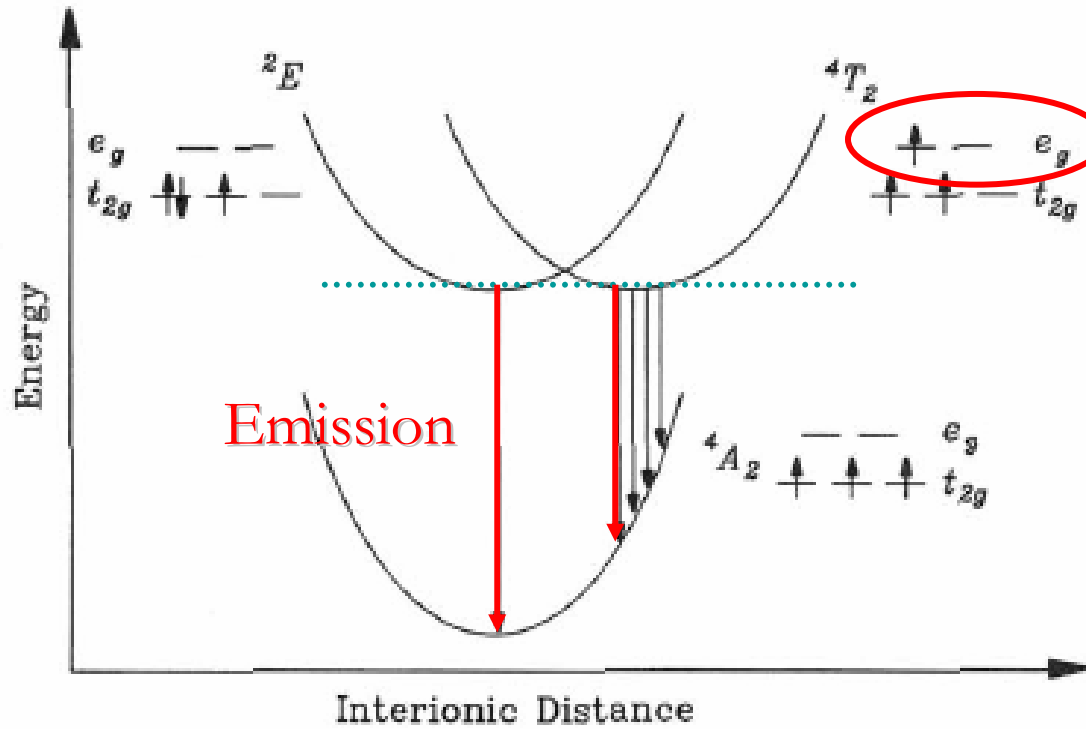
t_2^3

t_2^3

t_2^3

t_2^3

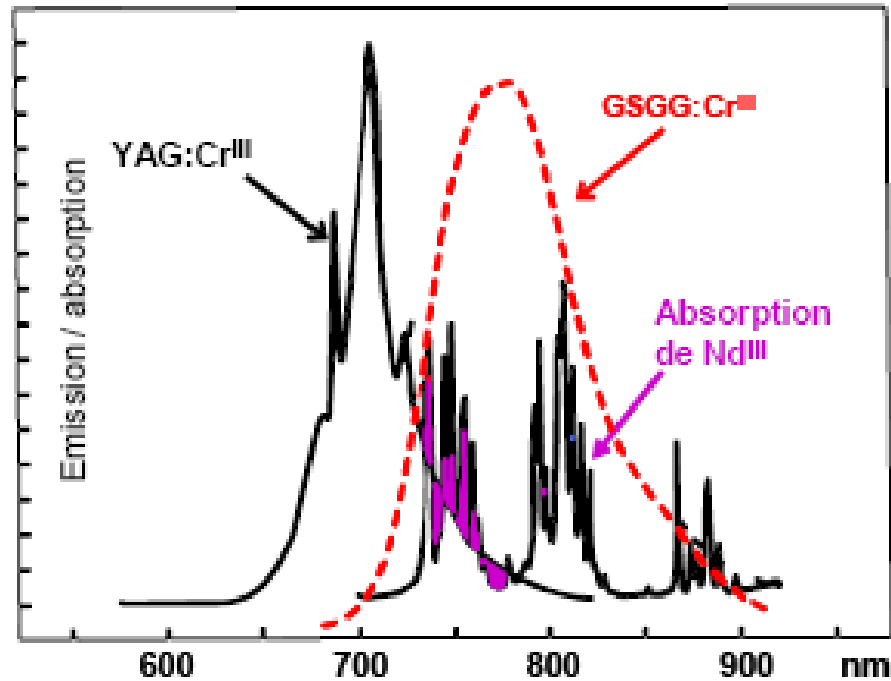




Orbitale e_g occupée: forte
répulsion électrostatique
(t_{2g} moins répulsive)

$$\Delta E_{\text{émission}} \quad {}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g} > {}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$$

$$\lambda_{\text{émission}} \quad {}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g} < {}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$$



- Meilleur recouvrement de la bande d'émission de Cr³⁺ et bande d'absorption de Nd³⁺
- Meilleure efficacité du LASER Nd:Cr:GSGG que Nd:Cr:YAG