

De l'analyse des déclin de luminescence en phase solide

Zhengyu Zhang,^a Arnaud Brosseau,^a Margaux Elie,^b Jean-Luc Renaud,^b Matthieu Hamel,^c Sylvain Gaillard^b and Robert Bernard Pansu*,^{a,d}

^a Université Paris-Saclay, CNRS, ENS Paris-Saclay, PPSM UMR 8531, 91190 Gif-sur-Yvette, France.

^b LCMT, CNRS, UMR 6507, Normandie Université, 6 Bd. Maréchal Juin, F-14050 Caen, France.

^c Université Paris-Saclay, CEA, List, F-91120 Palaiseau, France; ORCID 0000-0002-3499-3966.

^d Université Paris-Saclay, CNRS, ENS Paris-Saclay, CentraleSupélec, LuMIn UMR9024 & Inst. d'Alembert FR3242, 91190 Gif-sur-Yvette, France.

Les déclin de fluorescence en phase solide sont très souvent complexes. Les solides ne sont jamais parfaits et les défauts sont la cause de quenching localisés. L'origine de la complexité est double.

- La vitesse du quenching dépend de la distance entre l'exciton et le quencheur. Or celle-ci est fixe et dispersée dans un solide.
- Le nombre de quencheurs dans le volume efficace de quenching est de l'ordre de quelques unités.

Cette complexité explique l'exploitation des déclin de luminescence soit très peu utilisée et mal théorisée.

Une approche robuste de l'exploitation des déclin de luminescence des solides est d'exploiter la linéarité qui existe entre la vitesse du déclin de la luminescence et la densité de défauts $\langle n \rangle$:¹

$$\ln\left(\frac{I_f(t)}{I_f(0)}\right) = -k_f t + \langle n \rangle \left\{ \exp\left(\int_0^t k_{Q1}(u) du\right) - 1 \right\} \quad (\text{eq 1})$$

Pour cela il faut pouvoir moduler la densité de défauts. Pour les solides massifs cela peut se faire par irradiation avec des rayonnements pénétrants. Pour les suspensions de nano-particules, qui sont des solides dispersés dont la taille est plus petite que le volume efficace de quenching, cela se fait par addition de quencheurs à la suspension. Cette approche sera illustrée par des exemples.

Indépendamment du nombre de quencheurs, la cinétique elle-même peut être modélisée dans le cas du quenching de Förster et de Dexter. Le modèle du continuum qui remplace la présence ou l'absence d'un quencheur par sa probabilité de présence moyenne, malgré sa puissance de simplification, s'avère faux dans le cas de la fluorescence. En effet la dynamique de la mesure permet de voir distinctement la contribution des populations avec 0, 1 ou quelques quencheurs. Cette complexité n'empêche pas la linéarité de la vitesse du déclin avec concentration moyenne de quencheurs (eq 1). Nous proposons une nouvelle expression analytique pour les déclin de luminescence en présence d'un quenching de Förster.²

¹ Hartmann, L.; Kumar, A.; Welker, M.; Fiore, A.; Julien-Rabant, C.; Gromova, M.; Bardet, M.; Reiss, P.; Baxter, P. N. W.; Chandezon, F.; Pansu, R. B., *Quenching Dynamics in CdSe Nanoparticles: Surface Induced Defects upon Dilution*. ACS nano 2012, 6 (10), 9033–9041.

² Zhang, Z.; Brosseau, A.; Elie, M.; Renaud, J.-L.; Hamel, M.; Gaillard, S.; Pansu, R. B., *Burning TADF Solids Reveals their Excitons' Mobility*. J.Phot.Phot. submitted.

Cet échec du modèle du continuum est une conséquence de la nature moléculaire des excitons. Cela a été mis en évidence pour la première fois par les Perrin³.

³ Perrin, F., *Loi de décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration*. Comptes rendus de l'académie des sciences 1924, 178, 1978-80.