



HAL
open science

Processus de photoluminescence dans les oxydes et les orthovanadates de terres rares polycristallins activés par l'ion Bi^{3+}

G. Boulon

► **To cite this version:**

G. Boulon. Processus de photoluminescence dans les oxydes et les orthovanadates de terres rares polycristallins activés par l'ion Bi^{3+} . Journal de Physique, 1971, 32 (4), pp.333-347. 10.1051/jphys:01971003204033300 . jpa-00207084

HAL Id: jpa-00207084

<https://hal.science/jpa-00207084>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
 18.00, 18.40

PROCESSUS DE PHOTOLUMINESCENCE DANS LES OXYDES ET LES ORTHOVANADATES DE TERRES RARES POLYCRISTALLINS ACTIVÉS PAR L'ION Bi^{3+} (*)

par G. BOULON

Equipe de Recherche n° 10 du C. N. R. S.
 Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de la Faculté des Sciences de Lyon

(Reçu le 4 décembre 1970)

Résumé. — On analyse les propriétés de fluorescence de l'ion Bi^{3+} incorporé dans les oxydes et orthovanadates de terres rares LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$), La_2O_3 et Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$). Les transitions électroniques responsables de l'absorption et de l'émission sont attribuées aux niveaux de l'ion libre du premier état excité 6 s 6 p. La mesure des durées de vie, sous diverses excitations dans le domaine de température compris entre 4 et 400 °K est en accord avec l'attribution précédente. On explique la forte dépendance de la constante de déclin τ avec la température par l'intervention du niveau métastable $^3\text{P}_0$ de l'ion Bi^{3+} . Les résultats expérimentaux sont utilisés pour définir la cinétique de la fluorescence interne aux centres luminogènes.

Abstract. — Fluorescence properties of Bi^{3+} ion incorporated in rare-earth oxydes and orthovanadates LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$), La_2O_3 and Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$) are studied. The excitation and emission transitions of phosphors have been tentatively assigned to transitions between the free ion levels of the first excited state 6 s 6 p. Measurements of the luminescent decay times under several excitations in the temperature range 4 °K to 400 °K are in agreement with previous attribution. To explain the strong dependence of the decay time τ on temperature, the assumption is made of the presence of the $^3\text{P}_0$ metastable level. The experimental results allow us to give the mechanism of intracenter luminescence.

I. Introduction. — La photoluminescence de l'ion Bi^{3+} présente actuellement un regain d'intérêt tant sur le plan théorique que dans le domaine des applications. En effet, le bismuth peut être introduit facilement dans un certain nombre de matrices et son émission, généralement dans le proche ultraviolet et le visible, est assez intense. De plus, cet ion activateur se signale par la variété et la complexité de ses spectres d'excitation et d'émission, ce qui rend l'interprétation spectroscopique assez difficile.

Parmi les matrices cristallines utilisées pour l'étude de la luminescence de l'ion Bi^{3+} , il faut signaler le vanadate d'yttrium YVO_4 dont la coactivation par l'euprotium et le bismuth a donné lieu à des travaux intéressants [1, 2, 3]. Signalons aussi les recherches sur $\text{KCL}(\text{Bi})$ [4], $\text{ZnS}(\text{Bi})$ [5] et $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ [6].

Il nous a paru intéressant de contribuer à l'étude de la cinétique de la fluorescence du bismuth en incorporant cet ion activateur dans plusieurs matrices oxygénées. Notre choix s'est porté sur le réseau hexagonal de La_2O_3 , les oxydes cubiques de terres rares Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$) et les orthovanadates

tétraonaux LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$). Le bismuth se substitue particulièrement bien aux cations indiqués en raison de la similitude des rayons d'ions de Ln^{3+} et Bi^{3+} .

Bi^{3+} (0,96 Å) ; Sc^{3+} (0,81 Å) ; Lu^{3+} (0,85 Å)
 Y^{3+} (0,92 Å) ; Gd^{3+} (0,97 Å) ; La^{3+} (1,14 Å).

Pour ces différents produits, nous nous sommes proposés d'étudier systématiquement les spectres d'excitation, les spectres d'émission et le déclin, d'utiliser les résultats à l'identification des transitions électroniques mises en jeu et d'en tirer une loi du comportement du centre luminogène Bi^{3+} selon l'environnement.

II. Produits employés. — 1. OXYDE DE LANTHANE. — L'oxyde de lanthane utilisé titre 99,99 %. L'activateur peut être introduit de deux manières soit par incorporation directe au moyen d'une solution acide titrée de nitrate de bismuth et après un traitement thermique d'une heure à 1 000 °C ; soit par préparation à partir de la décomposition thermique des citrates doubles d'ammonium et de lanthane renfermant une petite quantité de bismuth.

Les propriétés de fluorescence obtenues sur des échantillons dopés jusqu'à 3×10^{-2} atome de Bi ne semblent pas dépendre du mode de préparation.

(*) Cet article recouvre la première partie de la Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences Physiques soutenue par l'auteur, à la Faculté des Sciences de Lyon le 1^{er} Juin 1970.

L'oxyde de lanthane ainsi préparé cristallise dans le système hexagonal, le site La^{3+} occupant une symétrie rhomboédrique C_{3v} .

2. OXYDES DE TERRES RARES $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$). — Comme pour $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$, les échantillons activés jusqu'à 4×10^{-2} atome de Bi, sont préparés directement ou à l'aide des citrates.

Leur structure cristalline est cubique. Il existe deux sites de symétrie : l'un, rhomboédrique S_6 , l'autre monoclinique C_2 dont la population est trois fois plus nombreuse que celle des sites S_6 (Fig. 1).

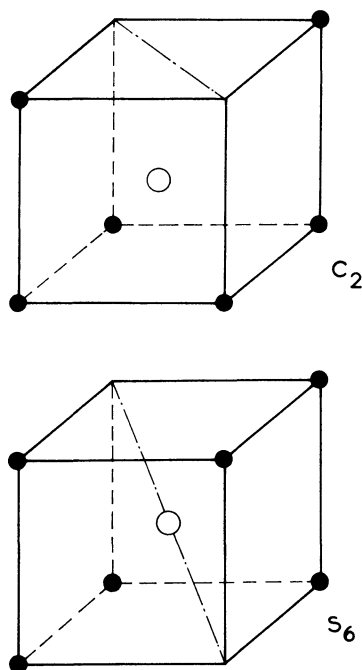


FIG. 1. — Les deux sites de symétrie des oxydes Ln_2O_3 .
● : ions Ln^{3+} ; ○ : ions O^{2-} .

3. ORTHOVANADATES DE TERRES RARES $\text{LnVO}_4(\text{Bi})$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$). — La préparation de ces produits a été réalisée au Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S. de Bellevue [7], par réaction en phase solide du métavanadate d'ammonium sur l'oxyde de terre rare en présence de Bi_2O_3 . La symétrie du site lanthanide est D_{2d} dans ces réseaux tétragonaux.

L'étude de la photoluminescence a porté sur des échantillons dopés par 10^{-2} atome de Bi.

III. Techniques expérimentales. — 1. DISPOSITIF D'EXCITATION. — Les spectres d'excitation sont enregistrés entre 2 000 et 4 000 Å, en soumettant la substance à étudier au rayonnement d'un tube à hydrogène à grande puissance (3 kVA) que nous avons mis au point au Laboratoire. Ce rayonnement est dispersé par un monochromateur à optique de quartz. La courbe de répartition spectrale énergétique du rayonnement exciteur a été déterminée au moyen d'une pile de Schwarz à fenêtre de quartz. Un cryostat permet d'expérimenter entre 77 et 600 °K [8].

On a adapté, de plus, un spectrofluorimètre Jobin-Yvon à deux monochromateurs de quartz, à l'analyse des spectres de produits polycristallins. La source lumineuse d'excitation est une lampe à arc concentré dans le xénon d'une puissance de 250 W.

Tous les spectres reproduits dans cet article sont rapportés à un même nombre de photons incidents.

2. ETUDE DE LA FLUORESCENCE. — L'échantillon est placé dans un cryostat muni d'une régulation de température automatique entre 7 et 600 °K. Trois types de sources sont utilisés : une lampe à vapeur de mercure sous basse pression émettant principalement la raie $\lambda = 2\,537$ Å, une lampe de Wood ($\lambda = 3\,650$ Å) et la lampe au xénon dans son domaine spectral ultra-violet.

Le rayonnement de fluorescence du phosphore est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur à la sortie duquel se trouve un photomultiplicateur (51 AVP de la Société Radiotechnique, EMI 6 256 S ou japonais HTRV 106 suivant le montage).

3. MESURES DES CONSTANTES DE DÉCLIN τ . — Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Luminescence I de la Faculté des Sciences de Paris (Professeur D. Curie).

En raison de la variation notable, à la fois de τ , entre 10^{-7} et 10^{-3} s, et de la position des bandes d'absorption, entre 2 000 et 4 000 Å, trois types de générateurs ont été utilisés.

a) *Générateur d'éclairs Amiot*. — Les éclairs, intenses au-dessus de 3 300 Å, sont produits par un tube à décharge dans une atmosphère de krypton et d'hydrogène. La durée de l'éclair qui se reproduit, à volonté, de une à dix fois par seconde, permet l'observation des constantes de déclin supérieures à $\tau = 10^{-6}$ s. Un verre de Wood disposé entre le générateur et le produit, améliore la monochromaticité de la radiation excitatrice entre 3 400 et 3 600 Å.

b) *Générateur d'étincelles Hartmann*. — Ce générateur a été élaboré par G. Hartmann au Laboratoire de Synthèse Atomique d'Ivry [9]. Les étincelles, produites par l'effet couronne entre deux électrodes de tungstène dans l'air ont une fréquence qui varie entre 10^3 et 10^4 par seconde selon la tension délivrée par une alimentation SAMES de 50 kV. La durée de l'éclair, très brève, permet l'analyse des constantes τ supérieures à 3×10^{-8} s dans la région spectrale 2 000 – 3 000 Å.

c) *Stroboscope Philips*. — Un stroboscope Philips PR 9 107, muni d'une lampe au xénon à enveloppe de quartz, fournit des éclairs, de largeur à mi-hauteur voisine de 10^{-5} s riches en longueurs d'onde supérieures à 2 500 Å.

Les déclins sont photographiés sur l'écran d'un oscillographe cathodique CRC OCT 588 muni d'un tiroir à une voie HF 5 885. Quand la température de l'échantillon reste constante durant un intervalle de temps assez grand, on a enregistré graphiquement le

déclin à l'aide d'un amplificateur « Boxcar Integrator model 160 » de la Compagnie Princeton Applied Research Corporation.

IV. Spectroscopie de l'ion Bi^{3+} . — On sait que les propriétés de fluorescence des substances cristallines non photoconductrices contenant des traces d'un ion activateur sont liées aux transitions électroniques de cet ion.

L'ion Bi^{3+} , comme Tl^+ et Pb^{2+} , appartient à la série des ions isoélectroniques du mercure dont la configuration électronique est $6s^2$ dans l'état fondamental (niveau $^1\text{S}_0$) et, dans le premier état excité, $6s\ 6p$ (niveaux $^3\text{P}_1, ^3\text{P}_{0,1,2}$).

Dans ce cas, le couplage est intermédiaire entre les types LS et jj [8]. Seules les transitions $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ et $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ sont permises, les niveaux $^3\text{P}_2$ et $^3\text{P}_0$ étant métastables.

Les énergies, en eV, de ces niveaux sont consignées sur le tableau I [10]. On a calculé, de plus, les grandeurs W_0 , différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité, G_1 interaction d'échange et ζ_p interaction spin-orbite d'après les relations de Condon et Shortley [11].

TABLEAU I

Paramètres de Condon et Shortley pour la configuration $6s\ 6p$ de l'ion Bi^{3+}

	$^3\text{P}_0$	$^3\text{P}_1$	$^3\text{P}_2$	$^1\text{P}_1$	W_0	G_1	ζ_p
ion Bi^{3+}	8,795	9,410	11,950	14,203	12,333	1,435	2,102

Incorporé dans le réseau des oxydes et orthovanadates de terres rares, l'ion activateur est soumis à l'action du champ cristallin qui produit un abaissement et une décomposition des niveaux d'énergie variable suivant la symétrie du site occupé (C_{3v}, C_2, S_6 et D_{2d}). Dans la suite de ce travail on utilise la notation de Mulliken pour désigner les niveaux obtenus à partir des représentations irréductibles des opérations des groupes de symétrie [12].

V. Spectres d'excitation et d'émission. — 1. $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$. — Le spectre d'excitation (Fig. 2) comporte à la température ambiante, deux bandes $\lambda = 3\ 080\ \text{\AA}$ et $\lambda = 2\ 490\ \text{\AA}$; à basse température cette dernière se dédouble et on observe, de plus, un déplacement des maximums d'environ $15\ \text{\AA}$ vers les courtes longueurs d'onde.

Quelle que soit la longueur d'onde excitatrice, on obtient une fluorescence bleue (Fig. 3). Lorsqu'on augmente la température, on observe simultanément un déplacement du maximum ($4\ 720\ \text{\AA}$ à 7°K et $4\ 600\ \text{\AA}$ à 295°K) et une augmentation de la largeur de bande à mi-hauteur. L'intensité de cette bande évolue, de plus, avec la concentration en activateur [8].

2. $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$). — a) *Spectre d'émission.* — Dans ce domaine spectral visible, le

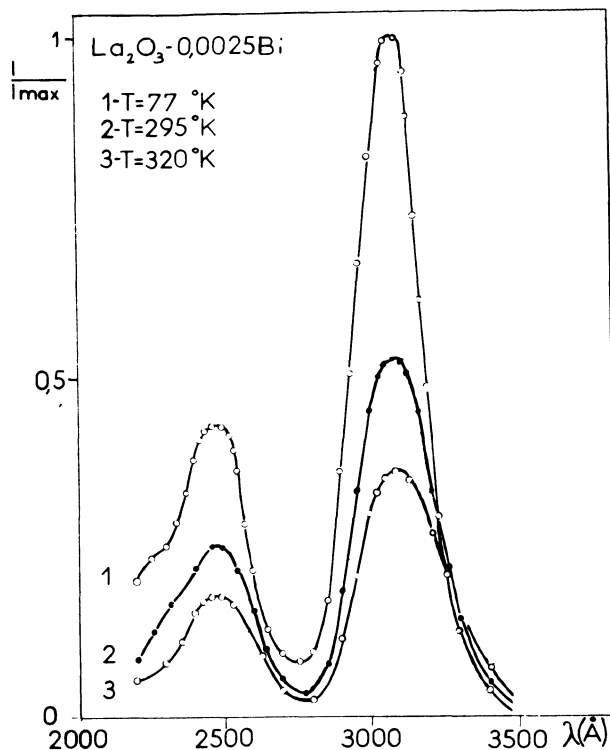


FIG. 2. — Spectres d'excitation de l'émission bleue de $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ à plusieurs températures.

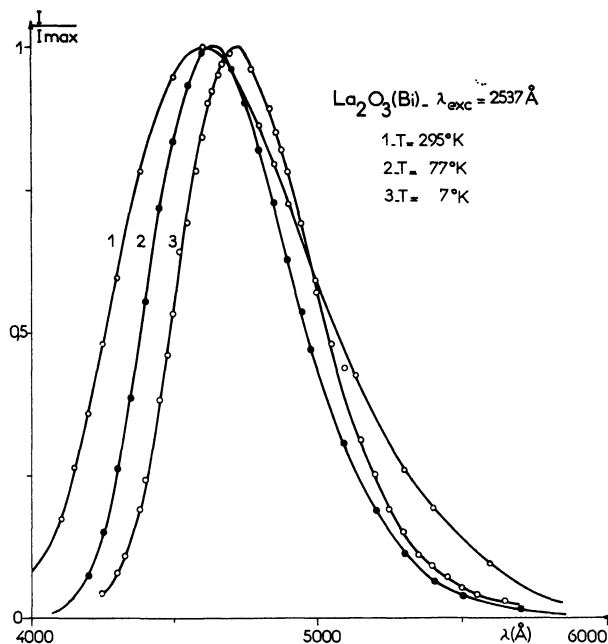


FIG. 3. — Spectres d'émission de $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ à plusieurs températures.

spectre d'émission comprend deux bandes violette et verte dont les intensités varient selon la longueur d'onde excitatrice (Fig. 4) et la température (Fig. 5). Le tableau II indique les valeurs, en eV, des maximums $h\nu^v$ de l'émission verte et $h\nu^v$ de l'émission violette à deux températures. Il permet de suivre l'interaction ion activateur-réseau suivant l'augmentation du rayon r

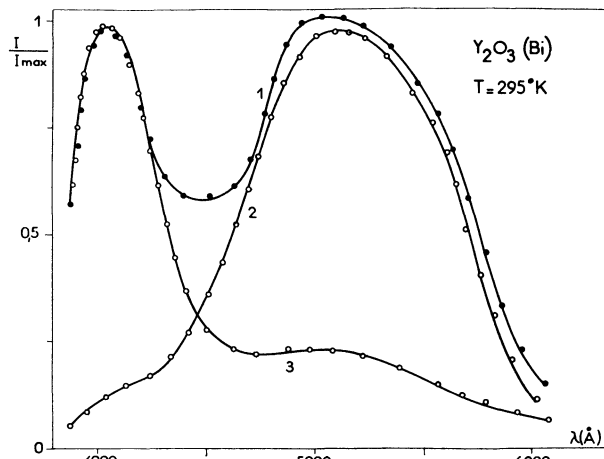


FIG. 4. — Influence de la longueur d'onde excitatrice sur le spectre d'émission de $Y_2O_3(Bi)$. 1 — $\lambda_{exc} = 2537 \text{ \AA}$; 2 — $\lambda_{exc} = 3400 \text{ \AA}$; 3 — $\lambda_{exc} = 3650 \text{ \AA}$.

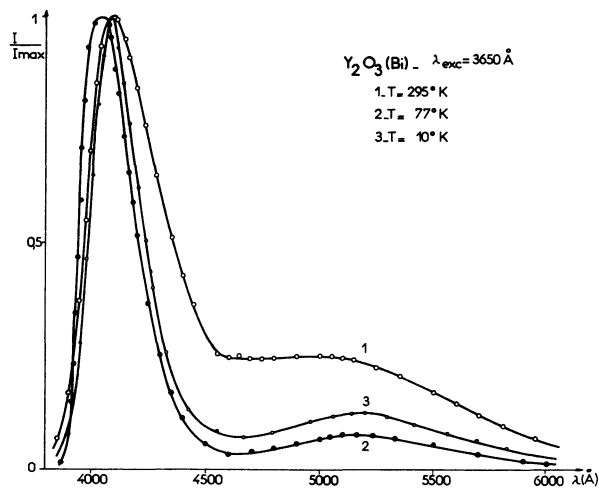


FIG. 5. — Spectres d'émission de $Y_2O_3(Bi)$ à plusieurs températures.

TABLEAU II

	Ln^{3+}	Sc^{3+}	Lu^{3+}	Y^{3+}	Gd^{3+}
r	—	0,81	0,85	0,92	0,97
d	—	2,10	2,21	2,25	2,30
$h\nu_{exc}^{vt}$	—	3,33	3,33	3,32	3,27
$h\nu_{exc}^{vt}$	—	{ 3,778	{ 3,767	{ 3,733	{ 3,677
		{ 3,56	{ 3,613	{ 3,592	{ 3,582
$h\nu_{em}^{vt}$	$T = 77 \text{ }^\circ K$	3,085	3,075	3,03	2,975
	$T = 295 \text{ }^\circ K$	3,05	3,04	3,01	2,94
$h\nu_{em}^{vt}$	$T = 77 \text{ }^\circ K$	2,43	2,42	2,345	2,22
	$T = 295 \text{ }^\circ K$	2,455	2,445	2,39	2,275
η_{vt} ap.		6	13	17	17
η_{vt} vrai %		9	16	22	21

r : rayon de l'ion terre rare Ln^{3+} en \AA . d : distance, en \AA , entre l'ion terre rare Ln^{3+} et l'ion O^{2-} le plus proche voisin. $h\nu_{exc}^{vt}$: valeurs, en eV, du maximum de la bande principale d'excitation de l'émission violette. $h\nu_{exc}^{vt}$: valeurs, en eV, des maxima de la bande principale d'excitation de l'émission verte. $h\nu_{em}^{vt}$: valeur, en eV, du maximum de la bande violette à deux températures ($\lambda_{exc} = 3650 \text{ \AA}$). η_{vt} : rendement de fluorescence de l'émission verte à $T = 295 \text{ }^\circ K$ ($\lambda_{exc} = 3400 \text{ \AA}$). $h\nu_{em}^{vt}$: valeur, en eV, du maximum de la bande verte à deux températures ($\lambda_{exc} = 3650 \text{ \AA}$).

du cation lanthanide et la distance d entre les ions $Ln^{3+} - O^{2-}$.

Afin de reconnaître les domaines d'absorption responsables de chacune des émissions verte et violette nous avons enregistré les spectres au moyen du spectrofluorimètre, le monochromateur de fluorescence indiquant respectivement 4070 \AA et 5200 \AA . Les résultats obtenus sont reproduits, à titre d'exemple, sur la figure 6 pour $Y_2O_3(Bi)$. On distingue nettement deux régions spectrales dont les valeurs des maximums sont consignées sur le tableau II.

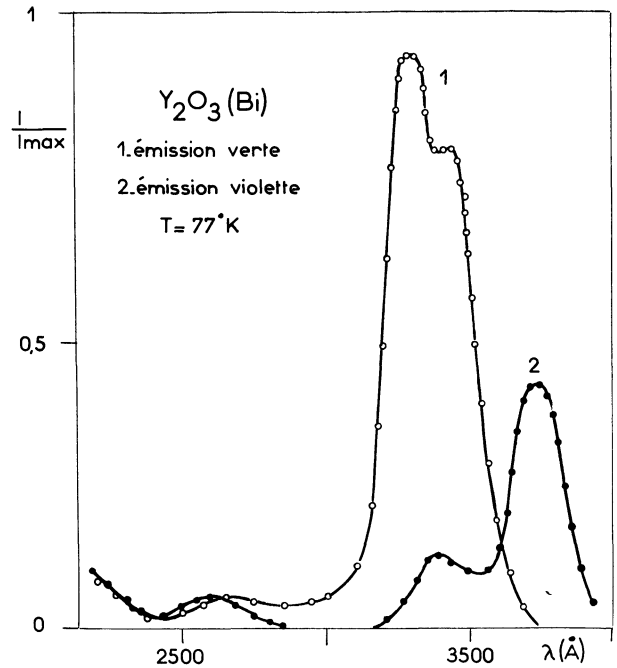


FIG. 6. — Spectres d'excitation de l'émission verte (courbe 1) et de l'émission violette (courbe 2).

b) *Excitation de courte longueur d'onde.* — On note un faible maximum vers 2700 \AA et une remontée du spectre du côté des courtes longueurs d'onde. Celle-ci semble pouvoir être rapprochée de l'absorption fondamentale des matrices pures dont les spectres de réflexion diffuse, étudiés par H. J. Borchardt présentent un minimum vers 2200 \AA [13].

c) *Excitation de grande longueur d'onde.* — Les enregistrements effectués à basse température mettent en évidence le dédoublement de la bande principale responsable de l'émission verte ($\lambda = 3460$ et 3330 \AA) et l'apparition de la bande $\lambda = 3730 \text{ \AA}$ pour l'émission violette.

On remarque que le décalage de Stokes est plus petit pour la fluorescence violette (0,30 eV) que pour la verte (1,25 eV). De plus, on voit apparaître faiblement la bande d'excitation $\lambda = 3400 \text{ \AA}$ dans le spectre d'excitation de l'émission violette. Il semble donc qu'il existe un transfert d'énergie probable entre les centres associés à ces deux émissions.

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec

ceux de S. Z. Toma et D. T. Palumbo [14] publiés postérieurement à nos premières publications [15, 16].

d) *Essai de résolution.* — En raison du recouvrement important, d'une part entre les bandes d'émission et, d'autre part entre les spectres d'excitation et d'émission, il est très difficile de résoudre les profils suivant des distributions gaussiennes. Toutefois, le déplacement important du maximum de la bande verte ($\lambda = 4\,980 \text{ \AA}$ à 295 °K et $\lambda = 5\,150 \text{ \AA}$ à 77 et 10 °K) (Fig. 5) ainsi que la dissymétrie accusée de la bande d'émission violette du côté des faibles énergies ($\lambda \approx 4\,300 \text{ \AA}$) pourraient traduire la présence d'une ou plusieurs bandes secondaires dans le domaine spectral considéré. Comme nous le verrons par la suite, la décomposition des déclins confirme cette hypothèse.

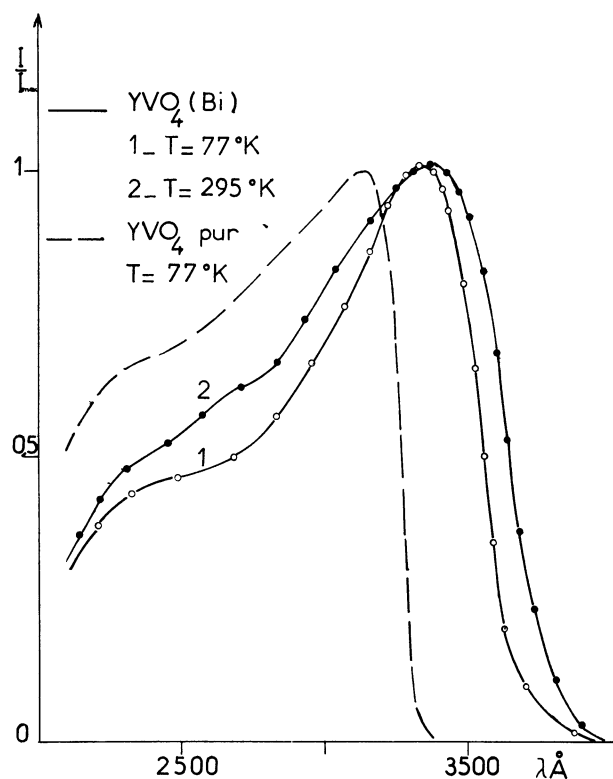


FIG. 7. — Spectres d'excitation de l'émission bleue de YVO₄ pur et de l'émission jaune de YVO₄(Bi) (courbes 1 et 2).

3. LnVO₄(Bi) (Ln = Sc, Y, Gd). — a) *Produits purs.* — Les matrices tétraogonales ScVO₄, YVO₄ et GdVO₄ présentent une émission bleue sous excitation par $\lambda = 2\,537 \text{ \AA}$. Le spectre d'excitation de cette fluorescence est reproduit sur la figure 7 pour YVO₄. Il comprend essentiellement une bande secondaire située entre 2 000 et 2 400 Å et une bande principale dont le maximum λ_{exc}^b évolue, comme λ_{em}^b pour la bande d'émission, suivant la dimension de l'ion Ln³⁺ (tableau III).

b) *Produits activés.* — La présence du bismuth introduit une bande d'émission supplémentaire maximale dans le jaune sous excitation par $\lambda = 2\,537 \text{ \AA}$

TABLEAU III

	Ln ³⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	Gd ³⁺
r	—	0,81	0,92	0,97
a ₀	—	6,779	7,123	7,211
c ₀	—	6,136	6,291	6,350
λ_{exc}^b	T = 77 °K	3 180	3 120	3 110
	T = 77 °K	3 550	3 330	3 280
λ_{exc}^j	T = 295 °K	3 600 et 3 310	3 370	3 170
λ_{em}^b	T = 77 °K	4 830	4 560	4 480
	T = 77 °K	6 460	5 700	5 560
λ_{em}^j	T = 295 °K	6 400	5 680	5 540
δ_{em}^b	T = 77 °K	1 090	910	910
δ_{em}^j	T = 77 °K	1 720	1 550	1 550
Δ^b	T = 77 °K	10 740	10 120	9 830
Δ^j	T = 77 °K	12 690	12 490	12 500
η_j	(%)	27	72	72

r : rayon de l'ion Ln³⁺ en Å. a₀ : paramètre de la maille élémentaire en Å. c₀ : paramètre de la maille élémentaire en Å. λ_{exc}^b : longueur d'onde en Å du maximum de la bande d'excitation principale de l'émission bleue à T = 77 °K. λ_{exc}^j : longueur d'onde en Å du maximum de la bande d'excitation principale de l'émission jaune à T = 77 °K et T = 295 °K. λ_{em}^b : longueur d'onde en Å du maximum de la bande d'émission bleue à T = 77 °K ($\lambda_{exc} = 2\,537 \text{ \AA}$). λ_{em}^j : longueur d'onde en Å du maximum de la bande d'émission jaune à T = 77 °K et T = 295 °K ($\lambda_{exc} = 2\,537 \text{ \AA}$). δ_{em}^b : largeur en Å à mi-hauteur de la bande bleue à T = 77 °K. δ_{em}^j : largeur en Å à mi-hauteur de la bande jaune à T = 77 °K. Δ^b : décalage de Stokes, en cm⁻¹, de la fluorescence bleue à T = 77 °K. Δ^j : décalage de Stokes, en cm⁻¹, de la fluorescence jaune à T = 77 °K. η_j : rendement de fluorescence de l'émission jaune ($\lambda_{exc} = 2\,537 \text{ \AA}$) à T = 295 °K.

ou $\lambda = 3\,650 \text{ \AA}$ (Fig. 8). On remarque, sur cette figure, qu'à mesure que la température augmente, la bande disparaît au profit de la fluorescence jaune. L'élévation de température met ainsi en évidence un transfert d'énergie important entre les centres luminogènes responsables de l'absorption de la radiation excitatrice.

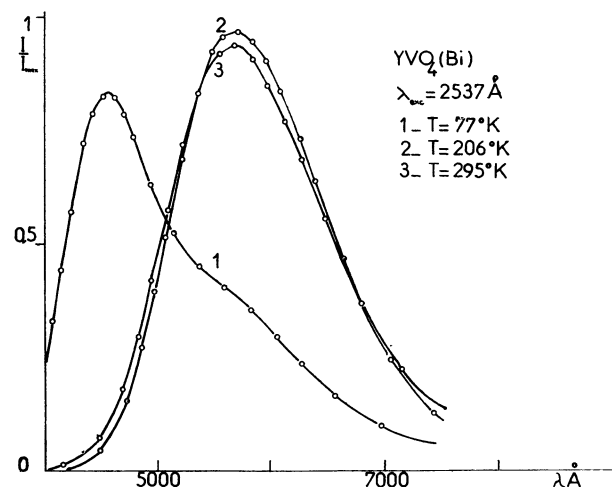


FIG. 8. — Spectres d'émission de YVO₄(Bi) à plusieurs température.

Le spectre d'excitation de cette fluorescence peut être aisément comparé avec celui du produit pur. On voit, en effet, sur la figure 7, que l'incorporation de

l'ion Bi^{3+} fait sensiblement croître l'intensité relative de la bande principale et la décale vers les grandes longueurs d'onde. De plus, on remarque sur le tableau III, que l'augmentation du rayon de l'ion Ln^{3+} a pour effet de déplacer le maximum λ_{exc}^j du côté des grandes énergies.

VI. Attribution des spectres d'émission et d'excitation. — La comparaison des spectres d'excitation de nos produits avec ceux d'autres matrices activées par le bismuth tel que $\text{KCl}(\text{Bi})$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{Bi})$, $\text{CaO}(\text{Bi})$, $\text{CaS}(\text{Bi})$ déjà étudiées par C. B. Luscik [17], montre que l'on retrouve les mêmes maximums plus ou moins déplacés sous l'action du champ cristallin. Ils semblent donc caractériser certaines transitions de l'ion activateur.

1. $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$. — On est conduit à associer la bande principale d'excitation $\lambda = 3\,080 \text{ \AA}$ à la transition $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$, le domaine d'excitation inférieur à $2\,500 \text{ \AA}$ pouvant être dû à $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$, soit à la fois aux transitions $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ et $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$.

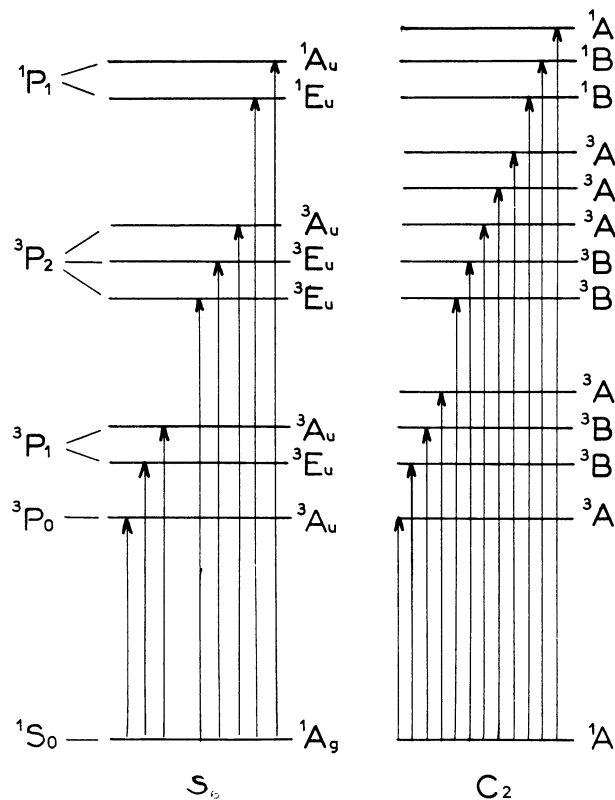


FIG. 9. — Décomposition des niveaux d'énergie $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ et $^1\text{P}_1$ de l'ion Bi^{3+} placé aux sites S_6 et C_2 . L'attribution de la position des sous-niveaux, en notation de Mulliken, est arbitraire.

Le spectre d'émission ne semblant comporter qu'une bande, la bande bleue correspondrait donc à la transition $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$, $^3\text{P}_1$ étant le niveau excité le plus bas. On note, enfin, que le décalage de Stokes est important entre les maximums d'excitation et d'émission de la transition $^1\text{S}_0 \rightleftharpoons ^3\text{P}_1$.

2. $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ — ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$). — L'attribution des transitions responsables de la fluorescence est rendue difficile par la complexité du profil des spectres d'émission et d'excitation ainsi que par la présence de deux sites dans le réseau.

Si l'on s'en tient à la méthode comparative précédente, il est permis d'identifier les deux domaines d'excitation de l'émission verte avec les transitions $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ et $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ de l'ion Bi^{3+} (tableau IV).

TABLEAU IV

	Transitions électroniques	$^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$	$^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$
		eV	eV
Ion libre Bi^{3+}		9,411	14,205
Réf. (10)			
Cristaux	$\text{KCl}(\text{Bi})$	3,77	$5,2 < h\nu < 5,7$
	Réf. [4]		
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{Bi})$	4,04	$5,2 < h\nu < 5,7$
	$\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$	4,04	$4,95 < h\nu < 5,7$
	$\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{Bi})$	3,68 3,58	centre I 4,52 centre I
($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$)	3,27	centre II 4,52 centre II	
Solutions	$\text{HCl}(\text{Bi})$	4,13	
	$\text{HBr}(\text{Bi})$	3,69	

Comme le rendement quantique est maximal sous l'excitation par $\lambda = 3\,400 \text{ \AA}$ (tableau III), c'est-à-dire dans la bande d'excitation principale, on pourrait associer cette bande dédoublée à un site monoclinique C_2 dont la population est trois fois plus nombreuse que celle des centres S_6 .

On a recherché, suivant le schéma de la figure 9, la décomposition des niveaux d'énergie de l'ion Bi^{3+} placé aux sites C_2 et S_6 . La bande dédoublée peut ainsi être attribuée aux transitions $^1\text{A} \rightarrow ^3\text{A}$ et $^1\text{A} \rightarrow ^3\text{B}$ ou aux deux transitions $^1\text{A} \rightarrow ^3\text{B}$ du niveau $^3\text{P}_1$ dans un site C_2 .

Contrairement à ce que prévoit la théorie, on n'observe pas la décomposition des niveaux excités supérieurs $^3\text{P}_2$ et $^1\text{P}_1$. Cela semble dû, en grande partie, à la faiblesse de l'intensité des bandes de courtes longueurs d'onde ainsi qu'à l'intervention de l'absorption fondamentale des réseaux de base.

Plusieurs hypothèses peuvent être alors envisagées pour attribuer la bande d'émission violette : association de cette bande avec la transition

$$^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_0(^1\text{A} \rightarrow ^3\text{A})$$

d'un site C_2 , centres activateurs associés, transition de transfert de charge, existence d'une transition entre les couches 5d^{10} et 6s^2 de l'ion Bi^{3+} ou intervention d'une transition propre au bismuth isolé en position S_6 .

La dernière hypothèse semble la plus plausible [18]. La bande $\lambda = 3\,730 \text{ \AA}$ pourrait être associée avec la transition $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ dans un site S_6 . Selon la figure 9 il s'agirait de $^1\text{A}_g \rightarrow ^3\text{E}_u$ ou de $^1\text{A}_g \rightarrow ^3\text{A}_u$, l'émission violette correspondrait alors à la transition inverse. Quant à la très faible bande d'excitation de courte

longueur d'onde, elle pourrait être due à $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$, le passage $^1P_1 \rightarrow ^3P_1$ étant, comme dans $La_2O_3(Bi)$, non radiatif.

Dans cette hypothèse, l'écart énergétique γ entre les bandes d'excitation principales ($\gamma = 0,30$ eV) peut paraître assez important. En effet, bien que la symétrie des deux sites soit différente, le nombre de coordination reste égal à six. Toutefois, nous avons retrouvé des écarts analogues entre les composantes des niveaux d'énergie d'ions homologues au bismuth telles que 3P_1 de $KCl(Sn^{2+})$ ($\gamma = 0,19$ eV), 1P_1 de $NaCl(Ge^+)$ ($\gamma = 0,40$ eV) et $NaCl(Sn^{2+})$ ($\gamma = 0,46$ eV).

On voit donc que l'interprétation des transitions électroniques dans $Ln_2O_3(Bi)$ est complexe. Entre 3 000 et 4 000 Å, les matrices ne présentent pas d'absorption propre (Fig. 10) [2]. Ces transitions sont

un processus de transfert de charge entre les orbitales des groupements V - O et Bi - O. Il s'agirait d'une transition entre les orbitales $6s^2$ de Bi^{3+} et $3d^0$ de V^{5+} .

Cette suggestion peut être retenue pour tous les orthovanadates tétragonaux qui, comme YVO_4 , ont une émission propre. Le centre luminogène responsable de l'absorption est alors un centre vanadate-bismuth $VO_4^{3-} - Bi^{3+}$.

De même, nous proposons d'associer la bande d'excitation secondaire à une deuxième transition propre au centre vanadate-bismuth.

L'identification de la transition électronique du spectre de fluorescence sera discutée dans le paragraphe des durées de vie.

Il est aussi intéressant de noter que les évolutions respectivement de la largeur de bande à mi-hauteur δ , du décalage de Stokes Δ , de la position du maximum λ_{exc} de la bande d'excitation et du rendement quantique η_j de la fluorescence jaune reportées sur le tableau III sont en accord avec l'interprétation précédente du processus de transfert de charge. On remarque, en particulier, l'augmentation de l'interaction cation activateur-réseau par la variation de δ et Δ . En outre, le déplacement de λ_{exc} du côté des grandes énergies lorsque le rayon r de l'ion Ln^{3+} croît traduit l'action du potentiel exercé par les ions O^{2-} sur les cations Ln^{3+} ou Bi^{3+} . Ce potentiel progresse, en effet, dans la série (Sc, Y, Gd) VO_4 ce qui provoque l'apport d'énergie supplémentaire pour effectuer le transfert de charge. Enfin, l'augmentation du rendement quantique peut être interprétée à partir des règles de G. Blasse et A. Brill sur les composés oxygénés activés par Eu^{3+} [19]. Compte tenu des valeurs voisines des rayons d'ions de Eu^{3+} (1,13 Å) et Bi^{3+} (0,96 Å), les mêmes règles peuvent être envisagées avec le bismuth incorporé dans ces matrices et, en particulier, dans les orthovanadates. On voit, sur le tableau III, qu'effectivement, le meilleur rendement est obtenu lorsque le potentiel dû aux ions O^{2-} est le plus élevé.

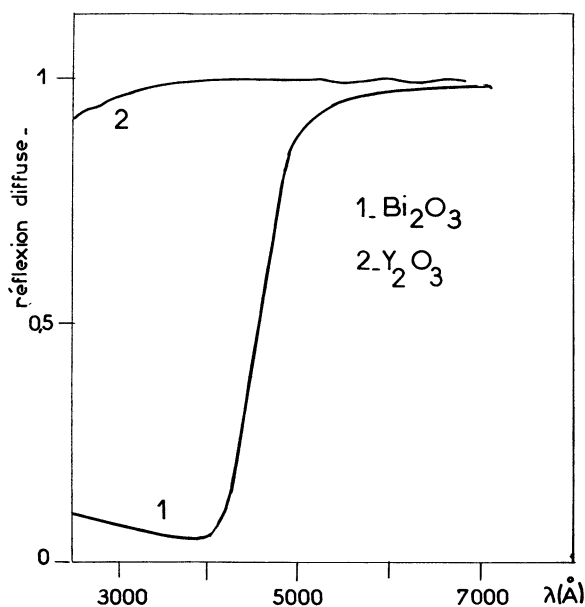


FIG. 10. — Spectre de réflexion diffuse de Bi_2O_3 et Y_2O_3 d'après R. K. Datta [2].

donc caractéristiques de l'ion Bi^{3+} placées aux sites C_2 et S_6 . Cependant, en l'absence d'arguments supplémentaires pour l'attribution des bandes, dans tout ce qui suit les émissions verte et violette sont respectivement associées avec des centres luminogènes notés I et II.

3. $LnVO_4(Bi)$. — Les spectres des produits purs peuvent être attribués à un processus de transfert de charge interne au groupement anionique VO_4^{3-} , entre le cation central V^{5+} et les anions O^{2-} les plus proches voisins. L'approximation semi-empirique LCAOMO identifie les deux bandes d'excitation aux transitions $t_1 \rightarrow 2e$ et $3t_2 \rightarrow 2e$ ($^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ pour la bande d'excitation principale).

Le profil du spectre d'excitation de l'émission jaune présente une grande analogie avec celui du réseau pur. Ainsi R. K. Datta [2] puis G. Blasse et A. Brill [3] relient l'absorption supplémentaire de $YVO_4(Bi)$ à

VII. Durées de vie des niveaux excités. — Les résultats précédents sont obtenus sous excitation constante, l'état de régime entre les niveaux mis en jeu étant rapidement atteint, la variation des différentes populations pendant l'unité de temps est nulle. Au contraire, si l'on porte l'électron dans un niveau excité au moyen d'un éclair de courte durée, on sait que le déclin enregistré permet de préciser la cinétique de la fluorescence à l'intérieur du centre luminogène ainsi que l'attribution des niveaux d'énergie. C'est pourquoi nous décrivons, dans cette partie, les déclins de fluorescence des centres Bi^{3+} et VO_4^{3-} sous différentes excitations et à plusieurs températures. Puis nous essayerons, dans un autre paragraphe, d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

1. RELATION ENTRE DURÉE DE VIE ET CONSTANTE DE DÉCLIN. — On définit la durée de vie τ comme l'inverse

de la somme des probabilités par unité de temps des transitions radiatives (ou spontanées) A_{ij} et non radiatives p_{ij} entre les niveaux i et j :

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum_j (A_{ij} + p_{ij}) = \sum_j f_{ij} \quad (1)$$

A_{ij}^{-1} est appelée aussi durée de vie radiative du niveau j .

Cette relation montre que la durée de vie dépend à la fois de la nature de la transition électronique par le terme A_{ij} et de l'importance des transferts non radiatifs entre i et j .

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — L'analyse des propriétés optiques des matrices étudiées pures ou activées par l'ion Bi^{3+} fait principalement ressortir la présence de deux domaines d'excitation dans l'ultra-violet. Lorsqu'ils sont munis d'un verre de Wood, les générateurs Amiot et Philips n'excitent que le niveau de grande longueur d'onde alors que le générateur à étincelles atteint le niveau de courte longueur d'onde.

a) *Orthovanadates*. — Les déclins, d'une part de l'émission bleue des produits purs et, d'autre part, de l'émission jaune des produits activés suivent une loi exponentielle simple de constante τ à toutes températures, quel que soit l'éclair excitateur.

L'influence de la température sur τ est représentée sur les figures 11, 12 et 13 pour

$YVO_4 (T > 77^\circ K)$ et $YVO_4 (Bi) (T > 150^\circ K)$.

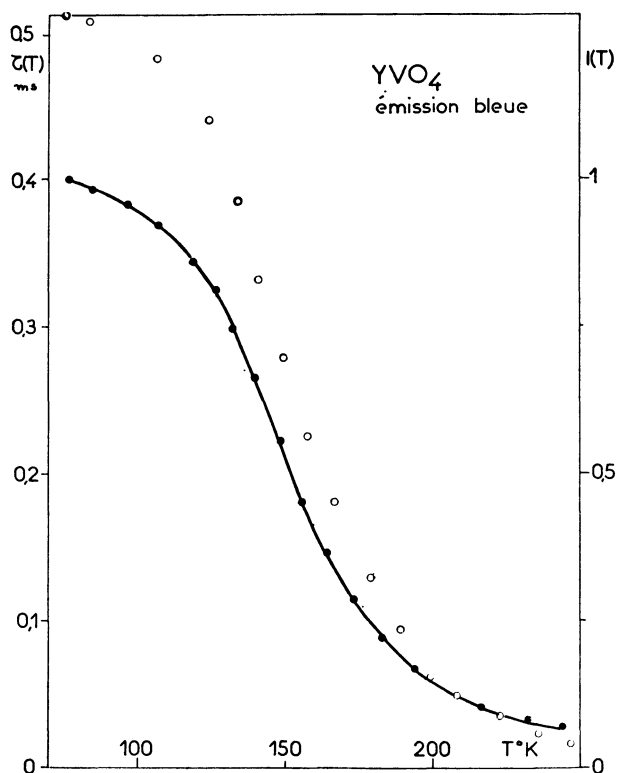


FIG. 11. — Comparaison des variations des durées de vie $\tau(T)$ (cercles blancs) et de l'intensité énergétique $I(T)$ (cercles noirs) de la fluorescence bleue de YVO_4 .

On a porté également sur cette figure la variation de l'intensité énergétique $I(T)$ émise. On note que, dans ces domaines de températures, les variations de $\tau(T)$

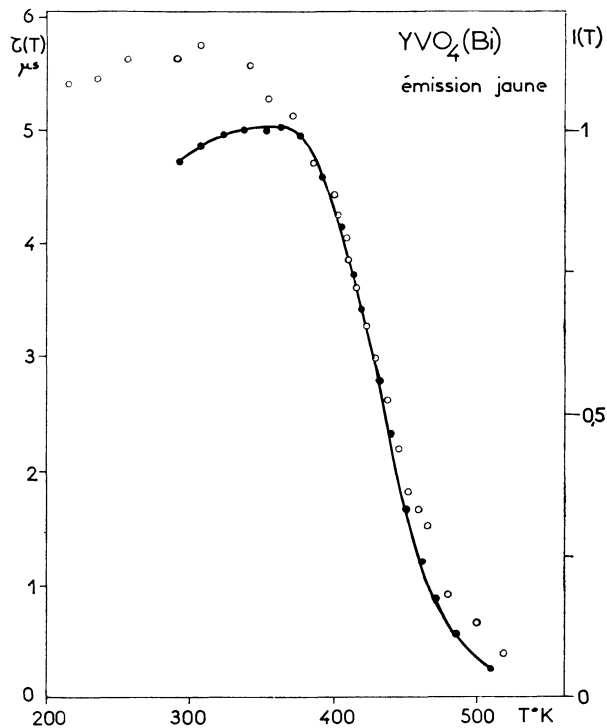


FIG. 12. — Comparaison des variations des durées de vie $\tau(T)$ (cercles blancs) et de l'intensité énergétique $I(T)$ (cercles noirs) de la fluorescence jaune de $YVO_4(Bi)$ — $\lambda_{exc} = 2537 \text{ \AA}$ et générateur d'étincelles.

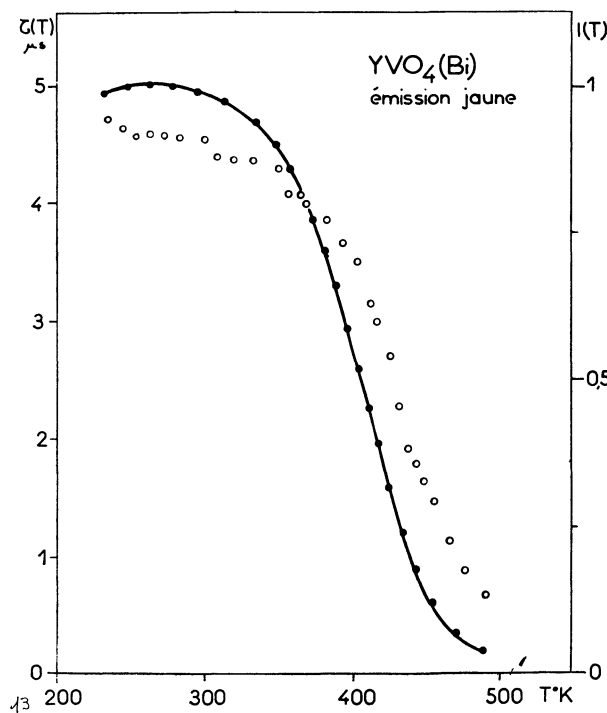


FIG. 13. — Comparaison des variations des durées de vie $\tau(T)$ (cercles blancs) et de l'intensité énergétique $I(T)$ (cercles noirs) de la fluorescence jaune de $YVO_4(Bi)$ — $\lambda_{exc} = 3650 \text{ \AA}$ et générateur Amiot.

TABLEAU V

(E et A : même légende que pour le tableau VI)

		Ln ³⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	Gd ³⁺
Orthovanadates purs		$\tau(0)$ (s) extrapolé	$4,2 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-5}$
	E	A_{21} (s ⁻¹)	$2,4 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$1,6 \times 10^4$
		C	$2,9 \times 10^5$	$1,1 \times 10^3$	$2,9 \times 10^4$
		s(s ⁻¹)	$8,2 \times 10^8$	2×10^6	5×10^9
		W _b (eV)	0,30	0,09	0,16
Orthovanadates activés émission jaune		$\tau(0)$ (s) extrapolé	$11,5 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-6}$	$4,7 \times 10^{-6}$
	A	$\tau(4^\circ\text{K})$ expérimental	$4,6 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-4}$
		C	2×10^6	$6,3 \times 10^8$	$1,7 \times 10^8$
		W _j (eV)	0,36	0,75	0,73
Orthovanadates activés émission jaune		$\tau(0)$ (s) extrapolé	$8,2 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-6}$
	E	C	$5,9 \times 10^5$	$6,8 \times 10^7$	$6,8 \times 10^7$
		W _j (eV)	0,33	0,66	0,66

TABLEAU VI

Valeurs de τ , en μs , de la fluorescence des centres Bi³⁺ à trois températures, sous les excitations respectivement par : a) le générateur d'étincelles (E) ; b) le générateur Amiot + filtre de Wood (A) ; c) le stroboscope Philips + filtre de Wood (P).

T	295 °K	77 °K	4 °K
La ₂ O ₃ -1,6 × 10 ⁻³ Bi	0,27 E	9,15 E	305 P
La ₂ O ₃ -7,8 × 10 ⁻³ Bi	0,3 E	9,1 E	300 P
La ₂ O ₃ -8 × 10 ⁻³ Bi	0,3 E	9,2 E	300 P
CaSb ₂ O ₆ -1,2 × 10 ⁻² Bi	0,22 E	24 5 A	630 A
CaSb ₂ O ₆ -2 × 10 ⁻² Bi	0,22 E	18,4 5,5 E	630 P
CaSb ₂ O ₆ -3,5 × 10 ⁻² Bi	0,24 E	17,8 6,3 E	630 P
Y ₂ O ₃ -10 ⁻² Bi (I)	0,55 E	14 2,4 E	480 95 A
Y ₂ O ₃ -10 ⁻² Bi (II)			180 A
Gd ₂ O ₃ -10 ⁻² Bi (I)	0,5 E	14 2,2 E	800 160 P
Gd ₂ O ₃ -10 ⁻² Bi (II)			500 100 P
ScVO ₄ -10 ⁻² Bi	4,7 A	10 A	460 P
YVO ₄ -10 ⁻² Bi	6 A	8 A	350 P
GdVO ₄ -10 ⁻² Bi	5,5 A	5,6 A	325 P

et de $I(T)$ sont proportionnelles, ce qui vérifie la loi de Perrin :

$$\frac{\tau(T)}{\tau(0)} = \frac{I(T)}{I(0)} = (1 + C e^{-W/kT})^{-1} \quad (2)$$

avec $C = s/A_{21}$; s : facteur de fréquence ; k : constante de Boltzmann ; W : énergie d'activation thermique.

Dans l'hypothèse où la loi serait aussi valable à basse

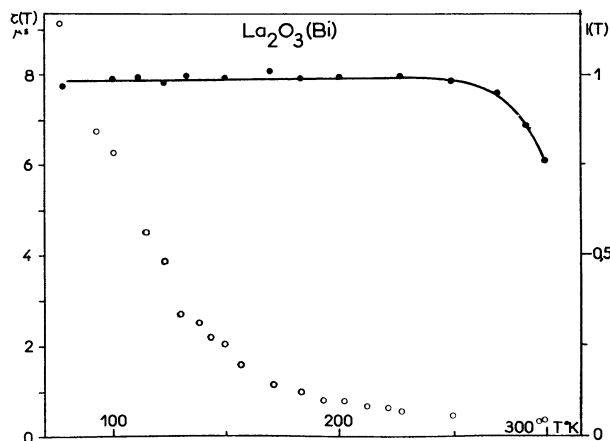


FIG. 14. — Comparaison des variations de la durée de vie $\tau(T)$ (cercles blancs) et de l'intensité énergétique $I(T)$ (cercles noirs) de la fluorescence bleue de La₂O₃(Bi).

température, on a reproduit sur le tableau V les valeurs de $\tau(0)$ extrapolées sur les figures, des paramètres C et W ainsi que des constantes A_{21} et s calculées pour les orthovanadates purs.

Toutefois, la loi de F. Perrin n'est plus vérifiée en dessous de 150 °K pour les réseaux activés : l'intensité énergétique de l'émission jaune décroît alors que la mesure de τ à 4 °K, sous excitation dans la bande principale, indique une remontée très prononcée du profil de $\tau(T)$ (Tableaux V et VI). Il en résulte que les valeurs de $\tau(0)$ calculées précédemment sont en désaccord avec les résultats expérimentaux. Ainsi, pour YVO_4 (Bi), τ varie entre 360 et 380 μ s, selon que l'hélium liquide est pompé ou non.

b) *Oxydes*. — Les déclin de la fluorescence des centres Bi^{3+} dans les oxydes de terres rares ainsi que dans un autre composé, le métaantimoniote de calcium, sont plus complexes que ceux que nous venons de voir. Quelle que soit la température, $\tau(T)$ et $I(T)$ ne sont plus proportionnelles (Fig. 14) et $\tau(T)$ augmente dans des proportions considérables lorsque la température diminue (Tableau VI).

On voit donc que les mécanismes d'émission dépendent, à la fois, du mode d'excitation et de la température.

Par analogie avec les travaux de M. F. Trinkler [20], R. Illingworth [21] et M. Tomura [22] sur les centres Tl^+ et Pb^{2+} , isoélectroniques de Bi^{3+} , on peut penser que l'allongement de τ est dû à la présence d'un niveau métastable. En plus des niveaux excités 1P_1 et 3P_1 , propre à la configuration $6s6p$, et sous excitation dans le niveau 3P_1 , il pourrait s'agir du niveau 3P_0 .

Aucun calcul n'ayant été réalisé sur cet ion, nous nous sommes proposés d'interpréter les résultats expérimentaux dans l'hypothèse d'un centre à deux niveaux excités (3P_1 et 1P_1) puis d'un centre à deux niveaux dont l'un est métastable (3P_1 et 3P_0).

3. PROCESSUS D'UN CENTRE LUMINOGENE A DEUX NIVEAUX EXCITÉS (cas des orthovanadates).

Les deux domaines d'excitation sont représentés, sur la figure 15, par les niveaux 2 et 3, le niveau fondamental étant noté 1. Comme la bande d'émission de tous les centres activateurs est indépendante de la

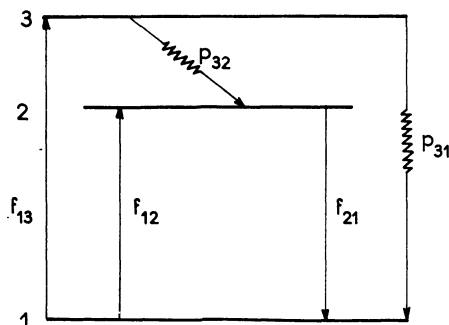


FIG. 15. — Modèle d'un centre activateur à deux niveaux excités, avec retombée non radiative $3 \rightarrow 2$.

longueur excitatrice, la probabilité p_{32} de la retombée non radiative $3 \rightarrow 2$ est très grande.

Le bilan des populations des trois niveaux conduit au système d'équations différentielles :

$$\left. \begin{aligned} dn_1/dt &= -n_1(f_{12} + f_{13}) + n_2 f_{21} + n_3 p_{31} \\ dn_2/dt &= -n_2 f_{21} + n_3 p_{32} + n_1 f_{12} \\ dn_3/dt &= -n_3(p_{31} + p_{32}) + n_1 f_{13} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

La résolution fournit des expressions littérales de n_1, n_2, n_3 composées d'un terme constant et de la somme de deux exponentielles décroissantes de constantes de déclin τ_1 et τ_2 .

$$n_i = a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2} + a_3 \quad (4)$$

(a_1, a_2, a_3 : constantes).

Après coupure de l'éclair exciteur, τ_1 et τ_2 sont données par l'équation :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \alpha \pm [\alpha^2 - f_{21}(p_{32} + p_{31})]^2 \\ \text{avec} \\ \alpha &= \frac{1}{2}(f_{21} + p_{32} + p_{31}) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

d'où :

$$\tau_1 = \frac{1}{f_{21}} \quad \text{et} \quad \tau_2 = \frac{1}{p_{32} + p_{31}} \quad (6)$$

Ainsi le déclin se compose de deux exponentielles. Cependant, on peut admettre que la somme des probabilités non radiatives $p_{32} + p_{31}$ est de beaucoup supérieure à f_{21} , ce qui annule pratiquement le terme e^{-t/τ_2} , seul le déclin de constante τ_1 pouvant être observé pratiquement, en bon accord avec les résultats obtenus dans les orthovanadates purs et activés ($T > 150$ °K).

On voit, en outre, que τ_1 s'identifie avec la durée de vie du niveau excité le plus bas (niveau 2).

On peut, de même, déduire théoriquement les populations lorsque les conditions de distribution d'équilibre sont atteintes ou sous excitation constante [18].

4. EMISSION D'UN CENTRE A DEUX NIVEAUX EXCITÉS DONT L'UN EST MÉTASTABLE. — On considère le système de la figure 16 comprenant les trois niveaux : fondamental 1, excité 2 et métastable m . La transition $1 \rightarrow m$ étant strictement interdite à tous les ordres, le centre ne peut être excité que par absorption d'un quantum de probabilité f_{12} . Il peut retourner à l'état fondamental soit directement avec l'émission de fluorescence de probabilité f_{21} , soit par l'intermédiaire du niveau m pour lequel l'échange avec le niveau 2 est réalisé par dissipation de phonons dans le réseau cristallin. Au cours de ce processus les ions peuvent également atteindre le niveau 1 par la transition $m \rightarrow 1$ dont la probabilité est, cependant, beaucoup plus faible que f_{21} . Ce schéma implique une décomposition des

spectres d'excitation et d'émission en deux sous-bandes, les maximums étant tels que $(hv)_{21} > (hv)_{m1}$. Mais pour les centres Bi^{3+} , cette résolution n'est guère possible en raison du voisinage éventuel des maximums.

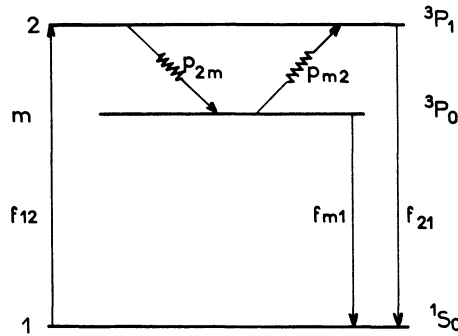


FIG. 16. — Schéma d'un centre luminogène à trois niveaux dont l'un est métastable.

a) Calcul des probabilités f_{m1} et f_{21} à partir des constantes de déclin. Le bilan des populations des trois niveaux peut s'établir ainsi :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= n_2 f_{21} + n_m f_{m1} - n_1 f_{12} \\ \frac{dn_m}{dt} &= n_2 p_{2m} - n_m(p_{m2} + f_{m1}) \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_1 f_{12} + n_m p_{2m} - n_2(p_{2m} + f_{21}) \end{aligned} \right\} (7)$$

Après coupure de l'éclair excitateur, l'intensité émise est représentée par la somme de deux exponentielles décroissantes en fonction du temps t de constantes τ' et τ'' . Ces constantes sont solution de l'équation :

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 - (\alpha + \beta) \frac{1}{\tau} + (\alpha\beta - p_{2m} p_{m2}) = 0 \quad (8)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha &= p_{m2} + f_{m1} \\ \beta &= p_{2m} + f_{21} \end{aligned} \right. \quad (9)$$

d'où :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2} \{ (\alpha + \beta) \pm [(\alpha + \beta)^2 - 4(\alpha\beta - p_{2m} p_{m2})]^{1/2} \} \quad (10)$$

On sait que les probabilités des transitions radiatives f_{21} et non radiatives p_{2m} sont beaucoup plus grandes que f_{m1} et p_{m2} .

$$\left. \begin{aligned} f_{21} &\gg f_{m1} \\ p_{2m} &\gg p_{m2} \quad (\text{basses températures}) \\ f_{21} + p_{2m} &\gg f_{m1} + p_{m2} \end{aligned} \right\} (11)$$

Cette remarque introduit des simplifications importantes. On développe la racine carrée contenue dans la relation (10) et on obtient :

$$\frac{1}{\tau'} = (p_{2m} + f_{21}) \quad (12)$$

$$\frac{1}{\tau''} = f_{m1} + \frac{f_{21} \cdot p_{m2}}{p_{2m} + f_{21}} \quad (13)$$

La valeur numérique de $1/\tau'$, excède 10^8 s^{-1} et ne peut être enregistrée expérimentalement. Il en résulte que la composante $e^{-t/\tau'}$ s'annule très rapidement seul subsistant le déclin de constante $\tau = \tau''$.

On peut écrire :

$$\frac{1}{\tau} = f_{m1} + p_{m2} - \frac{p_{m2} \cdot p_{2m}}{f_{21} + p_{2m}} \simeq f_{m1} + p_{m2} \quad (14)$$

Si l'on postule que la sortie de l'électron du niveau piège n'est possible que par l'apport d'une énergie d'activation thermique ε (profondeur de piège) qui le ramène sur le niveau excité 2 :

$$p_{m2} = p_{2m} e^{-\varepsilon/kT} \quad (15)$$

Aux basses températures, on doit ainsi vérifier la loi suivante :

$$\frac{1}{\tau} = f_{m1} + p_{2m} e^{-\varepsilon/kT} \quad (16)$$

On voit que si

$$T \rightarrow 0, p_{m2} \rightarrow 0 \text{ et } \tau(0) = (f_{m1})^{-1} = (A_{m1})^{-1} \quad (17)$$

est la durée de vie radiative du niveau métastable.

A haute température, f_{m1} devient négligeable devant les autres termes :

$$\tau = \frac{1}{f_{21}} + \frac{1}{p_{2m}} \quad (18)$$

Les évaluations de A_{m1} à partir des constantes de déclin à 4 °K et de la somme $1/f_{21} + 1/p_{2m}$ dans le domaine de l'extinction thermique sont consignées sur le tableau VII.

Les valeurs numériques obtenues sont bien de l'ordre de grandeur de ce que l'on peut attendre des niveaux 3P_1 et 3P_0 du centre Bi^{3+} . Elles sont également comparables à celles des centres Tl^+ et Pb^{2+} dans les halogénures alcalins [20].

TABLEAU VII

Phosphor	La_2O_3 (Bi)	$CaSb_2O_6$ (Bi)	Y_2O_3 (Bi) (I)	Gd_2O_3 (Bi) (I)
$A_{m1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$< 3,2 \times 10^3$	$< 1,6 \times 10^3$	$< 2 \times 10^3$	$< 1,25 \times 10^3$
$\left(\frac{1}{f_{21}} + \frac{1}{p_{2m}}\right)^{-1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$> 10^7$	$> 10^7$	$> 5 \times 10^6$	$> 5 \times 10^6$
$f_{21} \text{ (s}^{-1}\text{) d'après (21)}$	$1,5 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$

b) *Calcul de f_{21} à partir de la force d'oscillateur.* — La durée de vie d'un niveau excité peut être calculée en tenant compte de la force d'oscillateur de la transition mise en jeu.

On connaît la relation entre le coefficient d'absorption $k(\nu)$ relatif à la fréquence ν de N ions absorbants et la force d'oscillateur f de la transition d'absorption dans un milieu diélectrique d'indice n [23] :

$$\int k(\nu) d\nu = N \frac{\pi e^2}{mcn} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 f. \quad (19)$$

(e : charge de l'électron de masse m ; c : célérité de la lumière dans le vide).

Le coefficient d'absorption est, de plus, lié au maximum λ_0 , en Å, de la bande d'excitation par :

$$\int k(\nu) d\nu = N \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{\lambda_0^2}{8 \pi \tau}. \quad (20)$$

L'égalité des seconds membres des relations (19) et (20) entraîne :

$$\tau = \frac{1}{f_{21}} = 1,5 \times 10^{-16} \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{\lambda_0^2}{f} \quad (21)$$

(g_1 et g_2 : poids statistiques des niveaux fondamental et excité).

L'application de cette formule à la transition ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ des centres bismuth conduit aux résultats portés sur le tableau VII par utilisation des valeurs numériques suivantes :

$$g_1({}^1S_0) = 1 ; \quad g_2({}^3P_1) = 3 ; \quad f \simeq 0,2.$$

n a été choisi tel que $n^4 = 6$ [24].

On remarque, en particulier, le bon accord entre les calculs de f_{21} par les deux méthodes indépendantes, ce qui semble confirmer la validité de l'attribution de la transition $2 \rightarrow 1$ à la transition dipolaire électrique ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ des centres Bi^{3+} .

VII. Discussion des résultats expérimentaux. —

On vient de voir que dans tous les oxydes activés, c'est le niveau 3P_1 de l'ion Bi^{3+} qui donne une émission de fluorescence tant que la température est suffisamment élevée. A basse température, le niveau métastable 3P_0 piège des électrons et ralentit le processus d'émission. Cependant chacune des matrices apporte, de par ses propriétés de luminescence propre à sa structure une modification plus ou moins sensible à ce mécanisme général. En outre, les niveaux responsables de l'émission jaune des orthovanadates activés n'ont pas été attribués.

1. ORTHOVANADATES PURS. — On constate, sur le tableau V, que les valeurs de $\tau(0)$ évoluent en fonction du rayon d'ion de la terre rare. Elles sont assez élevées et du même ordre de grandeur que pour d'autres matrices possédant une émission propre, comme les tungstates. Ces valeurs importantes des durées de vie semblent confirmer un mécanisme

de transfert de charge entre les orbitales du cation central (V^{5+}) et celles de l'anion O^{2-} . D'après l'attribution précédente, il s'agirait donc de la transition de fluorescence ${}^1T_2 \rightarrow {}^1A_1$.

2. ORTHOVANADATES ACTIVÉS. — Blasse et Brill associent les spectres de luminescence de $\text{YVO}_4(\text{Bi})$ à un centre complexe $\text{VO}_4^{3-} - \text{Bi}^{3+}$ sans, toutefois, analyser les déclins de fluorescence en fonction de la température. De plus dans ces produits le processus est perturbé par un transfert d'énergie entre les centres sensibilisateur (VO_4^{3-}) et activateur.

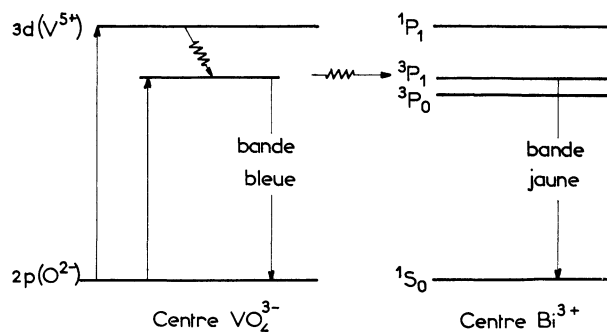


FIG. 17. — Cinétique de la fluorescence dont les orthovanadates activés par l'ion Bi^{3+} .

Au-dessus de 150 °K, les deux modes d'excitation fournissent des durées de vie du même ordre de grandeur, nettement plus courtes que celles liées à l'émission bleue des matrices pures (Tableau V). Les valeurs de τ , bien que supérieures à celles trouvées à la température ambiante pour les oxydes, peuvent aussi caractériser la transition ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ de l'ion Bi^{3+} . La différence semble devoir être attribuée à la valeur plus grande du rendement quantique de l'émission jaune par rapport au rendement des oxydes ; la probabilité des transitions non radiatives est donc plus faible dans les centres des orthovanadates, ce qui a pour effet, d'après la relation (1), d'augmenter la durée de vie du niveau responsable de la fluorescence.

Entre 4 et 150 °K, il n'y a plus proportionnalité entre $\tau(T)$ et $I(T)$. L'allongement de τ est donc notable par rapport à la valeur correspondante à 295 °K. Comme dans les oxydes, on peut envisager l'intervention du niveau métastable 3P_0 .

En conclusion, le processus total de l'absorption et de l'émission, à toutes températures, dans les orthovanadates dopés par le bismuth peut être représenté par le schéma de la figure 17. La radiation excitatrice est absorbée dans les centres VO_4^{3-} puis transférée par résonance sur le niveau 3P_1 de l'ion Bi^{3+} , le niveau 3P_0 piégeant les électrons à basse température selon le mécanisme indiqué sur la figure 16.

3. $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ $\text{Ln} = (\text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd})$. — La cinétique de la fluorescence est ici compliquée par la présence des deux centres (I et II). Les niveaux peuvent se décomposer et donner naissance à des spectres qui se recouvrent notablement.

Les constantes de déclin de la fluorescence verte présentent des écarts importants entre 295 et 4 °K. A basse température, le déclin est la somme de deux exponentielles qui peuvent correspondre soit à la présence de deux sous-bandes vertes, soit à une émission verte et au pied d'une bande dont le maximum serait situé vers 4 300 Å. Ces deux maximums correspondraient à la bande d'excitation dédoublée ($\lambda = 3\,330, 3\,460 \text{ \AA}$). Quant à l'émission violette, la proximité des pics d'excitation ($\lambda = 3\,730 \text{ \AA}$) et d'émission ($\lambda = 4\,070 \text{ \AA}$) rend très difficile les enregistrements. Dans ce cas nous n'avons pu travailler qu'à l'hélium liquide.

On a résumé sur la figure 18 la cinétique de la fluorescence interne aux deux centres de ces matrices.

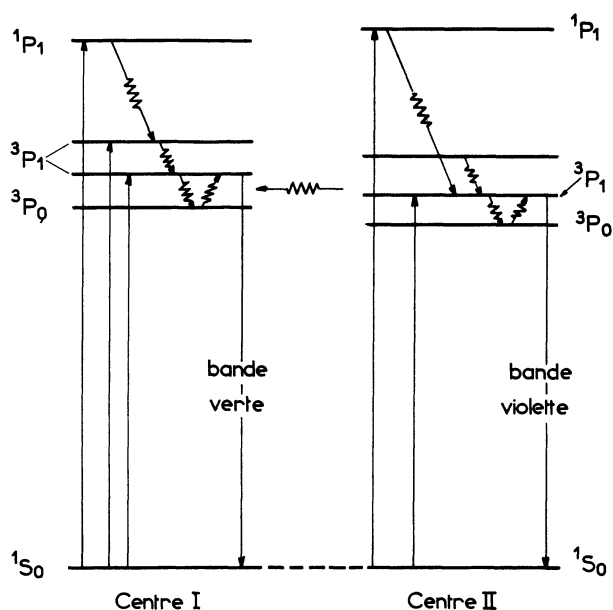


FIG. 18. — Cinétique de la fluorescence dans les oxydes cubiques de terres rares activés par l'ion Bi³⁺.

4. La₂O₃(Bi). — Le déclin de la fluorescence bleue suit une loi exponentielle simple à toutes les températures (Fig. 14). On observe, sur la figure 19 que la fonction $\text{Log } \tau = f(1/T)$ ne s'identifie pas avec la loi déduite de la formule (16) :

$$\text{Log } \tau \simeq -\text{Log } p_{2m} + \frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (22)$$

La fonction logarithmique présente dès 100 °K une courbure notable. Comme $\tau(4 \text{ °K}) = 3 \times 10^{-4} \text{ s}$

cette courbe semble, en fait, être composée de deux ou plusieurs droites qui traduisent une cinétique encore plus complexe du centre luminogène.

Parmi toutes les hypothèses que l'on peut envisager pour interpréter la variation de $\tau = f(T)$ la plus plausible semble être celle du dédoublement de la transition dipolaire électrique ¹S₀ → ³P₁ de l'ion

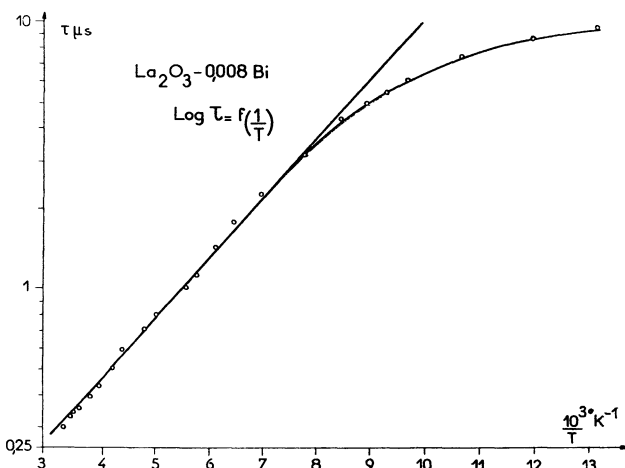
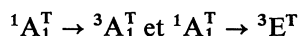


FIG. 19. — Variation de $\text{Log } \tau$ en fonction de $1/T$ pour La₂O₃(Bi).

Bi³⁺ placé dans le site C_{3v} de La³⁺. La théorie prévoit, en effet, la décomposition indiquée sur le tableau VIII.

Dans ce cas il s'agirait donc des transitions



en absorption. Les spectres d'excitation et d'émission devraient être résolus selon deux composantes dont les maximums sont très voisins. Cependant, on connaît les difficultés pratiques rencontrées pour vérifier la décomposition d'une bande surtout si son profil s'identifie approximativement avec une allure gaussienne [8].

Un argument en faveur de la décomposition est le faible déplacement du maximum de la bande d'excitation principale et, surtout, de celui de la bande d'émission (40 Å du côté des grandes longueurs d'onde) lorsque la température diminue de 295 à 77 °K, puis de 80 Å entre 77 et 7 °K. Ce déplacement pourrait traduire une évolution différente des deux sous-bandes sous l'effet de la température comme cela se

TABLEAU VIII

Niveaux de l'ion libre Bi ³⁺	³ P ₀	³ P ₁	³ P ₂	¹ P ₁
Décomposition dans une symétrie C _{3v}	³ A ₂ ^T	³ E ^T + ³ A ₁ ^T	³ E ^T + ³ E ^T + ³ A ₂ ^T	¹ A ₁ ^T + ¹ E ^T
Nombre de transitions permises (approximation dipolaire électrique)	0	2	2	2
Nombre de transitions permises (approximation dipolaire magnétique)	1	1	3	1

produit dans les halogénures alcalins activés par les ions Pb^{2+} et Tl^+ [20].

Dans cette hypothèse, on a calculé la constante de déclin de la fluorescence bleue pour un centre du type représenté sur la figure 21. On est conduit à la solution :

$$\frac{1}{\tau} \simeq f_{m1} + \frac{f'_{21} \cdot p'_{m2}}{p'_{2m} + f'_{21}} + \frac{f''_{21} \cdot p''_{m2}}{p''_{2m} + f''_{21}} \quad (23)$$

(les termes f' et p' correspondent au niveau ${}^3\text{E}^{\text{T}}$, les autres, f'' et p'' , au niveau ${}^3\text{A}_1^{\text{T}}$).

Il s'établit un équilibre thermique entre chacun des niveaux excités et le niveau métastable dont la loi de variation est régie par les équations :

$$p'_{m2} = p'_{2m} e^{-\varepsilon'/kT} \quad \text{et} \quad p''_{m2} = p''_{2m} e^{-\varepsilon''/kT}. \quad (24)$$

L'écart énergétique entre les niveaux ${}^3\text{E}^{\text{T}} - {}^3\text{A}_1^{\text{T}}$ n'est pas négligeable devant les profondeurs de piège $\varepsilon'({}^3\text{E}^{\text{T}} - {}^3\text{A}_2^{\text{T}})$ et $\varepsilon''({}^3\text{A}_1^{\text{T}} - {}^3\text{A}_2^{\text{T}})$.

La valeur de ε lié au piège le plus profond correspond alors à la pente de la droite de la figure 19 entre 300 et 100 °K. On trouve $\varepsilon = 0,05$ eV, valeur à rapprocher avec $\varepsilon = 0,06$ eV calculée dans $\text{ZnS}(\text{Bi})$ [5].

L'autre piège, moins profond, pourra être évalué à partir des mesures de τ à plusieurs températures entre 4 et 77 °K.

Signalons, aussi, la mise en évidence d'un spectre de thermoluminescence, entre 10 et 77 °K, avec un filtre centré sur la bande bleue et une vitesse de chauffe $\beta = 0,7$ °C/s. La présence du pic principal (Fig. 20) peut être liée avec le niveau métastable ${}^3\text{P}_0({}^3\text{A}_2^{\text{T}})$, en bon accord avec l'attribution précédente.

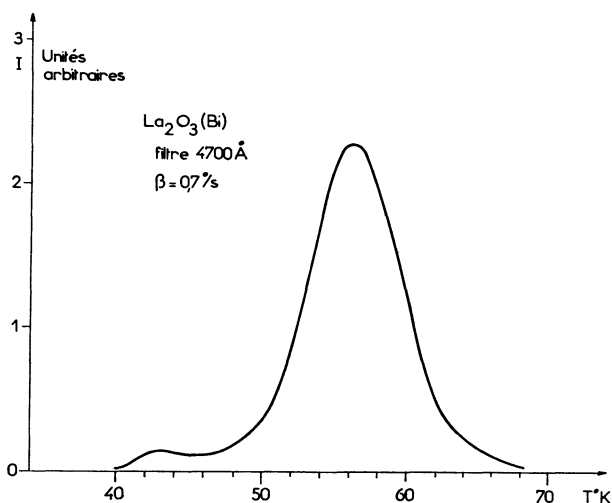


FIG. 20. — Spectre de thermoluminescence de $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ entre 10 et 77 °K.

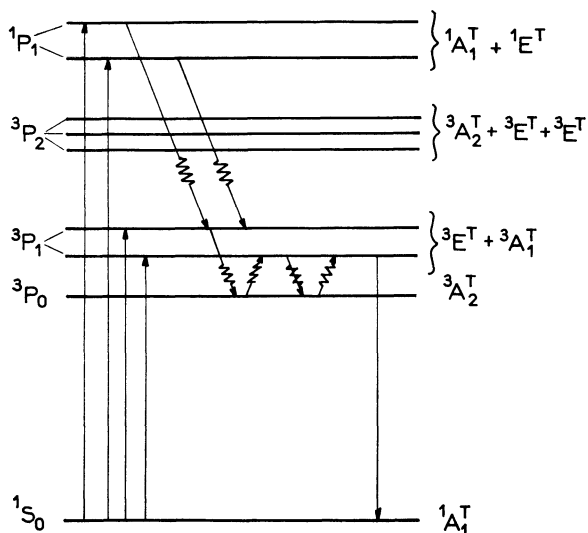


FIG. 21. — Cinétique de la fluorescence dans $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$.

Le processus de la fluorescence interne au centre Bi^{3+} dans La_2O_3 est résumé sur la figure 21 où l'on a tenu compte de tous les résultats expérimentaux obtenus à partir des spectres d'excitation, d'émission, de la thermoluminescence et des mesures des durées de vie.

IX. Conclusion. — L'étude du centre luminogène, Bi^{3+} dans les orthovanadates tétraédriques ScVO_4 , YVO_4 , GdVO_4 , les oxydes cubiques Sc_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 et l'oxyde de lanthane La_2O_3 , montre que les spectres d'excitation de la luminescence sont conditionnés par l'absorption propre de ces matrices, leur structure cristalline et le rayon d'ion de l'élément terre rare.

Cependant, dans toutes les matrices activées, les émissions sont dues à des transitions radiatives faisant intervenir les niveaux propres à l'ion Bi^{3+} , niveau fondamental ${}^1\text{S}_0$ et niveau excité ${}^3\text{P}_1$. Les mesures des durées de vie confirment cette attribution et mettent en évidence, à température suffisamment basse, l'intervention du niveau métastable ${}^3\text{P}_0$ qui fonctionne comme niveau piège.

Remerciements. — J'exprime mes sentiments de vive gratitude à Madame F. Gaume-Mahn, Directeur de Recherche au C. N. R. S. et à Monsieur le Professeur J. Janin qui ont dirigé ce travail. Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur D. Curie pour l'intérêt qu'il a montré à ces recherches et pour sa participation aux mesures de durées de vie.

Bibliographie

- [1] TOMA (S. Z.), MIKUS (F. F.) and MATHERS (J. E.), *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**, 147C.
- [2] DATTA (R. K.), *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**, 1057.
- [3] BLASSE (G.) and BRIL (A.), *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 217.
- [4] ZAZUBOVIC (S. G.), LUSCIK (N. E.), *Trudy IFA AN ESSSR*, 1961, **17**, 50.
- [5] YASUO UEHARA, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 961.
- [6] KROEGER (F. A.), OVERBEEK (J. Th. G.), GOORISSEN (J.) and BOOMGAARD (J. Van den), *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **96**, 132.
- [7] BOULON (G.), PEDRINI (C.), GAUME-MAHN (F.) et LORIERI (J.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1969, **269**, 133.

- [8] BOULON (G.), GAUME-MAHN (F.), JANIN (J.) et CURIE (D.), *Revue d'Optique*, 1967, **12**, 617.
- [9] HARTMANN (G.), Brevet français C. N. R. S., n° 1.464.074 du 17 novembre 1965.
- [10] MOORE (C.), Atomic Energy levels, Vol. III, Circular NBS 467 (1958).
- [11] CONDON (E. U.) and SHORTLEY (G. H.), *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press. Cambridge (1957).
- [12] CURIE (D.), *Champ cristallin et Luminescence*, Gauthier-Villars, Paris 1968.
- [13] BORCHARDT (H. J.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 504.
- [14] TOMA (S. Z.) and PALUMBO (D. T.), *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, 274.
- [15] BOULON (G.), Thèse de Doctorat de Spécialité Lyon (1^{er} mars 1968).
- [16] BOULON (G.), JANIN (J.) et GAUME-MAHN (F.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1968, **267**, 340.
- [17] LUSCIK (C. B.), LUSCIK (N. E.), MUUGA (I. A.), *Trudy IFA AN ESSSR*, 1963, **23**, 22.
- [18] BOULON (G.), Thèse de Doctorat ès Sciences. Lyon, 1^{er} juin 1970.
- [19] BLASSE (G.) and BRIL (A.), *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 2350.
- [20] TRINKLER (M. F.), PLYAVIN (I. K.), BERZIN (B. Y.) and EVERTE (A. K.), *Optics and Spectr.*, 1965, **19**, 213.
- [21] ILLINGWORTH (R.), *Phys. Rev.*, 1964, **136**, A 508.
- [22] TOMURA (M.), MASUOKA (T.) and NISHIMURA (H.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, **19**, 1982.
- [23] CURIE (D.), *Luminescence cristalline*. Dunod. Paris, 1960.
- [24] DEXTER (D. L.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 836.
-