

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



Nanomanufacturing – Key control characteristics
Part 3-1: Luminescent nanomaterials – Quantum efficiency

Nanofabrication – Caractéristiques de contrôle clé
Partie 3-1: Nanomatériaux luminescents – Rendement quantique



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2014 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester. If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

The stand-alone application for consulting the entire bibliographical information on IEC International Standards, Technical Specifications, Technical Reports and other documents. Available for PC, Mac OS, Android Tablets and iPad.

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available online and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 14 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

More than 55 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

IEC Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: csc@iec.ch.

A propos de l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications IEC

Le contenu technique des publications IEC est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

Application autonome pour consulter tous les renseignements bibliographiques sur les Normes internationales, Spécifications techniques, Rapports techniques et autres documents de l'IEC. Disponible pour PC, Mac OS, tablettes Android et iPad.

Recherche de publications IEC - www.iec.ch/searchpub

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 14 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

Plus de 55 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: csc@iec.ch.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



Nanomanufacturing – Key control characteristics
Part 3-1: Luminescent nanomaterials – Quantum efficiency

Nanofabrication – Caractéristiques de contrôle clé
Partie 3-1: Nanomatériaux luminescents – Rendement quantique

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX



ICS 07.030

ISBN 978-2-8322-1605-7

Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	7
2 Normative references	7
3 Terms and definitions	7
4 General notes on tests	10
4.1 General.....	10
4.2 Ambient onditions	10
4.3 Photobrightening and photobleaching	10
4.4 Luminescence from contaminants at Illumination wavelengths < 380 nm.....	10
4.5 Industrial hygiene	11
5 Measurement of relative quantum efficiency of nanomaterials	11
5.1 General.....	11
5.2 Test equipment.....	11
5.2.1 Required supplies and test equipment.....	11
5.2.2 Test equipment setup	12
5.3 Calibration	12
5.3.1 General	12
5.3.2 Calibration standard – preparation.....	13
5.3.3 Calibration standard – test measurements	13
5.4 Experimental procedure	14
5.4.1 Calibration standard – experimental measurements.....	14
5.4.2 Luminescent nanoparticle sample – Experimental measurements	15
6 Measurement of absolute quantum efficiency of nanomaterials.....	17
6.1 General.....	17
6.2 Test equipment.....	18
6.3 Calibration	20
6.4 Sample preparation.....	20
6.4.1 General	20
6.4.2 Liquid samples	20
6.4.3 Solid state samples	21
6.5 Test procedure.....	21
6.5.1 Collimated incident light method	21
6.5.2 Diffuse incident light method.....	24
7 Uncertainty statement.....	27
8 Test report.....	27
Annex A (informative) Temperature quenching of quantum efficiency, light modulation considerations for avoiding sample heating, and achieving the best measurement conditions	28
A.1 Overview.....	28
A.2 Addressing TQE.....	28
Bibliography.....	30
Figure 1 – Sample absorbance spectrum of cresyl violet – example calculations	14

Figure 2 – Schematic of the test equipment configuration for both the collimated incident light and diffuse incident light methods	18
Figure 3 – Sample spectrum for collimated incident light method	23
Figure 4 – Sample spectra for the diffuse incident light method.....	26
Figure A.1 – Example of transient behaviour of luminescent material (YAG:Ce) under pulsed excitation.....	28
Figure A.2 – Schematic diagram of variation of normalised QE with average excitation power and the preferred range of input power (indicated by vertical lines)	29
Table 1 – Example fluorescence methods for relative measurements.....	12
Table 2 – Suggested calibration standards for relative quantum efficiency measurements of luminescent nanoparticle solutions.....	13
Table 3 – Spreadsheet format for quantum efficiency data comparisons	16
Table 4 – Spreadsheet format for quantum efficiency data comparisons	17
Table 5 – Comparison of methods for measuring the absolute quantum efficiency of luminescent nanoparticles.....	18

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62607-3-1:2014

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

NANOMANUFACTURING – KEY CONTROL CHARACTERISTICS

Part 3-1: Luminescent nanomaterials – Quantum efficiency

FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62607-3-1 has been prepared by IEC technical committee 113: Nanotechnology standardization for electrical and electronic products and systems.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
113/214/FDIS	113/219/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

A list of all parts of the IEC 625607 series, published under the general title *Nanomanufacturing – Key control characteristics*, can be found on the IEC website.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62607-3-1:2014

INTRODUCTION

One of the principal drivers of solid-state lighting (SSL) is the potential efficiency of the illumination devices to convert electricity into light. Incandescent and fluorescent lighting devices are only about 5 % to 30 % efficient, with incandescent lighting having the lowest efficiency. Since a significant portion of all electricity consumed is used in providing lighting, increasing the efficiency of lighting devices will have a huge impact on the world's energy consumption. The luminous efficiency of SSL devices is a critical measurement of their overall efficiency, and standard methods to perform these measurements have been established and were essential to producing reliable product information for manufacturers and consumers. The same is true of the luminescent materials on which these light-emitting diode (LED) manufacturers rely; however, no such standard currently exists. This standard provides SSL manufacturers a universal means for comparing luminescent nanomaterials from different suppliers, and potentially for luminescent materials for LEDs in general.

The most common SSL devices are composed of a blue light-emitting diode (LED) and a luminescent material. The blue LED optically excites the luminophore, which will radiate light of the appropriate colour or colours to yield the desired white spectrum. This device, termed a phosphor-converted light emitting diode (or pc-LED), converts the electricity indirectly into white light by first creating blue light and then converting the blue light into broad-band visible radiation. Currently, quantum dots (QDs) or nanophosphors are one option for the photoluminescent material that converts the blue LED wavelength to broad spectrum visible light. QDs and nanophosphors are of interest in this application for several reasons including their greater colour flexibility, narrowband emission spectrum, broadband absorption, near-infinite flocculation time, reduced bleaching, and lower scattering compared to conventional phosphors which are typically larger than 5 μm . QD-enabled pc-LEDs have been shown to have the best possible combination of colour rendering, correlated colour temperature, and luminous efficiency of any other pc-LED on the market.

A critical measurement parameter for luminescent materials used in the lighting industry is quantum efficiency, which is defined in this standard as the number of photons emitted into free space by a luminescent nanoparticle divided by the number of photons absorbed by the nanoparticle. Suppliers of QDs and luminescent nanomaterials typically measure only relative quantum efficiency (or alternatively, quantum yield) in the solution phase due to the ease of such measurements and the applicability of such measurements to biomedical imaging (a widespread use of QDs in R&D). These measurements are often taken at low concentrations where effects such as nanoparticle agglomeration and re-absorption are minimized. However, in end-use applications, the actual concentration of luminescent nanomaterials may be significantly different. For example, concentrated luminescent nanoparticle formulations (in either solid or liquid state) may be required to achieve a desired luminous flux and correlated colour temperature in a SSL device. This standard codifies that method for the first time, and establishes an absolute quantum efficiency test method for both solid (e.g., luminescent nanoparticles embedded in polymer matrices, coated on glass optics, applied directly to light emitted diodes, and other form factors) and solution samples (e.g., colloidal suspensions of luminescent nanoparticles), enabling suppliers and purchasers to compare the performance of one material to another, both in their raw (solution) phase as well as their technologically relevant (solid) phase of matter.

NANOMANUFACTURING – KEY CONTROL CHARACTERISTICS

Part 3-1: Luminescent nanomaterials – Quantum efficiency

1 Scope

This part of IEC 62607 describes the procedures to be followed and precautions to be observed when performing reproducible measurements of the quantum efficiency of luminescent nanomaterials. Luminescent nanomaterials covered by this method include nano-objects such as quantum dots, nanophosphors, nanoparticles, nanofibers, nanocrystals, nanoplates, and structures containing these materials. The nanomaterials may be dispersed in either a liquid state (e.g., colloidal dispersion of quantum dots) or solid-state (e.g., nanofibers containing luminescent nanoparticles). This standard covers both relative measurements of liquid state luminescent nanomaterials and absolute measurements of both solid and liquid state nanomaterials.

2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

CIE 017/E:2011, *International Lighting Vocabulary*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the terms and definitions given in CIE 017/E:2011 as well as the following terms and definitions apply.

NOTE See also ISO TS 80004-2 (in preparation).

3.1

absorbance

negative base 10 logarithm of the ratio of the intensity of light (I) that has passed through and transmitted by a sample to the incident intensity (I_0) at a specified wavelength

Note 1 to entry: Expressed mathematically, absorbance = $-\log(I/I_0)$. Proper corrections are required for other losses (e.g., reflection and scattering) for this equation to be correct.

3.2

absorptance

ratio of the radiant or luminous flux in a given spectral interval that is absorbed by a medium to that of the incident light source

Note 1 to entry: The sum of the hemispherical reflectance, the hemispherical transmittance, and the absorptance is one.

3.3

absorption

process by which matter removes photons from incident light and converts it to another form of energy such as heat

Note 1 to entry: All of the incident photon flux is accounted for by the processes of absorption, reflection, and transmission.

3.4

collimated incident light method

method of determining absolute quantum efficiency that utilizes a collimated light beam, such as a laser, which is introduced into an integrating sphere containing the sample to be measured

3.5

diffuse incident light method

a method of determining absolute quantum efficiency that utilizes a diffuse light beam from a laser, light emitting diode or other source, which is introduced into an integrating sphere containing the sample to be measured

3.6

matrix

components of a sample other than the material being analyzed

Note 1 to entry: Matrix materials are typically inert organic or inorganic materials that contain luminescent nanoparticles.

3.7

nanomaterial

classification of materials that encompasses both nano-objects and nanostructured materials

Note 1 to entry: Nano-objects are materials with one, two, or three dimensions in the size range from 1 to 100 nanometres.

3.8

optical density

OD

negative base 10 logarithm of the ratio of the intensity of light that has passed through a sample, at a specified wavelength, to the intensity of the incident light source at that wavelength

Note 1 to entry: The abbreviation for optical density is OD. The optical density and absorbance of a sample are the same, if reflection losses have first been taken into account.

3.9

photobleaching

phenomenon occurring in luminescent nanomaterials in which the fluorescent characteristic of the nanomaterial is degraded or destroyed by the light exposure necessary to initiate photoluminescence

Note 1 to entry: The net result of photobleaching is a decrease in quantum efficiency over time.

3.10

photobrightening

phenomenon occurring in quantum dots and other luminescent nanomaterials in which the intensity of light emission from the nanomaterials, at a constant incidence flux, gradually increases over a period of time

Note 1 to entry: The net result of photobrightening is an increase in quantum efficiency over time.

3.11

power conversion efficiency

ratio of the optical power in the emitted radiation divided by the optical power required to produce the radiation

3.12**quantum dot**

semiconductor nanocrystal that exhibits size dependent properties due to quantum confinement effects on the electronic states

3.13**quantum efficiency**

efficiency of photon emission from luminescent nanoparticles

Note 1 to entry: Quantum efficiency is also known as quantum yield.

Note 2 to entry: Quantum efficiency for luminescent nanomaterials is the ratio of the number of emitted photons to the number of absorbed photons. For the purposes of this standard, the measured quantum efficiency is a measure of the photons radiated by the luminescent nanomaterials into free space, and is more a measure of external quantum efficiency.

3.14**relative quantum efficiency**

quantum efficiency measured relative to that of a well-characterized standard reference material

3.15**absolute quantum efficiency**

quantum efficiency determined by measuring a value directly proportional to the number of photons emitted and absorbed

Note 1 to entry: The calibration standards used to determine absolute quantum efficiency shall be traceable to primary standards or national reference standards (e.g. NIST).

3.16**external quantum efficiency**

ratio of the total number of photons emitted into free space by a luminescent material to the number of photons absorbed by the material

Note 1 to entry: For the purposes of this standard, external quantum efficiency (EQE) and quantum efficiency are used interchangeability.

3.17**internal quantum efficiency**

ratio of the total number of photons emitted by a luminescent material internal to a device or material, to the number of photons absorbed by the material, regardless of whether the photons are emitted into free space

Note 1 to entry: The distinction between internal quantum efficiency (IQE) and external quantum efficiency (EQE) is that IQE includes all photons emitted by a luminescent material whereas EQE includes only those photons emitted into free space.

3.18**radiant energy****Q**

energy travelling as electromagnetic waves

Note 1 to entry: Radiant energy is usually expressed in joules or watts times seconds. A quantum of radiant energy is a photon.

3.19**radiant flux** **Φ**

time rate flow of radiant energy

Note 1 to entry: Radiant flux is typically expressed in watts

3.20

spectral radiant flux

radiant flux per unit wavelength interval at a given wavelength (λ)

Note 1 to entry: Spectral radiant flux is typically denoted by Φ_{λ} , which is equivalent to $d\Phi/d\lambda$, and is usually expressed in units of watts per nm.

3.21

standard reference material

SRM

material which has been characterized to be sufficiently homogeneous and stable with respect to one or more specified properties

Note 1 to entry: SRMs are accompanied by a certificate which certifies the values of these properties that have been established with traceability to the accurate realization of the unit and each certified value includes a stated uncertainty with a given level of confidence (see also SIPM Metrology brochure, 2nd edition, December 2003).

4 General notes on tests

4.1 General

It is recommended that good laboratory practices be exercised in conducting measurements on the quantum efficiency of luminescent nanomaterials as described in this document. In particular, the area where measurements are taken should be clean and free of dirt and debris and their sources.

4.2 Ambient conditions

Test equipment shall be located in an area with stable ambient (25 ± 2) °C, relative humidity, and consistent air flow. Locations underneath heating, ventilation, or air conditioning vents or by large fans shall be avoided since the change in air movement may adversely impact measurements. Ambient room temperature shall be measured in a consistent manner and reported with test results. When measuring room temperature, the temperature sensor shall be shielded from direct optical radiation from any source.

In addition, since stray light could influence the measurement results, background lighting should be held to the lowest possible level during all measurements.

4.3 Photobrightening and photobleaching

When irradiated with high intensity excitation sources, luminescent nanoparticles can exhibit both photobrightening (where the emission efficiency of the material increases during irradiation) and photobleaching (where the emission efficiency decreases during irradiation). Photobrightening can be either reversible (whereby the efficiency equilibrates to the original value once the excitation source is removed from the sample) or irreversible. Photobleaching is often irreversible due to physical damage or degradation of the material. These two phenomena can lead to erroneous efficiency measurements and therefore, care should be taken to eliminate or reduce their effects during measurement by closely monitoring the light exposure history of the sample. Consideration should be given to the excitation power applied to the sample (should be minimized while not sacrificing signal-to-noise) as well as the exposure time the excitation is applied to the sample (should be kept to a minimum while not sacrificing signal-to-noise).

4.4 Luminescence from contaminants at illumination wavelengths < 380 nm

Airborne contaminants such as smoke, hydrocarbons and fabric lint can accumulate in an integrating sphere over time. These contaminants can fluoresce under UV irradiation (< 380 nm) and hence cause attenuation of excitation signal and/or emission signal. In addition, some highly reflecting materials used for coating the integrating spheres may exhibit intrinsic parasitic emissions that cannot be removed by cleaning the sphere. The fluorescence

effect is amplified because of multiple reflections inside the integrating sphere. Therefore, it is important to characterize the fluorescence properties of the integrating sphere and make suitable corrections particularly while conducting measurements with UV excitation sources. Procedures are available for correcting for this stray luminescence [1,2]¹.

4.5 Industrial hygiene

Limited information is presently available on the environmental, health, and safety effects of nanomaterials in general. As such, the effects of human exposure to nanomaterials are unknown, however international exposure standards are under development. Prudent laboratory methods should be followed to minimize exposure to nanomaterials until additional information is available. Information and recommendations on the safe handling of nanomaterials are available and should be consulted.

NOTE One reference is U.S. National Institute for Occupational Safety and Health publication 2009-125 [3].

5 Measurement of relative quantum efficiency of nanomaterials

5.1 General

Relative measurements of quantum efficiency are performed using a standard reference material with well-characterized properties. Due to the widespread use of relative measurement methods, there are a number of references that describe the instrumentation and setup procedures for fluorescence measurements [4, 5, 6, 7]. An example of a standard reference material used in relative quantum efficiency measurements is the use of a fluorescent organic dye of known quantum efficiency in determining the quantum efficiency of a colloidal suspension of quantum dots. Examples of the quantum efficiency of some typical standards can be found elsewhere [8]. The initial step of this procedure is to prepare a calibration curve over a specific spectral region using the fluorescent organic dye. The quantum efficiency of a sample is then determined relative to this calibration curve. Measurements of this type are typically performed on liquid-phase materials, as the fluorescent dye standards may be readily produced as liquid solutions of known concentrations.

5.2 Test equipment

5.2.1 Required supplies and test equipment

Test equipment for relative measurements of quantum efficiency shall include the following:

- standard fluorescence quartz cuvette of known path length. In the discussion below, it is assumed that cuvettes with a path length of 10 mm are used. If different sizes of cuvettes are used, appropriate adjustments in solution volumes may be necessary;

NOTE Incomplete cleaning of the cuvettes may leave residues that could negatively impact quantum efficiency measurements. It is good practice to acid-wash all quartz cuvettes before use to ensure that all residual quantum dots are removed from the cuvette prior to measurements.

- microbalance;
- microsyringe;
- spectrophotometer with diffuse transmittance capability that measures absorption over the spectral region of interest (typically the ultraviolet and visible (UV-Vis) regions). Wavelength calibration of the spectrophotometer should be verified at least annually using a light source of well-characterized emission wavelengths, such as a mercury argon calibration source;
- fluorescence spectrophotometer capable of producing excitation radiation in the spectral region of interest (typically UV-Vis) and measuring the excitation and emitted radiation. Additional information on the setup and calibration of fluorescence spectrophotometers

¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography.

can be found elsewhere [4, 5, 6, 7,9,13]. Typically the excitation radiation is produced by a monochromated discharge lamp with an adjustable slit at the exit of the monochromator to control peak full-width-at-half-maximum (FWHM). Emitted radiation from the sample typically passes through additional optics including an emission slit and monochromator, and then strikes the detector (e.g., photomultiplier tube). A calibration file for the spectral response of the emission monochromator and detector is needed and should either be obtained from the instrument manufacturer or created from a calibrated light source.

5.2.2 Test equipment setup

5.2.2.1 UV-Vis spectrophotometer

The UV-Vis spectrophotometer shall be set to scan the spectral region of interest, which is typically set from 300 nm to 800 nm. Acquisition parameters for the spectrophotometer shall be adjusted to achieve an optimal signal-to-noise ratio. For example, the minimum absorbance shall be set at -0,05 and the maximum absorbance set at 1,00.

5.2.2.2 Fluorescence spectrophotometer

In measuring sample fluorescence with a fluorescence spectrophotometer, it is necessary to specify an excitation wavelength and wavelengths to start and end collection of the emission spectra. In choosing these wavelengths, consideration should be given to minimize the overlap region between the red edge of the excitation spectrum and blue edge of the emission spectrum where re-absorption of the fluorescence occurs. Evidence has shown that the OD in the overlap region is typically less than 0,05 to minimize re-absorption or inner-filter effects. In addition, the slit width on both the excitation and emission monochromators shall normally be set to the same value (see Table 1). In determining the slit width, there is a trade-off between signal intensity and peak resolution. It is recommended that the slit width be set to the minimum value that does not adversely affect signal-to-noise ratio. However, the spectral bandpass conditions (i.e., slit width multiplied by the reciprocal linear dispersion of the monochromator) shall remain invariant for the measurement of the sample and reference material. Other spectrophotometer properties such as photomultiplier tube (PMT) voltage shall also be the same for sample and reference materials.

Since fluorescence measurements are typically carried out over a narrower spectral region than absorbance measurements, different pre-determined acquisition protocols can be programmed into many instruments. Representative values from three methods, “Green QY method”, “Red QY method – high QY”, and “Red QY method – low QY” are provided in Table 1. In this example QY stands for quantum yield. Different methods (and associated fluorescent material standards) would be required for other spectral regions of interest.

Table 1 – Example fluorescence methods for relative measurements

	Green QY method	Red QY method – high QY	Red QY method – low QY
Excitation	465 nm	540 nm	530 nm
Start collection	470 nm	545 nm	540 nm
End collection	700 nm	800 nm	850 nm
Excitation slit	2,5 nm	2,5 nm	2,5 nm
Emission slit	2,5 nm	2,5 nm	2,5 nm
PMT detector voltage	Medium	Medium	High

5.3 Calibration

5.3.1 General

Fluorescent materials with well characterized quantum efficiencies shall be used as calibration standards for relative measurements of solutions. In choosing a reference material, it is important that the excitation wavelength of the reference material be similar to the

expected excitation wavelength of the sample in the intended application. It is also important that the quantum efficiency of the reference material used in relative quantum efficiency measurements be equal to or greater than the expected value for the samples undergoing test. For SSL applications, the excitation wavelength often resides between 440 nm and 470 nm, although other excitation wavelengths may be used. The emission wavelength of the standard should also be similar to that of the luminescent nanomaterials sample. A list of potential reference materials may be found in reference [8] and other sources. Depending upon the spectral region of interest, multiple fluorescent materials may be required to provide accurate calibration. Examples of possible quantum efficiency calibration standards for relative measurements are provided in Table 2. Calibration standards for other wavelengths of interest can be found in reference [8].

Table 2 – Suggested calibration standards for relative quantum efficiency measurements of luminescent nanoparticle solutions

Fluorescent standard	Solvent	Excitation wavelength (nm)	Emission wavelength range (nm)	Method used	Quantum efficiency	Reference
Rhodamine 560	Ethanol	465	470 – 700	Green	0,92	10
Cresyl Violet	Methanol	540	540 – 850	Red	0,54	8,11
Rhodamine 101	Ethanol	465, 540	450 – 750	Green, red	1,00	8,12

5.3.2 Calibration standard – preparation

5.3.2.1 Concentrated stock solution

Using a microbalance, weigh out approximately 2 mg of the fluorescent calibration standard in a 20 ml vial. Dissolve the dye in 10 ml of the appropriate solvent to create a concentrated stock solution of the calibration standard.

5.3.2.2 Dilute stock solution

Remove 2 ml of the concentrated stock solution via syringe and place it into a 20 ml vial. Dilute the solution with an additional 8 ml of original solvent to create the dilute stock solution of the calibration standard.

5.3.3 Calibration standard – test measurements

5.3.3.1 Initial measurement

Remove 2,5 ml of solvent and place into a quartz cuvette. Then run a baseline in the UV-Vis spectrophotometer.

Using a microsyringe, add 100 μL of the calibration standard dilute stock solution to the cuvette and mix well.

Take an absorbance measurement on the UV-Vis spectrophotometer and note the optical density (OD) at the excitation wavelength of choice.

5.3.3.2 Maximum concentration measurements

Divide the noted OD by 100 in order to calculate an OD/ μL stock solution ratio. With this number, concentrate or dilute the quartz cuvette solution to the point where the OD at the excitation wavelength is 0,05 (see Figure 1).

Check this calculation by taking an absorbance measurement on the spectrophotometer.

Using the methods described in 5.2.2.2, take a measurement using the fluorescence spectrophotometer. This will ensure that the maximum concentration does not produce a non-linear response, such as saturation, in the detector of the fluorescence spectrophotometer. If this is occurring, then the method parameters must be adjusted.

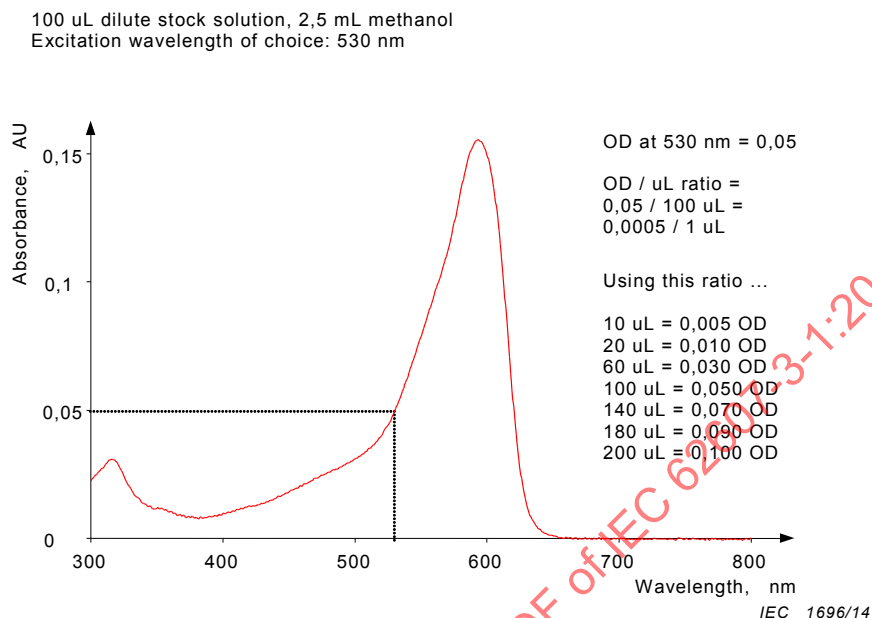


Figure 1 – Sample absorbance spectrum of cresyl violet – example calculations

5.4 Experimental procedure

5.4.1 Calibration standard – experimental measurements

5.4.1.1 Obtaining a baseline

Remove 2,5 ml of the solvent used for the standard reference material and place into a quartz cuvette. Measure a baseline in the UV-Vis spectrophotometer.

5.4.1.2 Varied concentration measurements

Using the OD/ μ L stock solution ratio described in 5.3.3.2, calculate the μ L of standard dilute stock solution needed to obtain an absorbance of 0,001, 0,003, 0,005, 0,01, 0,03, and 0,05, at the excitation wavelength of choice (see Figure 1). These absorbances and the corresponding integrated emission intensities will be used to create the calibration curve for determining relative quantum efficiency.

NOTE The OD (i.e., absorbance) should not exceed 0,05 due to non-linear behaviour in the Beer-Lambert law, including re-absorption effects, associated with higher concentrations.

Add the appropriate initial amount of dilute stock solution to the solvent-containing cuvette and take measurements in the UV-Vis spectrophotometer and fluorescence spectrophotometer.

Add the appropriate second amount of stock solution to the cuvette.

Repeat the measurements for each additional amount of the standard stock solution added.

5.4.1.3 Data correction

To ensure accurate data analysis, open all of the emission spectra taken using the fluorescence spectrophotometer and multiply each by the “Correction Lamp” file obtained from a calibrated optical radiation source. The “Correction Lamp” file corresponds to the spectrophotometer detector response as a function of wavelength. The file should either be provided by the manufacturer or generated for a given spectrophotometer using a tungsten halogen calibration optical radiation source. As described elsewhere [9], other calibration methods, such as calibrated reference detectors, may also be used. In those instances, appropriate calibration corrections should be applied.

Save each corrected spectrum into a spreadsheet format. Calculate the total integrated peak area over the corrected emission peak.

5.4.1.4 Data input and calibration curve plot

NOTE The format described is based on the use of Microsoft Excel®².

Using spreadsheet software, assign columns for absorbance (at the appropriate excitation wavelength) and for integrated fluorescence intensity. Input all of the data collected from the measurements.

Plot the data for the fluorescent reference standard with absorbance on the x-axis and integrated fluorescence intensity on the y-axis.

Create a linear regression trend line from the data with the intercept set to 0. Display the equation and R-squared value on the chart. This plot is the calibration curve associated with a specific fluorescent reference standard and similar plots must be repeated for each standard. The slope of this plot will be used in determining the relative quantum efficiency of the luminescent nanoparticle solution. From a historical log of previous slope values for a given standard, mean values and standard deviations can be calculated. Compare the slope obtained from the current linear regression to the values from the historical log and then determine whether the new reading differs from the historical mean by more than three standard deviations. If this value is more than three standard deviations from the historical log mean, then the calibration procedure shall be repeated.

In order to compare slope values of a calibration standard reference material, the methods used to collect the data should be identical – this includes excitation wavelength, slit width, collection start and end points, PMT detector voltage and the quantum efficiency fluorescent reference standard being used.

According to standard statistical process control rules, a deviation larger than three standard deviations implies that the spectrophotometer is out of control. The reason for the out of control condition must be investigated further and corrective action taken.

5.4.2 Luminescent nanoparticle sample – Experimental measurements

5.4.2.1 Obtaining a baseline

Remove 2,5 ml of solvent used for the luminescent nanoparticle sample and place into a quartz cuvette. Measure a baseline in the UV-Vis spectrophotometer.

5.4.2.2 Sample measurement – Single point measurement

Measure the absorbance of the nanoparticle sample using the UV-Vis spectrophotometer. If the sample absorbance at the excitation wavelength of interest exceeds 0,05, dilute with

² Microsoft Excel® is the registered trademark of a product supplied by Microsoft Corporation. This information is given for the convenience of users of this standard and does not constitute an endorsement by IEC of the product named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

additional solvent until absorbance is below 0,05. The optimal OD range for the sample is between 0,03 and 0,05.

Record the sample absorbance using the UV-Vis spectrophotometer and measure the emission spectrum in the fluorescence spectrophotometer. Apply all data corrections as necessary (5.4.1.3) and calculate the total integrated peak area of the corrected emission peak (5.4.1.4). Repeat this procedure for other samples if necessary.

5.4.2.3 Quantum efficiency calculation – Single point measurement

Quantum efficiencies of luminescent nanoparticles are calculated according to the format in Table 3.

Table 3 – Spreadsheet format for quantum efficiency data comparisons

A	B	C	D
Absorbance of sample at __ nm	Corrected integrated fluorescence intensity	Slope of standard reference material (e.g., dye)	Quantum efficiency calculation

Input the data for columns A and B. For column C, enter in the slope calculated from the standard fluorescent dye calibration curve measurements (see 5.4.1.4). For column D, enter the following equation:

$$D_i = (QE\ Standard * B_i * (Ref.\ Index\ Sample)^2) / (A_i * C_i * (Ref.\ Index\ Standard)^2)$$

where:

A_i, B_i, C_i, D_i = entries in the spreadsheet cells for columns A, B, C, D, respectively, and row number i (i.e., $i = 1, 2, 3$, etc.)

$QE\ Standard$ = quantum efficiency of the calibration standard reference material used

$Ref.\ Index\ Sample$ = refractive index of the solvent used with the sample

$Ref.\ Index\ Standard$ = refractive index of the solvent used to dissolve the standard dye

Test the quantum efficiency spreadsheet by measuring against other fluorescent standards of known quantum efficiency calibration standard dyes.

The methods used in both the standard dye and luminescent nanoparticle data collection shall be identical. This includes excitation wavelength, slit width, collection start and end points, and PMT detector voltage.

5.4.2.4 Sample measurement – Full linear regression

Repeat the procedure in 5.4.2.2 over an OD range similar to that used to generate the calibration standard data (e.g. 0,001, 0,003, 0,005, 0,01, 0,03, and 0,05 OD; 5.4.1.2). For each sample, record the absorbance using the UV-Vis spectrophotometer and measure the emission spectrum in the fluorescence spectrophotometer. Apply all data corrections as necessary (5.4.1.3) and calculate the total integrated peak area of the corrected emission peak (5.4.1.4). Repeat this procedure for other nanoparticle samples if necessary.

5.4.2.5 Quantum efficiency calculation – Full linear regression

Using spreadsheet software, assign columns for absorbance (at the appropriate excitation wavelength) and for integrated fluorescence signal, typically in counts per second or equivalent units. Input all of the data collected from the measurements.

NOTE The format described is based on the use of Microsoft Excel®.

Plot the nanoparticle data with absorbance on the x-axis and integrated fluorescence intensity on the y-axis.

Create a linear regression trend line from the data, set the intercept to 0, and display the equation and R-squared value on the chart. The slope of this plot will be used to calculate the relative quantum efficiency of the luminescent nanoparticle solution as shown in Table 4.

Table 4 – Spreadsheet format for quantum efficiency data comparisons

A	B	C
Slope of nanoparticle sample (e.g., QDs)	Slope of standard reference material (e.g., dye)	Quantum efficiency of nanoparticle solution

Input the data for columns A and B. For column C, enter the following equation:

$$C_i = QE_{Standard} * (A_i / B_i) * (Ref. Index Sample)^2 / (Ref. Index Standard)^2$$

where:

A_i , B_i , C_i = entries in the spreadsheet cells for columns A, B, C, respectively, and row number i (i.e., $i = 1, 2, 3$, etc.)

$QE_{standard}$ = quantum efficiency of the calibration standard reference material used

$Ref. Index Sample$ = refractive index of the solvent used with the sample

$Ref. Index Standard$ = refractive index of the solvent used to dissolve the standard dye

The methods used in both the standard dye and luminescent nanoparticle data collection shall be identical – this includes excitation wavelength, slit width, collection start and end points, and PMT detector voltage.

6 Measurement of absolute quantum efficiency of nanomaterials

6.1 General

Absolute measurement techniques determine the quantum efficiency in terms of fundamental standards of mass, time, and distance. Reference standards traceable to base or derived SI units (e.g., NIST-traceable standard reference materials) are typically used for calibration in absolute measurements. This type of measurement can be performed on both solid and liquid samples.

There are two methods for measuring the absolute quantum efficiency of luminescent nanomaterials described in this document. The collimated incident light method is described in 6.5.1, while the diffuse incident light method is described in 6.5.2. A comparison of the two methods is provided in Table 5.

Table 5 – Comparison of methods for measuring the absolute quantum efficiency of luminescent nanoparticles

	Collimated incident light	Diffuse incident light
Required equipment	See Figure 2 and 6.2	See Figure 2 and 6.2
Number of measurements	Three	Two
Values used in calculations	Photon flux (1/s)	Spectral radiant flux (W/nm)
Accuracy	Highest	Good
Speed	Good	Fastest

Absolute measurements of the quantum efficiency of both liquid and solid samples can be performed using either a collimated incident light method or a diffuse incident light method. The equipment for both methods is very similar and the experimental set-ups are given in Figure 2.

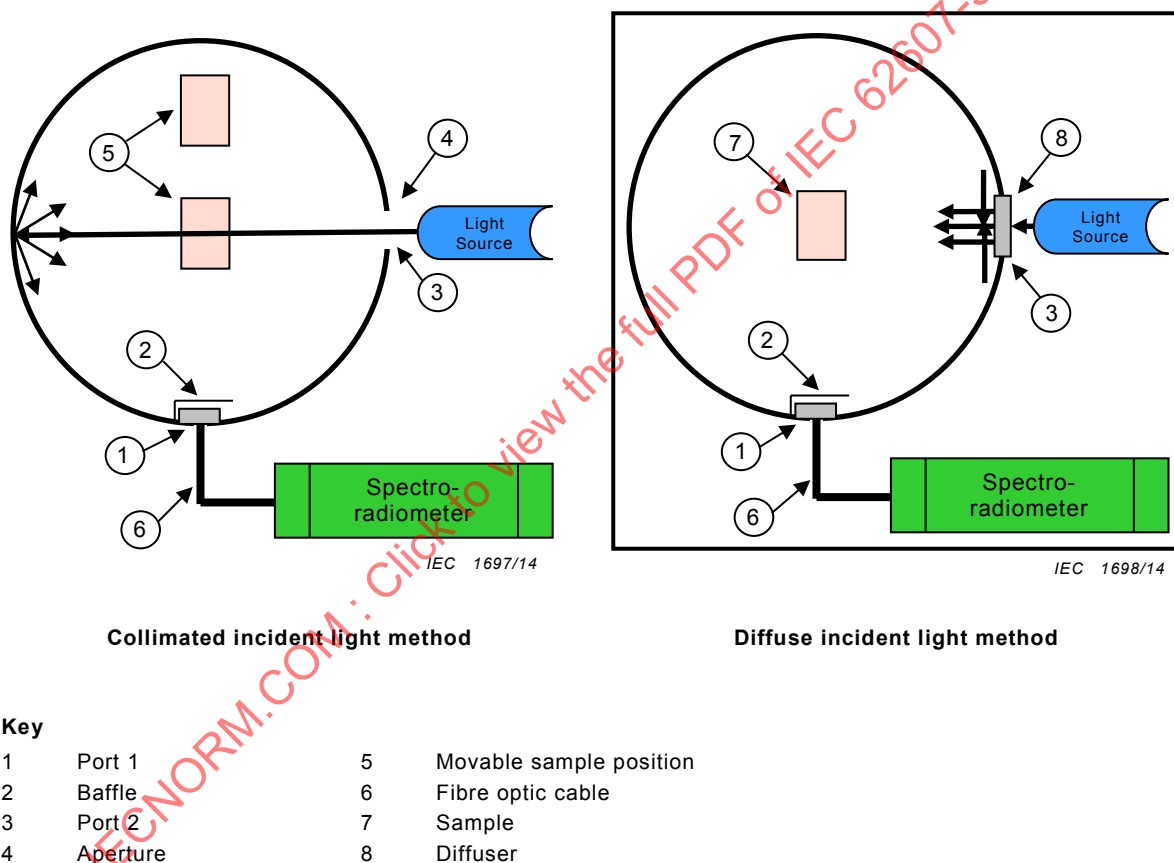


Figure 2 – Schematic of the test equipment configuration for both the collimated incident light and diffuse incident light methods

6.2 Test equipment

- One integrating sphere with the interior coated with a material exhibiting greater than 95 % diffuse reflectance. In selecting an integrating sphere to performing these tests, it is critical that a sphere of appropriate size is chosen so that uniform light diffusion is achieved. Typically, this requires that the diameter of the sphere be at least three times larger than the longest dimension of the sample being tested. In general, choosing a larger sphere over a smaller sphere is advisable, although if the sphere is too large, there can be an undesired reduction in radiance striking the detector. In most applications, a sphere with a diameter of 10 cm or larger is sufficient. The sphere should contain a removable sample holder and at least two equatorial ports. In choosing the size of these ports, it is critical that no more than 5 % of the total sphere surface area be consumed by the ports. Guidelines on sphere diameters and port sizing can be found in reference [14].

The sample holder places the sample inside the sphere, and is coated with the same high diffuse reflectance material as the sphere. For the collimated incident light method, the sample holder should allow for moving the sample into and away from the collimated incident light beam. For the diffuse incident light method, there is no need to move the sample into and away from the incident light beam as irradiation occurs from a diffuse source only.

- Detector and light source ports meeting the following requirements:

The detector port (Port 1 in figure 2) shall have a light baffle of sufficient size as to block direct illumination of the detector by the light source. This port is covered with an adapter (typically a SMA connector) that mates with a fibre optic cable external to the sphere. In front of the adapter is placed a high transmittance light diffuser with near-Lambertian characteristics to ensure wide angle light collection.

The excitation light source port (Port 2 in figure 2) shall consist of a small aperture (typically less than 1,27 cm) through which light from the excitation source is introduced. For the collimated incident light method, the light source is introduced directly through this aperture without additional modification. For the diffuse incident light method, a high transmittance light diffuser with near-Lambertian characteristics is placed across the aperture to diffuse the excitation light source entering the sphere.

- Spectroradiometer capable of accurately measuring radiation intensity over the wavelengths of interest, typically between 350 nm and 900 nm. The spectroradiometer contains a grating blazed to provide optimal detection over the desired wavelength range. Various optical elements such as lenses and filters may also be incorporated into the spectroradiometer to improve collection efficiency and reduce stray light. The spectroradiometer is connected to the integrating sphere at Port 1 through an external fibre optic cable. Wavelength calibration of the spectroradiometer is verified at least annually using a light source of well-characterized emission wavelengths such as a mercury argon calibration source.

The use of a fibre optic cable is the preferred measurement method of coupling the spectroradiometer to the integrating sphere. However, in instances where the signal to noise ratio is acceptable, focusing optics with an f-number matched to the monochromator on the spectroradiometer may also be used at Port 1 instead of a fibre optic cable. This change in test procedure must be clearly described in the test report.

- Narrow-band light source chosen from one of the following:

Laser: the desired source with easiest control of wavelength, spectral width (FWHM) and beam shape (collimated narrow beam). This source allows for convenient delivery of light (particularly in the collimated incidence method described in 6.5.1), and its output stability can be controlled to high precision by temperature and current. The output can be pulsed or cw (continuous wave). Typically pulsing produces noise due to pulse-to-pulse intensity variation, the extent of which depends on the type of laser and the method of pulse creation. The latter can be modulated for better signal to noise ratio;

- LEDs: a convenient source due to low cost, wavelength selection and intensity (also spectral width depending on the source used). This source is relatively harder to deliver light in collimated incidence method, but very suitable for diffuse incidence method. For reliable operation, this source needs good temperature and current/voltage control. One must also be aware of the width of LED emission spectra and take care that the LED emission does not overlap with the emission spectra of the sample being analysed.
- Monochromatic discharge lamps: still a widespread and well-tested reliable option. However, their use is somewhat complicated in that their intensity per spectral interval can be relatively low due to the fact that the narrow bandpass reduces the throughput of the monochromator, and the intensity is further reduced by the finite f-number of the instrument and the beam not being collimated. This source is more suitable for diffuse incidence light method. In addition, this source may display some problems with output stability (both in pulsed and cw mode).
- Calibrated light source (e.g., spectral radiant flux or irradiance standard) calibrated for use in an integrating sphere. The output of the calibrated light source has been previously determined using traceable standards and a calibration file created. Calibration is carried out according to the procedure given in 6.3.

- Computer for collection and analyzing data.
- Optional accessories including short pass optical filters to control the peak shape of the excitation source, adapters for various light sources intended to be used with the sphere, and blanking plugs for unused ports on the integrating sphere.

NOTE See Annex A for general considerations regarding sample heating and excitation density.

6.3 Calibration

The calibration procedure for absolute measurements of luminescent nanoparticles requires that all test equipment components used in the measurement be calibrated simultaneously as a system. This includes the integrating sphere, sample holder, spectroradiometer, fibre optic cable, and other components.

In order to accurately calibrate the test equipment, a calibrated light source shall be used. Typically, the calibrated light source is a tungsten filament with a correlated colour temperature of roughly 3 000 K and covers the wavelength range of 350 nm to 2 000 nm. For wavelengths outside this range other standards should be used such as a deuterium lamp (200 nm to 400 nm). The calibrated light source can be introduced into the sphere either through the aperture in Port 2 or through a special fixture attached to Port 2.

A calibration file containing the spectral radiant flux of the standard (typically in W/nm) measured relative to a traceable standard is used to calibrate the test equipment as a whole. The calibrated light source is introduced into the test equipment and the spectral radiant flux ($\Phi_{\text{obs}}(\lambda)$) measured. In general, the acquisition time of the spectroradiometer is set to obtain the highest practical value of $\Phi_{\text{obs}}(\lambda)$ without causing saturation or other non-linear response of the detector on the spectroradiometer. This will ensure the highest sensitivity for the calibration measurement and any sample measurements.

The observed spectral radiant flux ($\Phi_{\text{obs}}(\lambda)$) is compared with the calibration file at each wavelength to develop a correction factor ($C(\lambda)$). The absolute spectral radiant flux ($\Phi_{\text{ab}}(\lambda)$) of the standard for each wavelength is the product of $C(\lambda)$ and $\Phi_{\text{obs}}(\lambda)$.

$$\Phi_{\text{ab}}(\lambda) = C(\lambda) \times \Phi_{\text{obs}}(\lambda)$$

The correction factors ($C(\lambda)$) are used to correct values measured under identical experimental conditions for various samples.

6.4 Sample preparation

6.4.1 General

The absolute measurement of quantum efficiency can be performed on either solution or solid-state samples. The sample preparation requirements for each are given in this subclause.

6.4.2 Liquid samples

6.4.2.1 Concentrated stock solution

Using a microbalance, weigh out a desired amount of the sample and dilute with an appropriate solvent to create a concentrated stock solution.

6.4.2.2 Dilute stock solution

Remove 2 ml of the concentrated stock solution via syringe and place it into a 20 ml vial. Dilute the solution with an additional 8 ml of original solvent.

For absolute measurements in integrating spheres, the smallest possible solution volume should be used. It is necessary to specify the concentration of the luminescent material to provide the proper context for the measurement.

6.4.3 Solid state samples

Solid state samples can be prepared by mixing the quantum dot (QD) or other luminescent material with a user-preferred matrix material such as silicone / epoxy in a suitable weight ratio and allowing for solidification/ hardening under controlled conditions. The mix may be clad by transparent packaging to prevent ambient elements from deteriorating the luminescent nanoparticles. The sample volume should be chosen in the preferred range to provide an accurate measurement of quantum efficiency. If necessary, the sample can be diluted with white nonfluorescent diffusely reflecting material such as pressed barium sulphate powder or sintered polytetrafluorethylene powder. Sample volume and the amount of dilution will depend on the concentration of luminescent nanoparticles as well as the dynamic range of the detector and size of integrating sphere to be used.

One possible configuration for measuring solid samples is to place a drop of uncured QD or other luminescent nanoparticle mix in a transparent organic matrix between two glass slides. Spacers can be used to keep glass slides apart during subsequent cure.

6.5 Test procedure

6.5.1 Collimated incident light method

The collimated incident light method is an absolute measurement of the quantum efficiency of luminescent nanomaterials in either liquid- or solid-phase materials. In this method, a collimated light beam is introduced into the integrating sphere and used as the primary excitation source. Additional details on this test method are found elsewhere [15].

After calibration of the test equipment, the calibrated light source (e.g., spectral radiant flux standard) is replaced with the desired excitation light source (e.g., laser, LED, or monochromated discharge lamp) as shown in Figure 2. The source must be collimated and introduced directly into the integrating sphere through the aperture at Port 2 in order to use this method. The beam divergence must be minimized so that the beam size introduced into the integrating sphere and striking the sample is at least 50 % smaller than the sample itself.

In the collimated incident light method, the sample holder used on the integrating sphere must have the ability to move the sample into and out of the direct path of the incident beam as shown in Figure 2. In this method, three different measurements are taken for each sample:

- Experiment A. Background measurement with no sample in the integrating sphere.
- Experiment B. Sample in the integrating sphere, but moved out of the collimated incident light so that the incident light beam strikes the walls of the integrating sphere first and only diffuse radiation strikes the sample.
- Experiment C. Sample in the integrating sphere and positioned so that the collimated incident light beam directly illuminates the sample and the sample is positioned so that any reflected light strikes the walls of the integrating sphere instead of passing back through the entrance.

In performing the collimated incident light method, it is essential that all calculations be performed on values in units proportional to photons per second. If the spectroradiometer attached to the integrating sphere has been calibrated for spectral radiant flux in units of W/nm, these values can be readily converted into a photon flux (in units of 1/second). The procedure for this conversion is as follows:

The radiant energy of a photon is given by the equation

$$Q = hc/\lambda$$

Where:

Q = photon energy in joules (J)

h = Planck's constant (6.626×10^{-34} joules second (J s))

c = speed of light (3×10^8 metres/second (m/s))

λ = wavelength (in metres)

If the wavelength is expressed in nanometres (nm), this equation reduces to

$$Q_{\lambda} = 1,99 \cdot 10^{-16} / \lambda$$

If more than one photon is present at a specific wavelength, then the total radiant energy at that wavelength is the product of the number of photons (n) and the photon radiant energy.

$$Q_{\text{total}} = nQ_{\lambda} = n(1,99 \cdot 10^{-16} / \lambda)$$

Where:

n = number of photons

λ = wavelength (in nm)

From this equation, a relationship for the number of photons can be derived:

$$n = (5,03 \cdot 10^{15}) Q_{\text{total}} \lambda$$

Photon flux (in units of 1/s) is obtained by substituting the photon radiant flux (Φ) (in units of watts or joules/second) for photon energy. The expression for photon flux then becomes:

$$\text{Photon flux} = \frac{\text{photons}}{\text{second}} = (5,03 \cdot 10^{15}) \Phi \lambda$$

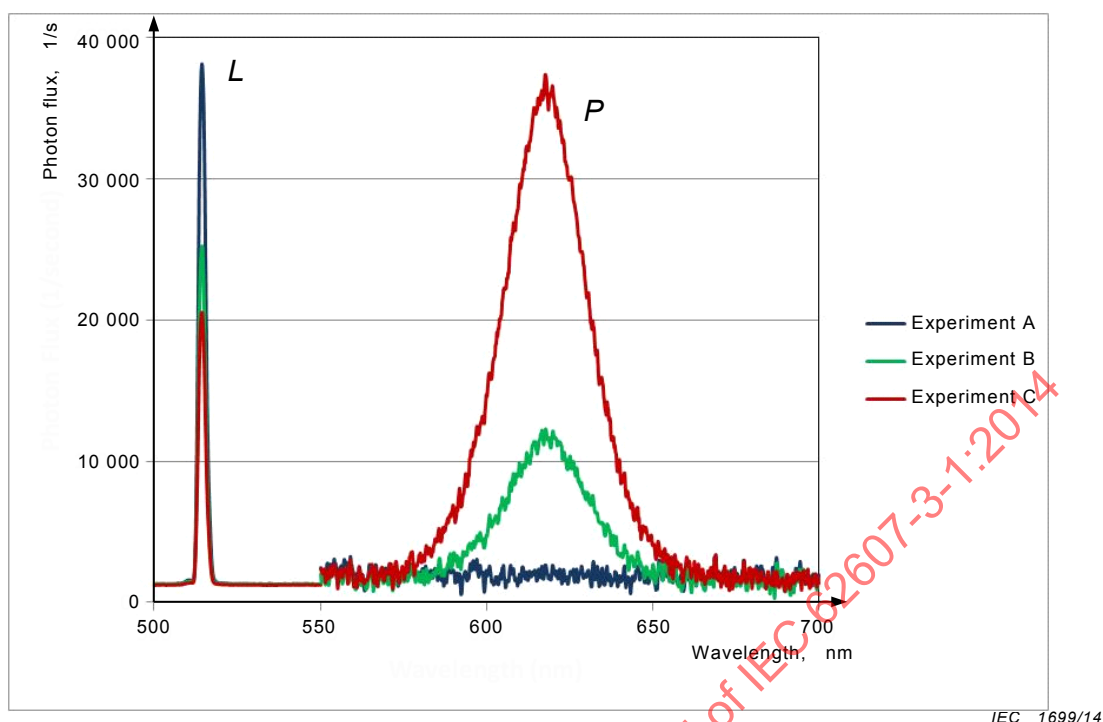
Where:

Φ = photon radiant flux (W)

λ = wavelength (nm)

Consequently, the product of wavelength and photon radiant flux will provide a value proportional to the number of photons per second.

The spectral power distribution can be converted into a graph whose y-axis is proportional to the number of photons per second within a given wavelength interval by multiplying wavelength by the spectral radiant flux at that wavelength. A typical example is shown in Figure 3.

**Key**

- L* Source
P Emission

Figure 3 – Sample spectrum for collimated incident light method

With no sample in the integrating sphere (Experiment A), the background photon flux is measured. This instrument background signal is largely due to stray light from parasitic scattering within the sphere and needs to be subtracted for all subsequent measurements.

Place the sample in the integrating sphere directly in the path of the incident beam (Experiment C). Since the light beam is collimated, it will strike the sample at a normal incidence angle when the sample is placed directly into the beam (Experiment C). A fraction, A , of this incident light will be absorbed by the sample and the remainder will be either transmitted or reflected by the sample. This transmitted and reflected light will in turn strike the walls of the integrating sphere and be diffusely scattered toward the sample. Any light emitted by the sample will also be diffusely scattered by the integrating sphere. Hence, in the collimated incident light method, the sample receives principal radiation from the collimated light source (angle of incidence $\sim 0^\circ$) and additional radiation at all angles of incidence from the light diffusely scattered by the integrating sphere

If the sample is placed in the integrating sphere, but away from the incident collimated light, the sample will be irradiated only by diffusely scattered radiation at all angles of incidence (Experiment B). A fraction, μ , of this scattered light is absorbed by the sample, and the remainder is either transmitted or reflected. This transmitted and reflected light will in turn strike the walls of the integrating sphere and again be diffusely scattered toward the sample. Any light emitted by the sample will also be diffusely scattered by the integrating sphere.

The spectrum from each of the three measurements is analyzed and the source and photoluminescent emission peaks identified. After subtracting the instrument background, the area under each identified peak is obtained by integration and provides a value proportional to the number of photons per second within a given wavelength interval. The area under the source peak is referred to as L and provides a measure of the source light that is not absorbed. The area under the emission peak is referred to as P and provides a measure of the emitted light. Additional corrections such as stray light compensation [16] and self-

absorption [17] may also be applied. At a minimum, the analyzed spectrum will contain the following values:

- L_a – source peak area with no sample in the integrating sphere (Experiment A)
- L_b – source peak area with sample in the integrating sphere but diffusely illuminated only (Experiment B)
- L_c – source peak area with sample in the integrating sphere and illuminated by collimated incident light and diffusely scattered light (Experiment C)
- P_b – photoluminescence emission peak area with sample in the integrating sphere but diffusely illuminated only (Experiment B)
- P_c – photoluminescence emission peak area with sample in the integrating sphere and illuminated by collimated incident light and diffusely scattered light (Experiment C)

All values of L and P shall be converted to units proportional to photons per second using the procedures described above in 6.5.1.

From these parameters, the fraction of incident light that is absorbed (A) and quantum efficiency (η) can be calculated using the formulas below (method described in more detail elsewhere [15]):

$$A = (1 - L_c/L_b)$$

$$\eta = (P_c - (1 - A)P_b)/L_a A$$

This expression can also be written as:

$$\eta = \frac{P_c L_b - P_b L_c}{L_a (L_b - L_c)}$$

6.5.2 Diffuse incident light method

The diffuse incident light method allows the measurement of the quantum efficiency of luminescent nanomaterials in either liquid- or solid-phase materials. This method is an absolute measurement of quantum efficiency and uses a diffuse light beam that strikes the samples at all angles of incidence as the excitation source.

After calibration of the test equipment, the calibrated light source is replaced with a light source (e.g., laser, LED, or monochromated discharge lamp) and a light diffuser as shown in Figure 2. The light diffuser acts to introduce light into the sphere at diffuse angles and provide diffuse illumination of the sample. Additional details relevant to the diffuse incident light method are found elsewhere [18].

In the diffuse incident light method, spectral radiant flux values in units of W/nm are used in all calculations, and the area under the observed line shapes, after removal of the background, is determined by integration to provide the source (L) and emission (P) radiant power. In the diffuse incident light method, only two measurements are taken to compute quantum efficiency (η):

- Experiment A. A blank sample in the integrating sphere. The blank shall be representative of the form of the sample to be tested. Depending on the sample form, the blank may be an empty cuvette (for liquid samples measured in an equivalent cuvette), unfilled silicone matrix (for solid samples embedded in equivalent silicone material), uncoated substrate (for solid samples coated on to an equivalent substrate), or other forms. This measurement provides L_A , the source peak with only the blank sample in the sphere.

Experiment B. Sample to be tested is placed in the integrating sphere and subjected to illumination from a diffuse light source. This measurement provides L_B (from the source peak) and P_B (from the emission peak).

The spectral power distribution of the excitation light source shall be recorded with no sample using the same acquisition parameters as set in the calibration step. The integral of this spectrum is the optical power (L_{ex}) of the excitation light introduced into the sphere. Likewise, the background spectrum (L_{back}) shall be recorded with the light source switched off. The total optical power (L_{total}) input into the sphere can be calculated as the difference between L_{ex} and L_{back} .

$$L_{total} = L_{ex} - L_{back}$$

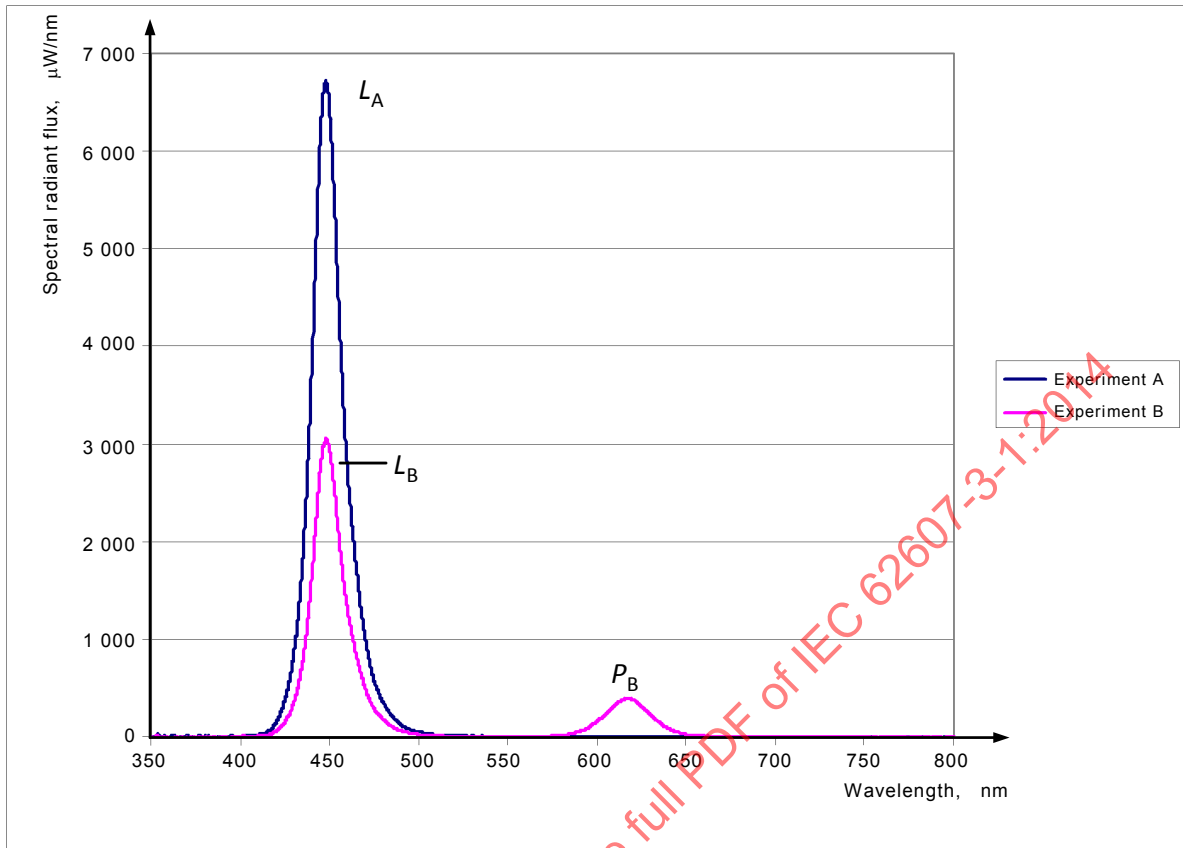
In Experiment A, a blank sample, of size corresponding to the sample to be tested, is placed into the holder on the integration sphere. The spectral power distribution for this blank sample is recorded at each wavelength using the same acquisition parameters as set in the calibration step. The difference in the integrated optical power of this spectrum (L_A) and that recorded with no sample (i.e., $\Delta L = L_{total} - L_A$) is the amount of light absorbed by the blank. In order to keep this difference as low as possible, the use of coloured markings on the blank should be avoided.

The blank is removed from the sample holder and replaced with the sample prepared as described in 6.4. The spectral power distribution for the sample is recorded using the same acquisition parameters as set in the calibration step. The difference in the integrated optical power of this spectrum and that recorded for the blank sample contains information on the fraction of the light absorbed by the sample and its subsequent re-emission via fluorescence. These values are referred to as:

L_B = source power with sample in integrating sphere and illuminated by diffuse radiation;

P_B = photoluminescence emission power with sample in integrating sphere and illuminated by diffuse radiation.

A representative spectrum is shown in Figure 4. The blue trace represents the spectra of the sample blank, and the peak from the excitation source (L_A) is visible at 470 nm. The red trace represents the spectrum obtained from a sample containing QDs. Both the unabsorbed source peak (L_B) and the emission peak from the photoluminescent nanomaterials at roughly 620 nm (P_B) are visible.



IEC 1700/14

Figure 4 – Sample spectra for the diffuse incident light method

Using this information, the quantum efficiency of the sample can be calculated. The change in the integral of the excitation peak between the blank (L_A) and the sample (L_B) provides the amount of the diffuse incident radiation power absorbed by the sample.

The integral of the emission peak (P_B), after correcting for the background (P_{back}), provides the amount of optical power emitted by the fluorescing QDs.

The power conversion efficiency (PCE) of the sample can be calculated as follows:

$$PCE = (P_B - P_{back}) / (L_A - L_B)$$

The PCE is proportional to the quantum efficiency through the wavelength of an emitted photon of average energy ($\bar{\lambda}$) which shall be calculated for both the emission spectral power distribution ($\bar{\lambda}_P$) in Experiment B and the excitation spectral power distribution ($\bar{\lambda}_{LA}$) in Experiment A. In general, the photon of average energy can be calculated from the spectral radiant flux distribution ($R(\lambda)$) as:

$$\bar{\lambda} = \int \lambda R(\lambda) d\lambda / \int R(\lambda) d\lambda$$

From these values, the quantum efficiency (η) can be calculated:

$$\eta = PCE * (\bar{\lambda}_P) / \bar{\lambda}_{LA}$$

7 Uncertainty statement

Uncertainty of quantum efficiency measurements can vary widely depending on equipment, experimental conditions and laboratory personnel practices. Users of this standard are encouraged to reference IEC/ISO Guide 98-3 for guidance and other related online tools and literature [19].

In order to provide the proper context for the measurements, an estimate of uncertainty should be provided in the test report. Identify in order of significance the important sources of uncertainty (Type A and Type B) for the various test methods used in this standard. The report should include estimates of both the Type A and Type B uncertainties and how these are combined to give the overall expanded measurement uncertainty.

The components of uncertainty will vary depending upon the quantum efficiency measurement technique employed (i.e., relevant or absolute test methods) and will change with any modification of the test procedure. Uncertainty estimates shall be reviewed whenever a change in the measurement process is made.

8 Test report

The test report shall include at a minimum, the following:

- date and individual/organization performing test;
- ambient conditions;
- physical state of matter;
- description of sample preparation;
- absorbance or optical density at excitation wavelength;
- test method used;
- equipment used (spectrophotometer or spectroradiometer wavelengths, sphere diameter, sample location during test, excitation introduction, other optical elements);
- calibration source and method including lamp wattage, lamp type, intensity distribution type – omni-directional/directional and its traceability for absolute measurements;
- excitation wavelength, source, power level, and peak shape;
- emission wavelength;
- spectral power distribution;
- quantum efficiency;
- estimates of uncertainty shall be given for each measurement parameter that influences the overall measurement uncertainty (e.g., excitation wavelength, emission wavelength, ambient conditions, calibration source, etc.). The test report shall also include a statement of overall measurement uncertainty for the quantum efficiency determination including the coverage factor and the confidence level.

Annex A (informative)

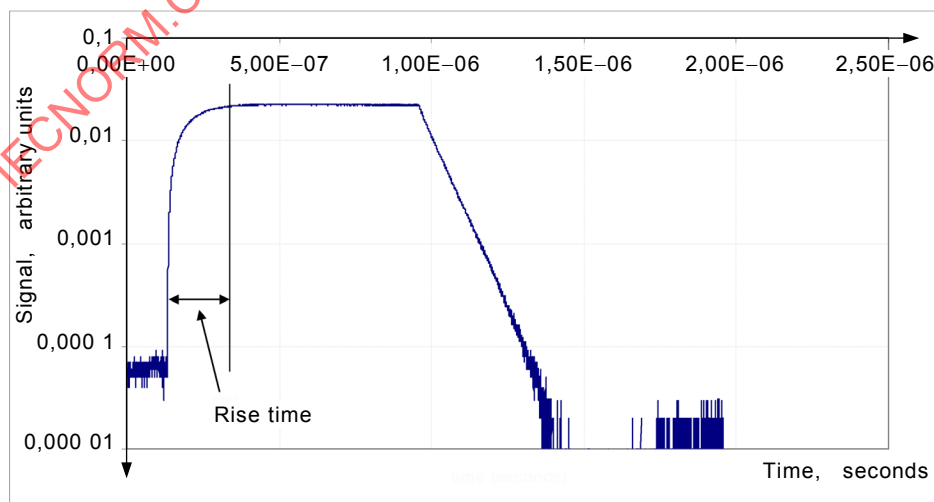
Temperature quenching of quantum efficiency, light modulation considerations for avoiding sample heating, and achieving the best measurement conditions

A.1 Overview

The effect of quantum efficiency (QE) quenching due to temperature (TQE) is an important consideration for QE measurements. The heating of a sample is dependent on a variety of factors such as the energy difference between excitation and emission spectra (Stokes loss), the actual (but unknown) starting value of the QE of the material with no incident radiation (lower QE will automatically heat the sample more for the same excitation density), the host matrix in which the luminescent nanomaterials are suspended and the thermal coupling between the measured sample and the rest of the experimental setup, and finally, the provision for heat dissipation dependent on the setup itself. One is bound to encounter such effect if the QE is characterized as a function of excitation density. While this consideration may be addressed by a variety of hardware solutions, the following is an example of how TQE can be addressed by using a modulated light source such as a diode laser.

A.2 Addressing TQE

Diode lasers are attractive light sources due to the ease of optical beam management, output stability and the independent adjustment of pulse width and duty cycle. The limiting factor for the width of the pulse is the rise and the decay times of luminescence from the sample. The pulse width should be chosen to allow for the emission from a sample to saturate. Figure A.1 illustrates a YAG:Ce sample showing a luminescence rise time of approximately 0,25 μs . It should be noted that the rise and fall time are dependent on the excitation density as well as the measurement setup and such check may be necessary for various excitation densities of interest. For example, if the purpose is to avoid heating altogether, then very short pulses or a low duty cycle have to be used. In general, the maximum heat deposited $\Delta Q = \Delta t(\text{time}) \times P(\text{power})$ during the pulse will raise the temperature depending on the estimated specific heat capacity C and mass m of the material, as $\Delta T = \Delta Q / mC$. This can range from a fraction of degree to several degrees per pulse of heating above ambient temperature.

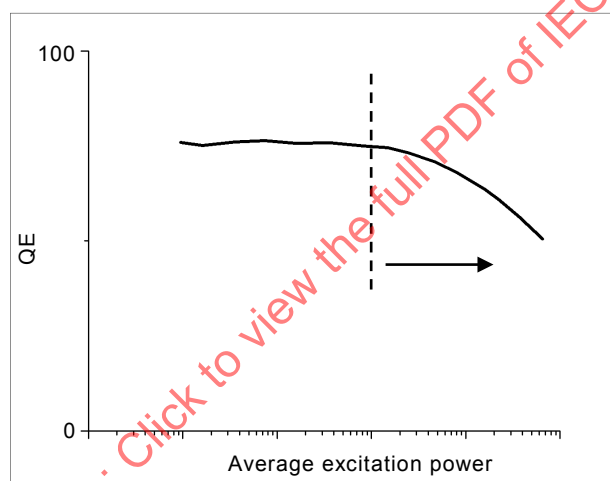


IEC 1701/14

Figure A.1 – Example of transient behaviour of luminescent material (YAG:Ce) under pulsed excitation

In this example, excitation pulse width is longer than the saturation time for luminescence signal. However, this may not reflect the conditions used in various user applications and therefore one may deliberately add heating without specifically knowing the exact effect of it, just measuring the compounded resultant QE expected from the material under user-defined circumstances.

The boundary conditions for the duty cycle are established by the dynamic response of the detector in the QE setup and sample heating. Figure A.2 illustrates a typical curve showing calculated QE as a function of the average excitation density. Here, a particular average excitation density may be achieved by varying pulse width and the duty cycle separately. Quantum efficiency is determined by using test procedure in 6.5. Similar curves can be constructed using a variety of duty cycle/pulse width combinations for various peak laser power levels. In the schematic in Figure A.2 for example, the dashed line indicates a region where the onset of heating occurs, usually accompanied by shift in emission spectra of QD sample. Therefore, the measurement of QE must be performed at excitation powers below this level. At high excitation, it is important to make sure that the detector is in its linear range as well as other physical effects responsible for inherent sub-linearity of the light output of most materials at high incident flux values are considered. Details on standardized methods for evaluating the linearity of fluorescence measuring instrumentation are found elsewhere [4,6].



IEC 1702/14

Figure A.2 – Schematic diagram of variation of normalised QE with average excitation power and the preferred range of input power (indicated by vertical lines)

NOTE An alternative to pulsed diode lasers is a temperature-stabilized continuous wave (cw) laser with an electronically controlled frequency modulation (chopping) wheel. This hardware combination allows one to access longer pulse widths and lower frequencies from sub-Hz to kHz range but not in an entirely independent manner. The advantage is improved signal-to-noise ratio compared to cw alone and riddance of pulse generation noise evident in non-solid state laser sources.

The physical mechanisms for such behaviour are described in literature [20, 21, 22] and depend on the nature of absorption which will determine the excitation volume. For example, excitation in the spectral range where there is high volume concentration of microscopic oscillators (such as fundamental / band gap absorption of the material) or high absorption coefficient due to other transitions results in very shallow absorption depth and hence in high excitation density. As far as these effects are concerned, the choice of measurement conditions should depend on whether one is interested in the intrinsic properties of the material or the properties that become evident in a particular application. A general guideline for finding the intrinsically best performance of the material is to use the lowest intensity without sacrificing signal-to-noise ratio in the data acquisition.

Bibliography

- [1] P.-S. SHAW *et al.* Measurement of the ultraviolet-induced fluorescence yield from integrating spheres. *Metrologia*, 2009, 46, S191-S196
- [2] R. D. SAUNDERS *et al.* Spectral irradiance measurements: effect of uv-produced fluorescence in integrating spheres. *Applied Optics*, 1976, Vol. 15, Iss. 4, pp. 827–828.
- [3] U.S. Department of Health and Human Services, *Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineering Nanomaterials*. DHHS (NIOSH) Publication 2009-125, March 2009.
- [4] P.C. DEROSE and U. RESCH-GENGER. Recommendations for Fluorescence Instrument Qualification: The New ASTM Standard Guide. *Analytical Chemistry*, 2010, volume 82 pp. 2129 – 2133.
- [5] IUPAC Project no. 2004 021 1 300. Fluorometry Task Group
- [6] ASTM E 578-07, *Standard test method for linearity of fluorescence measuring systems*.
- [7] ASTM E 388-04, *Standard test method for wavelength accuracy and spectral bandwidth of fluorescence spectrometers*
- [8] D.F. EATON. Reference materials for fluorescence measurement. *Pure and Applied Chemistry*, 1998, 60 1107.
- [9] ASTM E2719-09, *Standard guide for fluorescence – Instrument calibration and qualification*
- [10] R.F. KUBIN and A.N. FLETCHER. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *J. Luminescence*, 1983, 27 455.
- [11] M. DOUGLAS *et al.* Absolute luminescence yield of cresyl violet. A standard for the red. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 696.
- [12] T. KARSTENS and K. KOB. Rhodamine B and Rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1871.
- [13] A.M. BROUWER. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution. (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2011, 83, 2213.
- [14] Labsphere, *A guide to integrating sphere theory and applications*. Available at www.Labsphere.com.
- [15] J.C. DE MELLO, H.F. WITTMANN, R.H. FRIEND. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced Materials*, 1997, 9, 230.
- [16] Y. ZONG, S.W. BROWN, B.C. JOHNSON, K.R. LYKKE, and Y. OHNO. Simple spectral stray light correction method for array spectroradiometers. *Applied Optics*, 2006, 45, 1111.
- [17] T.-S. AHN, L. AL-KAYSI, A.M. MULLER, K.M. WENTZ, and C.J. BARDEEN., Self-absorption correction for solid-state photoluminescence quantum yields obtained from integrating sphere measurements. *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78 086105-1.

- [18] L.S. ROHWER and J.E. MARTIN. Measuring the absolute quantum efficiency of luminescent materials," *Journal of Luminescence* 115 (2005) 77
- [19] ISO/IEC Guide 98-3:2008, *Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*
- [20] A. BRIL, *Physica* 15, 1949, 361 (); A. BRIL, *Philips. Techninca* Rev. 1950, 12 120.
- [21] D. M. DE LEEUW, G. W. 'T HOOFT, *J. Lumin.* 28 (1983) 275 and references therein.
- [22] K.C. MISHRA, M. RAUKAS, *J. Electrochem.Soc.*, 151 (2004) H105-H112.
- [23] ISO TS 80004-2____³, *Nanotechnologies – Vocabulary – Part 2: Nano objects: nanoparticle, nanofibre and nanoplate*

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62607-3-1:2014

³ In preparation.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	34
INTRODUCTION.....	36
1 Domaine d'application	37
2 Références normatives	37
3 Termes et définitions	37
4 Notes générales sur les essais	40
4.1 Généralités	40
4.2 Conditions ambiantes.....	40
4.3 Mise en évidence photo et décoloration	40
4.4 Luminescence de contaminants à des longueurs d'onde d'éclairement < 380 nm	41
4.5 Hygiène industrielle	41
5 Mesure du rendement quantique relatif des nanomatériaux	41
5.1 Généralités	41
5.2 Equipement d'essai.....	41
5.2.1 Matériel et équipement d'essai exigés	41
5.2.2 Configuration de l'équipement d'essai.....	42
5.3 Etalonnage	43
5.3.1 Généralités	43
5.3.2 Norme d'étalonnage – préparation	43
5.3.3 Norme d'étalonnage – réalisation d'essais de mesure	44
5.4 Procédure expérimentale	45
5.4.1 Norme d'étalonnage – réalisation de mesures expérimentales	45
5.4.2 Echantillon de nanoparticules luminescentes – Mesures expérimentales	46
6 Mesure du rendement quantique absolu des nanomatériaux.....	48
6.1 Généralités	48
6.2 Equipement d'essai.....	49
6.3 Etalonnage	51
6.4 Préparation de l'échantillon	52
6.4.1 Généralités	52
6.4.2 Echantillons liquides	52
6.4.3 Echantillons solides	52
6.5 Procédure d'essai	52
6.5.1 Méthode de lumière incidente collimatée	52
6.5.2 Méthode de lumière incidente diffuse.....	56
7 Enoncé des incertitudes	58
8 Rapport d'essai	58
Annexe A (informative) Extinction thermique du rendement quantique, utilisation de la modulation lumineuse en vue d'éviter l'échauffement de l'échantillon et d'établir des conditions de mesure optimales	60
A.1 Vue d'ensemble	60
A.2 Traitement du TQE.....	60
Bibliographie.....	63

Figure 1 – Spectre d'absorbance d'un échantillon de violet de crésyl – exemples de calculs	44
Figure 2 – Représentation schématique de la configuration de l'équipement d'essai employé dans la méthode de lumière incidente collimatée et la méthode de lumière incidente diffuse	49
Figure 3 – Spectre de l'échantillon dans la méthode de lumière incidente collimatée	54
Figure 4 – Spectre de l'échantillon dans la méthode de lumière incidente diffuse	57
Figure A.1 – Exemple de comportement transitoire d'un matériau luminescent (YAG:Ce) soumis à une excitation pulsée	61
Figure A.2 – Représentation graphique de la variation du QE normalisé avec la puissance d'excitation moyenne et de la gamme préférentielle de puissances d'entrée (indiquée par des traits verticaux)	62
Tableau 1 – Exemples de méthodes de fluorescence destinées aux mesures relatives	43
Tableau 2 – Normes d'étalonnage suggérées pour les mesures du rendement quantique relatif des solutions de nanoparticules luminescentes	43
Tableau 3 – Feuille de calcul utilisée dans les comparaisons de données de rendement quantique	46
Tableau 4 – Feuille de calcul utilisée dans les comparaisons de données de rendement quantique	48
Tableau 5 – Comparaison des méthodes de mesure du rendement quantique absolu des nanoparticules luminescentes	49

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

NANOFABRICATION – CARACTÉRISTIQUES DE CONTRÔLE CLÉ

Partie 3-1: Nanomatériaux luminescents – Rendement quantique

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de l'IEC). L'IEC a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, l'IEC – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de l'IEC"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'IEC, participent également aux travaux. L'IEC collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de l'IEC concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de l'IEC intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de l'IEC se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de l'IEC. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que l'IEC s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; l'IEC ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de l'IEC s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de l'IEC dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de l'IEC et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) L'IEC elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de l'IEC. L'IEC n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à l'IEC, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de l'IEC, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de l'IEC ou de toute autre Publication de l'IEC, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de l'IEC peuvent faire l'objet de droits de brevet. L'IEC ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale IEC 62607-3-1 a été établie par le comité d'études 113 de l'IEC: Normalisation dans le domaine des nanotechnologies relatives aux appareils et systèmes électriques et électroniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
113/214/FDIS	113/219/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/IEC, Partie 2.

Une liste de toutes les parties de la série IEC 62607, publiées sous le titre général *Nanofabrication – Caractéristiques de contrôle clé*, peut être consultée sur le site web de l'IEC.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de l'IEC sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

IMPORTANT – Le logo "*colour inside*" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62607-3-1:2014

INTRODUCTION

Un des principaux intérêts de l'éclairage à semi-conducteurs (SSL¹) réside dans le rendement potentiel de la transformation d'électricité en lumière par les appareils d'éclairage. Les appareils d'éclairage à incandescence et à fluorescence présentent un rendement d'environ 5 % à 30 % seulement et l'éclairage à incandescence affiche le rendement le plus faible. Puisqu'une part importante de l'électricité totale est utilisée pour l'éclairage, un accroissement du rendement des appareils d'éclairage aura d'énormes répercussions sur la consommation d'énergie mondiale. Le rendement lumineux des appareils SSL est une valeur clé pour leur rendement global. Des méthodes normalisées ont été établies pour la mesure de cette valeur; elles ont joué un rôle essentiel dans la production d'informations fiables sur les produits, à l'intention des fabricants et des consommateurs. Cette règle vaut aussi pour les matériaux luminescents sur lesquels les fabricants de ces DEL s'appuient, bien qu'aucune norme n'ait encore été établie en la matière. La présente norme fournit aux fabricants de SSL une méthode universelle pour comparer les nanomatériaux luminescents de fournisseurs différents et potentiellement les matériaux luminescents qui constituent les DEL en général.

Les appareils SSL les plus communs se composent d'une diode électroluminescente (DEL) bleue et d'un matériau luminescent. La DEL bleue excite optiquement le luminophore, qui émettra de la lumière dans les couleurs appropriées afin de produire le spectre blanc désiré. Cet appareil, appelé diode électroluminescente à base de phosphore (pc-LED²), transforme indirectement l'électricité en lumière blanche. Pour cela, il commence par créer de la lumière bleue qu'il transforme ensuite en rayonnement visible à large bande. A l'heure actuelle, les points quantiques (QD³) ou les nanoluminophores constituent une des options possibles en ce qui concerne le matériau photoluminescent qui transforme la longueur d'onde de la DEL bleue en lumière visible à large spectre. Les QD et les nanoluminophores présentent un réel intérêt pour cette application; cela pour diverses raisons, notamment leur gamme de couleurs plus large, leur spectre d'émission à bande étroite, leur absorption à large bande, leur temps de floculation quasi infini, leur blanchiment réduit et leur diffusion réduite en comparaison aux luminophores conventionnels, dont la longueur est généralement supérieure à 5 µm. Il a été démontré que les pc-LED à points quantiques offrent la meilleure combinaison de rendu des couleurs, de température de couleur proximale et de rendement lumineux du marché des diodes pc-LED.

Le rendement quantique, défini dans la présente norme comme le quotient entre le nombre de photons émis dans l'espace libre par une nanoparticule luminescente et le nombre de photons absorbés par cette même nanoparticule, est un paramètre de mesure clé pour les matériaux luminescents utilisés dans l'industrie de l'éclairage. En règle générale, les fournisseurs de QD et de nanomatériaux luminescents mesurent uniquement le rendement quantique relatif (ou le rendement quantique) de la phase soluble car ces mesures, faciles à réaliser, sont applicables à l'imagerie biomédicale (QD fréquemment utilisés en R&D). Ces mesures sont souvent effectuées à faible concentration, où les phénomènes tels que l'agglomération et la réabsorption de nanoparticules sont réduits au minimum. Cependant, dans les applications finales, la concentration réelle de nanomatériaux luminescents peut être très différente. Par exemple, des formules concentrées en nanoparticules luminescentes (à l'état solide ou liquide) peuvent être exigées pour obtenir le flux lumineux et la température de couleur proximale désirés dans un appareil SSL. La présente norme codifie pour la première fois cette méthode et établit une méthode d'essai du rendement quantique absolu, applicable aux échantillons solides (par exemple, nanoparticules luminescentes incorporées dans des matrices polymères, couchées sur un système optique en verre, appliquées directement sur des diodes électroluminescentes ou utilisées avec d'autres facteurs de forme) et aux échantillons liquides (par exemple, suspensions colloïdales de nanoparticules luminescentes), ce qui permet aux fournisseurs et aux acheteurs de comparer les performances d'un matériau à celles d'un autre, à la fois dans la phase brute (soluble) et dans la phase pertinente (solide) sur le plan technologique de la matière.

1 SSL = *solid-state lighting* en anglais.

2 Pc-LED = *phosphor-converted LED* en anglais.

3 QD = *quantum dot* en anglais.

NANOFABRICATION – CARACTÉRISTIQUES DE CONTRÔLE CLÉ

Partie 3-1: Nanomatériaux luminescents – Rendement quantique

1 Domaine d'application

Cette partie de la norme IEC 62607 décrit les procédures à suivre et les précautions à prendre pour effectuer des mesures reproductibles de rendement quantique sur les nanomatériaux luminescents. Les nanomatériaux luminescents concernés comprennent des nano-objets tels que les points quantiques, les nanoluminophores, les nanoparticules, les nanofibres, les nanocristaux et les nanofeuillets, ainsi que les structures dans lesquelles ils se trouvent. Les nanomatériaux peuvent être dans un état liquide (par exemple, dispersion colloïdale de points quantiques) ou solide (par exemple, nanofibres avec des nanoparticules luminescentes). Cette norme traite des mesures relatives réalisées sur les nanomatériaux luminescents à l'état liquide, ainsi que des mesures absolues réalisées sur les nanomatériaux à l'état solide et liquide.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CIE 017/E:2011, *Vocabulaire international de l'éclairage*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et les définitions fournis dans le CIE 017/E:2011, ainsi que ceux qui suivent, s'appliquent.

NOTE Voir aussi ISO TS 80004-2 (en préparation).

3.1

absorbance

opposé du logarithme de base 10 du rapport entre l'intensité de la lumière (I), qui a traversé un échantillon et que ce dernier transmet, et l'intensité incidente (I_0) à une longueur d'onde spécifiée

Note 1 à l'article: Formulé mathématiquement, absorbance = $-\log(I/I_0)$. Il est exigé que les autres pertes soient bien corrigées (par exemple, réflexion et diffusion) pour que cette équation soit correcte.

3.2

facteur d'absorption

rapport entre le flux énergétique ou lumineux d'une bande spectrale absorbé par un milieu et celui de la source de lumière incidente

Note 1 à l'article: La somme du facteur de réflexion hémisphérique, du facteur de transmission hémisphérique et du facteur d'absorption est égale à un.

3.3

absorption

processus grâce auquel la matière retire des photons à la lumière incidente pour la transformer en une autre forme d'énergie, par exemple en chaleur

Note 1 à l'article: L'intégralité du flux photonique incident est traitée par les processus d'absorption, de réflexion et de transmission.

3.4

méthode de lumière incidente collimatée

méthode de détermination du rendement quantique absolu qui utilise un faisceau lumineux collimaté, comme un laser, dans une sphère d'intégration qui contient l'échantillon à mesurer

3.5

méthode de lumière incidente diffuse

méthode de détermination du rendement quantique absolu qui utilise un faisceau lumineux diffus issu d'un laser, d'une diode électroluminescente ou d'une autre source, introduit dans une sphère d'intégration qui contient l'échantillon à mesurer

3.6

matrice

composants d'un échantillon qui ne correspondent pas au matériau analysé

Note 1 à l'article: Les matériaux qui composent la matrice sont généralement des matériaux organiques ou inorganiques inertes qui contiennent des nanoparticules luminescentes.

3.7

nanomatériau

classe de matériaux qui contient les nano-objets et les matériaux nanostructurés

Note 1 à l'article: Les nano-objets sont des matériaux à une, deux ou trois dimensions dont la taille varie de 1 nm à 100 nm.

3.8

densité optique

OD

opposé du logarithme base 10 du rapport entre l'intensité de la lumière qui traverse un échantillon à une longueur d'onde spécifiée et l'intensité de la source de lumière incidente à cette longueur d'onde

Note 1 à l'article: L'abréviation de la densité optique est OD. La densité optique et l'absorbance d'un échantillon sont égales si l'on tient compte des pertes par réflexion.

Note 2 à l'article: L'abréviation « OD » est dérivée du terme anglais correspondant « optical density ».

3.9

décoloration

phénomène qui se produit dans les nanomatériaux luminescents et dans lequel l'exposition à la lumière nécessaire au déclenchement de la photoluminescence dégrade ou détruit les caractéristiques de fluorescence du nanomatériau

Note 1 à l'article: Le résultat net de la décoloration est une diminution du rendement quantique au fil du temps.

3.10

mise en évidence photo

phénomène qui se produit dans les points quantiques et autres nanomatériaux luminescents, dans lequel l'intensité de la lumière émise par les nanomatériaux, à flux incident constant, augmente progressivement sur une période donnée

Note 1 à l'article: Le résultat net de la mise en évidence photo est une augmentation du rendement quantique au fil du temps.

3.11**rendement de conversion**

rapport entre la puissance optique du rayonnement émis et la puissance optique exigée pour la production du rayonnement

3.12**point quantique**

nanocristal semi-conducteur qui montre des propriétés dépendantes de la taille à cause des effets du confinement quantique sur les états électroniques

3.13**rendement quantique**

rendement de l'émission de photons par les nanoparticules luminescentes

Note 1 à l'article: Le rendement quantique est également appelé QY, quantum yield.

Note 2 à l'article: Le rendement quantique des nanomatériaux luminescents est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Dans la présente norme, le rendement quantique mesuré correspond à une mesure du nombre de photons émis par les nanomatériaux luminescents dans l'espace libre et s'apparente plus à une mesure du rendement quantique externe.

3.14**rendement quantique relatif**

rendement quantique mesuré par rapport à celui d'un matériau de référence normalisé défini

3.15**rendement quantique absolu**

rendement quantique déterminé par la mesure d'une valeur directement proportionnelle au nombre de photons émis et absorbés

Note 1 à l'article: Les normes d'étalonnage utilisées pour déterminer le rendement quantique absolu doivent pouvoir être reliés à des normes primaires ou à des normes de référence nationales (par exemple, NIST).

3.16**rendement quantique externe**

rapport entre le nombre total de photons émis dans l'espace libre par un matériau luminescent et le nombre de photons absorbés par ce même matériau

Note 1 à l'article: La présente norme utilise indifféremment les termes "rendement quantique externe" (External Quantum Efficiency, EQE) et "rendement quantique".

3.17**rendement quantique interne**

rapport entre le nombre total de photons émis par un matériau luminescent interne à un appareil ou à un matériau et le nombre de photons absorbés par ce même matériau, que les photons soient émis dans l'espace libre ou non

Note 1 à l'article: La différence entre le rendement quantique interne (internal quantum efficiency, IQE) et le rendement quantique externe (external quantum efficiency, EQE) réside dans le fait que l'IQE inclut tous les photons émis par un matériau luminescent alors que l'EQE n'inclut que les photons émis dans l'espace libre.

3.18**énergie rayonnante**

Q

énergie qui se déplace sous forme d'ondes électromagnétiques

Note 1 à l'article: L'énergie rayonnante est habituellement exprimée en joules ou en watts-secondes. Un quantum d'énergie rayonnante est un photon.

3.19**flux énergétique**

Φ

débit de l'énergie rayonnante

Note 1 à l'article: Le flux énergétique est généralement exprimé en watts

3.20

flux énergétique spectral

flux énergétique par unité d'intervalle de longueur d'onde à une longueur d'onde (λ) donnée

Note 1 à l'article: Le flux énergétique spectral est généralement désigné par Φ_λ qui équivaut à $d\Phi/d\lambda$ et qui est habituellement exprimé en watts par nanomètre.

3.21

matériau de référence normalisé

SRM

matériau dont on a établi qu'il est suffisamment homogène et stable à l'égard d'une ou de plusieurs propriétés spécifiées

Note 1 à l'article: Les SRM sont accompagnés d'un certificat qui certifie les valeurs de ces propriétés établies avec une traçabilité à la réalisation précise de l'unité; chaque valeur certifiée inclut une incertitude indiquée avec un niveau spécifique de confiance (voir aussi la brochure SIPM Metrology, 2ème édition, décembre 2003).

Note 2 à l'article: L'abréviation « SRM » est dérivée du terme anglais correspondant « standard reference material ».

4 Notes générales sur les essais

4.1 Généralités

Il convient de mettre en œuvre de bonnes pratiques de laboratoire pour mesurer le rendement quantique des nanomatériaux luminescents comme décrit dans le présent document. Il convient en particulier que la zone dans laquelle les mesures sont effectuées soit propre et dépourvue de saletés, de débris et de sources de saletés et de débris.

4.2 Conditions ambiantes

L'équipement d'essai doit être installé dans une zone avec une température ambiante stable (25 ± 2) °C, une humidité relative et un débit d'air constant. On doit éviter de placer l'équipement sous des bouches de chauffage, de ventilation et de climatisation ou près de grands ventilateurs: les variations au niveau des mouvements de l'air peuvent avoir des répercussions négatives sur les mesures. La température ambiante doit être mesurée de manière systématique et être consignée avec les résultats d'essai. Lors de la mesure de la température ambiante, le capteur de température doit être protégé du rayonnement optique direct de toutes les sources possibles.

De plus, la lumière parasite peut influencer les résultats de mesure; il convient donc que l'éclairage d'arrière-plan soit maintenu à un niveau le plus bas possible pendant toutes les mesures.

4.3 Mise en évidence photo et décoloration

Les nanoparticules luminescentes soumises au rayonnement de sources d'excitation haute intensité peuvent subir aussi bien une mise en évidence photo (le rendement d'émission du matériau augmente pendant l'irradiation) qu'une décoloration (le rendement d'émission diminue pendant l'irradiation). La mise en évidence photo peut être réversible (c'est-à-dire que le rendement retrouve sa valeur initiale lorsque l'on retire la source d'excitation de l'échantillon) ou irréversible. La décoloration, en raison des dégradations ou des dommages physiques du matériau, est souvent irréversible. Ces deux phénomènes peuvent conduire à des mesures de rendement erronées. Il convient donc, pour éliminer ou réduire leurs effets pendant la mesure, de surveiller de près les antécédents d'exposition à la lumière de l'échantillon. Il convient de prendre en considération la puissance d'excitation appliquée à l'échantillon (et de la réduire au minimum sans nuire au rapport signal-bruit), ainsi que la durée d'exposition de l'échantillon à la source d'excitation (qu'il convient de maintenir au minimum sans nuire au rapport signal-bruit).

4.4 Luminescence de contaminants à des longueurs d'onde d'éclairement < 380 nm

Des contaminants atmosphériques tels que de la fumée, des hydrocarbures et des peluches peuvent s'accumuler dans une sphère d'intégration au fil du temps. En cas d'irradiation UV (< 380 nm), ces contaminants peuvent entrer en fluorescence et provoquer l'atténuation du signal d'excitation et/ou d'émission. En outre, certains matériaux à fort pouvoir réfléchissant utilisés dans le revêtement des sphères d'intégration peuvent présenter des émissions parasites intrinsèques que le nettoyage de la sphère ne peut pas éliminer. Ce phénomène de fluorescence est amplifié du fait des multiples réflexions dans la sphère d'intégration. Il est donc important de caractériser les propriétés de fluorescence de la sphère d'intégration et de procéder aux corrections appropriées, en particulier lors des mesures avec des sources d'excitation UV. Des procédures pour corriger cette luminescence parasite sont disponibles [1,2]⁴.

4.5 Hygiène industrielle

On dispose actuellement de peu d'informations sur les effets sur l'environnement, la santé et la sécurité des nanomatériaux en général. Les effets de l'exposition des personnes aux nanomatériaux sont ainsi méconnus, mais des normes internationales sont à l'étude. Tant que de nouvelles informations ne seront pas disponibles, il convient de suivre des méthodes de laboratoire prudentes afin de réduire au minimum l'exposition aux nanomatériaux. Des informations et des recommandations qui expliquent comment manipuler les nanomatériaux en toute sécurité sont disponibles. Il convient de les consulter.

NOTE La publication 2009-125 de l'U.S. National Institute for Occupational Safety and Health [3] est une référence.

5 Mesure du rendement quantique relatif des nanomatériaux

5.1 Généralités

Les mesures relatives du rendement quantique se font avec un matériau de référence normalisé aux propriétés définies. L'utilisation de méthodes de mesure relatives est très répandue; aussi, plusieurs références décrivent l'instrumentation et les procédures de configuration associées aux mesures de fluorescence [4, 5, 6, 7]. L'utilisation d'un colorant organique fluorescent de rendement quantique connu pour déterminer le rendement quantique d'une suspension colloïdale de points quantiques est un exemple d'utilisation d'un matériau de référence normalisé pour la mesure du rendement quantique relatif. On peut trouver des exemples de rendements quantiques de normes types dans d'autres références [8]. L'étape initiale de cette procédure consiste à préparer une courbe d'étalonnage qui couvre un domaine spectral spécifique à l'aide du colorant organique fluorescent. On détermine ensuite le rendement quantique d'un échantillon par rapport à cette courbe d'étalonnage. Ce type de mesure est généralement effectué sur des matériaux en phase liquide; en effet, les normes de colorant fluorescent peuvent être facilement reproduites sous forme de solutions liquides de concentration connue.

5.2 Equipement d'essai

5.2.1 Matériel et équipement d'essai exigés

L'équipement d'essai destiné aux mesures relatives du rendement quantique doit comprendre:

- une cuve de fluorescence en quartz normalisé de chemin optique connu. Dans l'explication ci-dessous, il est supposé que des cuves avec un chemin optique de 10 mm sont utilisées. Si les cuves sont de taille différente, il peut être nécessaire d'ajuster les volumes de solution;

⁴ Les chiffres entre crochets se réfèrent à la Bibliographie.

NOTE Un nettoyage incomplet des cuves peut laisser des résidus susceptibles d'avoir des répercussions négatives sur les mesures de rendement quantique. Il est conseillé de laver toutes les cuves en quartz à l'acide avant utilisation afin d'éliminer tous les points quantiques résiduels avant de commencer les mesures.

- une microbalance;
- une microseringue;
- un spectrophotomètre capable de mesurer des facteurs de transmission diffuse et qui mesure l'absorption dans le domaine spectral d'intérêt (généralement les domaines de l'ultraviolet et du visible (UV-Vis)). Il convient de vérifier l'étalonnage de longueur d'onde du spectrophotomètre au moins une fois par an à l'aide d'une source de lumière avec des longueurs d'onde d'émission définies, par exemple une source d'étalonnage mercure-argon;
- un spectrophotomètre à fluorescence capable de produire le rayonnement d'excitation dans le domaine spectral d'intérêt (généralement UV-Vis) et de mesurer le rayonnement d'excitation et le rayonnement émis. On peut trouver des informations complémentaires sur la configuration et l'étalonnage des spectrophotomètres à fluorescence dans d'autres références [4, 5, 6, 7, 9, 13]. En règle générale, le rayonnement d'excitation est produit par une lampe à décharge monochromatique avec une fente réglable à la sortie du monochromateur qui permet de régler la largeur à mi-hauteur (LMH) maximale. Le rayonnement émis par l'échantillon traverse généralement d'autres systèmes optiques, parmi lesquels un monochromateur et une fente d'émission, avant de frapper le détecteur (par exemple, tube photomultiplicateur). Il est nécessaire d'utiliser un fichier d'étalonnage de la réponse spectrale du détecteur et du monochromateur d'émission. Il convient de se le procurer auprès du fabricant de l'instrument ou de le créer à partir d'une source de lumière étalonnée.

5.2.2 Configuration de l'équipement d'essai

5.2.2.1 Spectrophotomètre UV-Vis

Le spectrophotomètre UV-Vis doit être configuré pour balayer le domaine spectral d'intérêt, qui s'étend généralement de 300 nm à 800 nm. Les paramètres d'acquisition du spectrophotomètre doivent être ajustés de sorte à obtenir un rapport signal-bruit optimal. Par exemple, l'absorbance minimale doit être réglée sur -0,05 et l'absorbance maximale sur 1,00.

5.2.2.2 Spectrophotomètre à fluorescence

Pour mesurer la fluorescence de l'échantillon à l'aide d'un spectrophotomètre à fluorescence, il est nécessaire de spécifier une longueur d'onde d'excitation, ainsi que des longueurs d'onde qui marquent le début et la fin de la collecte des spectres d'émission. Lors du choix de ces longueurs d'onde, il convient de veiller à réduire au minimum la zone de chevauchement entre l'extrémité rouge du spectre d'excitation et l'extrémité bleue du spectre d'émission, siège de la réabsorption de la fluorescence. Il a été démontré que la densité optique de la zone de chevauchement est généralement inférieure à 0,05, ce qui réduit au minimum les effets de la réabsorption et des filtres internes. En outre, la largeur de fente des monochromateurs d'excitation et d'émission doit normalement être réglée sur la même valeur (voir Tableau 1). Lors de la détermination de la largeur de fente, un compromis est fait entre l'intensité du signal et la résolution des pics. Il convient de régler la largeur de fente sur la valeur minimale qui ne nuit pas au rapport signal-bruit. Cependant, les conditions de bande passante spectrale (la largeur de fente multipliée par la dispersion linéaire réciproque du monochromateur) doivent rester inchangées pour la mesure de l'échantillon et du matériau de référence. D'autres propriétés du spectrophotomètre telles que la tension du tube photomultiplicateur (PMT⁵) doivent également être identiques pour l'échantillon et pour les matériaux de référence.

Le domaine spectral des mesures de fluorescence est généralement moins étendu que les mesures d'absorbance; différents protocoles d'acquisition prédéterminés peuvent donc être programmés dans des instruments. Le Tableau 1 donne les valeurs représentatives de trois méthodes: "QY dans le vert", "QY dans le rouge – QY élevé" et "QY dans le rouge –

⁵ PMT = *photomultiplier tube* en anglais.

QY faible". Dans cet exemple, QY est le rendement quantique. D'autres méthodes (et les normes sur les matériaux fluorescents associées) seraient exigées dans d'autres domaines spectraux d'intérêt.

Tableau 1 – Exemples de méthodes de fluorescence destinées aux mesures relatives

	Méthode du QY dans le vert	Méthode du QY dans le rouge – QY élevé	Méthode du QY dans le rouge – QY faible
Excitation	465 nm	540 nm	530 nm
Début de la collecte	470 nm	545 nm	540 nm
Fin de la collecte	700 nm	800 nm	850 nm
Fente d'excitation	2,5 nm	2,5 nm	2,5 nm
Fente d'émission	2,5 nm	2,5 nm	2,5 nm
Tension du détecteur PMT	Moyenne	Moyenne	Haute

5.3 Etalonnage

5.3.1 Généralités

Des matériaux fluorescents avec un rendement quantique défini doivent être utilisés comme normes d'étalonnage pour les mesures relatives sur des solutions. Lors du choix d'un matériau de référence, il est important de veiller à ce que sa longueur d'onde d'excitation soit analogue à la longueur d'onde d'excitation attendue de l'échantillon dans l'application prévue. Il est aussi important de faire en sorte que le rendement quantique du matériau de référence utilisé dans les mesures de rendement quantique relatif soit supérieur ou égal à la valeur attendue des échantillons soumis à l'essai. Pour les applications SSL, la longueur d'onde d'excitation est souvent comprise entre 440 nm et 470 nm, même si on peut utiliser d'autres valeurs. Il convient aussi que la longueur d'onde d'émission de la norme soit analogue à celle de l'échantillon de nanomatériaux luminescents. Une liste de matériaux de référence potentiels peut être consultée dans la référence [8], ainsi que dans d'autres sources. Selon le domaine spectral d'intérêt, plusieurs matériaux fluorescents peuvent être exigés pour un étalonnage précis. Le Tableau 2 donne quelques exemples de normes d'étalonnage du rendement quantique utilisables pour les mesures relatives. On peut trouver des normes d'étalonnage pour les autres longueurs d'onde d'intérêt dans la référence [8].

Tableau 2 – Normes d'étalonnage suggérées pour les mesures du rendement quantique relatif des solutions de nanoparticules luminescentes

Norme fluorescente	Solvant	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Gamme de longueurs d'onde d'émission (nm)	Méthode utilisée	Rendement quantique	Référence
Rhodamine 560	Ethanol	465	470 – 700	Vert	0,92	10
Violet de crésyl	Méthanol	540	540 – 850	Rouge	0,54	8,11
Rhodamine 101	Ethanol	465,540	450 – 750	Vert, rouge	1,00	8,12

5.3.2 Norme d'étalonnage – préparation

5.3.2.1 Solution mère concentrée

A l'aide d'une microbalance, peser environ 2 mg de produit d'étalonnage fluorescent normalisé dans un flacon de 20 ml. Dissoudre le colorant dans 10 ml d'un solvant approprié afin de créer une solution mère concentrée de produit d'étalonnage normalisé.

5.3.2.2 Solution mère diluée

Prélever 2 ml de solution mère concentrée à l'aide de la seringue et les placer dans un flacon de 20 ml. Pour diluer la solution, y ajouter 8 ml du solvant utilisé précédemment afin de créer la solution mère diluée de produit d'étalonnage normalisé.

5.3.3 Norme d'étalonnage – réalisation d'essais de mesure

5.3.3.1 Mesure initiale

Prélever 2,5 ml de solvant et les placer dans une cuve en quartz. Effectuer ensuite une mesure de référence dans le spectrophotomètre UV-Vis.

A l'aide d'une microseringue, ajouter 100 μL de solution mère diluée de produit d'étalonnage normalisé dans la cuve et bien mélanger.

Effectuer une mesure d'absorbance sur le spectrophotomètre UV-Vis et noter la densité optique (OD) à la longueur d'onde d'excitation choisie.

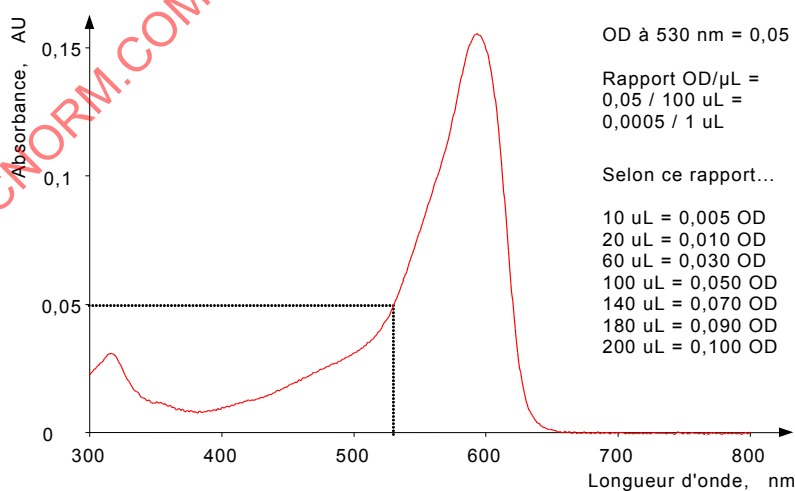
5.3.3.2 Mesures à la concentration maximale

Diviser l'OD notée par 100 afin de calculer le rapport OD/ μL de la solution mère. Utiliser ce nombre pour concentrer ou diluer la solution présente dans la cuve en quartz jusqu'à ce que l'OD à la longueur d'onde d'excitation soit égale à 0,05 (voir Figure 1).

Pour vérifier ce calcul, effectuer une mesure d'absorbance sur le spectrophotomètre.

Selon les méthodes décrites en 5.2.2.2, effectuer une mesure à l'aide du spectrophotomètre à fluorescence. Cette mesure permettra de s'assurer que la concentration maximale ne produit pas de réponse non linéaire, comme la saturation, dans le détecteur du spectrophotomètre à fluorescence. Si ce phénomène se produit, il faut que les paramètres de la méthode soient ajustés.

100 μL de solution mère diluée, 2,5 ml de méthanol
Longueur d'onde d'excitation choisie: 530 nm



IEC 1696/14

Figure 1 – Spectre d'absorbance d'un échantillon de violet de crésyl – exemples de calculs

5.4 Procédure expérimentale

5.4.1 Norme d'étalonnage – réalisation de mesures expérimentales

5.4.1.1 Obtention d'une mesure de référence

Prélever 2,5 ml du solvant utilisé pour le matériau de référence normalisé et les placer dans une cuve en quartz. Effectuer une mesure de référence dans le spectrophotomètre UV-Vis.

5.4.1.2 Mesures à diverses concentrations

A l'aide du rapport OD/ μ L de la solution mère, décrit en 5.3.3.2, calculer le nombre de μ L de solution mère diluée normalisée nécessaire pour obtenir une absorbance de 0,001; 0,003; 0,005; 0,01; 0,03 et 0,05 à la longueur d'onde d'excitation choisie (voir Figure 1). Ces absorbances et les intensités d'émission intégrées correspondantes serviront à créer la courbe d'étalonnage pour déterminer le rendement quantique relatif.

NOTE Il convient que l'OD (l'absorbance) ne dépasse pas 0,05 en raison du comportement non linéaire dans la loi de Beer-Lambert, y compris les effets de la réabsorption, associé aux concentrations supérieures.

Ajouter la quantité initiale appropriée de solution mère diluée dans la cuve qui contient le solvant; effectuer des mesures dans le spectrophotomètre UV-Vis et dans le spectrophotomètre à fluorescence.

Ajouter la deuxième quantité appropriée de solution mère dans la cuve.

Recommencer les mesures pour chaque quantité de solution mère normalisée ajoutée.

5.4.1.3 Correction des données

Afin de permettre une analyse précise des données, ouvrir tous les spectres d'émission acquis à l'aide du spectrophotomètre à fluorescence et les multiplier par le fichier "lampe de correction" établi avec une source de rayonnement optique étalonnée. Le fichier "lampe de correction" correspond à la réponse du détecteur du spectrophotomètre en fonction de la longueur d'onde. Il convient qu'il soit fourni par le fabricant ou qu'il soit généré pour un spectrophotomètre donné à l'aide d'une source de rayonnement optique d'étalonnage tungstène-halogène. Comme décrit dans la référence [9], d'autres méthodes d'étalonnage, qui font intervenir par exemple des détecteurs de référence étalonnés, peuvent également être utilisées. Dans ces cas-là, il convient de procéder aux corrections d'étalonnage appropriées.

Enregistrer chacun des spectres corrigés dans une feuille de calcul. Calculer la surface intégrée totale du pic d'émission corrigé.

5.4.1.4 Saisie des données et tracé de la courbe d'étalonnage

NOTE La présentation décrite est basée sur l'utilisation de Microsoft Excel®⁶.

Dans le tableur, attribuer une colonne à l'absorbance (à la longueur d'onde d'excitation appropriée) et à l'intensité de fluorescence intégrée. Saisir toutes les données collectées lors des mesures.

Pour représenter les données de la norme de référence fluorescente, mettre l'absorbance sur l'axe des abscisses et l'intensité de fluorescence intégrée sur l'axe des ordonnées.

⁶ Microsoft Excel® est l'appellation commerciale d'un produit distribué par Microsoft Corporation. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente norme et ne signifie nullement que l'IEC approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

Depuis les données, créer une droite de régression avec la coordonnée à l'origine 0. Faire apparaître l'équation et le coefficient de corrélation sur le graphique. Ce tracé correspond à la courbe d'étalonnage associée à une norme de référence fluorescente spécifique. Des tracés analogues doivent être reproduits pour chaque norme. La pente de ce tracé servira à déterminer le rendement quantique relatif de la solution de nanoparticules luminescentes. Depuis un historique des valeurs de pente d'une norme donnée, on peut calculer des valeurs moyennes et des écarts normalisés. Comparer la pente établie à partir de la droite de régression actuelle aux valeurs issues de l'historique et déterminer si la nouvelle mesure diffère de la moyenne historique de plus de trois écarts normalisés. Si cette valeur diffère de plus de trois écarts normalisés de la moyenne présente dans l'historique, on doit recommencer la procédure d'étalonnage.

Afin de comparer les valeurs de pente d'un matériau de référence d'étalonnage normalisé, il convient d'utiliser la même méthode pour collecter les données, y compris la longueur d'onde d'excitation, la largeur de fente, les points de début et de fin de la collecte, la tension du détecteur PMT et la norme de référence fluorescente de rendement quantique utilisé.

Selon les règles de contrôle statistique de processus normalisé, un écart supérieur à trois écarts normalisés implique que le spectrophotomètre est incontrôlable. On doit alors examiner de plus près la raison de cette perte de contrôle et mener des actions correctives.

5.4.2 Echantillon de nanoparticules luminescentes – Mesures expérimentales

5.4.2.1 Obtention d'une mesure de référence

Prélever 2,5 ml du solvant utilisé pour l'échantillon de nanoparticules luminescentes et les placer dans une cuve en quartz. Effectuer une mesure de référence dans le spectrophotomètre UV-Vis.

5.4.2.2 Mesure de l'échantillon – Mesure en un seul point

Mesurer l'absorbance de l'échantillon de nanoparticules à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis. Si l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation d'intérêt est supérieure à 0,05, diluer la solution; ajouter pour cela du solvant jusqu'à ce que l'absorbance passe en dessous de 0,05. La gamme d'OD optimale de l'échantillon se situe entre 0,03 et 0,05.

Enregistrer l'absorbance de l'échantillon à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis et mesurer son spectre d'émission dans le spectrophotomètre à fluorescence. Procéder à toutes les corrections de données nécessaires (5.4.1.3) et calculer la surface intégrée totale du pic d'émission corrigé (5.4.1.4). Recommencer cette procédure pour d'autres échantillons si nécessaire.

5.4.2.3 Calcul du rendement quantique – Mesure en un seul point

Le rendement quantique des nanoparticules luminescentes est calculé comme décrit dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Feuille de calcul utilisée dans les comparaisons de données de rendement quantique

A	B	C	D
Absorbance de l'échantillon à __ nm	Intensité de fluorescence intégrée corrigée	Pente du matériau de référence normalisé (par exemple, colorant)	Calcul du rendement quantique

Saisir les données qui correspondent aux colonnes A et B. Dans la colonne C, indiquer la pente calculée à partir des mesures de la courbe d'étalonnage du colorant fluorescent normalisé (voir 5.4.1.4). Dans la colonne D, entrer l'équation suivante:

$$D_i = (QE_{norme} * B_i * (Ind. \text{réfr. échantillon})^2) / (A_i * C_i * (Ind. \text{réfr. norme})^2)$$

où:

A_i, B_i, C_i, D_i = valeurs saisies dans les cellules de la feuille de calcul qui portent respectivement le numéro de colonne A, B, C, D et le numéro de ligne i ($i = 1, 2, 3$, etc.)

QE_{norme} = rendement quantique du matériau de référence d'étalonnage normalisé

$Ind. \text{réfr. échantillon}$ = indice de réfraction du solvant utilisé avec l'échantillon

$Ind. \text{réfr. norme}$ = indice de réfraction du solvant pour dissoudre le colorant normalisé

Pour soumettre la feuille de calcul du rendement quantique à l'essai, mesurer sur d'autres normes fluorescentes de colorants d'étalonnage normalisés de rendement quantique connu pour comparer.

On doit utiliser la même méthode pour collecter les données qui correspondent au colorant normalisé et celles qui correspondent aux nanoparticules luminescentes. Cela comprend la longueur d'onde d'excitation, la largeur de fente, les points de début et de fin de la collecte, ainsi que la tension du détecteur PMT.

5.4.2.4 Mesure de l'échantillon – Régression linéaire complète

Recommencer la procédure décrite en 5.4.2.2 dans une gamme d'OD analogue à celle utilisée pour générer les données de la norme d'étalonnage (par exemple, 0,001, 0,003, 0,005, 0,01, 0,03 et 0,05 OD; 5.4.1.2). Enregistrer l'absorbance de chaque échantillon à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis et mesurer son spectre d'émission dans le spectrophotomètre à fluorescence. Procéder à toutes les corrections de données nécessaires (5.4.1.3) et calculer la surface intégrée totale du pic d'émission corrigé (5.4.1.4). Recommencer cette procédure pour d'autres échantillons de nanoparticules si nécessaire.

5.4.2.5 Calcul du rendement quantique – Régression linéaire complète

Dans le tableur, attribuer une colonne à l'absorbance (à la longueur d'onde d'excitation appropriée) et au signal de fluorescence intégré, généralement exprimé en impulsions par seconde ou dans une autre unité équivalente. Saisir toutes les données collectées lors des mesures.

NOTE La présentation décrite est basée sur l'utilisation de Microsoft Excel®.

Pour représenter graphiquement les données qui correspondent aux nanoparticules, mettre l'absorbance sur l'axe des abscisses et l'intensité de fluorescence intégrée sur l'axe des ordonnées.

A partir des données, créer une droite de régression avec la coordonnée à l'origine 0, puis faire apparaître l'équation et le coefficient de corrélation sur le graphique. La pente de ce tracé sera utilisée pour calculer le rendement quantique relatif de la solution de nanoparticules luminescentes comme indiqué dans le Tableau 4.

Tableau 4 – Feuille de calcul utilisée dans les comparaisons de données de rendement quantique

A	B	C
Pente de l'échantillon de nanoparticules (par exemple, QD)	Pente du matériau de référence normalisé (par exemple, colorant)	Rendement quantique de la solution de nanoparticules

Saisir les données qui correspondent aux colonnes A et B. Dans la colonne C, entrer l'équation suivante:

$$C_i = QE\ norme * (A_i / B_i) * (Ind. réfr. échantillon)^2 / (Ind. réfr. norme)^2$$

où:

A_i, B_i, C_i = valeurs saisies dans les cellules de la feuille de calcul qui portent respectivement le numéro de colonne A, B, C et le numéro de ligne i (i = 1, 2, 3, etc.)

$QE\ norme$ = rendement quantique du matériau de référence d'étalonnage normalisé

$Ind. réfr. échantillon$ = indice de réfraction du solvant utilisé avec l'échantillon

$Ind. réfr. norme$ = indice de réfraction du solvant pour dissoudre le colorant normalisé

On doit utiliser la même méthode pour collecter les données qui correspondent au colorant normalisé et celles qui correspondent aux nanoparticules luminescentes. Cela comprend la longueur d'onde d'excitation, la largeur de fente, les points de début et de fin de la collecte, ainsi que la tension du détecteur PMT.

6 Mesure du rendement quantique absolu des nanomatériaux

6.1 Généralités

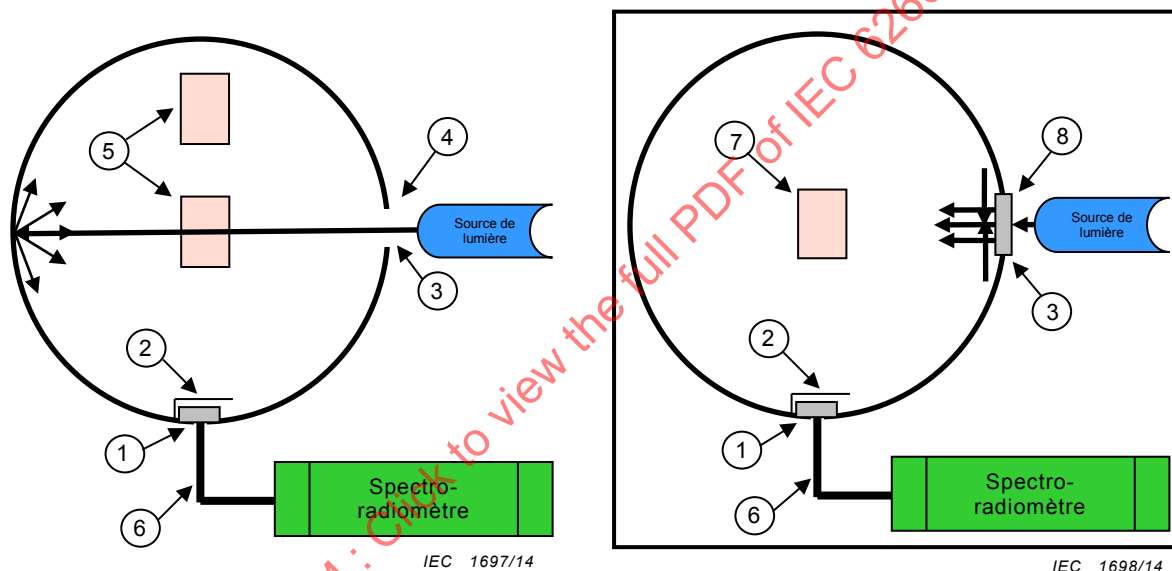
Les techniques de mesure absolue déterminent le rendement quantique sous la forme de normes fondamentales de masse, de temps et de distance. Des normes de référence qui peuvent être reliées à des unités SI de base ou dérivées (par exemple, matériaux de référence normalisés utilisés par le NIST) sont généralement utilisées pour l'étalonnage dans les mesures absolues. Ce type de mesure peut être effectué sur des échantillons solides ou liquides.

Le présent document décrit deux méthodes de mesure du rendement quantique absolu des nanomatériaux luminescents. La méthode de lumière incidente collimatée est décrite en 6.5.1 et la méthode de lumière incidente diffuse est décrite en 6.5.2. Une comparaison des deux méthodes est présentée au Tableau 5.

Tableau 5 – Comparaison des méthodes de mesure du rendement quantique absolu des nanoparticules luminescentes

	Lumière incidente collimatée	Lumière incidente diffuse
Équipement exigé	Voir Figure 2 et 6.2	Voir Figure 2 et Paragraphe 6.2
Nombre de mesures	Trois	Deux
Valeurs utilisées dans les calculs	Flux photonique (1/s)	Flux énergétique spectral (W/nm)
Précision	Plus élevée	Bonne
Rapidité	Bonne	Plus rapide

Les mesures absolues du rendement quantique des échantillons liquides et solides peuvent être effectuées à l'aide d'une méthode qui utilise la lumière incidente collimatée ou d'une méthode qui utilise la lumière incidente diffuse. Les équipements employés dans les deux méthodes sont très proches. La Figure 2 illustre les installations expérimentales correspondantes.



Méthode de lumière incidente collimatée

Méthode de lumière incidente diffuse

Légende

- | | | | |
|---|------------|---|----------------------------------|
| 1 | Port 1 | 5 | Position de l'échantillon mobile |
| 2 | Déflecteur | 6 | Câble à fibres optiques |
| 3 | Port 2 | 7 | Echantillon |
| 4 | Ouverture | 8 | Diffuseur |

Figure 2 – Représentation schématique de la configuration de l'équipement d'essai employé dans la méthode de lumière incidente collimatée et la méthode de lumière incidente diffuse

6.2 Équipement d'essai

- Une sphère d'intégration revêtue à l'intérieur d'un matériau qui présente un facteur de réflexion diffuse supérieur à 95 %. Au moment de la sélection de la sphère d'intégration qui sera utilisée pour effectuer ces essais, il est crucial de choisir une sphère de taille appropriée afin d'obtenir une diffusion uniforme de la lumière. En règle générale, cela nécessite que le diamètre de la sphère soit au moins trois fois supérieur à la dimension la plus longue de l'échantillon soumis à l'essai. La plupart du temps, il est conseillé de préférer une sphère plus grande à une sphère plus petite. Cependant, l'utilisation d'une sphère trop grande peut conduire à une diminution non désirée de la luminance

énergétique qui frappe le détecteur. Dans la plupart des applications, une sphère de 10 cm de diamètre ou plus suffit. Il convient que la sphère comporte un porte-échantillon amovible, ainsi que deux ports équatoriaux minimum. Lors du choix de la taille de ces ports, il est crucial de veiller à ce qu'ils n'occupent pas plus de 5 % de la surface totale de la sphère. On peut trouver des recommandations sur le diamètre de la sphère et la taille des ports dans la référence [14].

Le porte-échantillon sert à placer l'échantillon à l'intérieur de la sphère. Il est revêtu du même matériau à facteur de réflexion diffuse élevé que la sphère. Dans le cas de la méthode de lumière incidente collimatée, il convient que le porte-échantillon permette de positionner l'échantillon dans le faisceau lumineux incident collimaté et de l'en retirer. Dans celui de la méthode de lumière incidente diffuse, il n'est pas nécessaire de rapprocher ni d'éloigner l'échantillon du faisceau lumineux incident. En effet, l'irradiation provient uniquement d'une source diffuse.

- Des ports destinés au détecteur et à la source de lumière, qui satisfont aux exigences suivantes:

Le port destiné au détecteur (Port 1 de la Figure 2) doit disposer d'un déflecteur de lumière suffisamment grand pour empêcher l'éclairement direct du détecteur par la source de lumière. Ce port est surmonté d'un adaptateur (généralement un connecteur SMA) qui s'accouple avec un câble à fibres optiques situé à l'extérieur de la sphère. Un diffuseur de lumière doté d'un facteur de transmission élevé et de caractéristiques quasi-lambertiennes est placé en face de l'adaptateur afin de ménager un grand angle de collecte de la lumière.

Le port destiné à la source de lumière d'excitation (Port 2 de la Figure 2) doit comprendre une petite ouverture (généralement inférieure à 1,27 cm) par laquelle pénètre la lumière de la source d'excitation. Dans le cas de la méthode de lumière incidente collimatée, la source de lumière est introduite directement par cette ouverture sans modification supplémentaire. Dans celui de la méthode de lumière incidente diffuse, un diffuseur de lumière doté d'un facteur de transmission élevé et de caractéristiques quasi-lambertiennes est placé sur l'ouverture de sorte à diffuser la source de lumière d'excitation qui pénètre dans la sphère.

- Un spectroradiomètre capable de mesurer précisément l'intensité du rayonnement aux longueurs d'onde d'intérêt, généralement comprises entre 350 nm et 900 nm. Le spectroradiomètre comporte un réseau blazé afin de fournir une détection optimale dans la gamme de longueurs d'onde désirée. Divers éléments optiques tels que des lentilles et des filtres peuvent également être incorporés dans le spectroradiomètre afin d'améliorer le rendement de collecte et de limiter la lumière parasite. Le spectroradiomètre est relié à la sphère d'intégration au niveau du Port 1 au moyen d'un câble à fibres optiques externe. On vérifie l'étalonnage de longueur d'onde du spectroradiomètre au moins une fois par an à l'aide d'une source de lumière avec des longueurs d'onde d'émission définies, par exemple une source d'étalonnage mercure-argon.

Le câble à fibres optiques est le moyen préférentiel pour coupler le spectroradiomètre à la sphère d'intégration. Cependant, dans les cas où le rapport signal-bruit est acceptable, on peut remplacer le câble à fibres optiques placé au niveau du Port 1 par un système optique de focalisation avec une ouverture numérique adaptée au monochromateur du spectroradiomètre. Il faut que cette modification de la procédure d'essai soit décrite en termes clairs dans le rapport d'essai.

- Une source de lumière à bande étroite choisie parmi les sources suivantes:

Laser: la source préférentielle, qui permet de régler très facilement la longueur d'onde, la largeur spectrale (LMH) et la forme du faisceau (faisceau étroit collimaté). Cette source est très pratique du point de vue de la transmission de la lumière (en particulier, dans la méthode de lumière incidente collimatée décrite en 6.5.1). La stabilité de sa sortie peut être contrôlée avec une grande précision par la température et le courant. Sa sortie peut être pulsée ou continue. L'émission d'impulsions produit généralement du bruit. Cela s'explique par la variation de l'intensité entre les impulsions, dont l'importance dépend du type de laser et de la méthode de génération d'impulsions utilisés. Cette dernière peut être modulée afin d'obtenir un meilleur rapport signal-bruit.

- DEL: une source convenable en raison de son faible coût, de sa capacité de sélection de la longueur d'onde et de son intensité (également de sa largeur spectrale selon la source utilisée). Cette source complique passablement la transmission de la lumière dans la méthode de lumière incidente collimatée mais se prête très bien à la méthode de lumière incidente diffuse. Pour un fonctionnement fiable, elle a besoin d'une bonne régulation de la température et du courant/de la tension. Il faut également connaître la largeur des spectres d'émission de la DEL et veiller à ce qu'il n'y ait pas de chevauchement entre les émissions de la DEL et les spectres d'émission de l'échantillon analysé.
- Lampes à décharge monochromatiques: elles constituent toujours une option fiable éprouvée et fréquemment utilisée. Leur utilisation est toutefois légèrement compliquée par le fait que leur intensité par intervalle spectral peut être relativement basse parce que la bande passante étroite réduit le débit du monochromateur; de plus, l'intensité est encore réduite par le f-nombre limité de l'instrument et par le fait que le faisceau n'est pas collimaté. Cette source convient mieux à la méthode de lumière incidente diffuse. En outre, elle peut présenter des problèmes de stabilité au niveau de sa sortie (en mode pulsé et en mode continu).
- Une source de lumière étalonnée (par exemple, norme de flux énergétique spectral ou d'éclairement énergétique) destinée à être utilisée dans une sphère d'intégration. La sortie de la source de lumière étalonnée a été préalablement déterminée à l'aide de normes traçables et un fichier d'étalonnage a été créé. L'étalonnage est effectué selon la procédure décrite en 6.3.
- Un ordinateur qui permet de collecter et d'analyser les données.
- Des accessoires facultatifs, parmi lesquels des filtres optiques à courte distance pour contrôler la forme de pic de la source d'excitation, des adaptateurs qui correspondent à diverses sources de lumière destinées à être utilisées avec la sphère et des bouchons obturateurs à placer sur les ports non utilisés de la sphère d'intégration.

NOTE L'Annexe A contient des considérations générales sur la densité d'excitation et l'échauffement de l'échantillon.

6.3 Etalonnage

La procédure d'étalonnage associée aux mesures absolues des nanoparticules luminescentes nécessite que tous les composants de l'équipement d'essai utilisé dans la mesure soient étalonnés simultanément comme un seul système. Cela concerne la sphère d'intégration, le porte-échantillon, le spectroradiomètre, le câble à fibres optiques et les autres composants.

Afin d'étalonner précisément l'équipement d'essai, on doit utiliser une source de lumière étalonnée. En général, cette source de lumière étalonnée est un filament de tungstène qui présente une température de couleur proximale d'environ 3 000 K et qui couvre la gamme de longueurs d'onde de 350 nm à 2 000 nm. Pour les longueurs d'onde non comprises dans cette gamme, il convient d'utiliser d'autres normes, par exemple une lampe au deutérium (200 nm à 400 nm). La source de lumière étalonnée peut être introduite dans la sphère soit par l'ouverture du Port 2, soit par le biais d'un dispositif spécial fixé sur le Port 2.

Un fichier d'étalonnage qui contient le flux énergétique spectral de la norme (généralement en W/nm), mesuré par rapport à une norme traçable, est utilisé pour étalonner l'équipement d'essai dans son ensemble. On introduit la source de lumière étalonnée dans l'équipement d'essai et on mesure le flux énergétique spectral ($\Phi_{\text{obs}}(\lambda)$). En règle générale, le temps d'acquisition du spectroradiomètre est réglé de sorte à obtenir la valeur pratique la plus élevée de $\Phi_{\text{obs}}(\lambda)$ sans provoquer de saturation ni une autre réponse non linéaire au niveau du détecteur du spectroradiomètre. Cela garantira une sensibilité optimale pour la mesure d'étalonnage et pour toutes les mesures effectuées sur l'échantillon.

Le flux énergétique spectral observé ($\Phi_{\text{obs}}(\lambda)$) est comparé à celui du fichier d'étalonnage à chaque longueur d'onde, afin de générer un facteur de correction ($C(\lambda)$). Le flux énergétique spectral absolu ($\Phi_{\text{ab}}(\lambda)$) de la norme à chaque longueur d'onde est égal au produit de $C(\lambda)$ et $\Phi_{\text{obs}}(\lambda)$.

$$\Phi_{ab}(\lambda) = C(\lambda) \times \Phi_{obs}(\lambda)$$

Les facteurs de correction ($C(\lambda)$) permettent de corriger les valeurs mesurées dans des conditions expérimentales identiques pour divers échantillons.

6.4 Préparation de l'échantillon

6.4.1 Généralités

La mesure absolue du rendement quantique peut être effectuée soit sur des échantillons solubles, soit sur des échantillons solides. Le présent paragraphe indique les exigences de préparation associées à ces deux types d'échantillon.

6.4.2 Echantillons liquides

6.4.2.1 Solution mère concentrée

A l'aide d'une microbalance, peser la quantité désirée d'échantillons et la diluer avec un solvant approprié afin de créer une solution mère concentrée.

6.4.2.2 Solution mère diluée

Prélever 2 ml de solution mère concentrée à l'aide de la seringue et les placer dans un flacon de 20 ml. Pour diluer la solution, y ajouter 8 ml du solvant utilisé précédemment.

Pour les mesures absolues réalisées dans des sphères d'intégration, il convient d'utiliser le plus petit volume de solution possible. Il est nécessaire de spécifier la concentration du matériau luminescent afin d'établir un environnement approprié pour la mesure.

6.4.3 Echantillons solides

Pour préparer des échantillons solides, on peut mélanger le QD (point quantique⁷) ou autre matériau luminescent avec la matrice préférentielle de l'utilisateur, par exemple, du silicone ou de l'époxy, selon un rapport de poids convenable, puis laisser le mélange se solidifier/durcir dans des conditions contrôlées. On peut enrober le mélange d'un conditionnement transparent afin d'éviter que les éléments ambiants ne viennent détériorer les nanoparticules luminescentes. Il convient de choisir un volume d'échantillon dans la plage préférentielle afin d'obtenir une mesure précise du rendement quantique. Si nécessaire, on peut diluer l'échantillon à l'aide d'un matériau à réflexion diffuse non fluorescent blanc tel que de la poudre de sulfate de baryum compactée ou de la poudre de polytétrafluoroéthylène frittée. Le volume de l'échantillon et le nombre de dilutions dépendront de la concentration des nanoparticules luminescentes, ainsi que de la plage dynamique du détecteur et de la taille de la sphère d'intégration utilisée.

Une des configurations possibles pour effectuer des mesures sur des échantillons solides consiste à placer une goutte du mélange non solidifié de QD ou d'autres nanoparticules luminescentes dans une matrice organique transparente entre deux lames de verre. Des entretoises peuvent alors être ajoutées pour maintenir un espace entre les lames de verre pendant la solidification.

6.5 Procédure d'essai

6.5.1 Méthode de lumière incidente collimatée

La méthode de lumière incidente collimatée est une méthode de mesure absolue du rendement quantique des nanomatériaux luminescents, qui est applicable aux matériaux en phase liquide ou solide. Dans cette méthode, on introduit un faisceau lumineux collimaté dans

⁷ QD = *quantum dot* en anglais.