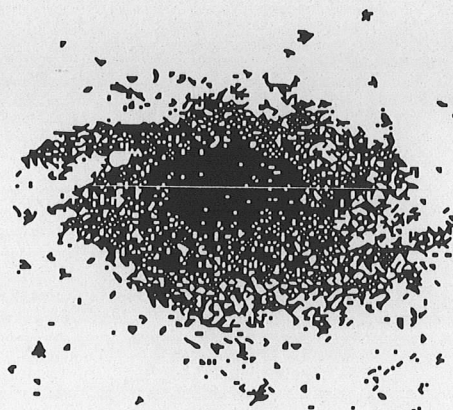


# Luminescence à basse température

B. Jacquier



DRTBT 1992 - 09





UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

**LABORATOIRE DE PHYSICO-CIMIE DES MATÉRIAUX LUMINESCENTS**

UNITÉ DE RECHERCHE ASSOCIÉE AU CNRS n° 442



Villeurbanne,

**ECOLE D'AUTOMNE LA LONDE LES MAURES 92**

**DETECTION DE RAYONNEMENTS A TRES BASSE TEMPERATURE**

**LUMINESCENCE A TRES BASSE TEMPERATURE**

**( Bernard Jacquier )**

Septembre 1992





## PLAN DE L'EXPOSE

### I - DEFINITION DES CENTRES LUMINESCENTS INORGANIQUES

I - 1 - Luminescence extrinsèque  
description théorique

I - 2 - Luminescence intrinsèque  
description théorique

### II - PHOTOLUMINESCENCE

II - 1 - Absorption et émission de photons  
interaction du système atomique et du champ radiatif

II - 2 - Probabilités  
éléments de matrice de transitions et règles de sélection  
intensités et forces d'oscillateur

### III - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

III - 1 - Processus sans radiation dans les cristaux  
a - absorption et émission d'un phonon  
b - processus Raman  
c - processus d'Orbach  
d - processus multiphonons

III - 2 - Interaction électron-phonon  
transitions vibroniques

III - 3 - Modèle des courbes de configuration

### IV - EXEMPLES

Luminescence intrinsèque et extrinsèque, effet de la température

# I

## DEFINITION DES CENTRES LUMINESCENTS INORGANIQUES

- LUMINESCENCE INTRINSEQUE: elle provient de phénomènes collectifs dans les matériaux inorganiques, de l'excitation de groupements moléculaires ou de l'effet d'une interaction sensible à la température (par exemple l'ordre magnétique...),

EXEMPLES:  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{CsI}$ ...

- LUMINESCENCE EXTRINSEQUE: elle est consécutive à la présence d'impuretés introduites intentionnellement ou non dans le matériau, elle est caractéristique de la structure électronique du centre et de son interaction avec l'environnement cristallin.

EXEMPLES:  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (rubis) ou  $\text{Ti}^{3+}$  (laser accordable),  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  (laser),  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  scintillateur,  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  ...

- LES INCLASSABLES:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

## I-1 LUMINESCENCE EXTRINSEQUE

La définition du centre responsable de la fluorescence et/ou de la scintillation dépend de l'impureté considérée et de son interaction avec l'environnement dans lequel elle est plongée:

C'EST L'ACTION DU CHAMP CRISTALLIN  
SUR LES ORBITALES EXTERNES DE L'IMPURETE

Champ électrique créé par les charges des atomes supposés ponctuels, agissant au site cristallographique de l'impureté et possédant sa symétrie ponctuelle

L'IMPURETE SE PLACE DANS UN MATERIAU,  
GENERALLEMENT EN SUBSTITUTION, D'UN ION

DONT LA CHARGE ET LA TAILLE SONT VOISINES DE CELLES DE L'IMPURETE

Il faut distinguer essentiellement trois catégories de centres suivant que les orbitales atomiques de l'impureté ont des fonctions radiales plus ou moins externes:

LES IONS DE CONFIGURATION:

" CHAMP FORT "	$ns^2, nd^{10}, nf^{-1}(n+1)d$	<u>Spectres de bandes</u>
" CHAMP FAIBLE "	$nf^1 (1 < l < 14)$	éléments de terres rares
" CHAMP MOYEN "	$nd^1 (1 < l < 10)$	éléments de transition

↓ et ↑

Spectres de raies

# CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 <b>H</b> 1.0080																	2 <b>He</b> 4.003
3 <b>Li</b> 6.940	4 <b>Be</b> 9.012											5 <b>B</b> 10.8	6 <b>C</b> 12.01	7 <b>N</b> 14.007	8 <b>O</b> 16	9 <b>F</b> 19	10 <b>Ne</b> 20.183
11 <b>Na</b> 22.989	12 <b>Mg</b> 24.3											13 <b>Al</b> 26.98	14 <b>Si</b> 28.09	15 <b>P</b> 30.974	16 <b>S</b> 32.064	17 <b>Cl</b> 35.453	18 <b>Ar</b> 39.948
19 <b>K</b> 39.102	20 <b>Ca</b> 40.08	21 <b>Sc</b> 44.96	22 <b>Ti</b> 47.90	23 <b>V</b> 50.94	24 <b>Cr</b> 52	25 <b>Mn</b> 54.94	26 <b>Fe</b> 55.85	27 <b>Co</b> 58.93	28 <b>Ni</b> 58.71	29 <b>Cu</b> 63.54	30 <b>Zn</b> 65.37	31 <b>Ga</b> 69.72	32 <b>Ge</b> 72.59	33 <b>As</b> 74.92	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.91	36 <b>Kr</b> 83.80
37 <b>Rb</b> 85.47	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.90	40 <b>Zr</b> 91.22	41 <b>Nb</b> 92.91	42 <b>Mo</b> 95.94	43 <b>Tc</b> 98.91	44 <b>Ru</b> 101.76	45 <b>Rh</b> 102.90	46 <b>Pd</b> 106.4	47 <b>Ag</b> 107.87	48 <b>Cd</b> 112.40	49 <b>In</b> 114.82	50 <b>Sn</b> 118.69	51 <b>Sb</b> 121.75	52 <b>Te</b> 127.60	53 <b>I</b> 126.90	54 <b>Xe</b> 131.3
55 <b>Cs</b> 132.9	56 <b>Ba</b> 137.34	57 <b>La</b> 138.91	58 <b>Ce</b> 140.12	59 <b>Pr</b> 140.91	60 <b>Nd</b> 144.24	61 <b>Pm</b> (145)	62 <b>Sm</b> 150.35	63 <b>Eu</b> 152.0	64 <b>Gd</b> 157.2	65 <b>Tb</b> 158.72	66 <b>Dy</b> 162.50	67 <b>Ho</b> 164.93	68 <b>Er</b> 167.26	69 <b>Tm</b> 169.4	70 <b>Yb</b> 173.04	71 <b>Lu</b> 174.97	
		72 <b>Hf</b> 178.49	73 <b>Ta</b> 180.95	74 <b>W</b> 183.85	75 <b>Re</b> 186.2	76 <b>Os</b> 190.2	77 <b>Ir</b> 192.2	78 <b>Pt</b> 195.09	79 <b>Au</b> 197	80 <b>Hg</b> 200.59	81 <b>Tl</b> 204.37	82 <b>Pb</b> 207.19	83 <b>Bi</b> 209	84 <b>Po</b> 210	85 <b>At</b> (210)	86 <b>Rn</b> 222	
87 <b>Fr</b> (223)	88 <b>Ra</b> 226.05	89 <b>Ac</b> 227.0	90 <b>Th</b> 232.04	91 <b>Pa</b> 231	92 <b>U</b> 238.03	93 <b>Np</b> 237	94 <b>Pu</b> (244)	95 <b>Am</b> (243)	96 <b>Cm</b> (248)	97 <b>Bk</b> (247)	98 <b>Cf</b> (251)	99 <b>Es</b> (254)	100 <b>Fm</b> (253)	101 <b>Md</b> (256)	102 <b>No</b> (254)	103 <b>Lw</b> (?)	

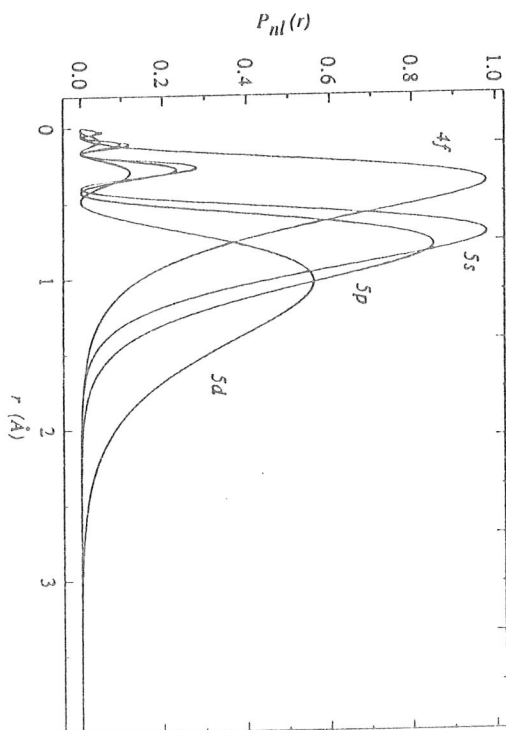


FIGURE Radial distribution for the  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  and  $5d$  orbitals of the  $\text{Ce}^{3+}$  free ion (From a Hartree-Fock calculation) ( $P_{nl}(r) = r^2 (r^{-1} \frac{d}{dr})^2$ )

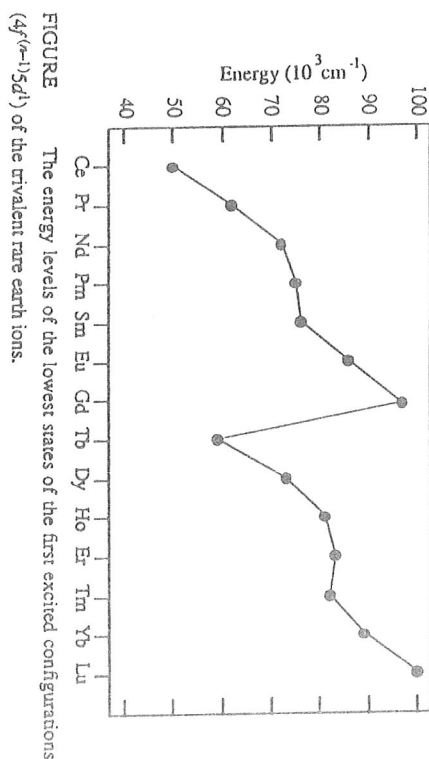


FIGURE The energy levels of the lowest states of the first excited configurations ( $4f^{(n-1)}5d^1$ ) of the trivalent rare earth ions.

DESCRIPTION THEORIQUE

Hamiltonien de l'ion libre:

$$H_0 = \sum_L \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \left( \frac{H_{s.o.}}{r_i} \right) l_i \cdot s_i$$

Hamiltonien de champ cristallin:

$$H_{\text{pert.}} = \sum_L e V(r_i)$$

APPLICATION DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS

CHAMP FORT:

$$H_{\text{conf}} > H_{\text{crist}} > H_{\text{el}} > H_{\text{s.o.}}$$

CHAMP MOYEN:

$$H_{\text{conf.}} > H_{\text{el}} \geq H_{\text{crist}} \geq H_{\text{s.o.}}$$

CHAMP FAIBLE:

$$H_{\text{conf.}} > H_{\text{el}} > H_{\text{s.o.}} > H_{\text{crist.}}$$

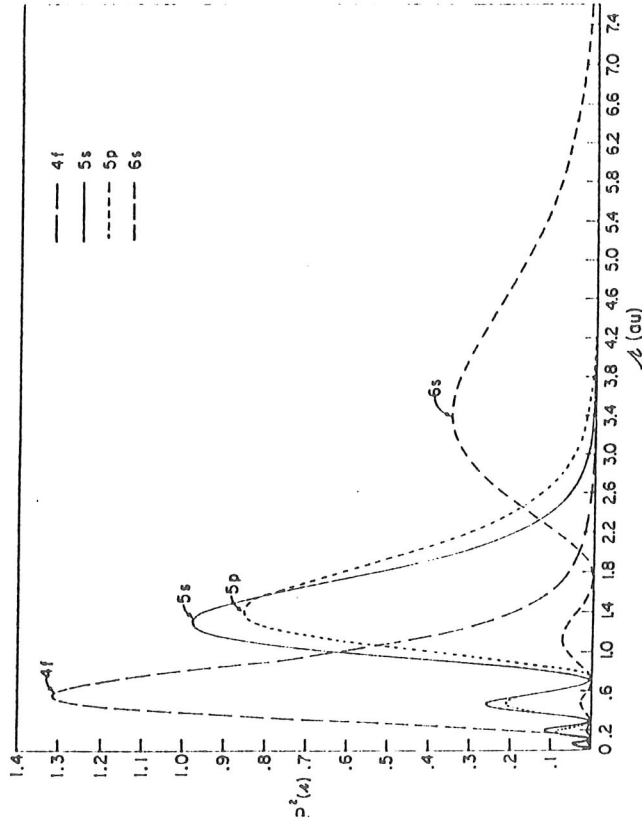


FIGURE . Square of the radial wavefunctions for the 4f, 5s, 5p, and 6s orbits in Gd<sup>+</sup> showing that the 4f orbits lie well inside the ion. (Freeman and Watson, 1962.)

	Hamiltonian	Complete Set of Commuting Operators	Properties of the Hamiltonian
$H_u$	$\sum \left( \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Z_p e^2}{r_i} \right)$	$H_u, L^2, S^2, P,$ $l_1^2, l_{s_1}, s_1^2, s_{s_1}, \dots$	Electronic configuration: $1s^2 2s^2 2p^6 \dots$ Group: $R_{ol_1} \times R_{sp_1} \times R_{el_2} \times R_{sp_2} \times \dots$ Rep: $d_{l_1} \times d_{s_1} \times d_{l_2} \times d_{s_2} \times \dots$
$H_{\text{cryst}}$	$\sum_i eV(r_i)$	$H_{\text{cryst}}, S^2, (P),$ $\gamma_1, \gamma_{s_1}, s_1^2, s_{s_1}, \dots$	$[H_{\text{cryst}}, H_u] \neq 0.$ May connect states of $H_u$ with equal $M_s, (P), s_1, m_{s_1}, s_2, m_{s_2}, \dots$ May cause: electronic configuration interaction. Group: $G_{e_1} \times R_{sp_1} \times G_{e_2} \times R_{sp_2} \times \dots$ Rep: $\gamma_1 \times d_{s_1} \times \gamma_2 \times d_{s_2} \times \dots; (d_{l_i} = \sum \gamma_i)$
$H_{\text{el}}$	$H_0 - H_u$	$H_{\text{el}}, S^2, S_z, \Gamma, \Gamma_s, (P)$	$[H_{\text{el}}, H_{\text{cryst}}] \neq 0.$ May connect states of $H_{\text{cryst}}$ with equal $M_s, (P).$ May cause: crystal configuration interaction, electronic configuration interaction. Group: $G_e \times R_{sp}.$ Reps: $\gamma_1 \times d_{s_1} \times \gamma_2 \times d_{s_2} \times \dots = \left( \sum_i \Gamma_i \right) \times \left( \sum_s D_S \right) = \sum_{i,s} (\Gamma_i \times D_S).$ Some $L$ and $S$ may be excluded by Pauli principle.
$H_{so}$	$\sum_i \xi_i l_i \cdot s_i$	$H_{so}, \Gamma, \Gamma_s, (P)$	$[H_{so}, H_{\text{el}}] \neq 0.$ May connect states of $H_{\text{el}}$ with equal $(P).$ May cause: interaction between $2S+1\Gamma$ states, crystal configuration interaction, electronic configuration interaction. Group: $G_o.$ Reps: $\Gamma_i \times D_S = \Gamma_i \times \sum_j \Gamma_j = \sum_k \Gamma_k.$

The Medium Field Scheme

	Hamiltonian	Complete Set of Commuting Operators	Properties of Hamiltonian
$H_o$	$\sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$	$H_o, L^2, S^2, L_{z_i}, S_z, P$	Degeneracy: $(2L+1)(2S+1).$ Group: $R_{ol} \times R_{sp}.$ Rep: $D_L \times D_S.$
$H_{\text{cryst}}$	$\sum_i eV(r_i)$	$H_{\text{cryst}}, S^2, S_z, \Gamma, \Gamma_s, (P)$	$[H_{\text{cryst}}, H_o] \neq 0.$ May connect states of $H_o$ with equal $S, M_s, (P).$ May cause: term interaction, configuration interaction. Group: $G_o \times R_{sp}.$ Rep: $D_L \times D_S = \sum_i \Gamma_i \times D_S.$
$H_{so}$	$\sum_i \xi_i l_i \cdot s_i$	$H_{so}, \Gamma, \Gamma_s, (P)$	$[H_{so}, H_{\text{cryst}}] \neq 0.$ May connect states of $H_{\text{cryst}}$ with equal $(P).$ May cause: interaction between crystal states, term interaction, configuration interaction. Group: $G_o.$ Rep: $\Gamma_i \times D_S = \Gamma_i \times \sum_j \Gamma_j = \sum_k \Gamma_k.$



The Weak Field Scheme

Properties of Hamiltonian			
Complete Set of Commuting Operators	$H_{j^2, j_z, p}$	$H_{\text{cryst}}, T, I_n, (P)$	
Hamiltonian	$H_0 + H_{\text{so}}$	$\sum_i eV(r_i)$	
			$H_{\text{cryst}}$

$[H_{\text{cryst}}, H_J] \neq 0$   
 May connect states of  $H_J$  with equal  $(P)$ .  
 May cause: interaction between different  $J$  levels, interaction between different terms, interaction between different configurations.  
 Group:  $G_c$   
 Rep:  $D_J = \sum_i I_i$

Degeneracy:  $2J + 1$ .  
 Group:  $R_{n1} \times R_{sp}$  referred to same axes.  
 Rep:  $D_J$ .

DIAGONALISATION DE L'EQUATION AUX VALEURS PROPRES DE L'HAMILTONIEN GLOBAL:

ETATS D'ENERGIE DE CHAMP CRISTALLIN DU CENTRE LUMINOGENE

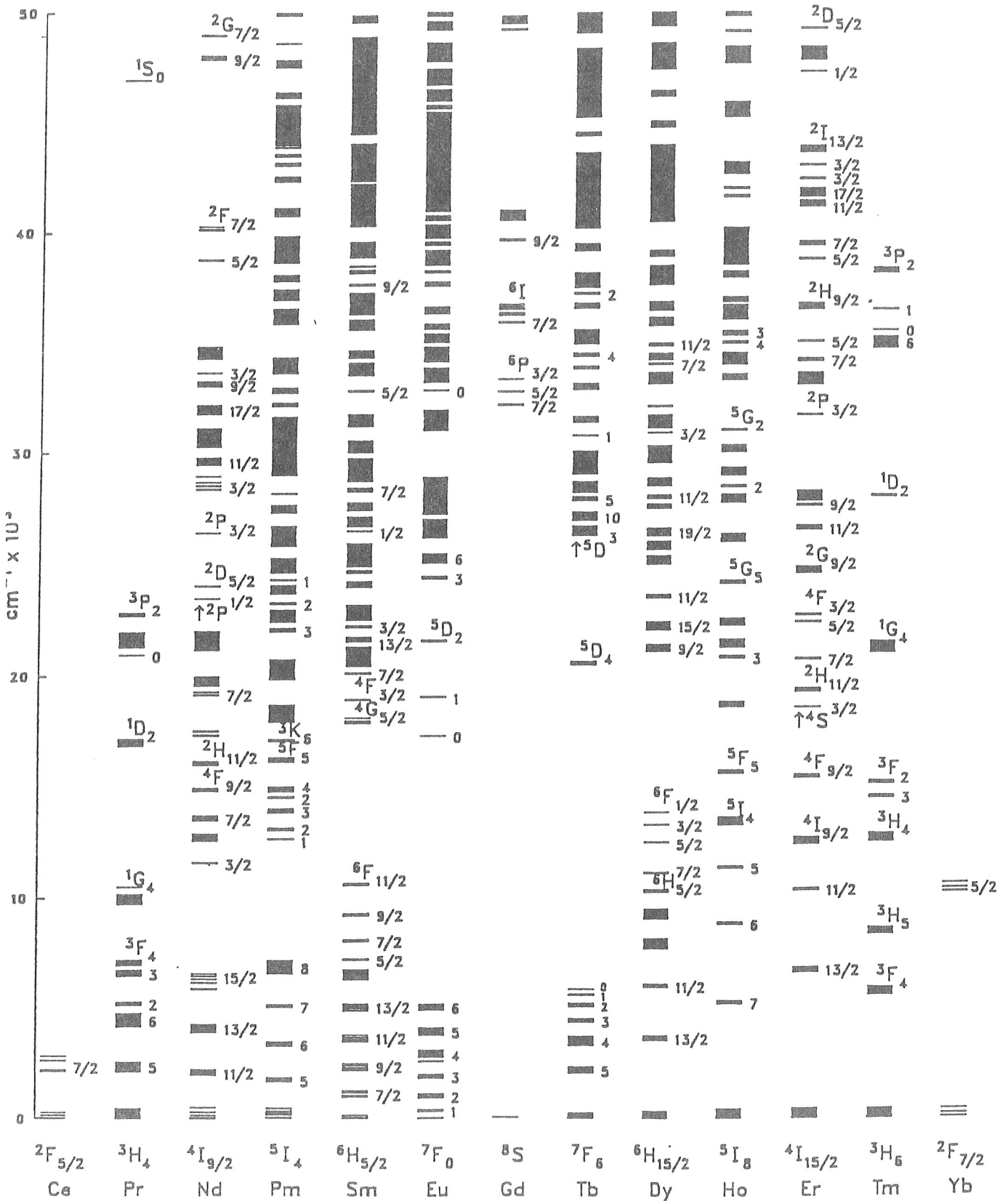
(examples)

↑ type  $ns^2, nd^{10}$  : description theorique par les orbitales moléculaires.

↑ type  $d^n$  : modèle iono-covalent.

↑ type  $f^n$  : champ cristallin, modèle des charges ponctuelles.

# ENERGY LEVELS OF THE +3 LANTHANIDES IN LaF<sub>3</sub>



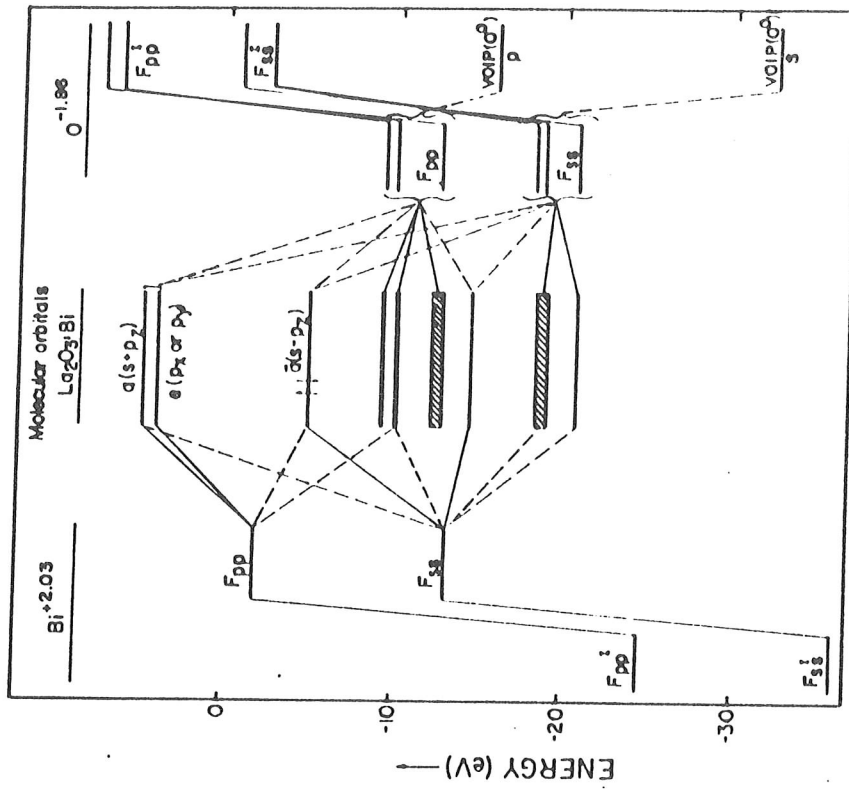


FIG. MO energy level diagram for the luminescent center  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}$  using the SCC-III scheme presented here. The outermost levels  $F_i$  correspond to values of Eq. (11) at convergence; adding the Madelung-type terms according to Eq. (14) gives the diagonal elements  $F$ . The VOIP for neutral oxygen atoms become raised by differing amounts, since the three sets of oxygens assume different charges at convergence.

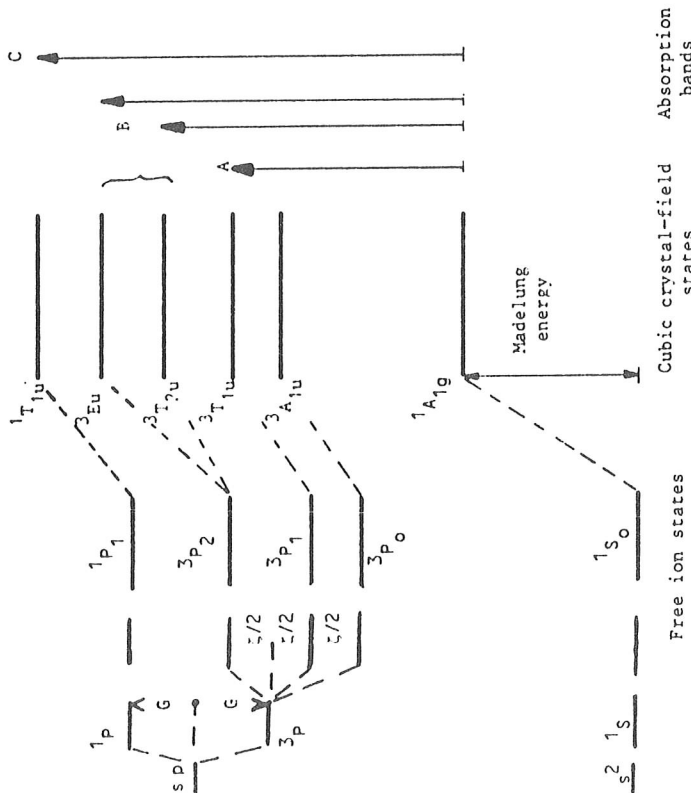


Fig.

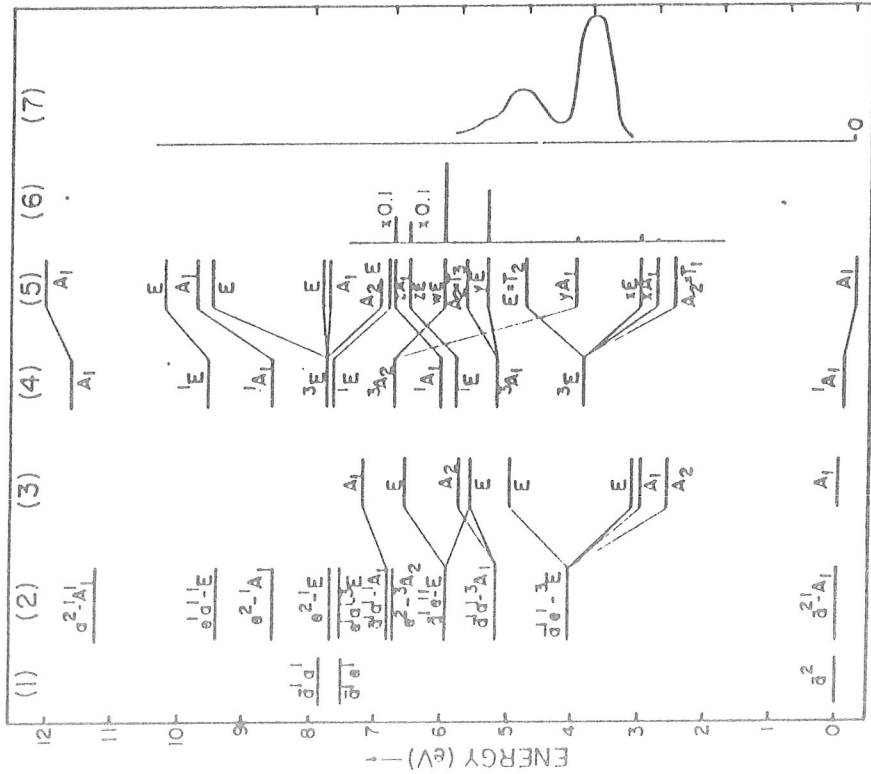


FIG. Electronic states calculated from the SCC- $\Pi$  MOs. (1) Energies of excited configurations, relative to the ground state; (2) Energies of the pure-configuration states; (3) Inclusion of SO interactions—among states of  $\bar{a}^1 e^1$  and  $\bar{a}^1 a^1$ , only; no CI; (4) inclusion of CI among all states; no SO interaction; (5) inclusion of SO and CI among all states; (6) Relative probabilities calculated for spontaneous emission to the ground state; (7) Experimental excitation spectrum. The origin has been shifted down by 0.23 eV to coincide with the calculated  $A_1$  ground state in column (5). Terms in column (4) are connected to those levels in column (5) to which they predominantly contribute.

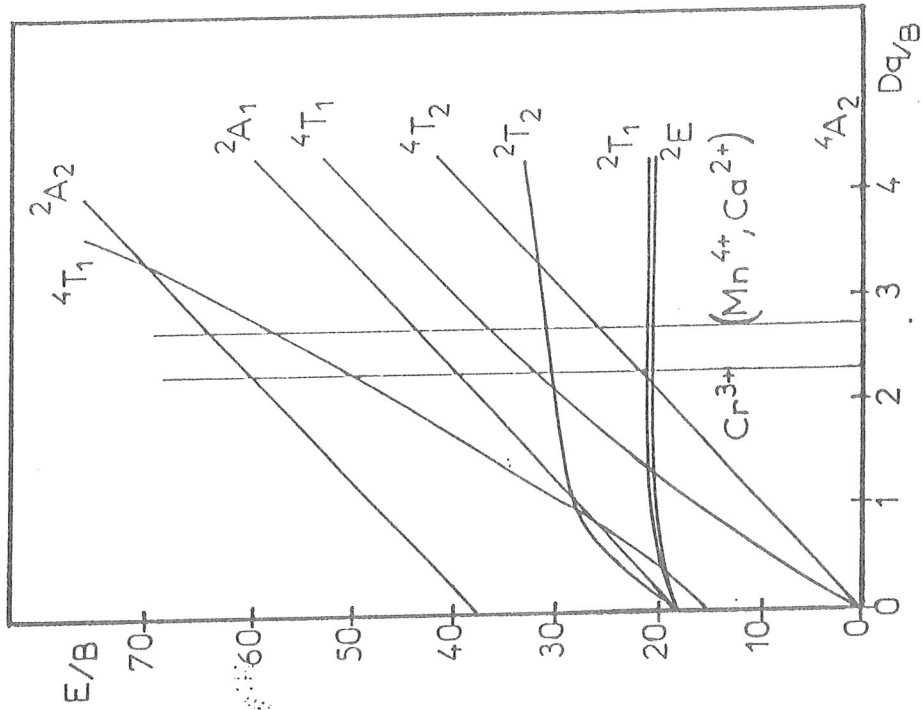
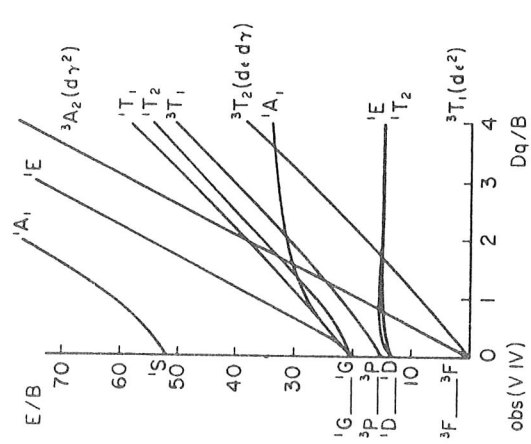
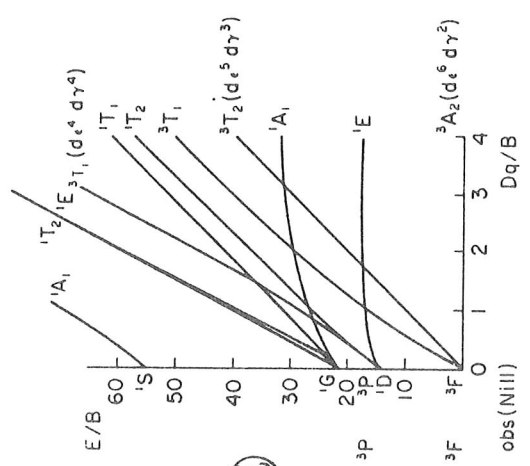


Diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration  $3d^3$  en symétrie octaédrique.



①

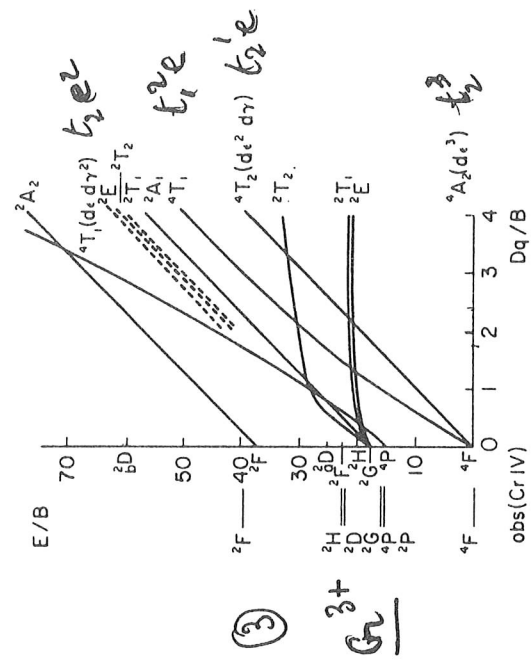
Ni<sup>2+</sup>



②

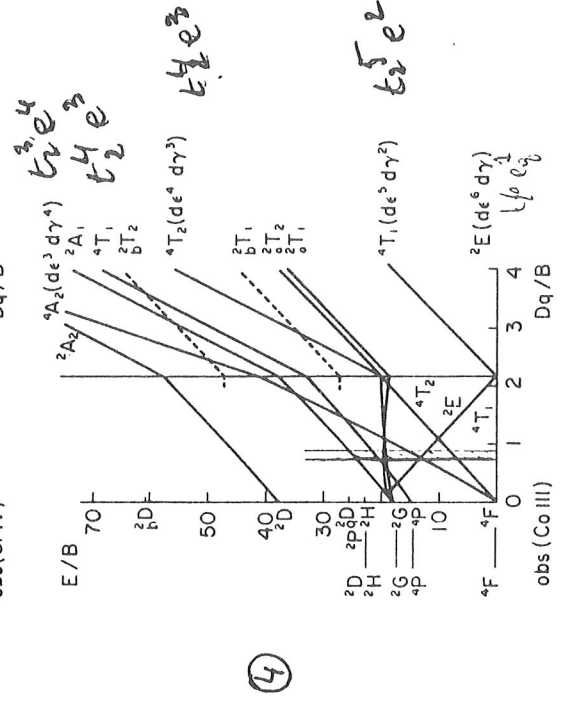
Fig. 1. The energy level diagram for the  $N = 2$  system (V IV :  $3d4s^2D \sim 111$ ;  $\gamma = 4.42$ ;  $B = 860$ ).

Fig. 2. The energy level diagram for the  $N = 8$  system (Ni III :  $3d^7(F)4s^2F \sim 51$ ;  $\gamma = 4.71$ ;  $B = 1030$ ).



③

Cr<sup>3+</sup>



④

Fig. 3. The energy level diagram for the  $N = 3$  system (Cr IV :  $3d^2(3F)4s^2F \sim 113$ ;  $\gamma = 4.50$ ;  $B = 918$ ).

Fig. 4. The energy level diagram for the  $N = 7$  system (Co III :  $3d^4(3D)4s^2D \sim 48$ ;  $\gamma = 4.63$ ;  $B = 971$ ).





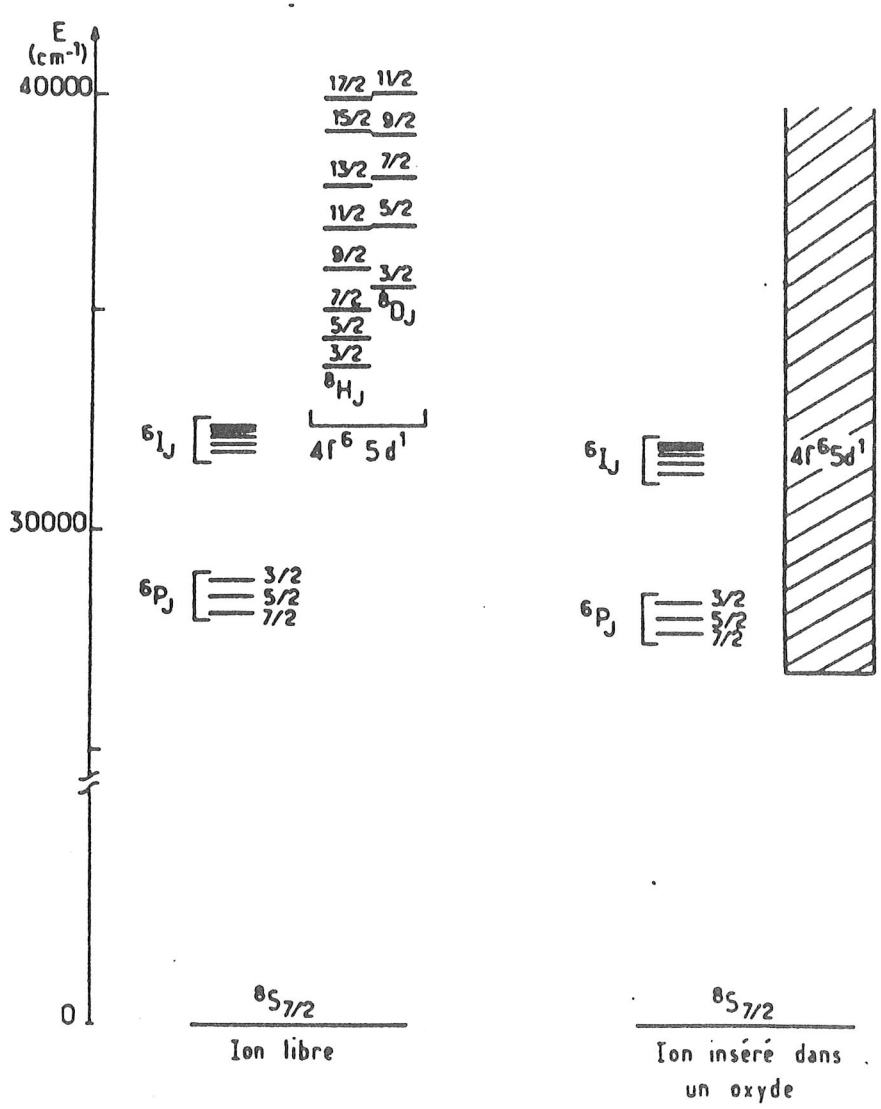


FIG. — Positions relatives des états excités de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  libre et combiné.

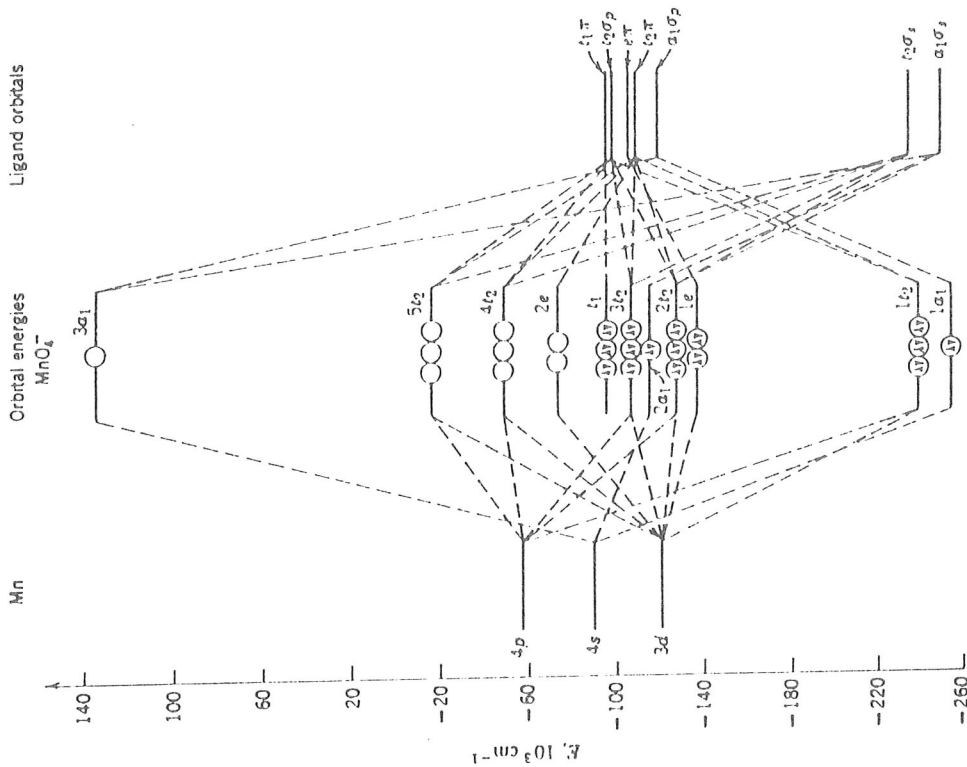
## I-2

### LUMINESCENCE INTRINSEQUE

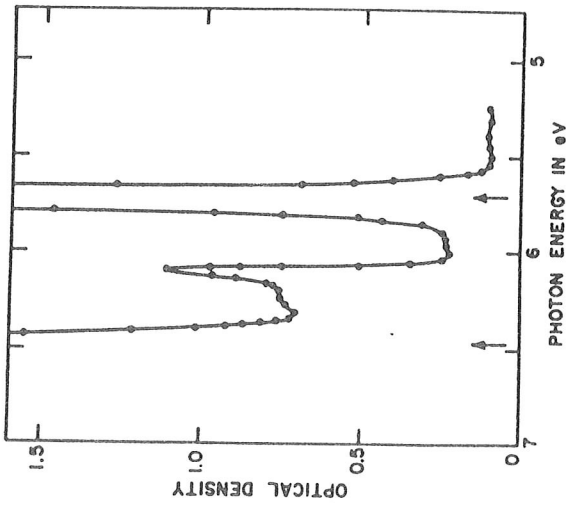
Elle provient de "centres" qui mettent en jeu l'ensemble du solide. Ces centres sont de nature très variés qui va du groupement moléculaire dont la description théorique est très proche des modèles moléculaires décrivant les centres extrinsèques fortement couplés au réseau, aux électrons piégés dans une lacune ou au voisinage d'un cation et qui sont décrits par des modèles de type excitonique

LA DETERMINATION THEORIQUE DES ETATS D'ENERGIE  
 DE CES "CENTRES" EST TRES PROCHE DES CENTRES EXTRINSEQUES  
 CE QUI VA BEAUCOUP CHANGER CE SERONT  
 LES PROPRIETES DE FLUORESCENCE  
 ET EN PARTICULIER LA DYNAMIQUE A CAUSE DU COUPLAGE  
 AVEC LES VIBRATIONS DU RESEAU

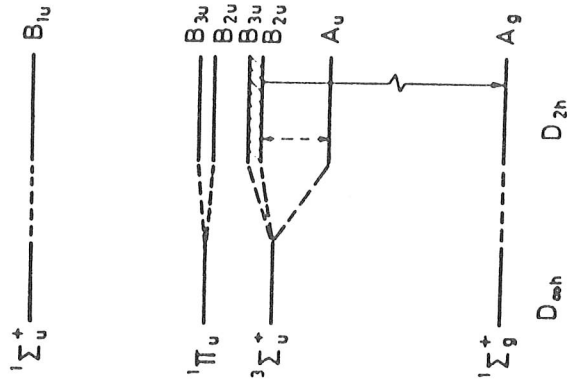
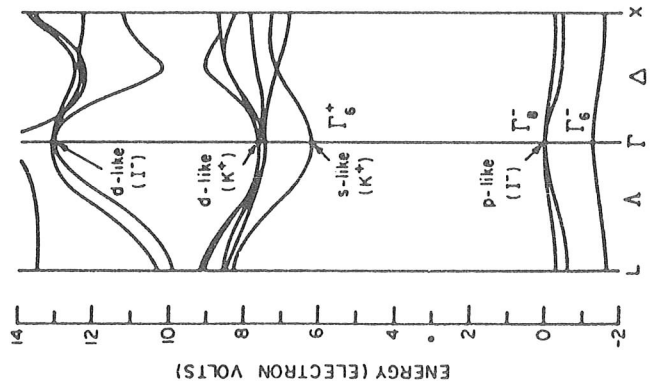
(exemples)



Molecular orbital energy level scheme of the  $\text{MnO}_4^{2-}$  tetrahedral complex



Optical absorption of a RbI film at 10 K in the spectral region of the first spin-orbit doublet



Scheme of the lowest energy levels for the self-trapped exciton in the NaCl lattice.

PHOTOLUMINESCENCE

II

Interaction d'une onde électromagnétique avec le centre luminescent:

II-1 ABSORPTION ET EMISSION DE PHOTONS

Deux systèmes entrent en interaction

le système atomique, le champ rayonnant.

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - e\phi + \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + H^2) d\tau$$

Hamiltonien d'interaction

$$H_1 = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \quad \mathbf{A}(r) \text{ potentiel vecteur du champ.}$$

$$= \frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar}{\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} \pi_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \mathbf{p} \left( a_{\mathbf{k}}^{\lambda} e^{i\mathbf{k}r} + a_{\mathbf{k}}^{\lambda+} e^{-i\mathbf{k}r} \right)$$

mode  $\nearrow$   
 état de polarisation  $\nearrow$   
 vecteur polarisation  $\nearrow$   
 opérateurs annihilation création  $\nearrow$

[en toute rigueur, il faut ajouter le terme

$$H_2 = \frac{e^2}{2mc^2} (\mathbf{A})^2 ]$$

Terme d'interaction  $H_1$

(développé en série de  $e^{\pm i\mathbf{k}r}$ )

$\Rightarrow$  1er terme (en  $P$ ) Terme dipolaire électrique  
 ABSORPTION.

$$H^{E1} = i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{V} \right)^{1/2} a_{\mathbf{k}, \lambda} \pi_{\mathbf{k}, \lambda}^{\lambda} \cdot \left( \sum_i e r_i \right)$$

$\lambda^+$  ← EMISSION.

$a_{\mathbf{k}, \lambda}^{\lambda^+}$  -----

$$\Rightarrow \text{2e terme } (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) P = \frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) P + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{r} \} + \frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) P - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{r} \}$$

$H^{M1}$  Terme dipolaire magnétique

$$H^{M1} = -i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{V} \right)^{1/2} a_{\mathbf{k}, \lambda}^{\lambda} \pi_{\mathbf{k}, \lambda}^{\lambda} \cdot \left[ \mathbf{1} \times \frac{e}{2mc} (L + 2S) \right]$$

$a_{\mathbf{k}, \lambda}^{\lambda^+}$  -----

terme quadrupolaire électrique  $H^{E2}$

$$H^{E2} = - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{V} \right)^{1/2} a_{\mathbf{k}, \lambda}^{\lambda} \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (e r_i r_j)$$

$a_{\mathbf{k}, \lambda}^{\lambda^+}$  -----



## II-2 Probabilités

Probabilité radiative par unité de temps -

$$P_{fk} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fk}|^2 g(\omega_k) = \frac{1}{\hbar^2} |M_{fk}|^2 g(\nu_k)$$

$M_{fk}$  élément de matrice de transition :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{densité d'états} \\ \text{finale} \end{array} \right.$

$$= \langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle$$

Probabilité d'émission spontanée par unité de temps dans l'angle solide  $d\Omega_k$

$$P_{fk}^s (\text{spont.}) d\Omega_k = \frac{\omega_k e^2}{\hbar c^3 m^2} |M_{fk}|^2$$

Probabilité d'émission induite par unité de temps dans la direction  $d\Omega_k$

$$P_{fk}^i (\text{induite}) d\Omega_k = \frac{\omega_k e^2}{\hbar c^3 m^2} n_k |M_{fk}|^2$$

Valant aussi en absorption

$$\Rightarrow A = \sum_k \int P_{fk}^s (\text{spont.}) d\Omega_k$$

$$\Rightarrow B P_{\nu} = A n_{\nu}$$

$P_{\nu}$  densité de rayonnement.

$$P_{\nu} = \frac{8\pi \hbar \nu^3}{c^3} n_{\nu} \quad (n_{\nu} = n_k)$$

Relation d'Einstein:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{A}{B} = \frac{P_{\nu}}{n_{\nu}} = \frac{8\pi \hbar \nu^3}{c^3} \\ B_{em} \text{ induit} = B \text{ absorpt.} \end{array} \right.$$

Par exemple, à l'approximation dipolaire électrique:

La puissance irradiée sera:

$$P = \frac{4}{3} \frac{\omega_k^4}{c^3} |M_{fi}|^2$$

Intensité de transition radiative -

$$\frac{P(E1)}{P(M1)} \sim \frac{(er)^2}{(H)^2} \sim \frac{1}{3} \cdot 10^{+6}$$

$$\frac{P(E1)}{P(E2)} \sim \frac{1}{(k \cdot r)^2} \sim 10^{+7}$$

Dans les critères, il faut d'abord considérer deux types de transition :

- ① les transitions intraconfigurationnelles ( $f^n, d^n$ )
- ② les transitions interconfigurationnelles ( $ns^2 \rightarrow np$   
 $nd^{10} \rightarrow ns nd^9$   
 $f^n \rightarrow f^{n-1}d$ )

① permises à l'ordre dipolaire électrique (par la partie)

② interdites à l'ordre dipolaire électrique toute perturbation qui agit contre la règle de la partie tend permises les transitions :

- mélange de configuration par
- le champ cristallin statique.
- effet des vibrations, champ cristallin dynamique.

Les règles de sélection de transition sont dictées par la symétrie des opérateurs intervenant dans les éléments de matrice de transition  $M_{fi}$

$H^{E1}$  dipolaire électrique.  $\Rightarrow$  opérateur impair.  
 $H^{M1}$  dipolaire magnétique  $\Rightarrow$  opérateur pair.

type	forme	parité	se transforme comme	gpc des états
E1	$\sum e_i r_i$	impair	$x, y, z$	$D_{1u}$
M1	$\sum L_i$	pair	$L_x, L_y, L_z$	$D_{1g}$
E2	$\frac{1}{2} \sum_i (k_i r_i)^2$	pair	$\{x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx\}$	$D_{2g}$

Règles de sélection (E1 et M1)

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad L_f = 0 \rightarrow L_i = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad J_f = 0 \rightarrow J_i = 0$$

Ceci est vrai pour uniquement

Dans le cristal ces règles de sélection seront conditionnées par la symétrie du site et donc des états d'énergie du centre luminescent.

Forces d'oscillateur (absorption)  $\text{f}$   
 et durées de vie (émission)  $\text{t}$

En règle générale:

- type intrin
- a -  $f \propto \nu$  (terres rares, actinides)

	f	t
interdits de spin.	$\sim 10^{-8}$	ms
permis par le spin	$\sim 10^{-6}$	$\mu s < t < ms$

b -  $d^n$  (ion de transition)  
 semblable aux ions  $f^n$  mais grande  
 variation avec la température.

- type intrin
- $f \sim 0.1, 0.2 \quad t \sim \text{plus voir nb.}$
- luminescence intrinsèque:  
 les forces d'oscillateur sont généralement  
 faibles, mais sauront les centres  
 d'absorbants ne sont pas les centres  
 émetteurs.  $\Rightarrow$  durée de vie  
 très variable. (ms  $\rightarrow$  ns)  
 peut varier beaucoup avec la  
 Température -

### III L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE MET EN EVIDENCE LE COUPLAGE DES ETATS ELECTRONIQUES AVEC LES VIBRATIONS DU RESEAU

CONSEQUENCES IMPORTANTES:

- PRESENCE DE NOUVELLES TRANSITIONS QUI SONT PERMISES SOUS L'INTERACTION SIMULTANEE DU CENTRE LUMINOGENE AVEC A LA FOIS LES VIBRATIONS ET LE CHAMP RADIATIF
- VARIATIONS DES POSITIONS ET DES PROFILES DES SPECTRES AVEC LA TEMPERATURE
- INTERVENTION DES PROCESSUS NONRADIATIFS DANS UN MATERIAU OU L'ETAT EXCITE D'UN ION RELAXE EN TRANSFÉRANT SON ENERGIE AUX VIBRATIONS DU RESEAU, il conditionne l'efficacité de la fluorescence et donc les rendements quantiques

EN FAIT TOUS CES EFFETS SONT CONSECUTIFS A L'ABSORPTION A L'EMISSION ET A LA DIFFUSION DE PHONONS QUI SONT LES QUANTA DE VIBRATIONS DU RESEAU

III - 1 PROCESSUS SANS RADIATION DANS LES CRISTAUX

a. ABSORPTION ET EMISSION D'UN PHONON

absorption :

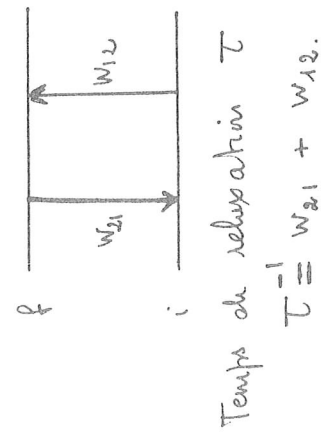
Etat initial  $|i\rangle = |\psi_i^{el}\rangle |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_k\rangle \dots$     Etat final  $|f\rangle = |\psi_f^{el}\rangle |n_1\rangle \dots |n_{k-1}\rangle \dots$

$E_i = E_i^{el} + \sum_i \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})$      $E_f = E_f^{el} + \sum_i \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2}) - \hbar \omega_k$

où  $n_i = (e^{\hbar \omega_i / kT} - 1)^{-1}$

$W_{abs} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M|^2 \rho(\omega) = \frac{3\omega_r^3}{2\pi \rho v^5 \hbar} |\langle \psi_f^{el} | M_{ind} | \psi_i^{el} \rangle|^2 |n_r|$

et  $W_{emi} = \frac{3\omega_r^3}{2\pi \rho v^5 \hbar} |\langle \psi_i^{el} | M_{ind} | \psi_f^{el} \rangle|^2 |n_r + 1|$   
 indépendant de la température.



$\tau^{-1} \sim \omega \hbar \frac{\hbar \omega_r}{2kT}$

et si  $\hbar \omega_r \ll kT$      $\tau^{-1} \sim a \omega_r^2 T$

b. Processus Raman.

Approximation de Debye.

$n(\omega) \rho(\omega) \sim \frac{\omega^2}{e^{\hbar \omega / kT}} \cdot 1$

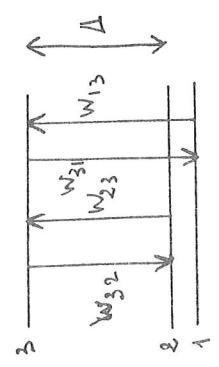
Le nombre de phonons d'énergie  $\omega \approx \hbar T / k$  est grand comparé à celui des phonons de faible énergie. Le processus implique l'absorption et l'émission simultanées de phonons pour combler l'écart énergétique  $\omega_r$  entre les deux niveaux.

$\omega_e - \omega_a = \omega_r$

$\Rightarrow \tau_r^{-1} \sim b T^7$

c. Processus d'Orbach

Il implique l'intervention d'un troisième niveau qui joue le rôle intermédiaire impliqué dans le processus de 1 phonon.



$\Rightarrow \tau_r^{-1}(\omega) = B e^{-A/kT}$

En définitive.

$$r^{-1} = a \omega_p^2 T + b T^7 + c e^{-\Delta/kT}$$

direct  
opère à très  
haute température  
à cause de sa  
dépendance en  $n_r$   
( $\omega_{phon} \approx \omega_r$ )

Raman

↑  
à haute température  
 $\omega_{phon} \sim \Delta$  (champ  
cristallin)  
 $k_B T_D > \Delta$ .

↑  
implique tout  
le spectre des  
phonons.  
 $k_B T_D \approx \Delta$ .

d. Processus multiphonons.

Ecart énergétique. en les niveaux de  
champ cristallin supérieur à l'énergie  
maximum des phonons.

Description empirique.

Approche phénoménologique :

$$W_{NR} = W_{NR}(0) e^{-\alpha \Delta E}$$

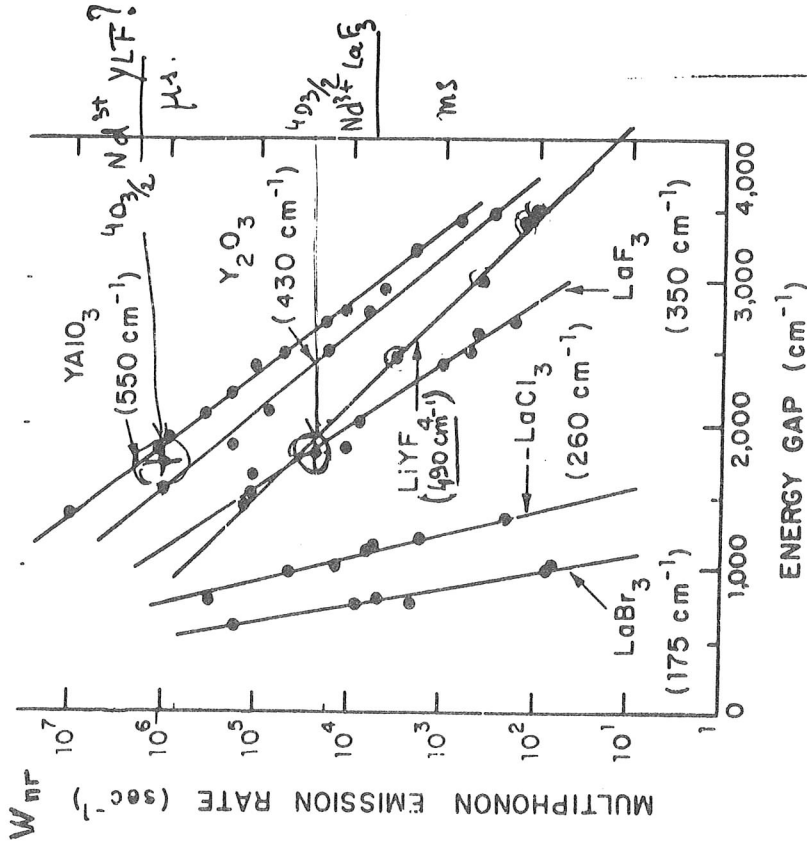
nombre  
de phonons.  
↓  
P

ou

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0) \left[ 1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \right]$$

expérimentalement

$$W_{exp} = W_{NR} + W_{rad.}$$



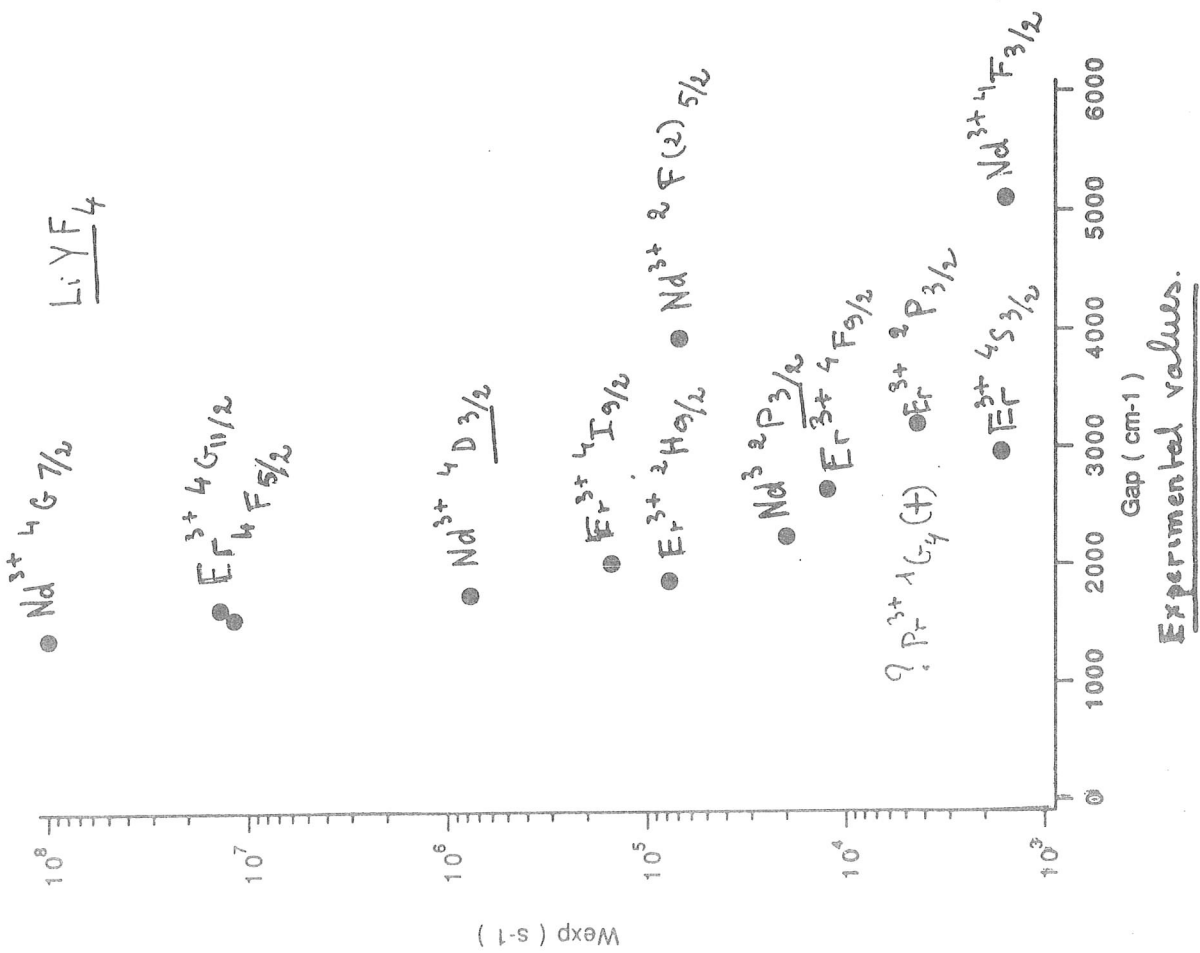
Multiphonon emission rate vs. energy gap between energy levels of trivalent rare-earth ions in various hosts. Maximum phonon frequencies for most hosts are indicated. Data on LiYF<sub>4</sub> from H.P. Janssen (1976)



L'interaction avec les phonons provoque l'élargissement et le déplacement spectral des raies d'absorption et d'émission.

On retrouve les mêmes dépendances en  $T^7$  (Raman) et les processus à 1 phonon sur l'élargissement des raies de fluorescence par exemple.

Quant à la position, elle varie approximativement comme la racine carrée de la dépendance de l'élargissement.



### III-2 Interaction electron-phonon: Transitions vibroniques

Dans les spectres : observation de structures (raies ou bandes satellites) d'une raie fine dont l'intensité peut varier considérablement avec la température :

Ce sont des transitions qui accompagnent des raies purement électroniques et impliquent simultanément une excitation électronique et une ou plusieurs excitation vibrationnelles (phonons). On les appelle transitions vibroniques.

Le système est composé : du centre actif qui interagit avec le champ rayonnant et avec les vibrations.

$$H = H_{\text{ion}} + H_{\text{vib.}} + H_{\text{rad.}} + H_{\text{int}}^{\text{vib}} + H_{\text{int}}^{\text{rad.}}$$

où  $H_{\text{ion}} = H_{\text{ion lib.}} + H_{\text{cryst.}}$

$$H_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_q (P_q^2 + \omega_q^2 Q_q)$$

$$H_{\text{rad}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} [(P_{\mathbf{k}, \lambda}^1)^2 + \omega_{\mathbf{k}, \lambda}^2 (Q_{\mathbf{k}, \lambda}^1)^2]$$

$$H_{\text{int}}^{\text{vib}} = \sum_q V_q Q_q + \sum_{qq'} V_{qq'} Q_q Q_{q'}$$

$$H_{\text{int}}^{\text{rad}} = -\frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i$$

En explicitant l'élément de matrice de transition, on peut calculer les intensités de ces transitions vibroniques en absorption et en émission.

La symétrie de ces transitions (et donc leur règle de sélection) répond à des critères qui tiennent compte à la fois de la symétrie ponctuelle du site cristalllographique (du centre actif) et de la symétrie des vibrations.

### III-3 Modèle des Couches de Configuration.

Découplage du mouvement des noyaux et des électrons: approximation de Born-Oppenheimer

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \phi(\vec{R})$$

Le potentiel de champ cristallin prend la

forme:

$$V_c = V_0(r) + \sum_q \frac{\partial V}{\partial Q_q} \bigg|_0 Q_q + \frac{1}{2} \sum_{qq'} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_q \partial Q_{q'}} \bigg|_0 Q_q Q_{q'} \dots$$

au premier ordre

$$H = H_0 + \frac{1}{2} M_1 [P_1^2 + M_1 \omega_1^2 Q_1^2] + V_1 Q_1$$

L'énergie potentielle (mode A<sub>1g</sub> respiratoire) est celle de l'oscillateur harmonique

$$E_{nr} = (n_v + 1/2) \hbar \omega_1$$

représentée par une parabole associée à chaque état électronique.

Le déplacement spectral  $a_{u,v}$  des paraboles associées aux états excités est fonction de la force de couplage.

$$a_{u,v} = - \frac{V_1}{M_1 \omega_1^2}$$

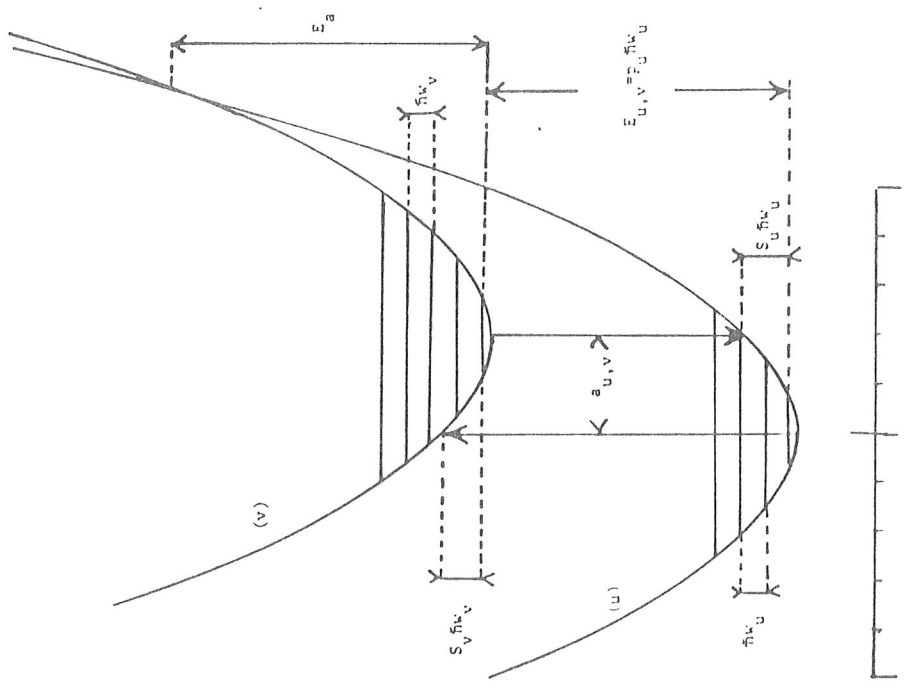


Fig. Courbes de configuration et paramètres associés

Il en résulte un décalage énergétique.

$$S \hbar \omega_1 = \frac{1}{2} M_1 \omega_1^2 \alpha_{u,v}^2$$

↑  
paramètre de Huang et Rhys.

A l'approximation dipolaire électrique et pour des centres luminescents non centrosymétriques.

L'intensité de la transition optique est proportionnelle à une distribution de transitions impliquant les niveaux vibroniques qui est de la forme

$$A_n = e^{-S} \frac{S^{n_v}}{n_v!}$$

Cette distribution est représentée sur la figure suivante qui montre bien que plus  $S$  est grand plus le spectre est large (enveloppe).

Cette représentation donne une vue très simple des différences observées dans les propriétés de fluorescence des centres luminescents.

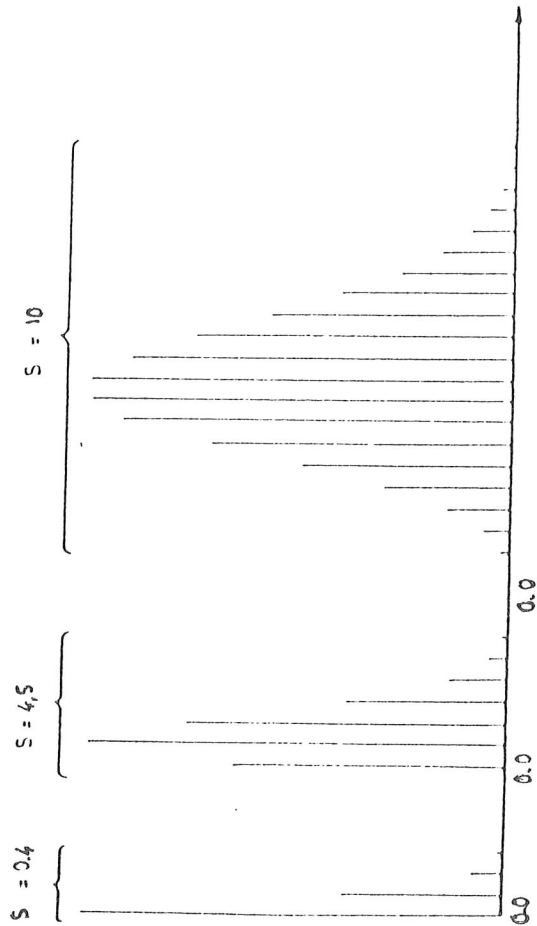
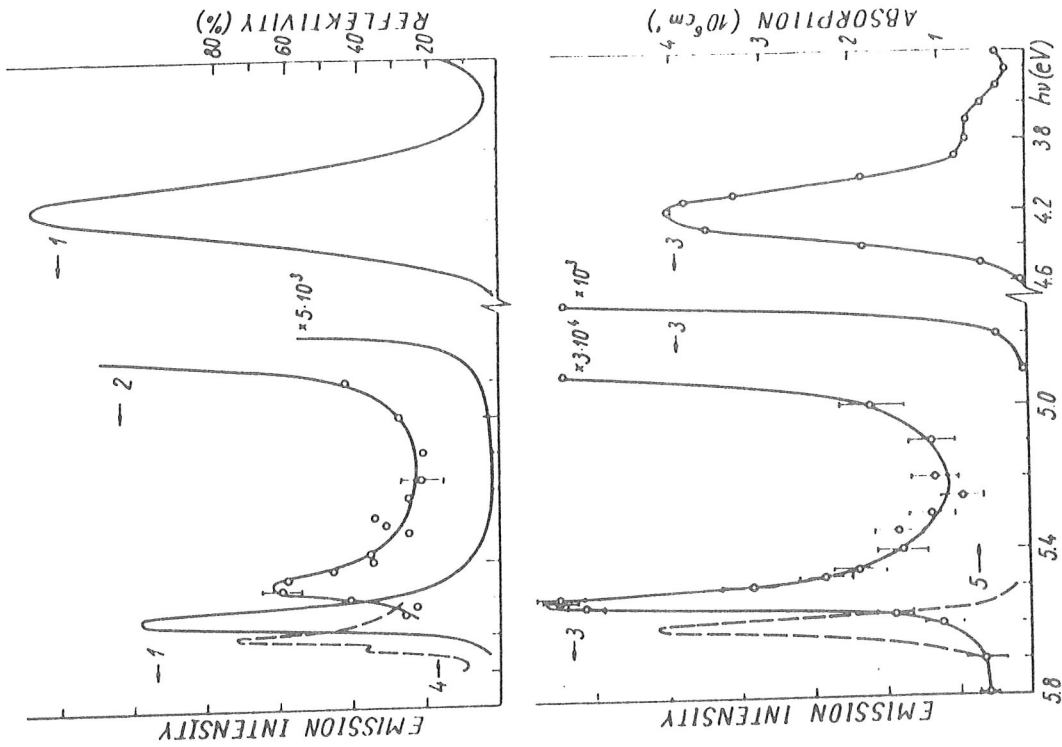


Fig Distribution d'intensité des bandes vibroniques en fonction du paramètre  $S$

#### IV Exemples

- Luminescence intrinseque  
NaI (photoluminescence)  
KBr (declins de fluorescence)
- Luminescence extrinseque  
 $\text{Tr}^{3+} (4f^n) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{VVO}_4$
- $d^n \rightarrow \text{Ti}^{3+} (\text{Al}_2\text{O}_3)$   
 $\text{Co}^{2+} (\text{LiGa}_5\text{O}_8)$   
 $\text{V}^{2+} (\text{MgF}_2)$
- $d^{10} \text{ et } d^8 \rightarrow \text{Cu}^+ (\text{NaF})$   
 $\text{AgO}, \text{Ga}^+ (\text{KBr})$
- $d^{n-1} f \rightarrow \text{Ce}^{3+} (\text{LaF}_3, \text{CeF}_3)$   
 $\text{Eu}^{2+} (\text{CaF}_2)$



Intrinsic spectra of NaI. 1: cathodoluminescence spectrum at 67 K; 2: photoluminescence spectrum at 80 K; 3: X-ray excited luminescence spectrum at 4.5 K; 4: reflectivity spectrum at 66 K; 5: absorption spectrum at 10 K [51].

ABSORPTION

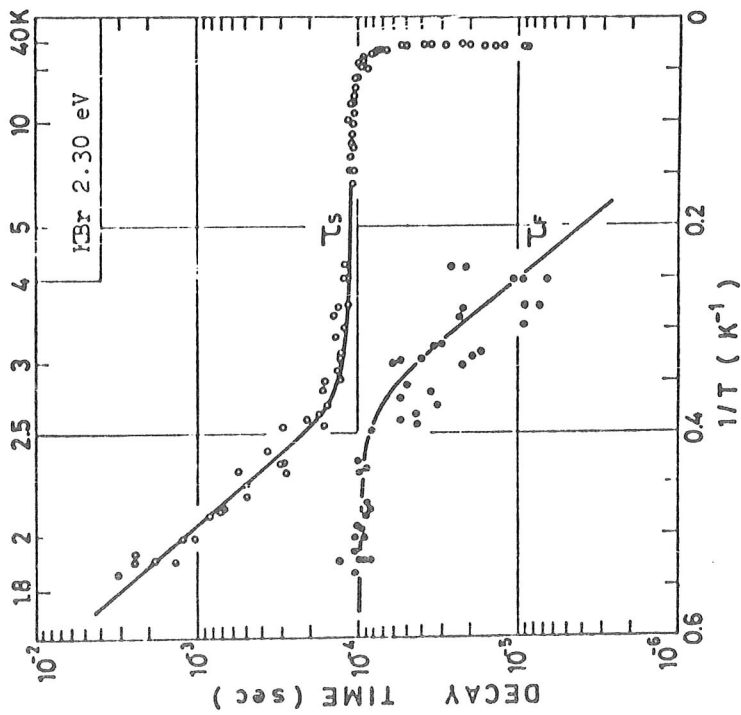
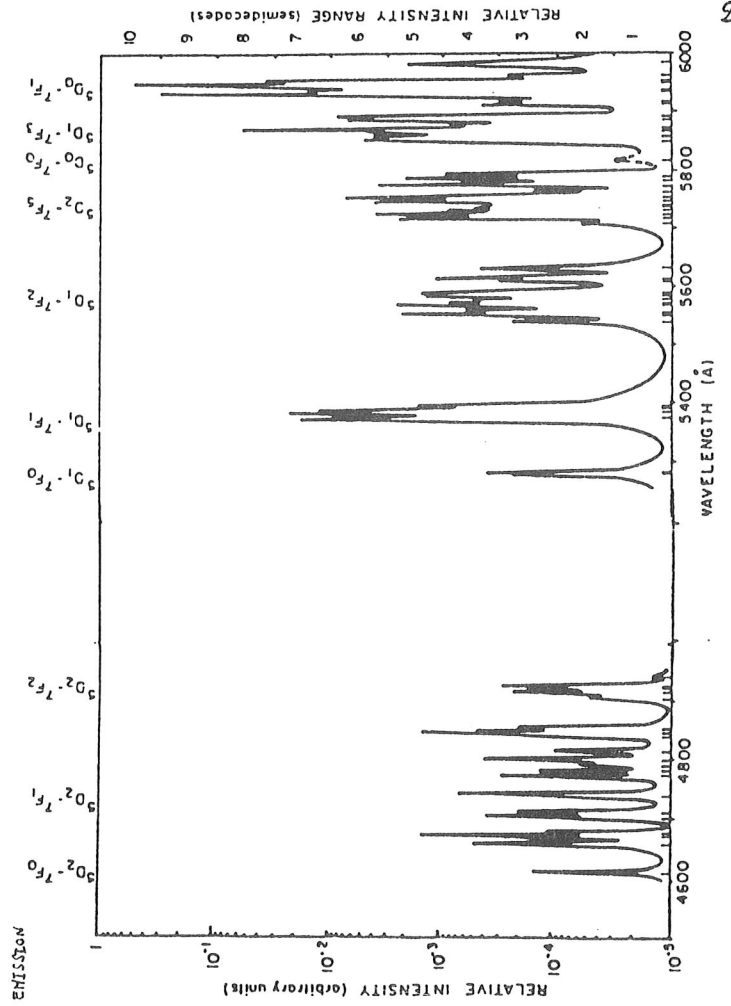
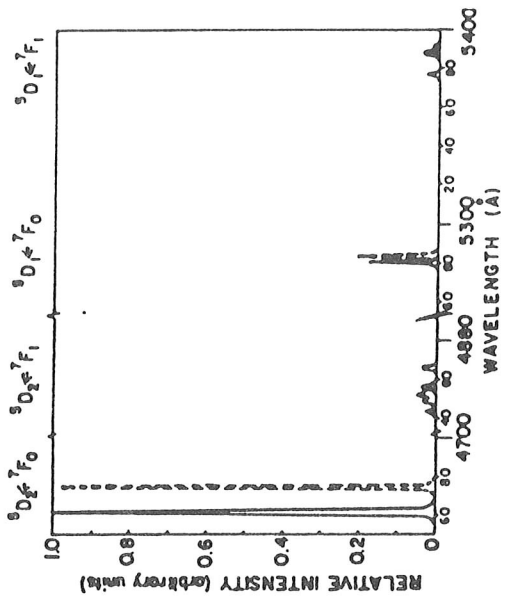


Fig. Temperature dependence of the slow,  $\tau_S$ , and the fast,  $\tau_F$ , decay times of the 2.28 eV emission in KBr [48].

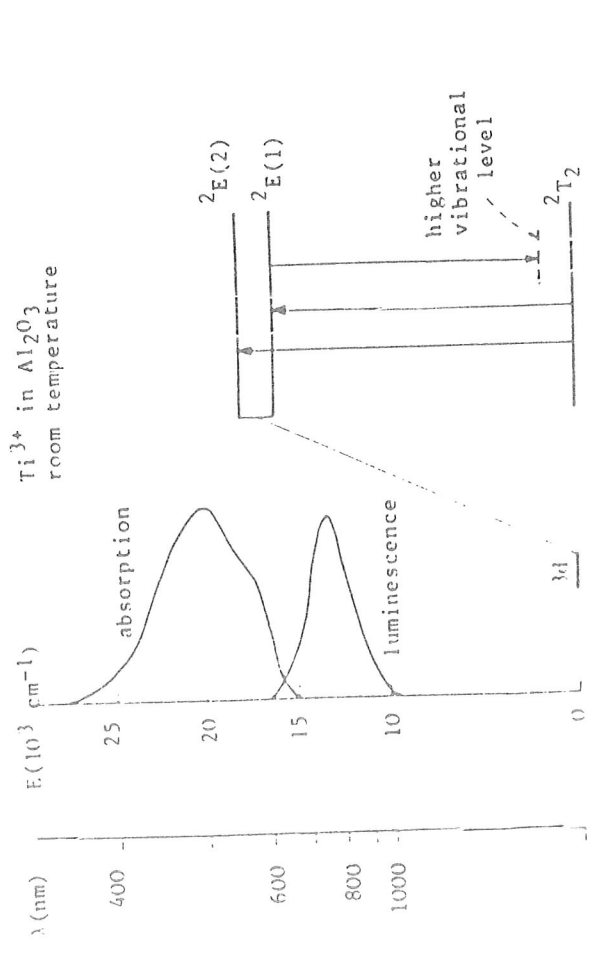
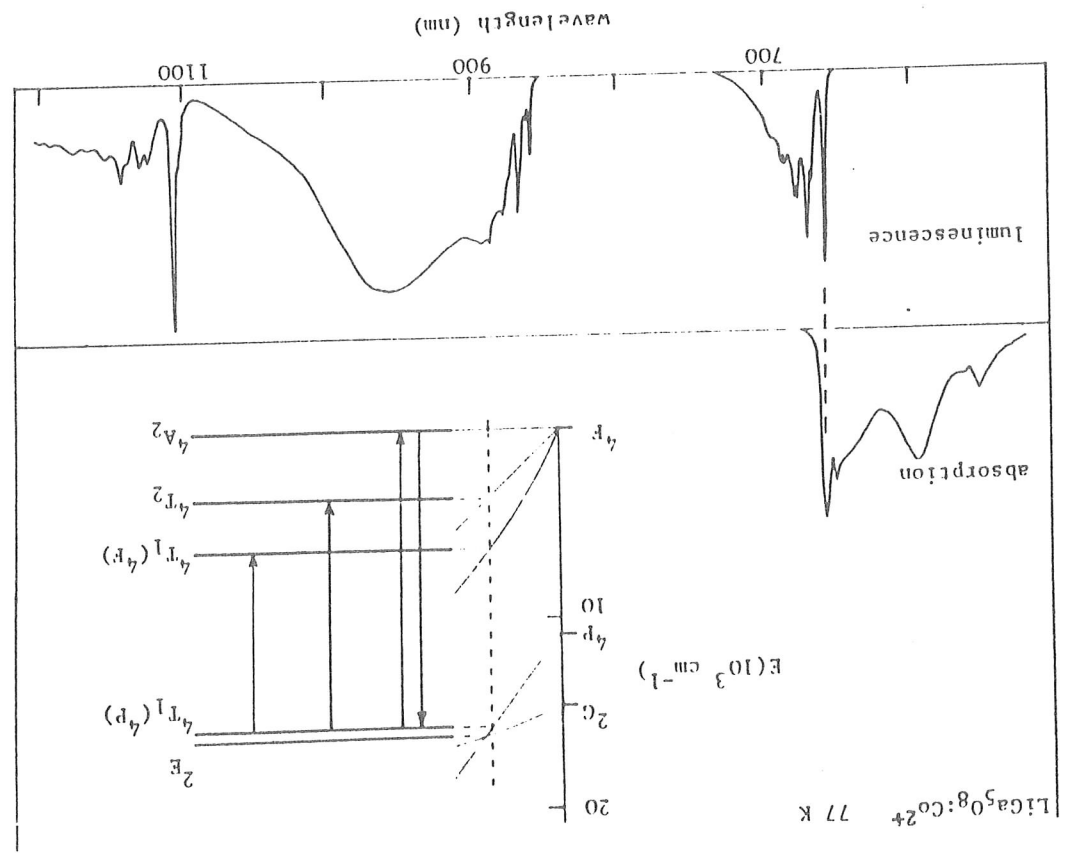


Fig. Room temperature absorption and luminescence spectra of  $Ti^{3+}$  in  $Al_2O_3$ . The energy level diagram represents the zero-vibrational levels in the distorted octahedral crystal field.



$LiGa_5O_8:Co^{2+}$  77 K

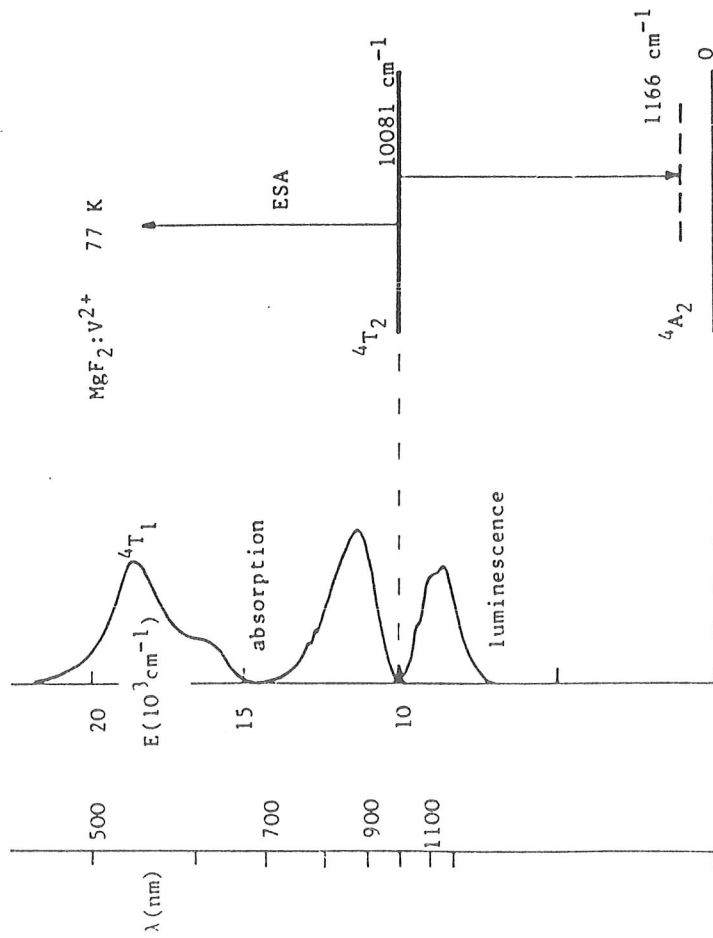


Fig. The  ${}^4A_2$  and  ${}^4T_2$  zero-vibrational levels of  $V^{2+}$  in  $MgF_2$ , along with the absorption and luminescence spectra at 77 K.

1. Ground State configuration ( $d^{10}$ )  
Excited state configurations ( $d^9s^1$ ) ( $d^9p^1$ )

$n = 4$   $(Cu^+)$  *par exemple*  
 $n = 5$   $Ag^+$   
 $n = 6$   $Au^+$

2. Ground state configuration ( $d^{10}s^1$ )  
Excited state configuration ( $d^{10}p^1$ )

$n = 4$   $Zn^+$   
 $n = 5$   $Ag^0$   
 $n = 6$   $Au^0$   $Pb^{3+}$

3. Ground state configuration ( $d^{10}s^2$ )  
Excited state configuration ( $d^{10}s^1p^1$ )

$n = 4$   $Cu^+$  *par exemple.*  
 $n = 5$   $In^+$   $Ge^{2+}$   
 $n = 6$   $Tl^+$   $Sn^{2+}$   $Pb^{2+}$   
 $As^{3+}$   
 $Sb^{3+}$   
 $Bi^{3+}$

*par exemple*



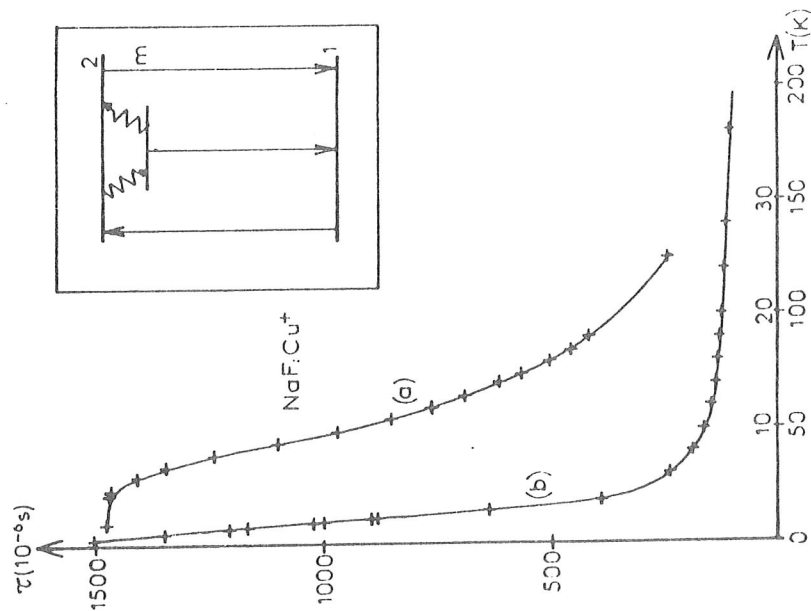
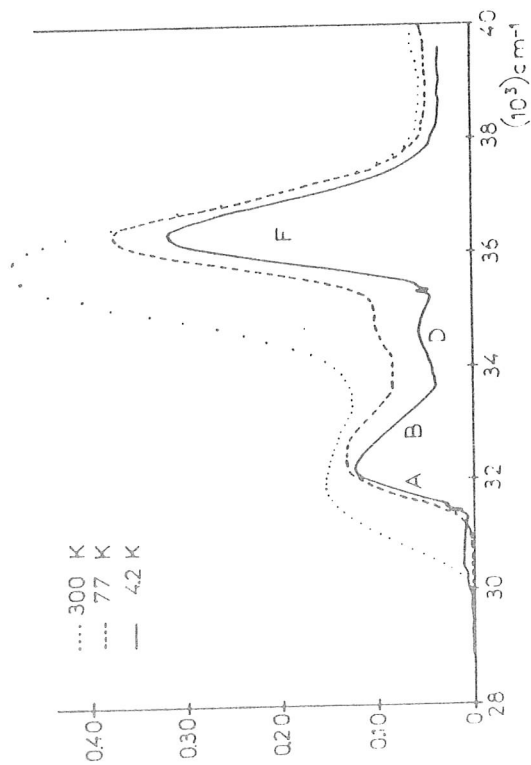


Fig. Temperature dependence of the time constant  $\tau_s$  of NaF (Cu<sup>+</sup>) :  
 curve a : upper scale  
 curve b : lower scale

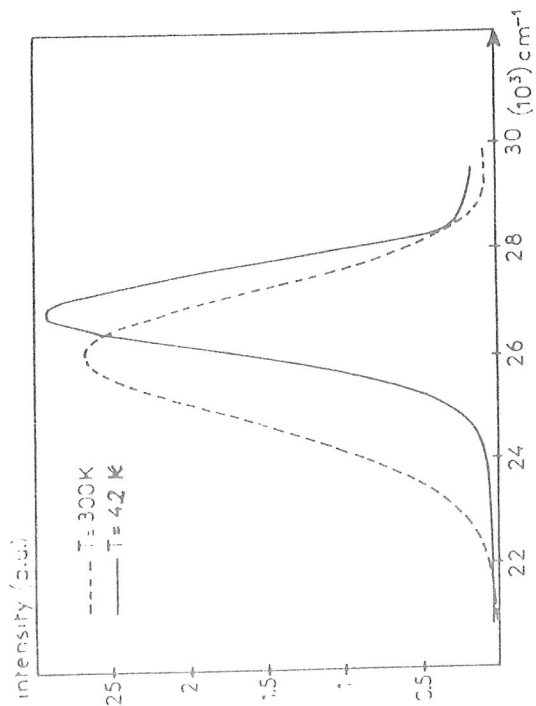
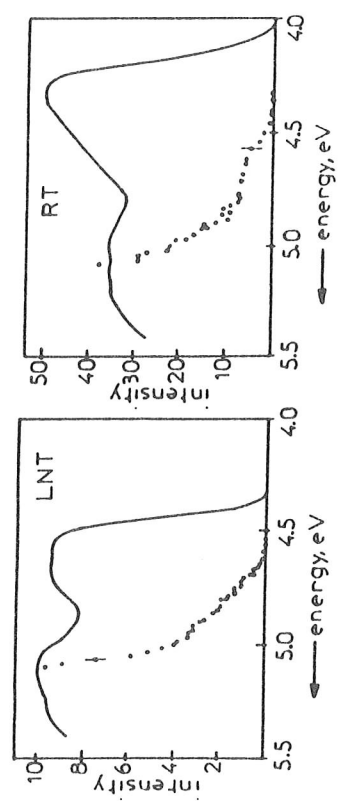
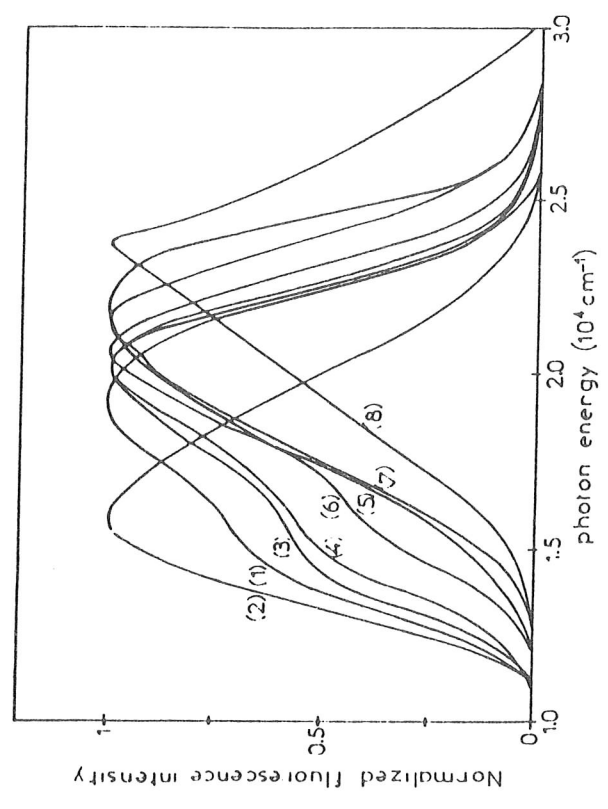


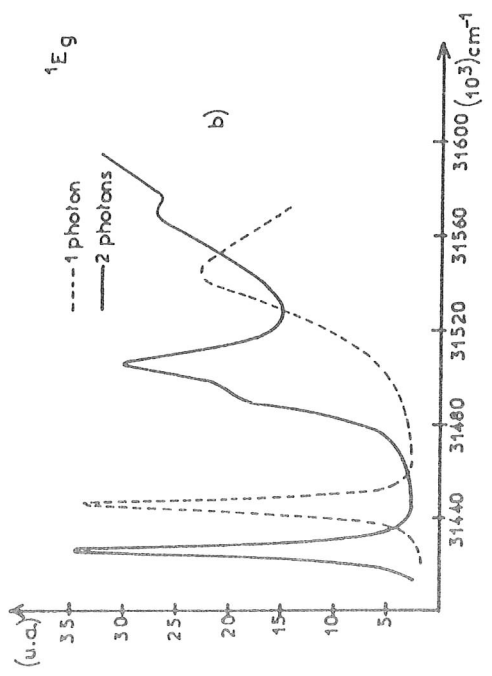
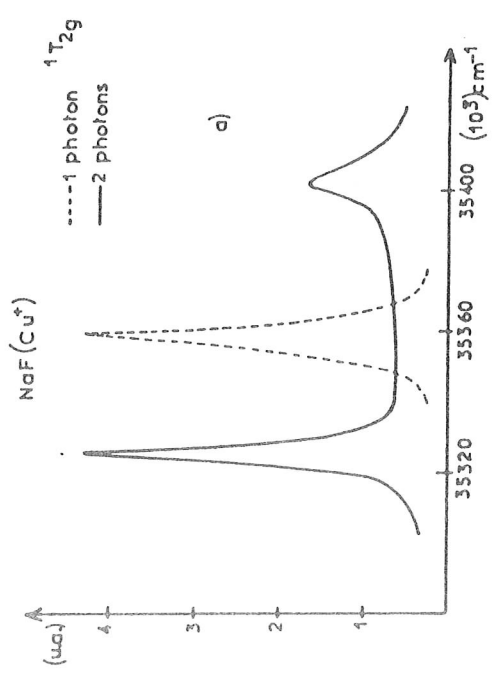
Fig. The emission spectra of NaF (Cu<sup>+</sup>)



a) b). One-photon (full line) and two-photon (points) excitation spectra of BGO luminescence at 77 K (curve a) and room temperature (curve b)



Emission spectra under 33 483 cm<sup>-1</sup> laser excitation at various temperatures (1) 4.4 K ; (2) 20 K ; (3) 60 K ; (4) 80 K ; (5) 120 K ; (6) 150 K ; (7) 200 K ; (8) room temperature.



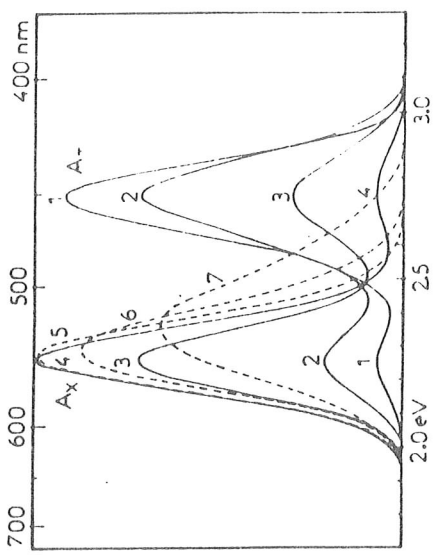


Fig. The emission spectra at various temperatures under A-excitation for KBr(Ca<sup>2+</sup>)

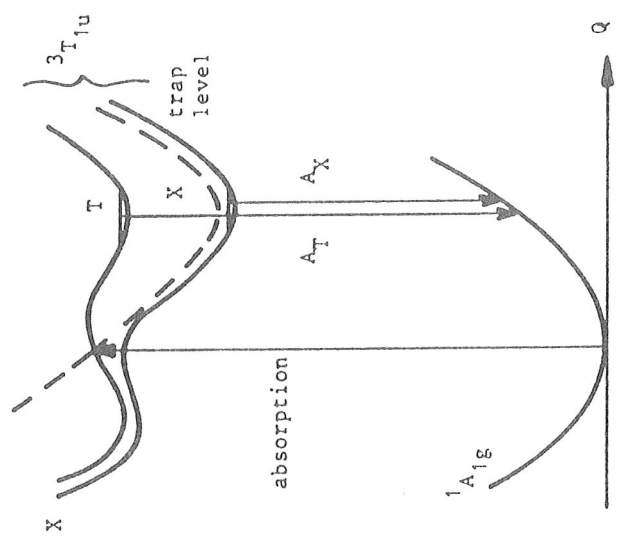


Fig.

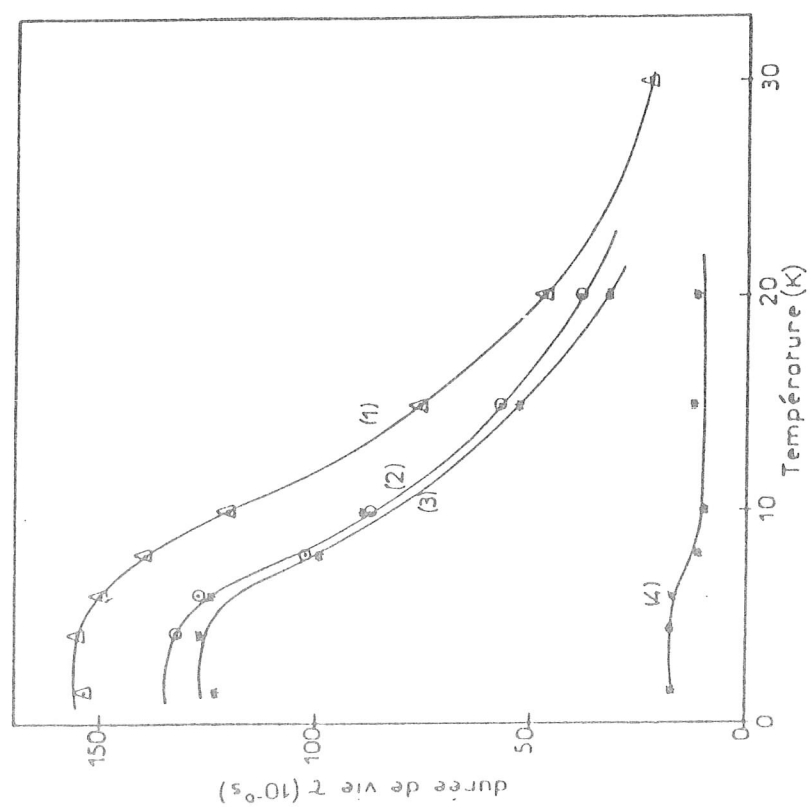


FIGURE Dépendance en température de la durée de vie de fluorescence (échantillon HARSHAW) pour différentes longueurs d'onde d'excitation laser :

- 1) 41017 cm<sup>-1</sup> (2438 Å), émission centrée à 5200 Å
- 2) 35336 cm<sup>-1</sup> (2830 Å), émission centrée à 4400 Å
- 3) 35336 cm<sup>-1</sup> (2830 Å), composante longue de l'émission rouge à 6400 Å
- 4) 35336 cm<sup>-1</sup> (2830 Å), composante courte de l'émission rouge à 6400 Å

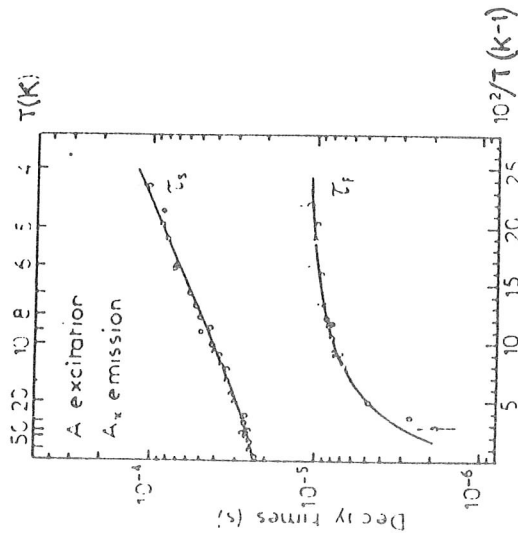
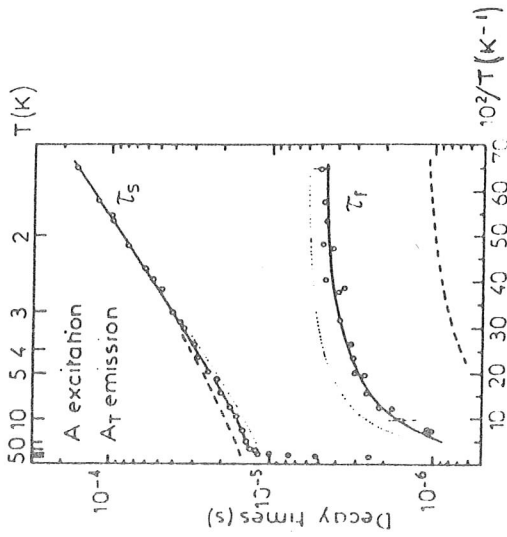


Fig. . Temperature dependence of the slow ( $\tau_s$ ) and fast ( $\tau_f$ ) time constants of the  $A_1$  decay and the  $A_x$  decay. Best fit to the experimental data obtained with Eq. (8) and under the assumption of a one-phonon relaxation process between levels  $m$  and 2 are shown for different ratios of the degeneracies  $g_2$  to  $g_m$ :  $g = g_2/g_m = 1$  (curve broken line), 2 (curve solid line), 3 (curve dotted line) [13].

\* by taking into account the degeneracies in the  $\tau_s$  and  $\tau_f$  relations of

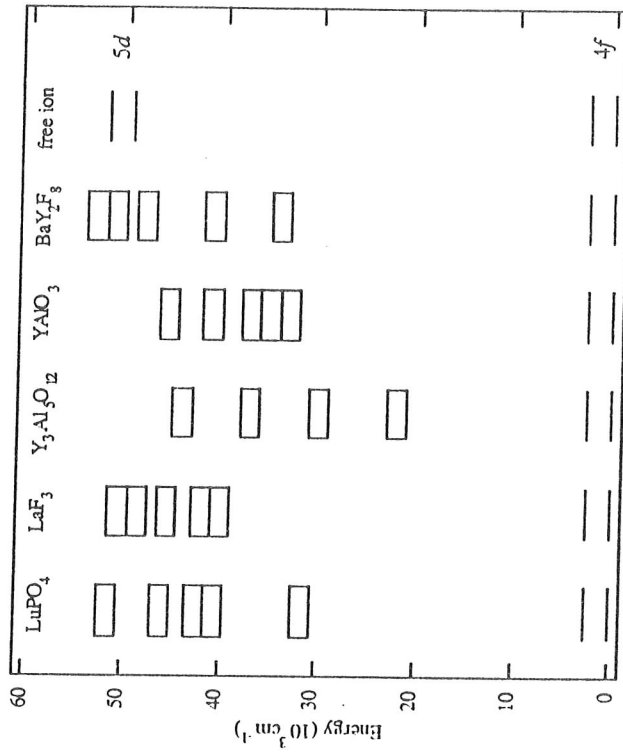
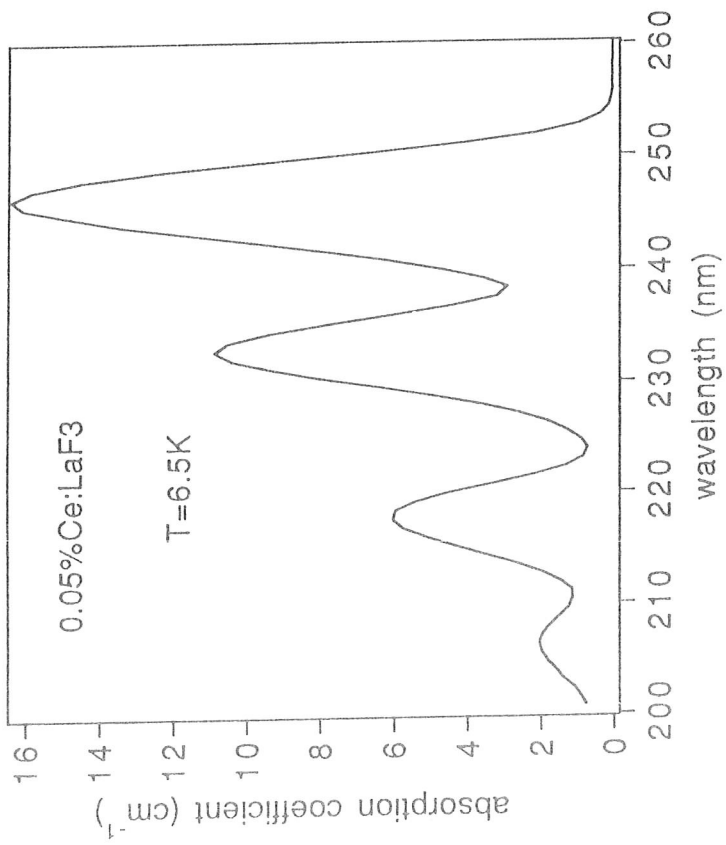
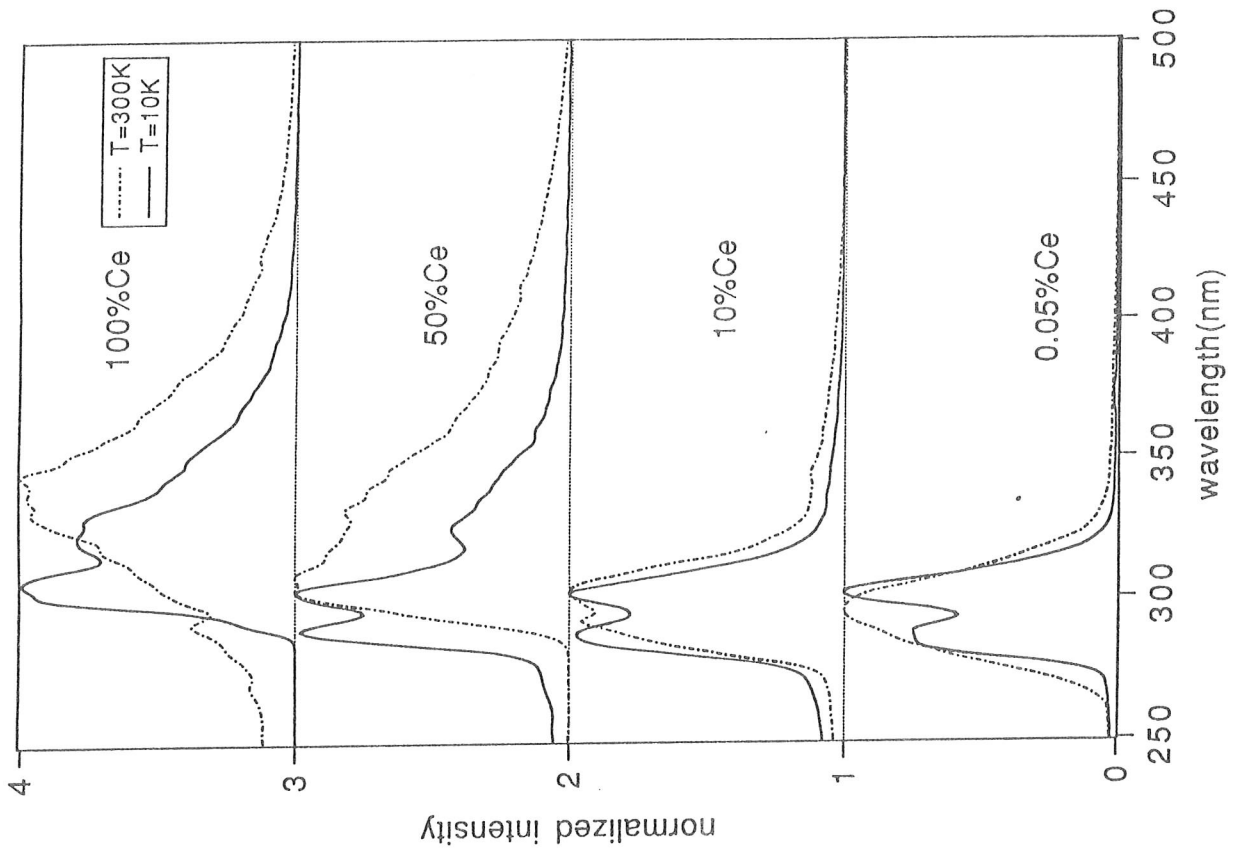
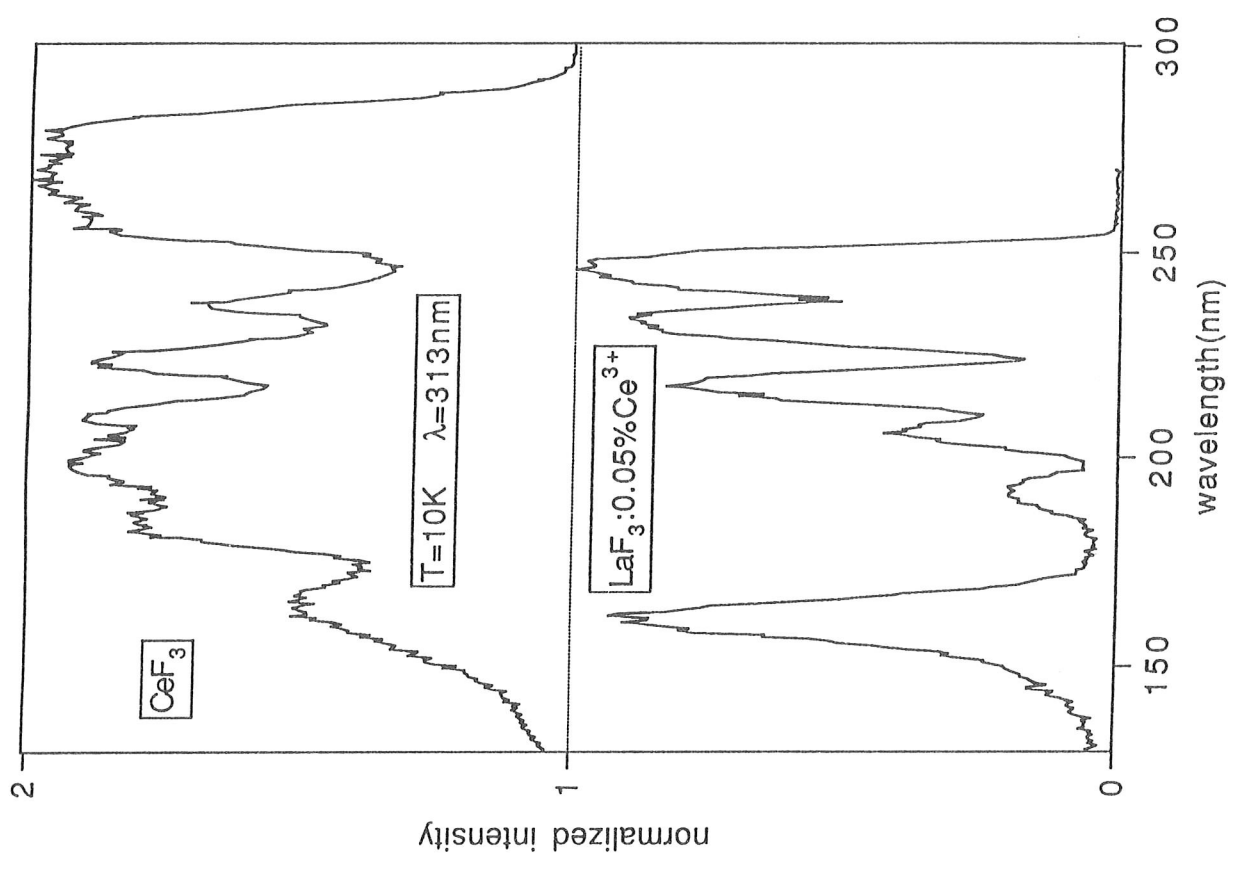
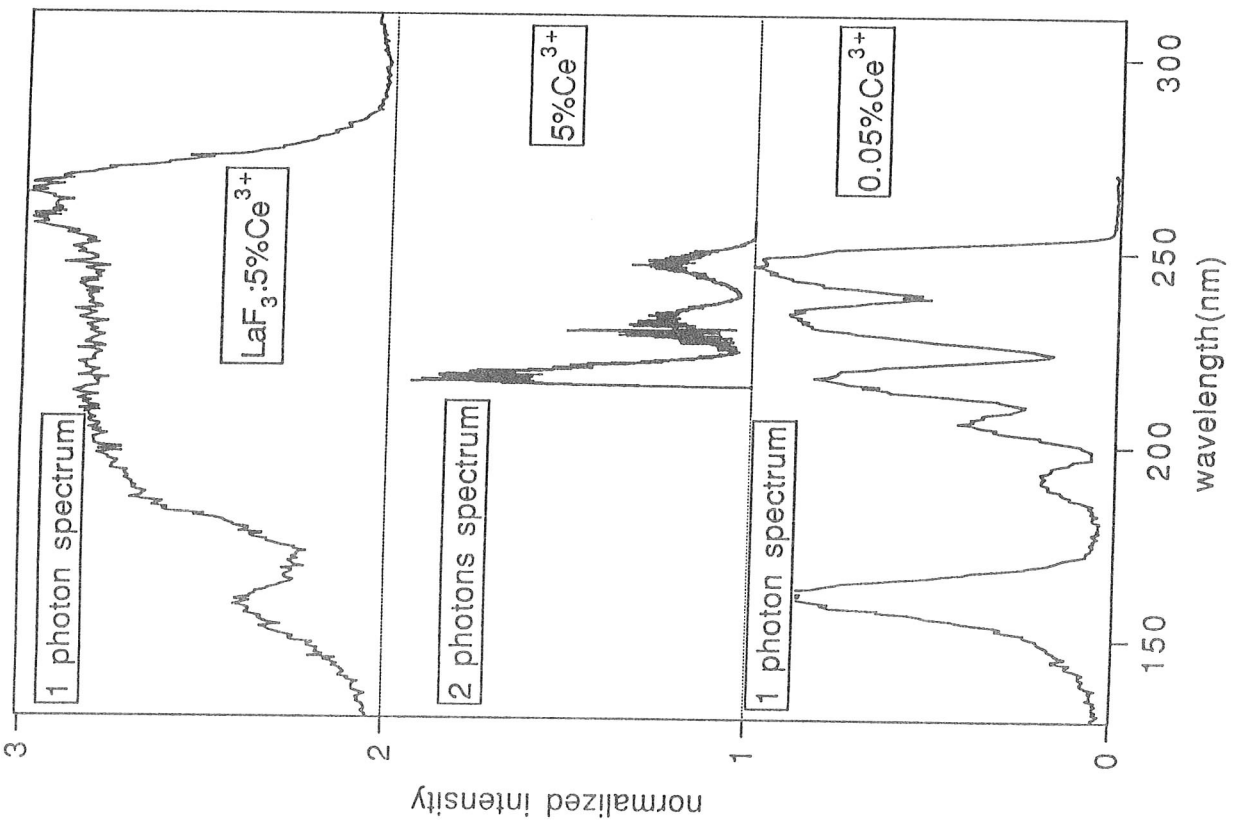
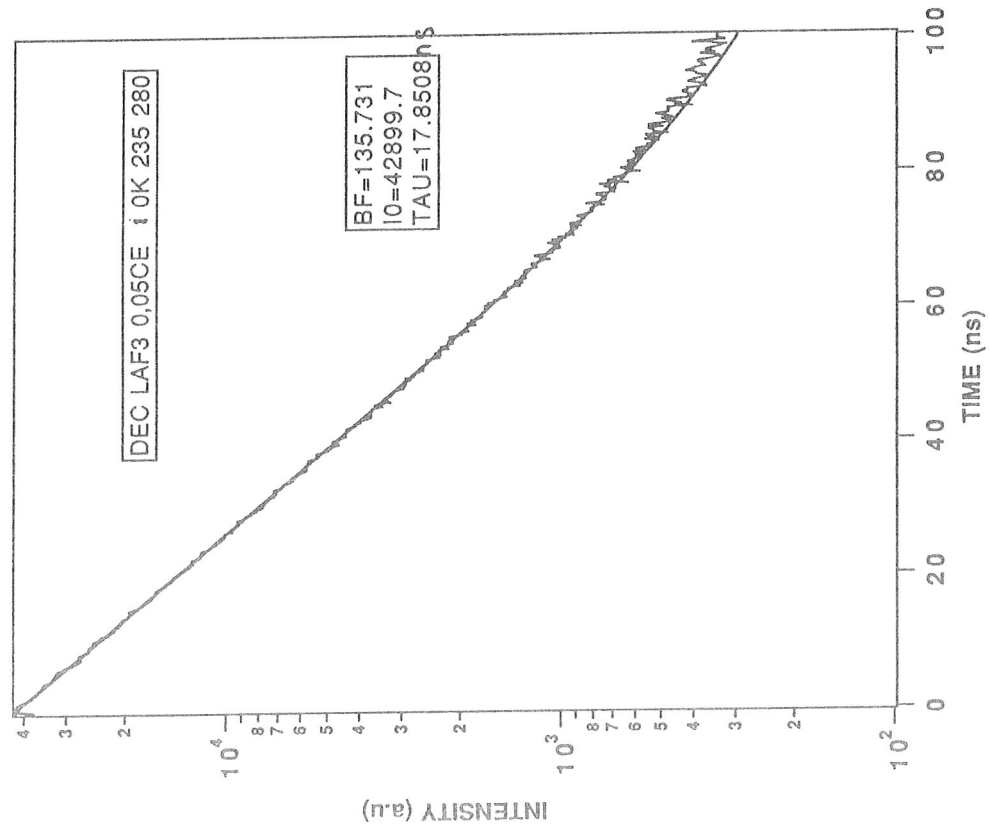
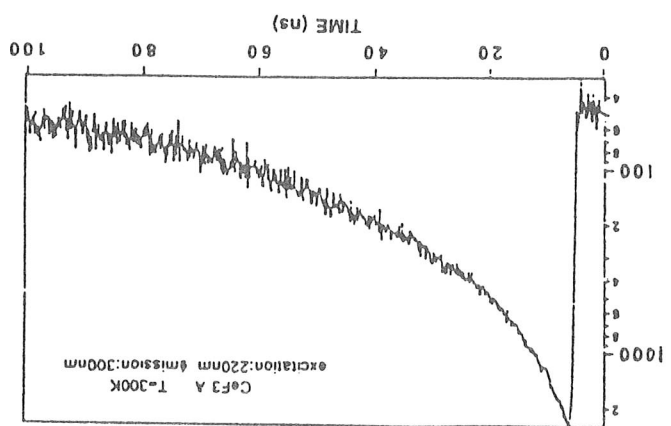
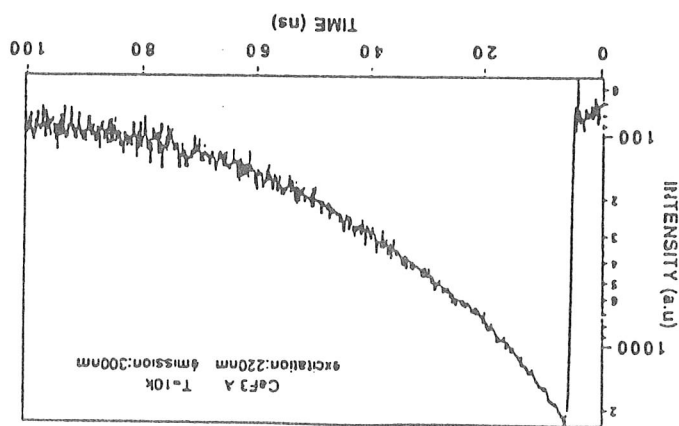
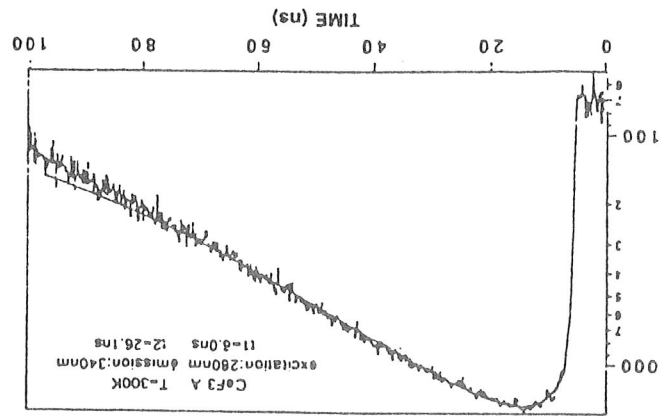
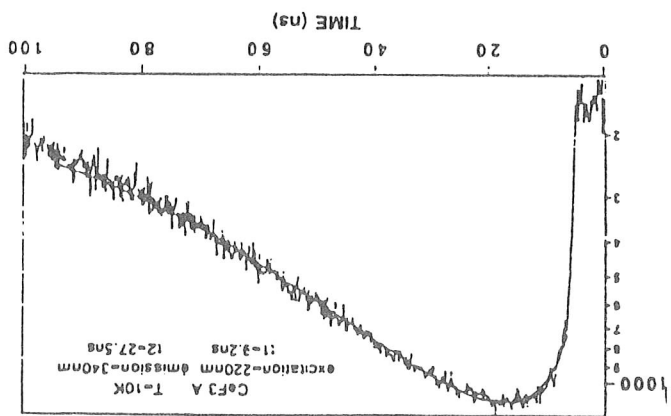
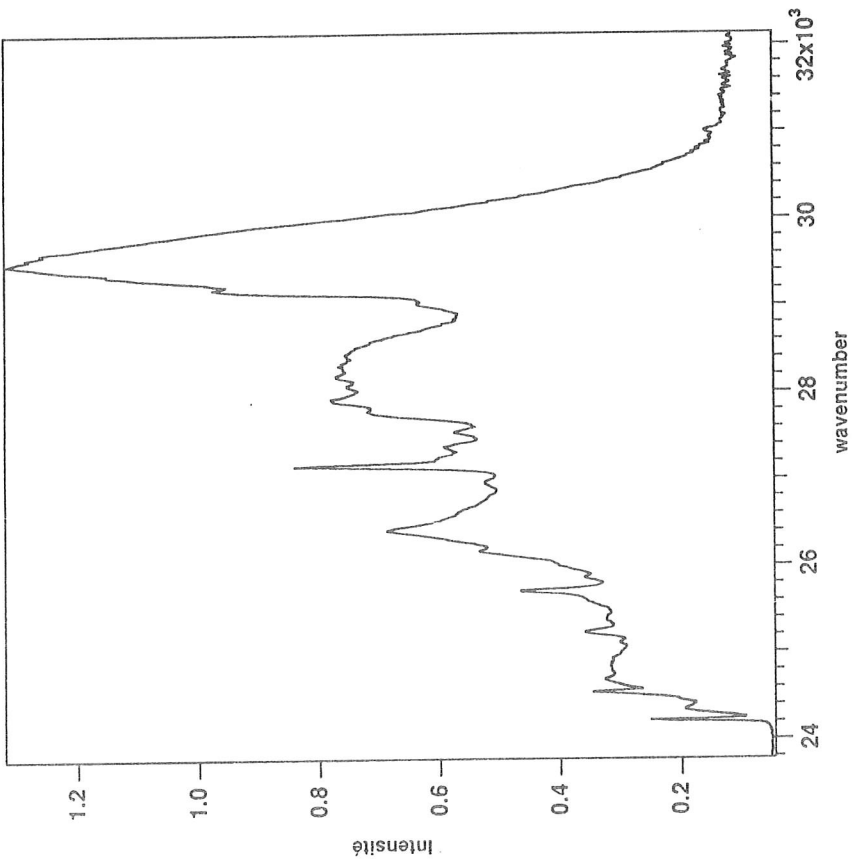
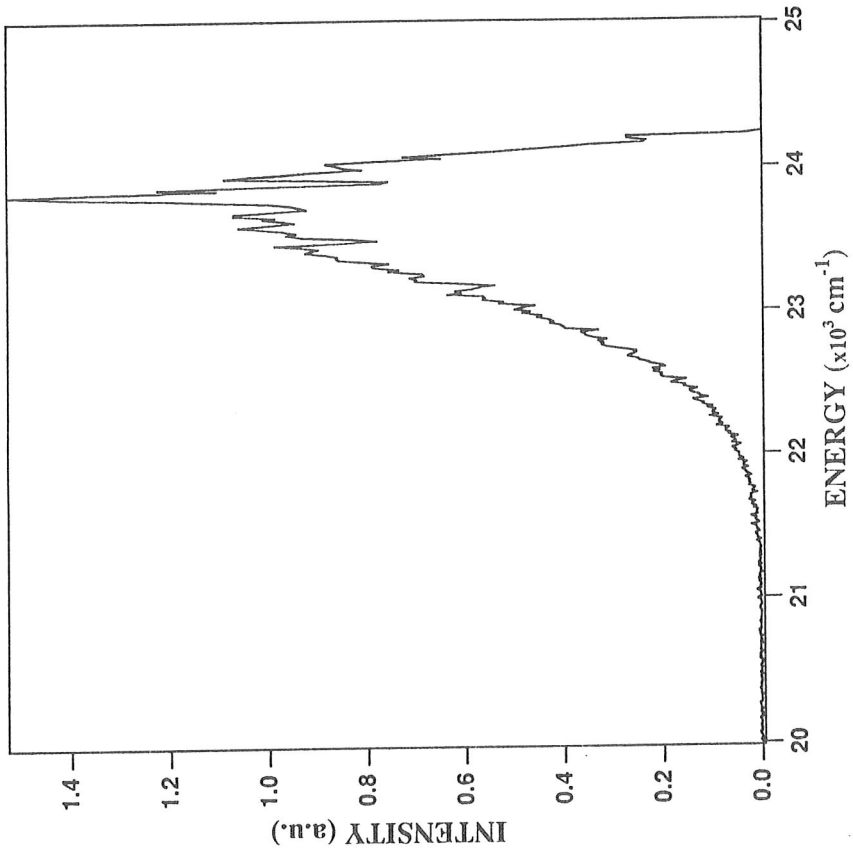


FIGURE Locations of the  $5d$  crystal field levels of the  $Ce^{3+}$  ion in several different crystal matrices. Only four of the five  $5d$  levels are observed below the band gap of  $Y_3Al_5O_{12}$  which begins at  $\sim 50000 \text{ cm}^{-1}$ .











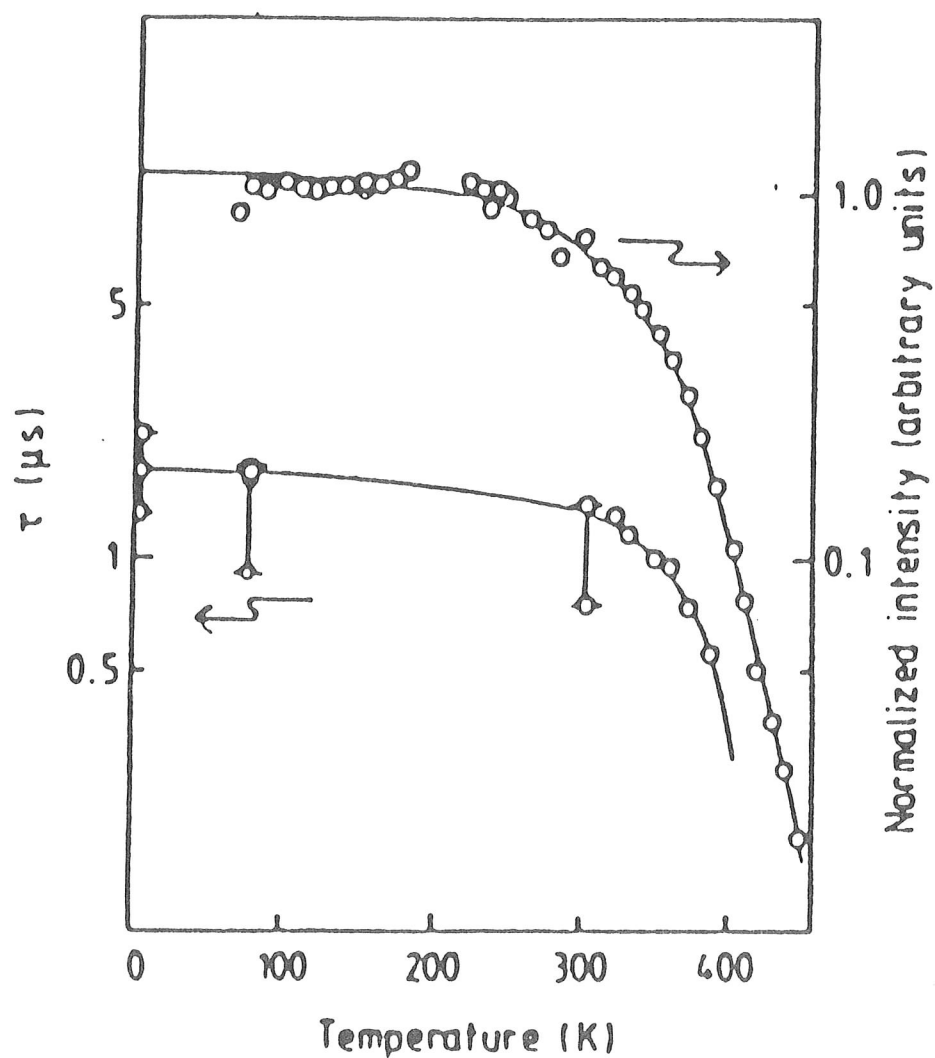


Figure Temperature dependences of the normalized intensity and the lifetime  $\tau$  for the luminescence of  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ .

