



**HAL**  
open science

## Étude de la cinétique des centres luminogènes Bi<sup>3+</sup> dans les cristaux

G. Boulon, C. Pedrini, M. Guidoni, Ch. Pannel

► **To cite this version:**

G. Boulon, C. Pedrini, M. Guidoni, Ch. Pannel. Étude de la cinétique des centres luminogènes Bi<sup>3+</sup> dans les cristaux. *Journal de Physique*, 1975, 36 (3), pp.267-278. 10.1051/jphys:01975003603026700 . jpa-00208251

**HAL Id: jpa-00208251**

**<https://hal.science/jpa-00208251>**

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  
 8.840

## ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DES CENTRES LUMINOGENES $\text{Bi}^{3+}$ DANS LES CRISTAUX

G. BOULON, C. PEDRINI, M. GUIDONI et CH. PANNEL (\*)

Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon I, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 11 juin 1974, révisé le 5 décembre 1974)

**Résumé.** — On analyse les déclins de luminescence, à toutes températures comprises entre 4 et 500 K, des centres  $\text{Bi}^{3+}$  incorporés dans les oxydes de terres rares  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , les métaantimoniates  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$  et  $\text{SrSb}_2\text{O}_6$  avec et sans compensation de charge, et dans l'antimoniate de terre rare  $\text{Y}_2\text{LuSbO}_7$ . En utilisant de plus les résultats donnés par les études spectrales de ces luminophores, on met en évidence l'importance du rôle joué par le niveau métastable  $^3\text{P}_0$  dans les processus de photoluminescence et la séparation de l'état excité  $^3\text{P}_1$  en deux composantes. En particulier, on démontre l'existence d'une émission observable attribuée à la transition  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{S}_0$  aux très basses températures. Les modèles des centres luminogènes utilisés permettent de calculer les probabilités d'émission des niveaux excités ainsi que les écarts énergétiques qui les séparent.

**Abstract.** — Luminescent decays of  $\text{Bi}^{3+}$  centers incorporated in rare-earth oxides  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , in alkaline-earth antimonates  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$  and  $\text{SrSb}_2\text{O}_6$  with and without charge compensation, and in rare-earth antimonate  $\text{Y}_2\text{LuSbO}_7$  are studied in a large range of temperatures between 4 and 500 K. Moreover, using the results given by the spectral investigations of these phosphors, the prominent part taken by the  $^3\text{P}_0$  metastable level in the photoluminescent process and the splitting of  $^3\text{P}_1$  excited state in two components are shown. Specifically, the  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{S}_0$  transition occurs significantly at very low temperatures and results in an observable light emission. Level schemes are given for the luminescence centers, which allow us to compute the excited level emission probabilities and their energy differences.

**1. Introduction.** — Les centres bismuth luminescents, formés par l'introduction de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  dans des réseaux cristallins, peuvent être représentés par le schéma classique des niveaux d'énergie  $^1\text{S}_0$ ,  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_2$  et  $^1\text{P}_1$  de l'ion libre perturbé par le champ cristallin. Cette représentation est adoptée par la plupart des auteurs travaillant sur les ions isoélectroniques du mercure, et trouve sa justification dans le fait que la décomposition des niveaux due au champ cristallin reste faible et nettement inférieure à celle due au couplage spin-orbite [1].

En effet, même dans les cas où nous avons émis l'hypothèse que cette décomposition est observée expérimentalement, par exemple dans  $\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$  [2] et dans les oxydes de terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{Bi})$

$$\text{Ln} = \text{Sc, Lu, Y, Gd} [3, 4],$$

l'écart énergétique entre les composantes mesuré sur les spectres d'excitation de l'ordre de  $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ , reste bien inférieur à la grandeur de la constante spin-orbite de l'ion dans le cristal (plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$ ) [5].

La luminescence des différentes matrices inscrites dans le tableau I a déjà fait l'objet d'une première étude de notre part, portant essentiellement sur l'analyse des courbes d'excitation et d'émission [2, 3, 4, 6, 7]. Le but de ce travail est d'étudier la cinétique de la photoluminescence en analysant systématiquement les déclins en fonction de la température, et en calculant les probabilités des transitions radiatives et non radiatives des niveaux mis en jeux ainsi que leurs écarts énergétiques.

**2. Dispositifs expérimentaux.** — En raison, à la fois, du domaine très étalé de la température et de la variation considérable de la constante de déclin  $\tau$  entre  $10^{-9}$  et  $10^{-3}$  s, deux types d'appareillage ont dû être utilisés.

**2.1  $4\ \text{K} < T < 130\ \text{K}$ .** — On utilise un appareillage situé au Laboratoire de Luminescence I de l'Université de Paris VI, et décrit dans la référence [8].

Les phosphores sont déposés sur la pastille d'un cryostat à bain d'hélium et excités par les générateurs Amiot, Hartmann et Philips. Les déclins, de constantes comprises entre 800 et  $10\ \mu\text{s}$ , sont analysés au moyen d'un intégrateur Boxcar PAR 160.

(\*) Laboratoire de Luminescence I de l'Université de Paris VI.

TABLEAU I

Nature de la matrice	Symétrie ponctuelle du site activateur	Décomposition du niveau ${}^3P_1$ prévue par la théorie des groupes
$La_{2-x}Bi_xO_3$	$C_{3v}$	${}^3A_2 + {}^3E$
$Y_{2-x}Bi_xO_3$	$S_6$	${}^3A_u + {}^3E_u$
$Ca_{1-x}Bi_xSb_2O_6$	$C_2$	${}^3B + {}^3B + {}^3B$
$Ca_{1-2x}Na_xBi_xSb_2O_6$	$D_{3d}$	${}^3A_{2u} + {}^3E_u$
$Sr_{1-x}Bi_xSb_2O_6$		
$Sr_{1-2x}Na_xBi_xSb_2O_6$		
$Y_{2-x}Lu_{1-y}Bi_{x+y}SbO_7$	$D_{3d}$	${}^3A_{2u} + {}^3E_u$

2.2  $90\text{ K} < T < 500\text{ K}$ . — Le montage employé a été mis au point au laboratoire de spectroscopie et de luminescence de l'Université de Lyon I [9].

L'excitation se fait à l'aide des raies émises par une lampe à azote pulsée TRW (88 A). Un oscilloscope à échantillonnage enregistre les constantes de déclin des produits jusqu'à  $6 \times 10^{-9}$  s.

3. Résultats expérimentaux. — Les centres  $Bi^{3+}$  sont excités dans la bande principale d'absorption généralement attribuée à la transition  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ .

En raison des variations importantes de  $\tau$  et de l'interprétation théorique en fonction d'exponentielles de Boltzmann, on représente graphiquement les courbes  $\log \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Elles sont semblables pour toutes les matrices. A titre d'exemple, on donne la courbe relative à  $Sr_{0,98}Bi_{0,01}Na_{0,01}Sb_2O_6$  (Fig. 1). On distingue principalement trois parties.

3.1  $T < 40\text{ K}$ . —  $\tau$  atteint une valeur limite comprise entre 300 et 800  $\mu\text{s}$  suivant les matrices.

3.2  $40\text{ K} < T < 250$  à  $400\text{ K}$  SELON LA MATRICE. —  $\tau$  décroît selon une exponentielle, la fonction  $\log \tau = f(1/T)$  étant linéaire. Nous verrons plus loin que les points expérimentaux compris entre 40 et 60 K suivent en fait cette même loi linéaire si on tient compte d'un terme additif.

3.3  $T > 250$  à  $400\text{ K}$  SELON LA MATRICE. —  $\log \tau$  s'écarte de la droite précédente et diminue plus rapidement. C'est le domaine d'intervention des transitions non radiatives. Les enregistrements se trouvent alors limités, d'une part à cause de l'intensité de fluorescence qui devient très faible et d'autre part en raison de la constante de temps de l'appareil ( $\sim 5 \times 10^{-9}$  s).

De plus, on constate qu'à partir d'une certaine température, variable selon les luminophores, le déclin peut être représenté par la somme de deux exponentielles de constantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$ .

4. Interprétation. — On considère des processus d'excitation où seul intervient l'état  ${}^3P_1$ , les longueurs d'onde utilisées ne permettant pas d'atteindre les états supérieurs  ${}^3P_2$  et  ${}^1P_1$ . Dans l'hypothèse selon laquelle les niveaux de l'ion libre  $Bi^{3+}$  sont forte-

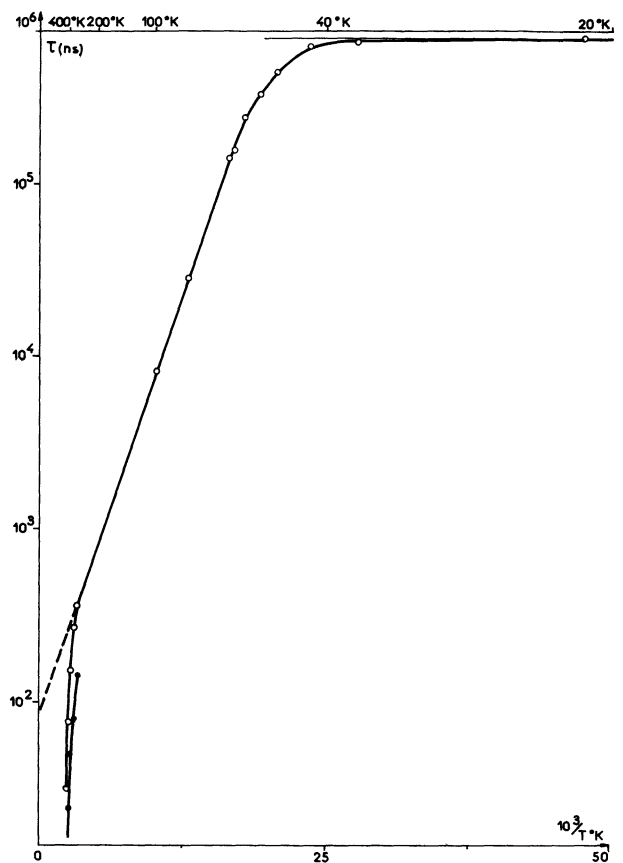


FIG. 1. — Courbe  $\log \tau = f(1/T)$  relative à  $Sr_{0,98}Bi_{0,01}Na_{0,01}Sb_2O_6$ .

ment abaissés dans les cristaux sans qu'il se produise de perturbation de leurs positions respectives, il faut aussi tenir compte de la présence du niveau métastable  ${}^3P_0$  situé juste en dessous de  ${}^3P_1$  [3]. En outre, selon la nature de la symétrie, le niveau excité  ${}^3P_1$  peut être scindé en deux dans  $La_2O_3(Bi)$ ,  $CaSb_2O_6(Bi)$ ,  $SrSb_2O_6(Bi)$ ,  $Y_2LuSbO_7(Bi)$ , et le site  $S_6$  de  $Y_2O_3(Bi)$  ou trois composantes dans le site  $C_2$  de  $Y_2O_3(Bi)$  (Tableau I).

Il faut donc essayer d'interpréter la cinétique avec un système comprenant au minimum quatre niveaux (Fig. 2).

On a été amené à supposer que la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$  intervient dans le mécanisme d'émission

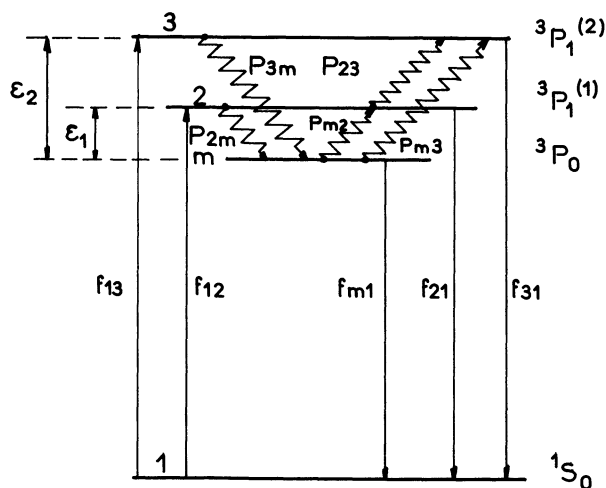


FIG. 2. — Schéma d'un système à quatre niveaux.

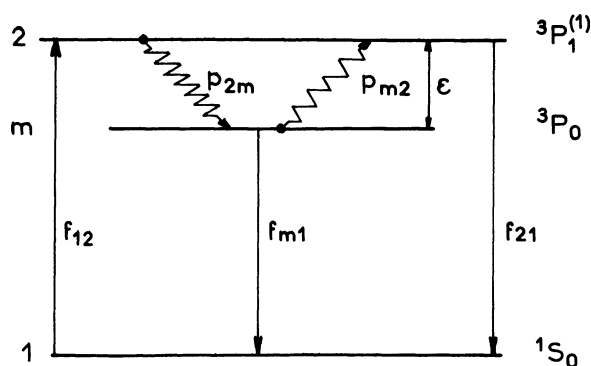


FIG. 3. — Schéma d'un système à trois niveaux.

bien que le niveau  $^3\text{P}_0$  soit métastable. On verra qu'effectivement elle apporte une contribution importante à l'émission totale aux très basses températures où l'émission normale  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  prend une intensité très faible en raison de la chute de la population du niveau  $^3\text{P}_1$  à ces températures. L'absorption par la transition inverse  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_0$  reste négligeable devant l'absorption  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  et on supposera que seule cette dernière transition intervient dans le mécanisme d'excitation.

D'autre part, en ce qui concerne l'émission normale  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ , on n'étudiera que la composante provenant du sous-niveau  $^3\text{P}_1^{(1)}$ . Remarquons que dans tous les produits, sauf  $\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$ , la séparation des maximums des bandes larges aussi bien des spectres d'excitation que des spectres d'émission est rendue très difficile par le faible écart énergétique noté  $\epsilon_2 - \epsilon_1$  sur la figure 2. On a déjà montré dans la référence [2], que le phosphore  $\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$  donne lieu à deux émissions qui peuvent être associées aux transitions  $^3\text{P}_1^{(2)} \rightarrow ^1\text{S}_0$  (fluorescence violette) et  $^3\text{P}_1^{(1)} \rightarrow ^1\text{S}_0$  (fluorescence verte). Dans la suite de ce travail on ne s'intéressera qu'à l'émission verte dont le comportement thermique des durées de vie est semblable à celui des autres produits. L'émission violette, notable qu'en dessous de 100 K, paraît plus fortement influencée par la présence de l'autre sous-niveau  $^3\text{P}_1^{(1)}$  que par le niveau piège  $^3\text{P}_0$ .

Comme l'écart  $^3\text{P}_1^{(2)} - ^1\text{S}_0$  est plus élevé que  $^3\text{P}_1^{(1)} - ^1\text{S}_0$ , il est permis de penser que les transitions non radiatives  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1^{(2)}$  et  $^3\text{P}_1^{(1)} \rightarrow ^3\text{P}_1^{(2)}$  seront négligeables par rapport aux transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1^{(1)}$  lorsque la température reste suffisamment basse et on tentera d'expliquer la cinétique simplement à l'aide d'un système à trois niveaux dont l'un est métastable (Fig. 3). Aux températures plus élevées, on devra utiliser le modèle comprenant les sous-niveaux  $^3\text{P}_1^{(1)}$  et  $^3\text{P}_1^{(2)}$ .

4.1 CINÉTIQUE DE FLUORESCENCE AUX BASSES TEMPÉRATURES (JUSQU'À 250 K). — On désigne par  $f_{ij}$  la somme des probabilités radiatives  $A_{ij}$  et non radiatives  $p_{ij}$  entre les niveaux  $i$  et  $j$  :  $f_{ij} = A_{ij} + p_{ij}$  donc  $f_{21} = A_{21} + p_{21}$ .

Aux basses températures, on admet que  $p_{ij}$  est négligeable devant  $A_{ij}$  donc :  $f_{21} = A_{21}$  et  $f_{m1} = A_{m1}$ .

Après excitation dans le niveau  $^3\text{P}_1^{(1)}$ , il peut se produire une retombée directe sur le niveau fondamental  $^1\text{S}_0$  et une autre sur le niveau piège  $^3\text{P}_0$  par la transition  $^3\text{P}_1^{(1)} \rightarrow ^3\text{P}_0$  (probabilité non radiative  $p_{2m}$ ). Ce niveau peut alors contribuer à l'émission de fluorescence de deux façons :

— soit directement par une transition  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{S}_0$  dont la probabilité  $f_{m1}$  est beaucoup plus faible que celle de la transition  $^3\text{P}_1^{(1)} \rightarrow ^1\text{S}_0$  ;

— soit par la remontée  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1^{(1)}$  avec une probabilité  $p_{m2}$  telle que :

$$p_{m2} = p_{2m} \exp(-\epsilon/kT),$$

lorsqu'il y a équilibre thermique entre ces niveaux.

Dans cette relation,  $\epsilon$  représente la profondeur de piège c'est-à-dire la différence entre les minimums des courbes de configuration relatives à chaque état.

Dans ce processus :

$$A_{21} \gg A_{m1},$$

$$p_{2m} \gg p_{m2} \text{ aux très basses températures,}$$

$$p_{m2} \rightarrow p_{2m} \text{ lorsque la température augmente.}$$

Faisons le bilan des populations :

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = -n_1 A_{12} + n_2 A_{21} + n_m A_{m1} \\ \frac{dn_m}{dt} = n_2 p_{2m} - n_m(p_{m2} + A_{m1}) \\ \frac{dn_2}{dt} = n_1 A_{12} - n_2(p_{2m} + A_{21}) + n_m p_{m2} . \end{cases}$$

La désexcitation de chaque niveau est décrite par la somme de deux exponentielles dont les constantes de temps sont solutions d'une équation du second degré [3].

Selon le domaine de température étudié on est contraint d'envisager quelques approximations afin d'obtenir des relations littérales relativement simples qui puissent être confrontées avec les variations expérimentales.

4.1.1 *Domaine des très basses températures* ( $T < 60$  K). — En tenant compte de l'inégalité :

$$A_{21} + p_{2m} \gg A_{m1} + p_{m2},$$

on trouve les constantes de déclin :

$$\frac{1}{\tau_1} = A_{m1} + \frac{A_{21} p_{m2}}{p_{2m} + A_{21}}$$

$$\frac{1}{\tau_2} = p_{2m} + A_{21} -$$

$$- \frac{A_{21} p_{m2} + A_{m1} p_{2m} + A_{21} A_{m1}}{p_{2m} + A_{21}}.$$

Les résultats expérimentaux qui suivent indiquent que  $A_{21} \sim 10^7$  à  $10^8$  s<sup>-1</sup>,  $A_{m1} \sim 10^3$  s<sup>-1</sup> et l'on peut raisonnablement penser que la probabilité de la relaxation  $p_{2m}$ , supérieure à  $A_{21}$ , atteint  $10^9$  s<sup>-1</sup>. On a donc  $\tau_2 \ll \tau_1$ , si bien que l'appareillage ne permet d'enregistrer que la constante  $\tau_1$  et que le déclin doit apparaître exponentiel. L'influence de la température sur  $\tau_1$  prend ainsi la forme :

$$\frac{1}{\tau} = A_{m1} + \left( \frac{1}{A_{21}} + \frac{1}{p_{2m}} \right)^{-1} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)$$

et

$$\text{Log} \left( \frac{1}{\tau} - A_{m1} \right) = \text{Log} \left( \frac{1}{A_{21}} + \frac{1}{p_{2m}} \right)^{-1} - \left( \frac{\varepsilon}{k} \right) \frac{1}{T},$$

donc une variation linéaire de  $\text{Log} \left( \frac{1}{\tau} - A_{m1} \right)$  en fonction de  $1/T$ .

Remarques :

— si  $T$  tend vers zéro,  $\tau \rightarrow 1/A_{m1}$ ,

— si  $T$  croît,  $\tau \rightarrow \left( \frac{1}{A_{21}} + \frac{1}{p_{2m}} \right)^{-1} \sim \frac{1}{A_{21}}$ .

4.1.2 *Domaine des températures plus élevées* ( $60$  K  $< T < 250$  K). — Il y a toujours équilibre thermique entre les niveaux  $^3P_1^{(1)}$  et  $^3P_0$  et la somme des probabilités non radiatives  $p_{2m} + p_{m2}$  est nettement plus grande que la somme des probabilités radiatives  $A_{21} + A_{m1}$ .

On obtient des relations beaucoup plus simples que précédemment :

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{A_{m1} p_{2m} + A_{21} p_{m2}}{p_{2m} + p_{m2}} =$$

$$= \frac{A_{m1} + A_{21} \exp(-\varepsilon/kT)}{1 + \exp(-\varepsilon/kT)}$$

$$\frac{1}{\tau_2} = p_{2m} + p_{m2}.$$

Là encore  $\tau_2 \ll \tau_1$ , et l'on ne devrait observer qu'un seul déclin exponentiel de constante  $\tau_1$  dont l'expression littérale peut s'écrire :

$$\tau_1 = \frac{1 + \exp(-\varepsilon/kT)}{A_{m1} + A_{21} \exp(-\varepsilon/kT)} \sim \frac{1}{A_{21}} (1 + \exp(\varepsilon/kT))$$

puisque dans ce domaine de température

$$A_{m1} \ll A_{21} \exp(-\varepsilon/kT).$$

On verra, de plus, que les valeurs de  $\varepsilon$  (quelques centièmes d'eV) permettent de négliger l'unité devant l'exponentielle en dessous de 250 K (Tableau V)

$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \exp(\varepsilon/kT)$$

et la variation du  $\text{Log} \tau$  en fonction de  $1/T$  est linéaire :

$$\text{Log} \tau = -\text{Log} A_{21} + \left( \frac{\varepsilon}{k} \right) \frac{1}{T}.$$

4.1.3 *Calcul des paramètres d'après les résultats expérimentaux*. — Le domaine des très basses températures ne produit effectivement qu'un déclin exponentiel dont on indique la variation thermique de  $\tau$  sur la figure 4.

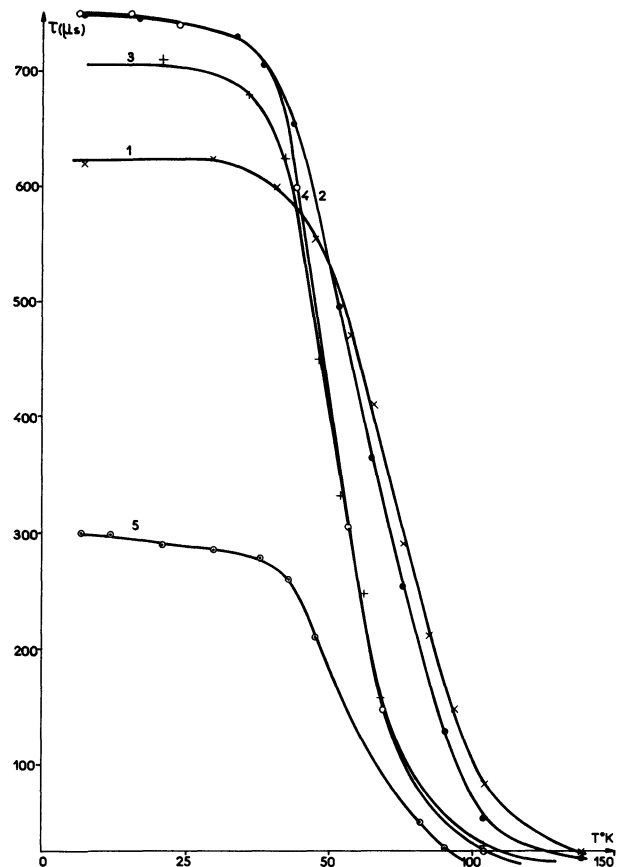


FIG. 4. — Variations de la durée de vie  $\tau$  en fonction de la température  $T$ . 1)  $\text{Ca}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ; 2)  $\text{Ca}_{0,965}\text{Bi}_{0,035}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ; 3)  $\text{Sr}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ; 4)  $\text{Sr}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ; 5)  $\text{La}_{1,99}\text{Bi}_{0,01}\text{O}_3$ .

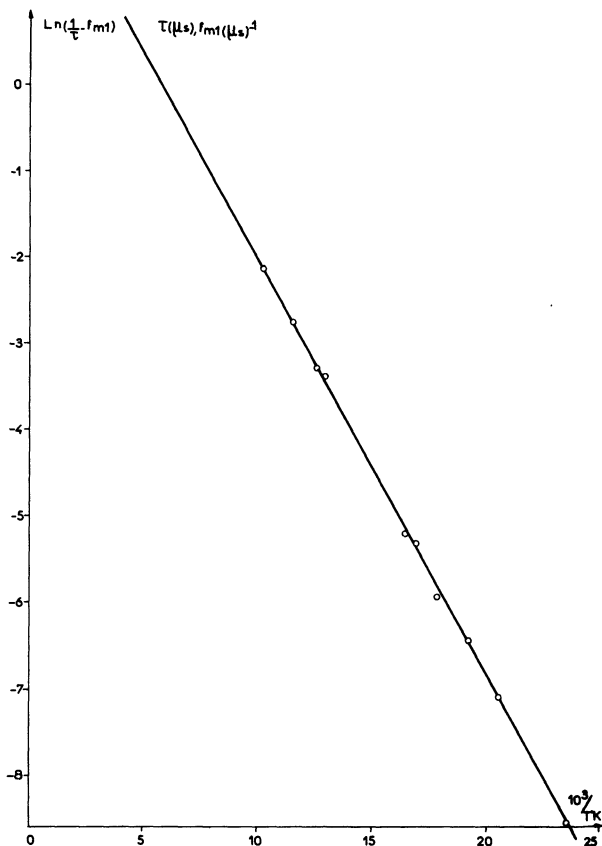


FIG. 5. — Courbe  $\text{Ln} \left( \frac{1}{\tau} - f_{m1} \right) = f(1/T)$  relative à  $\text{Sr}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ .

A titre d'exemple, on montre, sur la figure 5, que la variation de  $\text{Log} \left( \frac{1}{\tau} - f_{m1} \right)$  relative au méta-antimoniate de strontium est bien linéaire en bon accord avec le modèle proposé précédemment. Entre 60 et 250 K, les points expérimentaux vérifient bien la relation plus simple

$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \exp(\varepsilon/kT)$$

comme on peut s'en rendre compte sur les figures 10, 11, 12, 14 et 15.

Dans le tableau II, les valeurs de  $A_{m1}$  sont déduites des valeurs limites des constantes de déclin à la température de l'hélium liquide. Les pentes des droites expérimentales fournissent la profondeur  $\varepsilon$ . Enfin, les ordonnées à l'origine donnent les valeurs de  $A_{21}$  que l'on a comparées à celles directement calculées par la relation classique qui se déduit de la formule de Smakula par application du principe du bilan détaillé [10]

$$A_{21} = 1,5 \times 10^{-16} \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{\lambda_{\text{max}}^2}{f}$$

$g_1 = 1, g_2 = 3$  : poids statistique des niveaux ;  
 $n$  = indice de réfraction tel que  $n^4 \sim 6$  ;  
 $f$  = force d'oscillateur = 0,15 d'après Jørgensen [5] ;  
 $\lambda_{\text{max}}$  = longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption.

TABLEAU II

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bi)		Y <sub>2</sub> LuSbO <sub>7</sub> (Bi)	CaSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (Bi)		SrSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (Bi)	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bi)	(C <sub>2</sub> )		compensé	non compensé	compensé	non compensé
$A_{m1}$ (s <sup>-1</sup> )	$3,3 \times 10^3$	$2 \times 10^3$		$1,6 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$
$A_{21}$ (s <sup>-1</sup> )	$2 \times 10^7$	$5,5 \times 10^6$ $1,5 \times 10^7$	$3,3 \times 10^7$ $7,1 \times 10^7$	$2,0 \times 10^7$	$1,9 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$	$1,6 \times 10^7$
$\varepsilon$ (eV)	0,046	0,035 0,035	0,057 0,054	0,051	0,046	0,042	0,041
$A_{21}$ d'après $\lambda_{\text{max}}$ (s <sup>-1</sup> )	$2 \times 10^7$	$1,6 \times 10^7$	$2 \times 10^7$	$5,3 \times 10^7$		$4,7 \times 10^7$	

4.1.4 Discussion. — Les valeurs de  $A_{21}$  calculées et mesurées sont comparables et bien de l'ordre de grandeur de ce que l'on pouvait attendre pour un centre Bi<sup>3+</sup> isoélectronique de Hg, Tl<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>. Une publication récente précise que la durée de vie radiative du mercure, atome libre, est

$$\tau = 1,17 \times 10^{-7} \text{ s [11].}$$

En outre, les travaux sur les centres activateurs Tl<sup>+</sup> et Pb<sup>2+</sup> dans les halogénures alcalins réalisés seulement entre 80 et 400 K et avec un éclair exciteur supérieur à 10<sup>-8</sup> s, fournissent des constantes  $A_{21}$  voisines des nôtres [12]. Quant à  $A_{m1}$ , cette probabilité n'avait jamais été mesurée avec précision.

Remarquons sur la figure 17 que les quantités  $\Delta = {}^3P_1 - {}^3P_0$  et  $\varepsilon$  peuvent être différentes, mais on a toujours  $\Delta \geq \varepsilon$ . De plus, ces grandeurs ne peuvent être mesurées ou calculées par les mêmes procédés puisque l'une,  $\Delta$ , fait intervenir les phénomènes d'excitation alors que  $\varepsilon$  n'est concernée que par les phénomènes d'émission.

Pour montrer que les valeurs  $\varepsilon$  obtenues par la mesure des déclins sont bien de l'ordre de grandeur attendue, on peut citer certains résultats connus sur ces mêmes activateurs incorporés dans d'autres matrices. Astafeva *et al.* mesurent expérimentalement  $\Delta = 0,29$  eV pour LiH(Tl) et  $\Delta = 0,25$  eV pour LiH(Bi) [14]. Lushchik *et al.* enregistrent  $\Delta \simeq 0,2$  eV sur une série d'halogénures alcalins dopés par les

ions isoélectroniques du mercure [16]. Nous-mêmes, trouvons 0,13 eV dans  $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$  [4]. Théoriquement, Fowler prévoit  $\Delta \simeq 0,1$  eV pour tous les ions du type  $(ns^2)$  [15] et Uehara calcule  $\Delta = 0,06$  eV sur le système  $\text{ZnS}(\text{Bi})$  [13]. Enfin, des calculs d'orbitales moléculaires, effectués récemment dans notre laboratoire, sur les pseudo-molécules du type  $(\text{BiO}_6)^{9-}$  et qui seront publiés prochainement, montrent que  $\Delta$  se situe toujours autour de 0,1 eV. Comme on peut s'en rendre compte sur le tableau III cette énergie est systématiquement beaucoup plus petite que la constante de couplage spin orbite  $\zeta$  de l'ion libre et bien sûr de celle calculée pour l'ion prisonnier de quelques matrices.

TABLEAU III

	$\zeta$ (eV)	Références
$\text{Bi}^{3+}$ libre	2,11	[13]
$\text{Tl}^+$ libre	1,01	[17]
Complexes chlorés (Bi)	0,72	[5]
$\text{ZnS}(\text{Bi})$	0,68	[13]
$\text{KCl}(\text{Tl})$	0,69	[17]

Les ions isoélectroniques du mercure et en particulier  $\text{Bi}^{3+}$ , sont donc caractérisés par un rapport des constantes  $\zeta/\varepsilon$  très élevé qui peut dépasser dix tandis que le rapport  $\zeta/\Delta$  est compris entre 2,4 et 12.

4.2 MISE EN ÉVIDENCE DE L'ÉMISSION ISSUE DU NIVEAU  $^3\text{P}_0$ . — 4.2.1 *Etude des populations des niveaux  $^3\text{P}_1^{(1)}$  et  $^3\text{P}_0$ .* — Reprenons les équations de base sur les calculs des populations [4]. On a, en négligeant la composante de constante  $\tau_2$  très

courte :

$$n_2(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)$$

$$n_m(t) = a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right).$$

L'observation n'est réalisée que sur la somme :

$$n_2(t) + n_m(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right).$$

La constante  $\tau_1$  étant la même pour les deux niveaux  $^3\text{P}_1^{(1)}$  et  $^3\text{P}_0$ , il n'est pas possible de distinguer leurs émissions propres par enregistrement des déclin.

Le nombre de photons émis par unité de temps par chaque niveau est :

$$N(^3\text{P}_1^{(1)}) = A_{21} \times a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)$$

$$N(^3\text{P}_0) = A_{m1} \times a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right).$$

On peut donc évaluer la température  $T_1$  pour laquelle les nombres de photons émis par  $^3\text{P}_1^{(1)}$  et  $^3\text{P}_0$  sont égaux c'est-à-dire pour :

$$\frac{A_{21}}{A_{m1}} = \frac{a_2}{a_1}.$$

La résolution des équations différentielles complétée par l'hypothèse de la thermalisation conduit à :

$$\frac{a_1}{a_2} = \exp(-\varepsilon/kT_1)$$

TABLEAU IV

Luminophores	$\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$	$\text{CaSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$		$\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$		$\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Bi})$ (site $C_2$ )
		compensé	non compensé	compensé	non compensé	
$\frac{A_{21}}{A_{m1}}$	$6,1 \times 10^3$	$1,25 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	$2,75 \times 10^3$
$\frac{\varepsilon}{k}$	530	588	530	484	472	403
$T_1$ K	61	62	55	51	50	51

TABLEAU V

Exemple de  $\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$

$T$ K	20	30	40	50	60	70
$\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$	$3,1 \times 10^{-11}$	$9,9 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-6}$	$6,3 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-4}$
$r = \frac{A_{21}}{A_{m1}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-3}$	0,07	0,81	4	13
$T$ K	80	100	150	200	250	300
$\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$	$2,4 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-3}$	0,04	0,09	0,144	0,2
$r = \frac{A_{21}}{A_{m1}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$	31	103	516	1 157	$1,9 \times 10^3$	$2,6 \times 10^3$

d'où

$$T_1 = \frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{1}{\text{Log} \frac{A_{21}}{A_{m1}}} \quad (\text{Tableau IV}).$$

Ce n'est qu'en dessous de la température  $T_1$  que l'intensité énergétique de fluorescence issue de  ${}^3\text{P}_0$  est importante. Le tableau V montre que le domaine des températures où les deux émissions ont lieu avec des intensités décelables est assez étroit

$$(40 \text{ K} < T < 75 \text{ K}).$$

Autour de cette température  $T_1$ , l'expérience devrait donner deux bandes de fluorescence comparables associées aux transitions  ${}^3\text{P}_1^{(1)} \rightarrow {}^1\text{S}_0$  et  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ .

4.2.2 Analyse des spectres d'émission aux basses températures. — En raison des écarts trop faibles entre les maximums des bandes d'émission, il est impossible de résoudre d'une façon significative le spectre en deux composantes. Par contre, le déplacement du maximum de la bande large ainsi que l'évolution de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température nous fournissent de précieux renseignements.

$\alpha$ ) Le maximum  $\lambda_{\text{max}}$  de la bande d'émission des produits étudiés se déplace du côté des grandes énergies.

Payen de la Garanderie prévoit pour un centre luminogène une loi de variation dont l'expression littérale est la suivante, lorsque les constantes de force  $k_e$  et  $k_f$  sont égales [18] :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{max}}} = \frac{1}{\lambda_{0\text{max}}} - \frac{k_f r_0 C_1}{2 hc \left( \beta_0 \text{th} \left( \frac{h\nu_e}{2 kT} \right) - C_2 \right)},$$

( $\lambda_0$  à 0 K).

- $\beta_0, C_1, C_2$  sont des constantes ;
- $h\nu_e$  : quantum de vibration de l'état excité ;
- $c$  : célérité de la lumière.

Comme on a toujours  $\beta_0 \text{th}(h\nu_e/2 kT) > C_2$ , le sens du déplacement dépend du signe de la constante  $C_1$ . La variation expérimentale de  $1/\lambda_{\text{max}}$  ou  $(h\nu)_{\text{max}}$  indique que  $C_1$  est négatif pour nos produits.

Pour les valeurs habituellement calculées de  $h\nu_e$  et  $k_f$  des centres  $\text{Bi}^{3+}$ , cette fonction reste constante en dessous de 70 K. Or les figures 6 et 7 montrent, au contraire, qu'autour de la valeur théorique  $T_1$ , on observe un brusque déplacement des maximums. Ce résultat expérimental confirme donc l'hypothèse selon laquelle pour  $T < 40 \text{ K}$ , le maximum caractériserait la fluorescence  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  et pour  $T > 75 \text{ K}$  il serait relatif à la transition  ${}^3\text{P}_1^{(1)} \rightarrow {}^1\text{S}_0$ .

Dans le domaine de température intermédiaire, les deux émissions seraient présentes et le déplacement soudain du maximum serait lié à la variation extrêmement rapide de  $r$ , rapport du nombre de

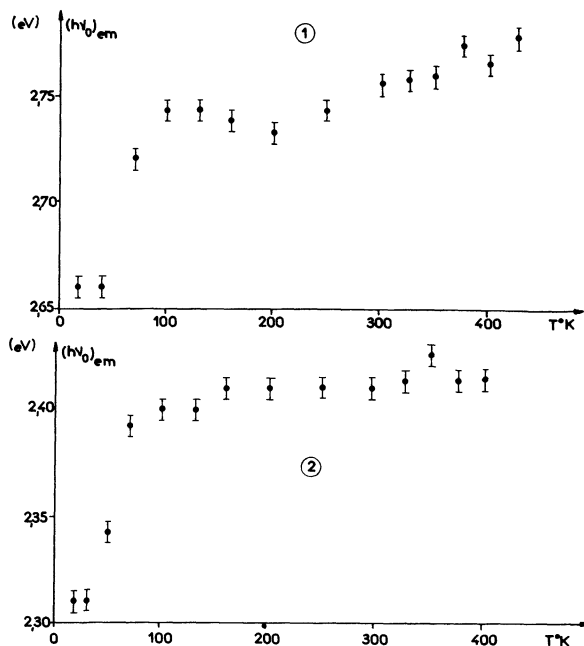


FIG. 6. — Variations du maximum de la bande d'émission en fonction de la température.

1)  $\text{Ca}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ; 2)  $\text{Sr}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ .

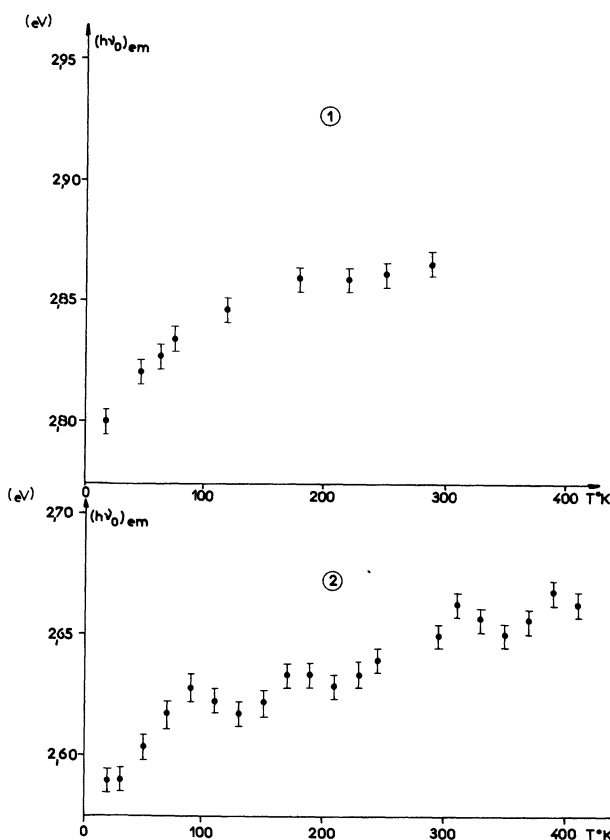


FIG. 7. — Variations du maximum de la bande d'émission en fonction de la température. 1)  $\text{Y}_2\text{LuSbO}_7(0,01 \text{ Bi})$ ; 2)  $\text{La}_{1,99}\text{Bi}_{0,01}\text{O}_3$ .



photons émis par  ${}^3P_1^{(1)}$  et  ${}^3P_0$  en fonction de la température (Tableau V). Signalons que ce phénomène n'est pas observé dans l'évolution des maximums des spectres d'excitation, ce qui montre que l'absorption due à la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$  reste toujours parfaitement négligeable devant celle associée à  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ .

$\beta$ ) En admettant une résolution gaussienne des spectres de fluorescence, la variation thermique de la largeur de bande à mi-hauteur est donnée par la formule classique :

$$\delta(T) = \delta(0) \left( \coth \frac{h\nu_e}{2kT} \right)^{1/2}.$$

On trouve, dans le cas de nos produits où les quanta de vibration sont voisins de 0,030 eV, que  $\delta(T)$  reste très sensiblement égal à  $\delta(0)$  quand  $T < 70$  K. Or, dans tous les luminophores étudiés, on observe un brusque élargissement de la bande d'émission aux températures voisines de la valeur théorique  $T_1$ . Ce phénomène est particulièrement évident pour  $\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$  (Fig. 8).

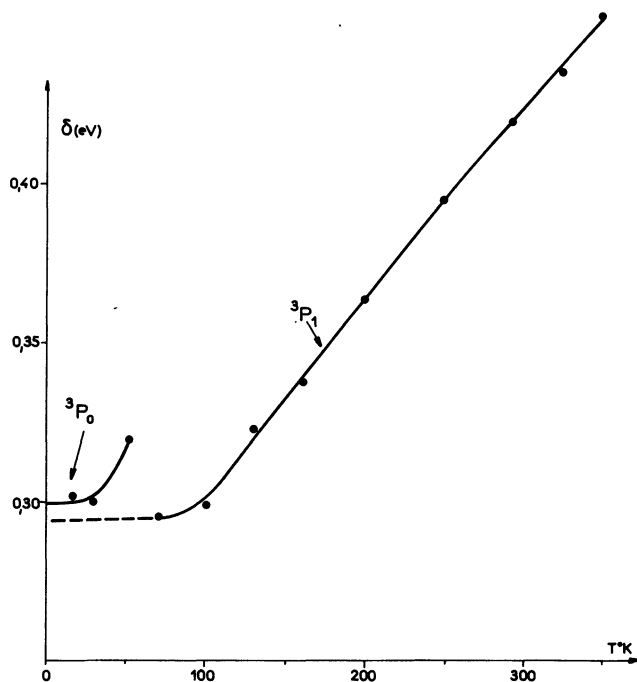


FIG. 8. — Variation de la largeur à mi-hauteur  $\delta$  de la bande d'émission de  $\text{Sr}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$  en fonction de la température.

Ce fait expérimental s'explique donc parfaitement si l'on admet qu'autour de la température  $T_1$ , deux émissions peuvent avoir lieu simultanément avec des intensités comparables en bon accord avec le modèle proposé.

4.2.3 *Variations thermiques.* — Tant que nous sommes dans le domaine des basses températures, le rendement quantique de fluorescence,  $\eta$ , devrait rester voisin de l'unité, puisqu'on néglige les transitions non radiatives.

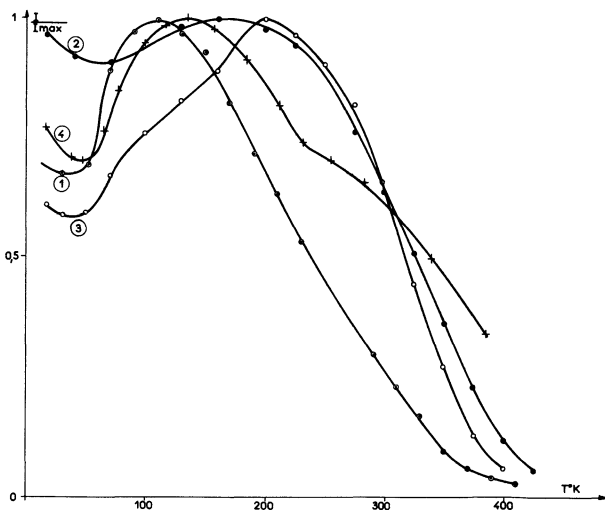


FIG. 9. — Courbes de variation thermique. 1)  $\text{La}_{1,99}\text{Bi}_{0,01}\text{O}_3$ ; 2)  $\text{Ca}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ; 3)  $\text{Sr}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ; 4)  $\text{Y}_2\text{LuSbO}_7(0,01 \text{ Bi})$ .

L'examen des courbes de variation thermique de la figure 9 montre que ce n'est pas le cas dans tous nos produits. On observe en effet une évolution complexe avec la présence d'un minimum et d'un maximum. Ces courbes ont été obtenues en mesurant l'aire du spectre d'émission global. Ce phénomène est en très bon accord avec l'hypothèse de l'émission du niveau métastable. En effet, aux très basses températures ( $T < 40$  K), la variation thermique concerne exclusivement la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$ ; aux températures supérieures à environ 100 K, cette variation se rapporte uniquement à l'émission de  ${}^3P_1$ . Dans le domaine de température intermédiaire, la courbe traduirait alors l'évolution simultanée des deux bandes non résolues, d'où l'absence du palier caractéristique d'un seul niveau excité.

L'étude conjuguée des populations des niveaux et des propriétés spectrales des transitions permet donc de mettre en évidence, pour la première fois, l'émission directe  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$  lorsqu'on excite le niveau supérieur  ${}^3P_1$ .

4.3 CINÉTIQUE DE FLUORESCENCE AUX HAUTES TEMPÉRATURES. — Quand la température augmente, l'expérience montre d'une part, que les points représentant les constantes  $\tau$  ne se placent plus sur la droite théorique, et d'autre part, que la courbe de déclin peut être représentée par une somme de deux exponentielles (Fig. 10, 11, 12).

4.3.1 *Intervention des transitions non radiatives.* — Par définition, le rendement quantique de fluorescence s'écrit :

$$\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_{\text{exp}}} = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{\text{nr}}}$$

$\tau_r$  = constante radiative,

$\tau_{\text{nr}}$  = constante non radiative

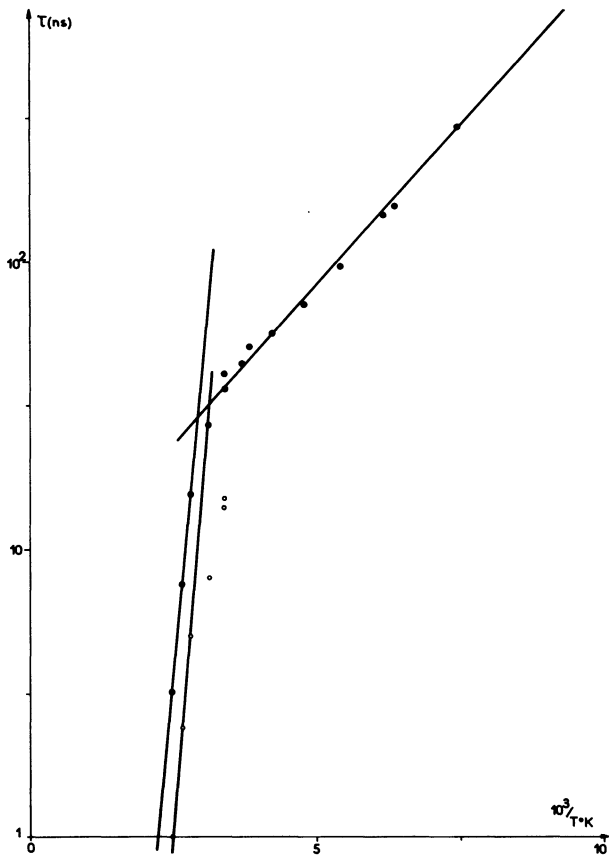


FIG. 10. — Courbe  $\text{Log}(\tau) = f(1/T)$  relative à  $\text{La}_{1,99}\text{Bi}_{0,01}\text{O}_3$  dans le domaine des hautes températures.

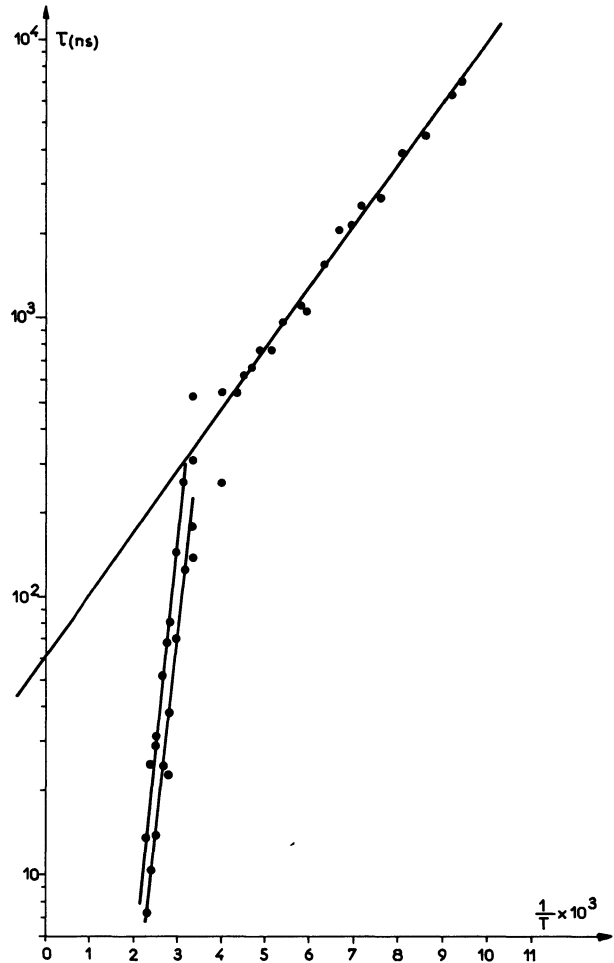


FIG. 12. — Courbe  $\text{Log}(\tau) = f(1/T)$  relative à  $\text{Sr}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$  dans le domaine des hautes températures.

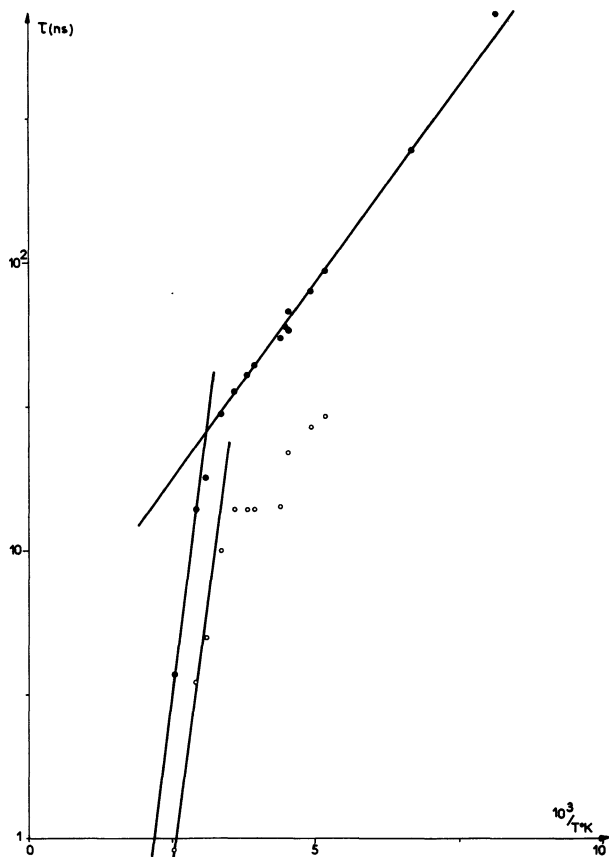


FIG. 11. — Courbe  $\text{Log}(\tau) = f(1/T)$  relative à  $\text{Ca}_{0,965}\text{Bi}_{0,035}\text{Sb}_2\text{O}_6$  dans le domaine des hautes températures.

et

$$\tau_{\text{exp}} = \eta \cdot \frac{1 + e^{-\epsilon/kT}}{A_{m1} + A_{21} e^{-\epsilon/kT}}$$

Dans le domaine de l'extinction thermique, il y a compétition entre les transitions radiatives et non radiatives. On doit alors vérifier la loi de F. Perrin, qui pose la proportionnalité entre la durée de vie  $\tau(T)$  et le rendement  $\eta(T)$  de la fluorescence lorsque la température  $T$  varie. On constate en effet sur la figure 13, qu'on a bien  $I(T) = K \cdot \eta(T) = K' \tau(T)$  ( $K$  et  $K'$  sont des constantes).

On remarque enfin que les points expérimentaux relatifs à  $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Bi})$  et  $\text{Y}_2\text{LuSbO}_7(\text{Bi})$  restent alignés aux températures élevées (Fig. 14 et 15), en accord avec les courbes de variations thermiques de ces produits [6, 7].

4.3.2 Hypothèse du dédoublement du niveau  $^3\text{P}_1$ . — Ce dédoublement est attendu théoriquement dès que la symétrie du site devient inférieure à la symétrie cubique ( $D_{3d}$ ,  $C_{3v}$ , ...). Notre étude des spectres d'excitation et d'émission montre qu'effectivement, pour  $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Bi})$  et  $\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$ , le dédoublement

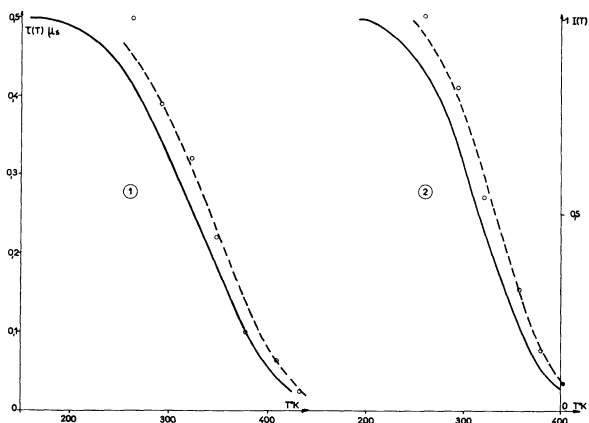


FIG. 13. — Vérification de la loi de F. Perrin. Comparaison, dans le domaine de l'extinction thermique, des courbes  $I = f(T)$  (traits pleins) avec les courbes  $\tau = f(T)$  (traits pointillés).  
1)  $\text{Ca}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ ; 2)  $\text{Sr}_{0,98}\text{Bi}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Sb}_2\text{O}_6$ .

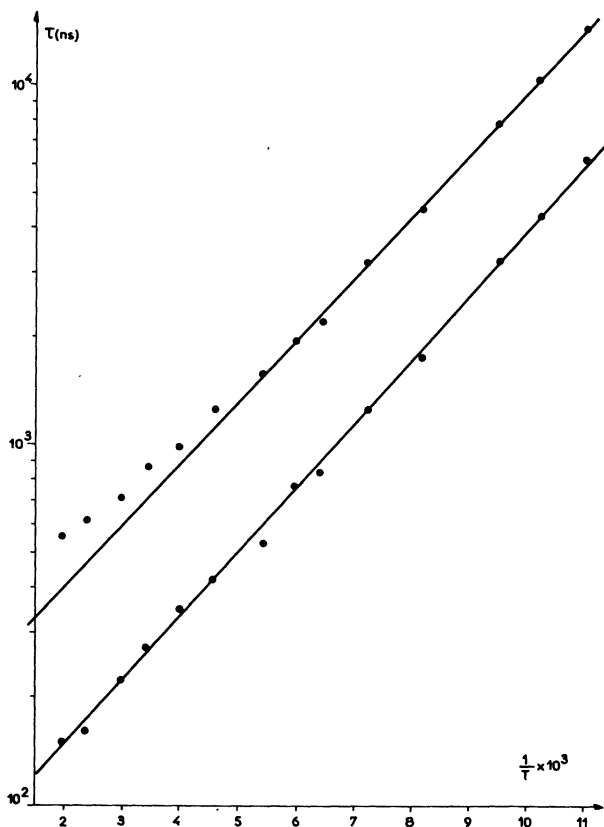


FIG. 14. — Courbe  $\text{Log}(\tau) = f(1/T)$  relative à  $\text{Y}_{1,99}\text{Bi}_{0,01}\text{O}_3$  (site  $\text{C}_2$ ) dans le domaine des hautes températures.

s'observe déjà sur les spectres d'excitation [2, 3, 4]. Ce dernier luminophore présente même deux bandes d'émission distinctes. Pour les autres produits, cette décomposition est moins évidente. On constate tout de même dans la variation des maximums de fluorescence de  $\text{CaSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$  et  $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$  en fonction de la température, un minimum vers 200 et 140 K respectivement (Fig. 6 et 7).

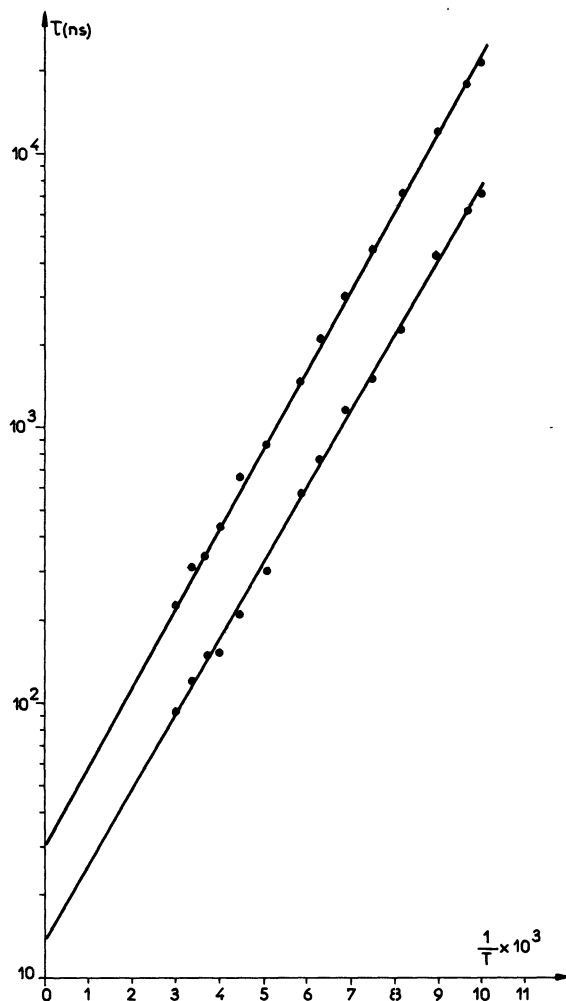


FIG. 15. — Courbe  $\text{Log}(\tau) = f(1/T)$  relative à  $\text{Y}_2\text{LuSbO}_7(0,01\text{Bi})$  dans le domaine des hautes températures.

La cinétique de la fluorescence doit alors s'interpréter à l'aide d'un système à quatre niveaux tel qu'on l'a représenté sur la figure 2. Il est facile d'écrire le bilan des populations des divers niveaux mais il est pratiquement impossible de donner les expressions littérales exactes des trois constantes de déclin déduites du système d'équations différentielles. On est contraint d'envisager une phase de la cinétique qui peut être résolue littéralement.

Aux températures supérieures à 250 K pour  $\text{CaSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$ ,  $\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Bi})$  les déclins comprennent deux exponentielles de constantes de temps voisines qui sont fortement influencées par la température. C'est le domaine de température, décrit précédemment, dans lequel les transitions non radiatives jouent un rôle important. Les probabilités d'émissions spontanées  $f_{21}$  et  $f_{31}$  sont nettement supérieures à  $f_{m1}$  qui pourra donc être négligée dans le calcul.

Il nous a paru utile d'analyser partiellement la cinétique pour les temps supérieurs à la constante  $\tau_0$  propre à l'éclair exciteur afin d'évaluer les constantes  $\tau$ .

Cela revient à étudier la deuxième phase du schéma présenté sur la figure 16 pour lequel l'éclair est pratiquement absent. L'origine du temps est choisie de telle sorte qu'après excitation sur <sup>3</sup>P<sub>1</sub> puis relaxation sur <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, les processus de vidage du niveau piège <sup>3</sup>P<sub>0</sub> commencent. Les populations initiales sont :

$$\begin{aligned} n_m^0 &= 1 \\ n_2^0 &= \exp(-\varepsilon_1/kT) \\ n_3^0 &= \exp(-\varepsilon_2/kT). \end{aligned}$$

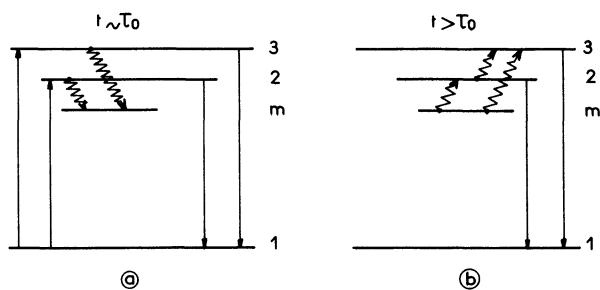


FIG. 16. — a) 1<sup>re</sup> phase : l'excitation ne porte que sur les niveaux excités 2 et 3. Il y a déséquilibre thermique. Le niveau m commence de se remplir alors que 3 et 2 répondent directement en émission par 3 → 1 et 2 → 1. b) 2<sup>e</sup> phase : l'équilibre thermique s'établit entre 2, 3 et m. m se vide au profit de 2 et 3, lesquels se dépeuplent ensuite par les transitions directes 3 → 1 et 2 → 1.

L'équilibre thermodynamique entre les niveaux excités et le niveau métastable est traduit par :

$$\begin{aligned} p_{m2} &= p_{2m} \exp(-\varepsilon_1/kT) \\ p_{m3} &= p_{3m} \exp(-\varepsilon_2/kT). \end{aligned}$$

Enfin, ce processus ne tient compte de l'interaction entre les niveaux excités 2 et 3 que par la remontée 2 → 3, non radiative :

$$p_{23} = s \exp[-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT]$$

(s : facteur de fréquence).

D'où le bilan des populations :

$$\begin{cases} \frac{dn_3}{dt} = -f_{31} n_3 + p_{m3} n_m + p_{23} n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} = -(f_{21} + p_{23}) n_2 + p_{m2} n_m \\ \frac{dn_m}{dt} = -(p_{m2} + p_{m3}) n_m \end{cases}$$

avec  $f_{ij} = A_{ij} + s \exp(-W_{ij}/kT)$ ,  
 $W_{ij}$  : énergie d'activation thermique,  
 s : facteur de fréquence supposé identique pour tous les niveaux.

Compte tenu de toutes ces hypothèses, la résolution des équations différentielles conduit à la détermination de trois constantes de déclin dont les amplitudes

varient dans de larges proportions avec la température

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{1}{A_{31} + s \exp(-W_{31}/kT)} \\ \tau_2 &= \frac{1}{A_{21} + s \exp[-(W_{31} + \varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT] + s \exp[-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT]} \\ \tau_3 &= \frac{1}{p_{2m} \exp(-\varepsilon_1/kT) + p_{3m} \exp(-\varepsilon_2/kT)} = \\ &= \frac{1}{p[\exp(-\varepsilon_1/kT) + \exp(-\varepsilon_2/kT)]} \end{aligned}$$

avec

$$p_{2m} = p_{3m} = p.$$

Les déclins enregistrés représentent la variation des populations des niveaux 2 et 3 :

$$\begin{aligned} n_2(t) + n_3(t) &= a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \\ &+ a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + a_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right). \end{aligned}$$

Or, puisque  $p > A_{21}$  et  $A_{31}$ , la composante  $\tau_3$  n'intervient pas, étant trop courte pour être détectée par l'appareillage. Les deux déclins observés expérimentalement peuvent ainsi s'expliquer par ce modèle

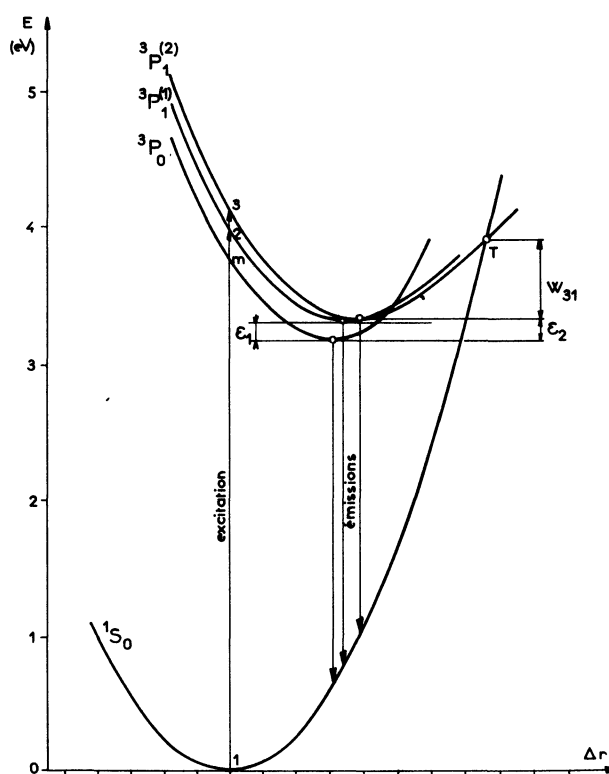


FIG. 17. — Courbes de configuration des états des centres Bi<sup>3+</sup> en projection sur un plan arbitraire.

et correspondraient aux constantes  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . Ces dernières dépendent des énergies d'activation thermique  $W_{31}$  et  $(W_{31} + \varepsilon_2 - \varepsilon_1)$  en très bon accord avec l'expérience puisque dès l'apparition de deux composantes, les variations de  $\tau$  ne suivent plus les lois linéaires observées aux basses températures.

On a représenté, sur la figure 17, les grandeurs  $W_{31}$ ,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  en projetant les courbes spatiales de configuration des niveaux étudiés sur un plan arbitraire. Cette dernière figure résume, de plus, toute la cinétique des centres  $\text{Bi}^{3+}$  quel que soit le réseau de base. Seule la courbe de l'état  ${}^3\text{P}_1^{(2)}$  peut être notablement déplacée par rapport à celle relative à  ${}^3\text{P}_1^{(1)}$  dans le produit  $\text{SrSb}_2\text{O}_6(\text{Bi})$  pour lequel il y a deux émissions violette et verte bien distinctes.

**5. Conclusion.** — Les analyses systématiques des propriétés spectrales combinées avec les enregistrements des déclins de fluorescence à toutes les températures, comprises entre 4 et 500 K, fournissent de précieux renseignements sur la cinétique des centres luminogènes  $\text{Bi}^{3+}$  incorporés dans plusieurs réseaux cristallins.

Le domaine des températures intermédiaires entre 4 et 77 K restait jusqu'alors inexploré. En particulier, on a montré, pour la première fois, qu'en dessous de la température théorique  $T_1$  ( $50 \text{ K} \leq T_1 \leq 62 \text{ K}$ ) et sous excitation dans le niveau  ${}^3\text{P}_1$ , c'est la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  qui est prépondérante. Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec le modèle présenté dans ce travail. En raison d'une analogie prononcée des grandeurs spectrales (largeur et maximum des bandes, évolution thermique) attachées à chacun des niveaux  ${}^3\text{P}_1$  et  ${}^3\text{P}_0$ , dans cette zone de

température, il fut nécessaire d'opérer sur plusieurs matrices pour montrer la reproduction du phénomène.

L'interprétation proposée permet le calcul des probabilités des transitions radiatives

$$A_{21}({}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0), \quad A_{m1}({}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0)$$

et les écarts énergétiques  $\varepsilon$  entre  ${}^3\text{P}_1$  et  ${}^3\text{P}_0$ .

Aux températures élevées, notre analyse est en accord avec la décomposition de  ${}^3\text{P}_1$  en deux sous-niveaux. La haute résolution de l'appareillage utilisé met bien en évidence un déclin plus complexe comprenant deux exponentielles dont les constantes de temps dépendent fortement des transitions non radiatives entre les niveaux excités et le niveau fondamental.

En définitive, bien que la fluorescence du bismuth soit très sensible à l'environnement cristallin, on peut tenter d'expliquer la cinétique complète avec l'aide des niveaux  ${}^1\text{P}_1$ ,  ${}^3\text{P}_1^{(1)}$ ,  ${}^3\text{P}_1^{(2)}$ ,  ${}^3\text{P}_0$  et  ${}^1\text{S}_0$  dans toutes les matrices, avec des constantes caractéristiques du centre activateur.

On se propose, dans une prochaine étude, d'analyser quelques conséquences importantes de ces résultats sur l'étude des ions homologues  $\text{Tl}^+$  et  $\text{Pb}^{2+}$  engagés dans d'autres matrices cristallines.

**Remerciements.** — Nous sommes très reconnaissants à Madame F. Gaume-Mahn, Directeur de Recherche au CNRS et à Messieurs les Professeurs J. Janin et D. Curie d'avoir suivi ce travail. Leurs conseils, suggestions et discussions furent très fructueux.

Nous remercions aussi Monsieur Lagriffoul pour son assistance technique.

### Bibliographie

- [1] CURIE, D., *Champ cristallin et luminescence* (Gauthier-Villars, Paris) 1968, p. 165.
- [2] PEDRINI, C., BOULON, G. et GAUME-MAHN, F., *Phys. Stat. Sol. (a)* **15** (1973) K15.
- [3] BOULON, G., *J. Physique* **32** (1971) 333.
- [4] BOULON, G., Thèse de Doctorat ès-Sciences, Lyon, 1<sup>er</sup> juin 1970.
- [5] JØRGENSEN, C. K., *Absorption spectra and chemical bonding in complexes* (Pergamon Press) 1962, p. 186-187.
- [6] BOULON, G., GAUME-MAHN, F., PEDRINI, C., JACQUIER, B., JANIN, J. et CURIE, D., *Luminescence of crystals, molecules and solutions* (F. Williams) 1973, p. 530-537. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser Fiz.*, **37** (1973) 645.
- [7] BOULON, G., FAURIE, J. P. et MADEJ, C., *J. Solid State Chem.* **10** (1974) 167.
- [8] PANNEL, Ch., Diplôme d'Ingénieur C.N.A.M., Paris, 15 février 1973.
- [9] GUIDONI, M. et JANIN, J., *Nouv. Rev. Optique*, **4** (1973) 87-95.
- [10] CURIE, D., *Luminescence cristalline* (Dunod, Paris) 1960.
- [11] DEECH, J. S., BAYLIS, W. E., *Can. J. Phys.* **49** (1971) 90.
- [12] TRINKLER, M. F., PLYAVIN, I. K., BERZIN, B. Y. et EVERTE, A. K., *Opt. and spectrosc.* **19** (1965) 213.
- [13] UEHARA, Y., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 961.
- [14] ASTAFEVA, L. V., GAVRILOV, F. F., DVINYANINOV, B. L., *Opt. and spectrosc.* **32** (1971) 179.
- [15] FOWLER, W. B., *Phys. stat. sol.* **33** (1969) 763.
- [16] LUSHCHIK, Ch. B., LUDVYA, G. G., LUSHCHIK, N. E., SHVARTS, K. K. and YAEK, I. V., *Sov. phys. solid state* **3** (1960) 855.
- [17] BRAMANTI, D. and MANCINI, M., *Phys. Rev. B*, **3** (1971) 3670.
- [18] PAYEN DE LA GARANDERIE, H., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **268** (1969) 1522, *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **272** (1971) 383.