

## L'Influence de Petites Particules Metalliques sur l'Absorption et l'Emission dans des Materiaux Amorphes Dopés avec des Terres Rares

O.L. MALTA\*

C.N.R.S. - E.R. 2 10, 1 Place Aristide Briand, 92195 Meudon-Bellevue, France

P.A. SANTACRUZ et G.F. de SÁ

Departamento de Química Fundamental et Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, 50730, PE, Brasil

et

F. AUZEL

C.N.E.T., 196 rue de Paris, 92220 Bagneux, France

Recebido em 22 de setembro de 1986

**Résumé** L'influence de petits agglomérats métalliques sur les processus d'absorption et d'émission dans des espèces moléculaires présente un grand intérêt aussi bien du point de vue fondamental que pratique. Ce récent sujet de recherche couvre plusieurs aspects concernant la cinématique de formation de ces agglomérats et leurs propriétés optiques dans les milieux amorphes. Dans cet article, nous présentons une étude de ce problème développé pour la première fois pour le cas d'une distribution en volume de particules métalliques. Nous avons utilisé des verres fluoroborates dopés avec l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dont la fluorescence est bien connue dans plusieurs matériaux.

### 1. INTRODUCTION

La nucléation et la croissance de petites particules métalliques, dans des milieux inorganiques, sont connues depuis longtemps<sup>1-3</sup>. Les propriétés optiques de ces particules ont été décrites pour la première fois par Mie<sup>4</sup>. Ces propriétés optiques permettent l'obtention d'un certain nombre d'informations concernant les mécanismes de nucléation et de croissance de telles particules ainsi que des informations concernant les différences fondamentales entre un colloïde constitué par des particules métalliques et l'état métallique pure<sup>3,5,6</sup>.

L'absorption et l'émission de photons par ces particules sont dues aux oscillations localisées des électrons métalliques. Ces oscillations étant quantifiées reçoivent le nom de *plasmons*. La fréquence de ces plasmons dans un certain milieu se trouve, en général, dans la ré-

\*En absence du Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 50730, Brasil.

gion spectrale U.V. proche-visible, et peut être détectée facilement en absorption par les techniques spectroscopiques usuelles.

Ces plasmons ont la propriété de modifier considérablement le champ électromagnétique dans le milieu qui contient les particules métalliques. De plus, ils peuvent être les médiateurs pour des processus de transfert d'énergie non radiative entre ces particules métalliques et des espèces moléculaires. Ces propriétés ont été mises en évidence, il y a une douzaine d'années, à travers le phénomène SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) dans lequel la section de diffusion Raman pour certaines molécules situées sur des agglomérats métalliques peut varier d'un facteur de  $10^6$  à  $10^9$ . Néanmoins, pour l'influence des plasmons sur les processus d'absorption et d'émission usuels dans les espèces moléculaires, on ne doit s'attendre à un facteur de tel ordre de magnitude, car ce sont des processus de premier ordre. Ceci a été confirmé par des observations sur l'émission de complexes d'euprasiolite déposés sur une couche d'agglomérats d'argent<sup>10</sup>.

Plus récemment, l'influence d'une distribution volumétrique de particules d'argent sur le rendement quantique de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans des verres, a été mise en évidence<sup>11</sup>. Par rapport au cas de complexes déposés sur une couche d'agglomérats métalliques, nous avons l'avantage d'avoir des matériaux dont la préparation est simple et où l'on peut contrôler plus précisément la concentration et les dimensions des particules métalliques.

En ce qui concerne la spectroscopie des terres rares, il semble qu'un nouveau sujet de recherche soit ouvert, pas seulement du point de vue fondamental, mais aussi du point de vue des applications pratiques.

Dans cet article, nous avons l'intention de présenter les résultats récents jusqu'à maintenant obtenus sur ce sujet, en ne tenant compte que du cas d'une distribution en volume de particules métalliques dans des solides amorphes.

## 2. LA CROISSANCE DES PARTICULES METALLIQUES DANS LES VERRÉS

En général, l'obtention d'une distribution en volume de particules métalliques dans un verre peut s'effectuer à partir d'un proces-

sus de nucléation suivied'un traitement thermique. Deux méthodes sont connues: la nucléation hétérogène, dans laquelle le nombre de particules par unité de volume reste fixe et leur volume croît avec le temps de cuisson du verre, et la nucléation homogène dans laquelle le volume et la concentration de particules croissent avec le temps de recuit<sup>3</sup>. La température de recuit correspond à la température d'amollissement du verre dont la viscosité abaissée permet une certaine mobilité des espèces ioniques. Elle se situe, en général, entre 500 et 600°C.

La nucléation hétérogène a lieu dans des verres photosensibles, c'est à dire, des verres dont la composition contient des agents photosensibles comme par exemple l'oxyde de cerium: ces agents en présence d'une radiation à haute fréquence (U.V. ou rayon-X) libèrent des électrons qui serviront à réduire les ions du métal, lesquels se précipiteront sous forme de particules dans le verre. On suppose que les sites de nucléation sont définis par ces agents photosensibles.

La figure 1, ci-dessous, montre la courbe de variation du diamètre moyen des particules d'or dans un verre silicate en fonction du temps de recuit pour une nucléation hétérogène.

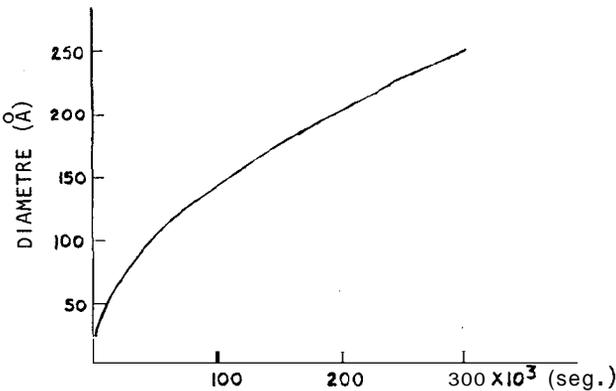


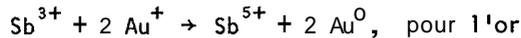
Fig.1 - Courbe du diamètre de particules d'or dans un verre photosensible en fonction du temps de recuit, d'après la ref. 3.

Dans ce cas, le volume  $V_p$  des particules est approximativement donné par

$$V_p \approx Gt^{3/2} \tag{1}$$

où  $t$  est le temps de recuit et  $G$  est la constante de croissance<sup>3</sup>.

La nucléation homogène peut avoir lieu dans des verres contenant des agents thermo-réducteurs, c'est à dire, des agents ioniques comme l'antimoine par exemple. A la température de recuit, ils sont capables de réduire les ions du métal qui seront précipités sous forme de particules dans le verre.



Par diffusion, les atomes réduits forment les agglomérats ou particules métalliques. Dans ce cas, puisque le volume  $V_p$  et la concentration  $N_p$  des particules varient ensemble, il est convenable de considérer le volume spécifique des particules  $q = \frac{V_p}{N_p}$  lequel est approximativement donné par

$$q = K t^{5/2} \quad (2)$$

où  $K$  est une constante et  $t$  le temps de recuit. L'approximation dans cette équation, ainsi que celle dans l'équation (1), n'est bonne qu'au début de la croissance et pour des volumes spécifiques très petits.

Dans certains verres on peut avoir aussi la formation de particules métalliques même en l'absence des agents photosensibles. Dans ce cas, nous avons une précipitation spontanée des particules métalliques qui semble avoir lieu pendant le refroidissement du verre, de la température de fusion à la température de recuit. Ceci a déjà été observé dans les verres de composition générale  $(\text{CaF}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{AgNO}_3)$ <sup>11</sup>. On a ici l'inconvénient de ne pas pouvoir contrôler la nucléation et la croissance des particules métalliques. D'autre part, cela montre que d'une façon plus générale ce qui se passe pendant le refroidissement des verres peut être important pour la croissance des particules métalliques dans la nucléation hétérogène ou homogène. Il faut dire que certains détails concernant la cinématique de ces processus de nucléation ne sont pas bien connus.

### 3. LA PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les verres contenant les particules métalliques sont stables du point de vue chimique. Malgré la facilité de leurs préparation, quelques

points expérimentaux sont importants. Ainsi, par exemple, il est convenu que pendant la fusion des composants du verre et pendant le recuit, la température reste constante. De même, la pureté et la propreté du matériel utilisé joue un rôle important. La négligence d'un de ces points peut provoquer une mauvaise précipitation des particules métalliques.

La composition de ces verres est, en général, 71.5%  $\text{SiO}_2$  + 23%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1%  $\text{ZnO}$ , pour les verres silicates, et 70%  $\text{CaF}_2$  + 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans le cas des fluoroborates. Le métal est ajouté sous forme d'oxyde, nitrate ou chloure, en petit pourcentage, avec soit l'agent thermo-réducteur ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , par exemple) soit l'agent photosensible (oxyde du cerium, par exemple) selon le processus de nucléation que l'on désire. Le mélange initial, en poudre, est mis dans un four à la température de fusion (1200-1400°C) pendant environ quelques heures. La fondue est en suite versée rapidement sur une plaque métallique à la température ambiante. On peut aussi la verser directement dans un moule de graphite à la température du recuit, pour le cas de la nucléation par l'agent thermo-réducteur (nucléation homogène). L'échantillon est finalement soumis à un processus de polissage. Dans le cas de la nucléation par l'agent photosensible (nucléation hétérogène) on irradie l'échantillon avec le U.V. ou rayons-X pendant un certain temps qui dépend de la concentration initiale des ions métalliques et de l'intensité du rayonnement. Le nombre de sites de nucléation est proportionnel à ce temps d'irradiation<sup>3</sup>. Le recuit peut être effectué sur un même échantillon plusieurs fois, à chaque fois on augmente le volume des particules. On conçoit que dans une étude de cette nature, la microscopie électronique joue un rôle très important, car c'est elle qui permet d'avoir, d'une façon précise, le volume et la concentration des particules.

#### 4. LES PROPRIETES OPTIQUES DES PARTICULES METALLIQUES

Ces particules distribuées dans un verre présentent une bande d'absorption intense qui est, en général, située dans la région U.V. proche-visible. Cette absorption qui est due aux plasmons localisés dans les particules métalliques, se caractérise par un coefficient d'absorption  $\beta$  qui est donné par

$$\beta = \frac{2\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\epsilon} \quad (3)$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire de la radiation,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\epsilon$  la constante diélectrique complexe du milieu composé, c'est à dire, verre plus particules métalliques. En fait, les propriétés optiques de ce milieu sont données par la fonction  $\epsilon(\omega)$ .

La constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  dans la région spectrale d'absorption des plasmons peut être donnée par

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega) \quad (4)$$

où

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 + q\omega_p^2(\omega_R^2 - \omega^2) / [(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2] \quad (5)$$

et

$$\epsilon_2 = q\omega_p^2\gamma\omega / [(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2] \quad (6)$$

Dans les équations (5) et (6),  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du verre,  $q$  est le volume spécifique des particules métalliques,  $\gamma$  est le facteur d'amortissement des oscillations des plasmons (*damping factor*) lequel correspond à la largeur, à mi-hauteur, de la bande d'absorption des particules,  $\omega_p$  est la fréquence des plasmons libres et  $\omega_R$  la fréquence de résonance des plasmons dans le verre, aussi connue comme fréquence de Mie. Ces dernières sont respectivement données par

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi N e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (7)$$

où  $N$  est la densité d'électrons dans les particules,  $e$  et  $m$  sont la charge et la masse de l'électron, respectivement, et

$$\omega_R^2 = \frac{(1-q)}{3\epsilon_0} \omega^2 \quad (8)$$

Ces expressions sont obtenues à partir de l'équation de mouvement des électrons dans les particules métalliques en présence d'un champ de radiation externe dont l'amplitude électrique est  $E$ <sup>12,13</sup>. On prévoit ainsi un champ de radiation effectif dont l'expression pour son amplitude électrique est

$$E_{\text{eff}} = \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right) \left[ 1 + \frac{q\omega_p^2}{3\epsilon_0 [(1-q)(\omega_p^2/3\epsilon_0) - \omega^2 + i\gamma\omega]} \right] E_0 \quad (9)$$

On reconnaît du côté droit de l'équation (9) la correction de Lorentz usuel pour les milieux isotropiques,  $(\epsilon_0 + 2)/3$ .

L'indice de réfraction du milieu composé est donné par

$$n^* = \text{Re } \sqrt{\epsilon} = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (10)$$

Le coefficient d'absorption  $\beta$  ainsi que la partie imaginaire de la constante diélectrique ont leur maximum à la fréquence de résonance  $\omega_R$ . Dans la figure 2, ci-dessous, on montre le spectre d'absorption des plasmons pour un verre dont la composition générale est  $(\text{CaF}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{AgNO}_3)$ .

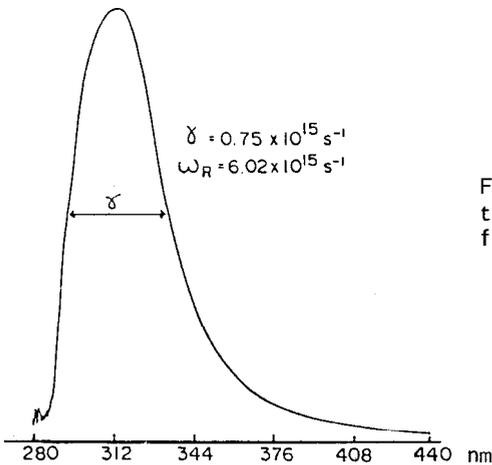


Fig.2 - Bande d'absorption de particules d'argent dans un verre fluoro-borate.

La microscopie électronique a détecté dans ce cas, une distribution homogène de particules d'argent d'un diamètre moyen de  $40\text{\AA}$  et une concentration de  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  <sup>11</sup>.

Plus précisément, le facteur d'amortissement  $\gamma$  contient plusieurs contributions, comme par exemple des transitions électroniques

entre bandes dans chaque particule, interactions avec les phonons et collisions des électrons de conduction avec la surface des particules. Cette dernière correspond à ce que l'on appelle l'effet du chemin libre moyen<sup>7,8</sup>. Puisque le facteur  $\gamma$  est obtenu expérimentalement, ces contributions sont tenues en considération.

Le verre lui-même présente en général une intense absorption à partir du U.V. proche; il est convenable d'enregistrer l'absorption des plasmons par rapport à un verre référence, c'est à dire, un échantillon de même épaisseur et de même composition, mais qui ne contient pas de particules métalliques. De cette façon, on élimine l'absorption du verre.

## 5. L'INFLUENCE DES PLASMONS SUR LES PROCESSUS D'ABSORPTION ET D'EMISSION

### 5.1 - Les Corrections Macroscopique et Microscopique pour le Champ Electromagnetique

Comme nous l'avons déjà mentionné, les particules métalliques ont la propriété de modifier considérablement le champ de radiation dans un certain milieu, ce qui fait que les probabilités d'absorption et d'émission de photons dans ce milieu soient aussi affectées.

On conçoit deux types de correction pour le champ de radiation externe. Une correction qui ne dépend pas des coordonnées dans le milieu, c'est la correction macroscopique de Lorentz, et une autre qui est plus localisée et qui dépend de la position par rapport aux particules métalliques. Celle-ci est due au fait que les moments électriques, induits sur une particule par le champ de radiation, produisent des gradients de champ considérable dans son voisinage. On voit ainsi que cette correction dépend des polarisabilités électriques des particules. Un effet analogue joue un rôle très important pour les transitions  $4f \leftrightarrow 4f$ , en particulier pour les transitions dites hypersensibles, c'est l'effet de la polarisabilité des ligandes<sup>14</sup>.

Ces corrections sont additives, de telle façon que le champ total effectif s'exprime par

$$\vec{E}'_{\text{eff}}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{\text{eff}}(t) + \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (11)$$

où l'amplitude  $E_{\text{eff}}$  est donnée par l'équation (9). L'hamiltonien d'interaction entre ce nouveau champ et les électrons d'un système moléculaire (impureté, complexe ou molécule), indiqués par l'indices  $j$ , est donné par

$$H_{\text{int}} = - e \sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{E}_{\text{eff}}(\vec{r}_j, t) \quad (12)$$

En considérant que les dimensions des particules soient négligeables par rapport à la longueur d'onde de la radiation et que la composante  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ , dans l'équation (11), est produite davantage par des moments dipolaires électriques situés sur les particules, on peut montrer que l'hamiltonien (12) s'exprime par<sup>14</sup>

$$H_{\text{int}} = - e \sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{E}_{\text{eff}}(t) + H \quad (13)$$

où

$$H = -e \sum_{\substack{kq q' q'' \\ \mu j}} (-1)^{k+q+q''} [4\pi(k+1)(2k+1)]^{1/2} \frac{Y_{\mu}^{k+1}(\Omega_{\mu})}{R_{\mu}^{k+2}} \\ \times \begin{pmatrix} k & 1 & k+1 \\ q & q'' & -q' \end{pmatrix} P_{q''}^{(1)}(\mu) r_j^k C_q^{(k)}(j) \quad (14)$$

Dans ces équations, on considère le système de coordonnées centrées dans le système moléculaire. On considère aussi que le centre de la  $\mu$ -ème particule métallique est situé dans la position  $\vec{R}_{\mu}$ . Celle-ci correspond à la position du moment dipolaire  $\vec{p}(\mu)$ . Les fonctions  $Y_m^l(R)$  sont les harmoniques sphériques et

$$C_m^{(l)} = \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_m^l$$

sont les opérateurs de Racah. Le symbole entre parenthèses est un symbole  $3-j$ .

On considère que les moments dipolaires  $\vec{p}(\mu)$  sont donnés par

$$\vec{p}(\mu) = \alpha_{\mu} \vec{E}_{\text{eff}} \cos \omega t \quad (15)$$

où  $\alpha_{\mu}$  est la polarisabilité dipolaire de la  $\mu$ -ème particule. Ainsi, dû

à la relation  $\cos \omega t \approx 1/2 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ , l'hamiltonien  $H_{int}$  peut se mettre sous la forme

$$H_{int} = H e^{i\omega t} + H^\dagger e^{-i\omega t} \quad (16)$$

Les probabilités de transition peuvent donc être calculées par les méthodes usuelles. On peut distinguer dans les hamiltoniens  $H$  et  $H^\dagger$  la contribution dipolaire électrique usuelle (premier terme à droite dans l'équation (13)), et la contribution multipolaire,  $H$ , dont la dépendance avec les distances aux particules métalliques est due à la correction microscopique du champ de radiation.

Considérons un système moléculaire dans les voisinages d'une particule sphérique de rayon  $a$ . Puisque le milieu est désordonné, on peut placer le centre de la particule, à une distance  $R$ , sur l'axe  $z$  comme le montre la figure ci-dessous.

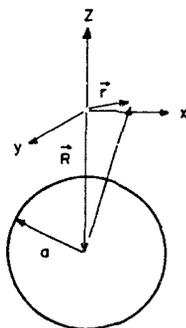


Fig.3 - Particule métallique située sur l'axe  $Z$  à une distance  $R$  du système moléculaire.

Dans ce cas, le calcul des probabilités de transition devient particulièrement simple pour les transitions dipolaires électriques *permises*. Le terme dominant dans l'expansion de  $H$  (eq. (14)) correspond à  $k=1$ . Soit  $P_{M,M'}(E1)$  la probabilité de transition dipolaire électrique ( $E1$ ) entre deux états  $|\Psi_{JM}\rangle$  et  $|\Psi'_{J'M'}\rangle$  du système moléculaire, en absence des particules métalliques. Ici  $J$  représente le moment angulaire total et  $M$  spécifie sa projection sur l'axe  $Z$ . Pour un milieu isotropique on prend la moyenne  $P(E1) = \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'} P_{M,M'}(E1)$ . On peut ainsi démontrer que

$$P^*(R) = \left(1 + 2 \frac{\alpha^2}{R^6}\right) P^*(E1) \tag{17}$$

L'étoile indique la présence de particules métalliques. La correction macroscopique est contenue dans  $P^*(E1)$ .

Il est ici utile de rappeler les expressions de la correction du champ local pour les divers processus d'absorption et d'émission<sup>11</sup>. Celles-ci sont données dans le tableau ci-dessous.

Processus	Correction	
Absorption et émission induites	$(E_{\text{eff}}/E_0)^2 n^3$	$n^5$
Emission spontanée	$(E_{\text{eff}}/E_0)^2 n$	$n^3$
Force d'oscillateur	$(E_{\text{eff}}/E_0)^2 1/n$	$n$
mécanisme	dip. électrique	dip. magnétique

A partir de ces expressions et de l'équation (9) on peut conclure que

$$\frac{P^*(E1)}{P(E1)} = \left[ \left[ 1 + \frac{q\omega^2}{3\epsilon_0(\omega_R^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \right]^2 \times \left\{ \begin{array}{l} \frac{n^*}{n} \quad , \text{ abs. et emiss.} \\ \frac{n^*}{n} \quad , \text{ émiss. spont.} \end{array} \right\} \right] \tag{18}$$

Pour les transitions dipolaires électriques forcées, comme dans le cas des transitions  $4f \leftrightarrow 4f$  en présence d'un champ cristallin non centro-symétrique, l'équation (17) n'est qu'une approximation puisque dans ce cas les effets de dépolarisation y interviennent (voir référence 15)).

### 5.2 - Les Rendements Quantiques

Ayant analysé l'effet des particules métalliques sur les probabilités de transition, on étudie maintenant les rendements quantiques des transitions électroniques dans le système moléculaire. On définit ici le rendement quantique d'une transition entre un état émetteur  $|i\rangle$  et un état final  $|f\rangle$ , comme étant le rapport entre l'intensité du

rayonnement dû à cette transition ( $I_{fi}$ ) et l'intensité du rayonnement excitateur ( $I_0$ ). L'intensité  $I_{fi}$  (intégrée sur toutes les directions) de la transition est donnée par

$$I_{fi} = \hbar\omega N A_{fi} \eta_i \quad (19)$$

où  $\hbar\omega$  est l'énergie de la transition, N est le nombre d'émetteurs,  $A_{fi}$  est le coefficient d'émission spontanée et  $\eta_i$  la population normalisée de l'état émetteur  $|i\rangle$ . On conçoit que la quantité  $N\eta_i$ , pour un flux excitateur  $I$ , donné, est le nombre moyen d'espèces moléculaires dans l'état  $|i\rangle$ .

Considérons le schéma de niveaux d'énergie et les probabilités de transitions comme le montre la figure ci-dessous

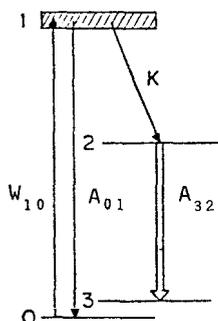


Fig.4 - Schéma à quatre niveaux montrant l'émission (double flèche) de l'espèce moléculaire.

L'intensité de l'émission  $2 \rightarrow 3$  est proportionnelle à la population du niveau  $|2\rangle$ . Celle-ci peut-être calculée à partir des équations de population, appliquées au schéma de niveaux en question, dans le régime stationnaire. Ainsi, on a

$$\frac{d}{dt} \eta_2 = 0 = -\frac{1}{\tau_2} \eta_2 + K \eta_1 \quad (20)$$

$$\frac{d}{dt} \eta_1 = 0 = -\frac{1}{\tau_1} \eta_1 + W_{10} \eta_0$$

où  $\tau$  représente la durée de vie des niveaux. Si l'intensité du rayonnement excitateur n'est pas très grande, on peut considérer que  $\eta_0 \approx 1$ .

Ceci signifie que les espèces moléculaires se trouvent davantage dans l'état fondamental  $|0\rangle$ ; dans ce cas, la solution des équations (20) donne

$$\eta_2 = \tau_1 \tau_2 K W_{10} \quad (21)$$

et par conséquent

$$I_{32} = \hbar \omega_{32} N A_{32} \tau_1 \tau_2 K W_{10} \quad (22)$$

Ces équations ne sont valables que si l'on considère que les espèces moléculaires sont toutes équivalentes, ce qui est en général raisonnable, surtout si on n'est pas intéressé par de très hautes résolutions spectrales.

La condition d'équivalence entre les espèces moléculaires n'est plus valable en présence des particules métalliques due au fait que, dans ce cas, les probabilités de transition sont dépendantes de la distance aux particules. Par conséquent, les équations de population ne peuvent plus être appliquées directement comme dans les équations (20), (21) et (22). Afin de surmonter cette difficulté on introduit le modèle suivant. Considérons que les particules métalliques sont uniformément distribuées et qu'elles sont séparées par une distance moyenne de  $2R_0$  comme le montre la figure ci-dessous.

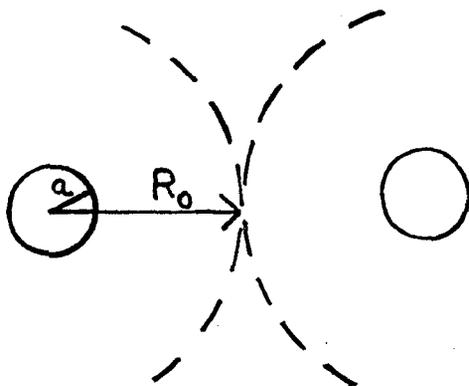


Fig.5 - Répartition homogène du milieu en cellules imaginaires de rayon  $R_0$ .

Ensuite, pour les espèces moléculaires qui sont dans une sphère imaginaire de rayon  $R_0$  on néglige l'influence des particules métalliques voisines en dehors de cette sphère. Cette approximation peut être justifiée en se basant sur la rapide décroissance de l'interaction multipolaire électrique avec la distance. Ainsi on a divisé le milieu en cellules sphériques indépendantes. Puisque nous sommes intéressés par les rapports entre rendements quantiques il suffit de ne considérer qu'une de ces cellules. De cette façon, on voit que les espèces moléculaires situées dans une couche de volume  $4\pi R^2 dR$  sont équivalentes. Soit  $C$  leur concentration. Ainsi l'équation (22) est remplacée par

$$I_{32}^* = \bar{n}\omega_{32} C 4\pi \int_a^{R_0} A_{32}^* \tau_1^* \tau_2^* K W_{10}^* R^2 dR \quad (23)$$

La quantité qui doit être comparée avec l'expérience est le rapport  $I_{32}^*/I_{32}$ , c'est à dire, le rapport entre les rendements quantiques en présence et en absence des particules métalliques. Dans cette procédure on doit faire attention de remplacer, dans l'équation (22), le nombre  $N$  par  $C \frac{4}{3} \pi (R_0^3 - a^3)$ . Ceci correspond à considérer que dans les deux cas, le nombre d'espèces moléculaires dans une sphère de rayon  $R_0$  est le même. Bien sur, avant toute comparaison cette situation doit être expérimentalement garantie.

La dépendance des probabilités de transition avec la distance n'est significative que dans la situation de résonance, c'est à dire, quand la fréquence d'absorption ou d'émission des espèces moléculaires coïncide avec la fréquence de Mie ( $\omega \approx \omega_R^*$ ); cela permet, en général, de simplifier considérablement l'argument de l'intégral cidessus.

### 5.3 - Resultats Experimentaux: Le Cas de l'ion $\text{Eu}^{3+}$

Les hypothèses sur l'influence d'une distribution volumétrique de particules métalliques sur l'absorption et l'émission, par des espèces moléculaires, ont été vérifiées avec succès dans le cas de verres dopés à l'euporium trivalent<sup>11</sup>. La figure 6 montre les spectres d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en présence (a) et en absence (b) de particules d'argent dans un verre fluoro-borate après excitation dans le U.V.. La concentration d'argent, dans le cas (a), est de 7.5% en poids. La micros-

copie électronique a montré une concentration de  $10^{18}$  particules métalliques d'argent par  $\text{cm}^3$  avec un diamètre moyen de  $40\text{\AA}$ , comme déjà mentionné dans la section 4.

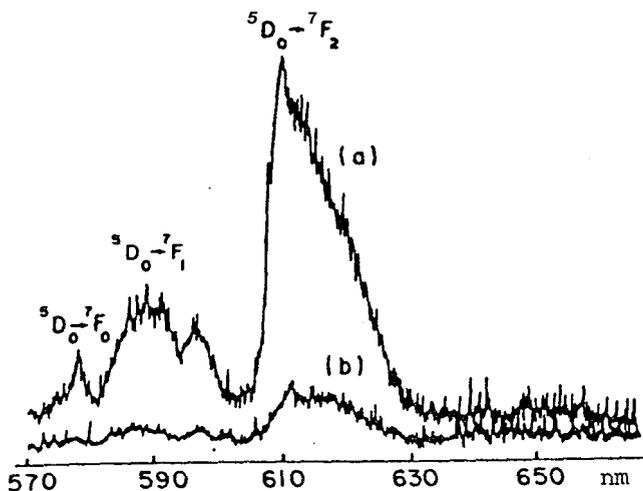


Fig.6 - Spectre d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en présence (a) et en absence (b) des particules d'argent pour un diamètre moyen de  $40\text{\AA}$  et une concentration de  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ .

On observe une augmentation du rendement quantique d'un facteur d'environ 6. Les spectres montrent aussi que les intensités des trois transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F$  ont été augmentées, à peu près, du même facteur. Ces trois transitions sont de natures différentes,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ayant un caractère dipolaire magnétique et les deux autres un caractère dipolaire électrique forcé. Ceci-dit, si la fréquence de Mie se trouve dans la région spectrale de l'émission observé, on devrait espérer une modification différente pour chaque transition. On peut donc conclure que cela n'est pas le cas et que c'est la population du niveau émetteur  ${}^5D_0$  qui est modifiée davantage. En effet, le spectre d'absorption dans la figure 2 montre que

$$\lambda_R = \frac{2\pi c}{\omega_R} \approx 314 \text{ nm},$$

ce qui est très loin de la région du niveau  ${}^5D_0$ .

Finalement, les durées de vie du niveau  ${}^5D_0$  en absence (a) et en présence (b) des particules d'argent ont été mesurées<sup>16</sup>. Dans les

deux cas les courbes d'évolution temporelle après le pulse sont exponentielles et les durées de vie sont de 2 ms, come le rmontre la figure ci-dessous.

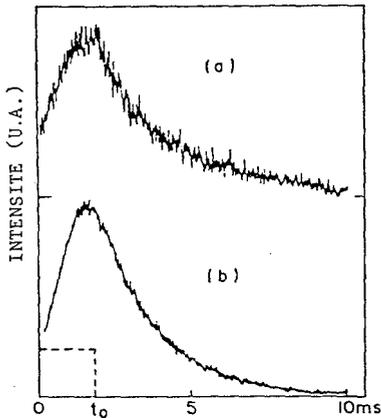


Fig.7 - Courbes de décroissance de l'émission du niveau  $^5D_0$  de l'ion  $Eu^{3+}$  en absence (a) et en présence (b) de particules d'argent pour les mêmes verres que dans la fig. 6.

Ce résultat est en accord avec le fait que la fréquence de Mie ( $\omega_R$ ) n'est pas en résonance avec le niveau  $^5D_0$ . Dans le cas contraire, on devrait espérer une courbe non exponentielle en présence des particules d'argent et une durée de vie considérablement réduite dû au fait que, dans ce cas, les ions  $Eu^{3+}$  ne sont pas équivalente et que, en résonance, le transfert d'énergie vers les particules métalliques peut être très efficace<sup>17,18</sup>. En fait, cette situation a été observée pour des complexes d'euporium (3+) déposés sur une surface d'agglomérats d'argent<sup>10</sup>.

#### 5.4 - Calculs Theoriques

Le schéma de niveaux dans la figure 4 s'applique très bien au cas de l'ion  $Eu^{3+}$  dans une matrice. On considère que le niveau 1 correspond à un niveau du système  $Eu^{3+} + \text{ligandes}$  (une bande de transfert de charge, par exemple) et que la bande du plasmon est à peu près en résonance avec ce niveau. Le niveau 2 correspond au niveau émetteur  $^5D_0$  qui est peuplé à partir du niveau 1 grâce à une probabilité de transition effective K. Celle-ci a un caractère principalement non radiatif. En tenant compte de l'équation (17) on voit que

$$W_{10}^*(R) = W_{10}^* \left( 1 + 2 \frac{\alpha^2}{R^6} \right) \quad (24)$$

et

$$\tau_1^*(R) = (K^* + A_{01}^* + 2 \frac{\alpha^2}{R^6} A_{01}^*)^{-1} \quad (25)$$

Puisque la bande du plasmon n'est pas en résonance avec le niveau  $^5D_0$ , on peut considérer que  $A_{32}^*(R)$  et  $\tau_2^*(R)$  ne dépendent pas de  $R$ . De plus, une analyse des intensités dans la figure 6 montre que  $A_{32} \tau_2 \approx A_{32} \tau_2$ . Dans un premier temps, on considère aussi que  $K^* = K$ , puisque ce sont des probabilités de transition non radiatives. Ainsi, après intégration de l'équation (23) on obtient

$$\frac{I_{32}^*}{I_{32}} = \frac{W_{10}^*}{W_{10}} \left\{ \frac{1 - A_{01}^*/(A_{01}^* + K)}{|A_{01}^*(K + A_{01}^*)|^{1/2}} \sqrt{2} \alpha \left[ \arctg \left( \frac{(K + A_{01}^*)R_0}{2A_{01}^*\alpha^2} \right)^{1/2} \right. \right. \\ \left. \left. - \arctg \left( \frac{(K + A_{01}^*)\alpha^6}{2A_{01}^*\alpha^2} \right)^{1/2} \right] + \frac{(R_0^3 - \alpha^3)}{(K + A_{01}^*)} \right\} \left( \frac{(R_0^3 - \alpha^3)}{(K + A_{01}^*)} \right)^{-1} \quad (26)$$

où  $W_{10}^*/W_{10}$  peut être donné par l'équation (18).

Les probabilités de transitions  $A_{01}$  et  $K$  ne sont, en général, pas connues pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les solides. Ainsi, il est convenable d'analyser le comportement de l'équation (26) dans les situations où  $K \gg A_{01}^*$ ,  $A_{01}$ ,  $K \approx A_{01}^*$ ,  $A_{01}$  et  $K \ll A_{01}^*$ ,  $A_{01}$ , étant donné que  $A_{01}^* \geq A_{01}$  même en résonance. Cette dernière correspond à une situation très défavorable pour l'augmentation du rendement quantique car le canal de dépeuplement  $1 \rightarrow 0$  serait davantage le canal dominant. Au contraire,  $K \gg A_{01}^*$ ,  $A_{01}$  correspond à une situation très favorable. En faisant les expansions appropriées de l'équation (26), on obtient pour ces trois cas, respectivement, les résultats suivants:

$$\frac{I_{32}^*}{I_{32}} \approx \frac{W_{10}^*}{W_{10}} \left[ 1 + \frac{2\alpha^2}{\alpha (R_0^3 - \alpha^3)} \right] \quad (27)$$

$$\frac{I_{32}^*}{I_{32}} \approx 2 \frac{W_{10}^*}{W_{10}} \frac{A_{01}}{A_{01}^*} = 2 \left( \frac{n^*}{n} \right)^2 \quad q \ll 1 \quad (28)$$

et

$$\frac{I_{32}^*}{I_{32}} \approx \frac{W_{10}^*}{W_{10}} \frac{A_{01}}{A_{01}^*} = \left( \frac{n^*}{n} \right)^2 \quad (29)$$

où  $n$  représente l'indice du milieu (eq.(10)).

La polarisabilité  $\alpha(\omega)$  est donnée par l'équation de Clausius-Mossotti

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_0}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_0} \frac{a^3}{q} \quad (30)$$

Puisque nous connaissons le rayon moyen et la concentration des particules d'argent, tous les paramètres nécessaires à une estimation théorique de  $I_{32}^*/I_{32}$ , en résonance ( $\omega = \omega_R$ ), sont connus. Ainsi, à partir des équations (27), (28) et (29) on obtient, respectivement, les rapports 7.1, 2.34 et 1.17 avec une valeur typique de  $\epsilon_0 = n^2 = 2.25$ . Le facteur d'amortissement,  $\gamma$ , et la fréquence de résonance,  $\omega_R$ , utilisées ont été obtenues à partir de la bande du plasmon dans la figure 2. L'accord entre le rapport donné par l'équation (27) et l'expérience (-6) est satisfaisant, ce qui indique une situation favorable à l'augmentation du rendement quantique. Si on traite l'équation (27) phénoménologiquement, afin de trouver la meilleure valeur de  $q$  qui puisse reproduire le rapport  $I_{32}^*/I_{32}$  donné par l'expérience, on a  $q=0.027$ . La figure ci-dessous montre, pour ce cas, le rapport  $I_{32}^*/I_{32}$  en fonction de la fréquence. On voit que le maximum est situé aux environs de  $\omega = \omega_R$ .

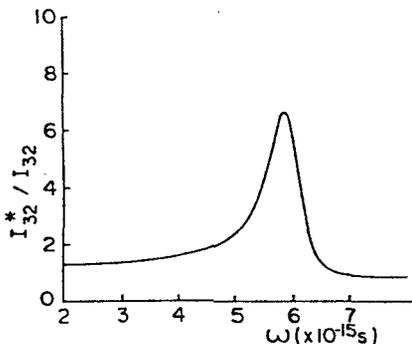


Fig.8 - Le rapport  $I_{32}^*/I_{32}$  en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) pour un volume spécifique  $q = 0.027$ .

## 6. CONCLUSION

L'influence de petites particules métalliques sur les processus d'émission dans des composés amorphes dopés avec des terres rares, comme nous l'avons vu, peut être considérable. L'augmentation des rendements quantiques est une fonction d'un compromis entre les probabilités d'absorption et d'émission, radiative et non radiative, en présence des particules métalliques. On conçoit que ces résultats peuvent être de grand intérêt pratique, comme par exemple, pour l'inversion de population dans l'obtention de matériaux lasers. En ce qui concerne les phénomènes non linéaires, comme par exemple, absorption à plusieurs photons et up-conversion par transfert d'énergie, les particules métalliques peuvent aussi jouer un rôle très important. En effet, selon la position de la bande du plasmon par rapport aux niveaux initiaux et finaux, le rendement pour l'absorption de deux photons peut être augmentée d'un facteur de  $10^3$  à  $10^5$ .

Finalment, du point de vue pratique, l'optimisation de ces résultats dépend de toute une technique de préparation des échantillons. Celle-ci contient plusieurs aspects parmi lesquels le contrôle des dimensions et de la concentration des particules, ainsi que la façon dont elles sont distribuées dans le milieu, se révèle d'une grande importance. Ces problèmes sont fortement liés à la nucléation et la croissance des particules dont les mécanismes ne sont pas encore très bien connus.

Nous remercions Melle Chapon Sandrine et Mme Hamelin Marie-France pour leur travail dactylographique, ainsi que le CNPq (Agence Brésilienne) pour le support financier.

## REFERENCES

1. R.Gans, H.Appel, Ann. Physik, 29, 277 (1909).
2. S.D.Stokey, J. Am. Ceram. Soc., 32, 246 (1949).
3. R.D.Maurer, J. Appl. Phys., 29, 1 (1958).
4. G. Mie, Ann. Phys., 25, 377 (1908).
5. C. Zenner, J. Appl. Phys., 20, 950 (1949).
6. R.H. Doremus, J. Chem. Phys., 42, 414 (1965).

7. A. Kawabata, R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, *21*, 1765 (1966).
8. U. Kreibig, C.V. Fragstein, Z. Physik, *224*, 307 (1969).
9. R. K. Chang, T. E. Furtak, *Surface-Enhanced Raman Scattering* (Plenum, N.York, 1981).
10. D.A. Weitz, S. Garoff, C.D. Hanson, T.J. Gramila, J.I. Gersten, J. Luminescence, *24/25*, 83 (1981).
11. O.L. Malta, P.A. Santa-Cruz, G.F. de Sá, F. Auzel, J. Luminescence, *33*, 261 (1985).
12. I.N. Shklyarevskii, P.L. Pakhomov, T.I. Korneeva, Opt. Spectrosc., *34*, 421 (1973).
13. B.N.J. Persson, A.Liebsch, Sol. St. Comm., *44*, 1637 (1982).
14. O.L. Malta, Mol. Phys., *42*, 65 (1981).
15. O.L. Malta, Phys. Lett., *114A*, 198 (1986).
16. O.L. Malta, P.A. Santa-Cruz, G.F. de Sá, F. Auzel, Chem. Phys. Lett., *116*, 396 (1985).
17. D.A. Weitz, S., Garoff, J.I. Gersten, A. Nitzan, J. Chem. Phys., *78*, 5324 (1983).
18. O.L. Malta, Phys. Lett., *114A*, 195 (1986).

#### Resumo

A influência de-pequenos aglomerados metálicos sobre os processos de absorção e emissão em espécies moleculares apresenta um grande interesse tanto do ponto de vista fundamental como do ponto de vista prático. Esse assunto, que tem sido desenvolvido recentemente, cobre vários aspectos ligados a cinética de formação desses aglomerados e às suas propriedades óticas em meios amorfos. Neste artigo, apresentamos um estudo desse problema desenvolvido pela primeira vez para o caso de uma distribuição volumétrica de partículas metálicas. Com esse objetivo, utilizamos vidros fluoroboratos dopados com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  cuja fluorescência é bem conhecida em vários materiais.