



**HAL**  
open science

## Désexcitation radiative et non radiative des ions $\text{Eu}^{3+}$ dans $\text{LaAlO}_3$

Ch. Delsart

► **To cite this version:**

Ch. Delsart. Désexcitation radiative et non radiative des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$ . Journal de Physique, 1973, 34 (8-9), pp.711-719. 10.1051/jphys:01973003408-9071100 . jpa-00207433

**HAL Id: jpa-00207433**

**<https://hal.science/jpa-00207433>**

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  
8.820 — 5.250 — 5.447

## DÉSEXCITATION RADIATIVE ET NON RADIATIVE DES IONS $\text{Eu}^{3+}$ DANS $\text{LaAlO}_3$

Ch. DELSART

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Université Paris XI,  
Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

(Reçu le 20 mars 1973)

**Résumé.** — La mesure des durées de vie des niveaux  $^5\text{D}_0$ ,  $^5\text{D}_1$ , et  $^5\text{D}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  jointe à la détermination de données spectroscopiques expérimentales a permis la mise en évidence des processus de désexcitation radiative et non radiative de ces niveaux : désexcitations non radiatives à 4 et à 5 phonons respectivement pour les niveaux  $^5\text{D}_1$  et  $^5\text{D}_2$ , et désexcitation radiative partiellement induite par les vibrations du réseau pour le niveau  $^5\text{D}_0$ . Aux températures supérieures à 450 K la désexcitation non radiative de ces trois niveaux vers les niveaux  $^7\text{F}_J$  par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge devient prépondérante. L'ordre de grandeur de la durée de vie de l'état de transfert de charge a pu être estimé à 0,1 ps-1 ps.

**Abstract.** — Processes of radiative and nonradiative decay are investigated for  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{LaAlO}_3$  by measuring the lifetimes of the  $^5\text{D}_0$ ,  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$  levels and taking into account experimental data obtained from optical spectroscopy. Evidence for a vibration-induced radiative decay was found for  $^5\text{D}_0$ ; 4-phonon and 5-phonon nonradiative decay were observed for  $^5\text{D}_1$  and  $^5\text{D}_2$  respectively. At high temperatures ( $T \geq 450$  K), the predominant process is a nonradiative decay from the  $^5\text{D}_J$  levels to the ground state via the charge-transfer state. The magnitude of the lifetime of the charge-transfer state was estimated to be 0.1 ps-1 ps.

**1. Introduction.** — Les études de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans des matrices cristallines se sont récemment développées, en raison surtout de leurs applications : substances phosphorescentes rouges dans les tubes de télévision en couleur et lampes fluorescentes. Cependant, les phénomènes intervenant dans cette fluorescence ne sont actuellement connus que de manière qualitative. En particulier il serait très intéressant de rechercher la nature des processus mis en jeu dans les désexcitations non radiatives, afin d'expliquer d'un point de vue fondamental le comportement original de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  par rapport aux autres ions de la série des lanthanides.

Parallèlement aux études spectroscopiques quantitatives de la désexcitation des ions terres rares et de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , menées en particulier par M. J. Weber et R. F. Schaufele [1], [2], des études qualitatives et empiriques [3], [4], [6], [7], [8] ont conduit G. Blasse à proposer un modèle expliquant le comportement en fonction de la température de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les oxydes [5]. L'application de ce modèle au cas de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans une matrice de  $\text{LaAlO}_3$  a clarifié notablement les données expérimentales [8].

Il nous a paru intéressant de reprendre en détail le problème particulier de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LaAlO}_3$  à l'aide des méthodes de la spectroscopie optique, en poursuivant un double but : l'extension de l'étude de Blasse à tous les niveaux fluorescents et l'interprétation quantitative de résultats expérimentaux plus complets et plus précis.

Dans cette perspective il était possible d'utiliser les méthodes que nous avons employées dans l'étude globale de la désexcitation radiative et non radiative de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  [9], [10] ; nous bénéficions de plus d'une bonne connaissance de la spectroscopie optique des ions dans cette matrice [11-13].

Nous avons mesuré les durées de vie des niveaux de fluorescence  $^5\text{D}_0$ ,  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$  de 4,2 K à 650 K. Leur interprétation a nécessité la connaissance des spectres d'absorption, de fluorescence et d'excitation monochromatique de la fluorescence. Les énergies d'un certain nombre de niveaux et les rendements quantiques des niveaux fluorescents ont été ainsi déterminés. Mais l'insuffisance du nombre de niveaux connus, la complexité de la configuration  $4f^6$  rendaient illusoire des calculs de champ cristallin, et *a fortiori* des calculs d'intensités par la méthode de

Judd-Ofelt. Au prix de quelques approximations, la dépendance en température des durées de vie des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  a été interprétée à l'aide de processus multiphonon pour les températures inférieures à 450 K. Enfin, il a été fait appel au modèle de Blasse pour expliquer la chute rapide des durées de vie des niveaux  $^5D_0$ ,  $^5D_1$ ,  $^5D_2$  au-dessus de cette température.

## 2. Méthodes et techniques expérimentales.

2.1 CRISTAUX. — Toutes les études ont été effectuées sur des échantillons cristallins parallélépipédiques taillés et polis, préparés par Cristal-Tec (LETI, CENG, 38-Grenoble). Leur concentration moyenne en ions  $\text{Eu}^{3+}$  est d'environ 0,5 % en pourcentage atomique. Ces échantillons sont polycristallins, les monocristaux étant fortement maclés et désorientés les uns par rapport aux autres ; aussi il n'a pas été possible d'obtenir de spectres en lumière polarisée et seules des études par effet Zeeman, purement qualitatives, ont permis de déterminer la dégénérescence des niveaux et d'en déduire leur type de symétrie.

2.2 CRYOSTATS. — Les échantillons cristallins sont placés dans un cryostat à régulation de température [9] permettant de travailler à une température fixée comprise entre 4,2 et 315 K. Ces températures sont mesurées par un thermomètre cryogénique D 4300 à diode AsGa (Air Liquide), avec une précision de l'ordre de 0,3 K. De plus, l'introduction d'une résistance chauffante Thermocoax (Sodern) enroulée autour de l'échantillon permet d'étendre le domaine des températures jusqu'à 650 K, avec une erreur relative estimée à 1 %.

D'autres cryostats en pyrex ou en quartz dans lesquels le cristal est plongé dans le liquide réfrigérant, sont utilisés pour la spectrographie d'absorption et de fluorescence.

2.3 SPECTROGRAPHIE D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE. — Les spectres d'absorption et de fluorescence dans la région du visible ont été réalisés à résolution élevée (80 000) avec un spectrographe REOSC Ha en vue de la mesure des longueurs d'onde des raies d'absorption et de fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$ . Ils ont été effectués à 4,2, 77 et 295 K avec un champ magnétique pouvant varier de 0 à 33 kG.

La fluorescence était excitée par une lampe à arc (250 W) à xénon sous haute pression munie de filtres ultraviolets. Pour pouvoir observer des raies supplémentaires de fluorescence, d'intensité très faible, un spectrographe Huet A II de plus faible résolution (7 000) a été utilisé. Les raies d'absorption de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  sont en général très fines ( $\ll 1 \text{ cm}^{-1}$ ) ; leurs décompositions Zeeman ont pu être observées jusqu'à température ordinaire.

2.4 SPECTROMÉTRIE D'EXCITATION DE LA FLUORESCENCE ET D'ABSORPTION. — 2.4.1. *Techniques.* — La mesure des transferts d'excitation d'un niveau de fluorescence à l'autre nécessite l'enregistrement dans

les mêmes conditions du spectre d'excitation monochromatique de la fluorescence et du spectre de transmission. Nous avons réalisé un montage permettant l'enregistrement simultané des deux spectres [14].

Un spectromètre SOPRA à réseau, de focale 1,15 m, découpe dans le spectre continu d'une lampe à iode 100 W à filament de tungstène, une bande passante de longueur d'onde  $\lambda$  et de largeur spectrale pouvant varier de quelques Å à 0,5 Å. Une lame semi-transparente prélève avant le cristal une partie du flux qui est envoyée sur un photomultiplicateur, l'autre partie du flux traverse le cristal et est envoyée sur un autre photomultiplicateur. Le rapport des deux flux, ou spectre de transmission est enregistré par l'intermédiaire d'un « *ratimètre* » [9]. Un spectromètre CODERG à faible résolution (500) sélectionne les raies du spectre de la fluorescence excitée par le faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$ , la fluorescence étant observée perpendiculairement à ce faisceau d'excitation. Les variations d'intensité des raies de fluorescence sont détectées par un photomultiplicateur 150 AVP sélectionné pour son faible courant d'obscurité et refroidi vers  $-30^\circ\text{C}$ .

La figure 1 montre un exemple des enregistrements obtenus pour une résolution du spectromètre d'environ 10 000. L'appareillage permet de réaliser ces spectres de 7 000 Å à 3 000 Å pour toute température de 4,2 à 300 K.

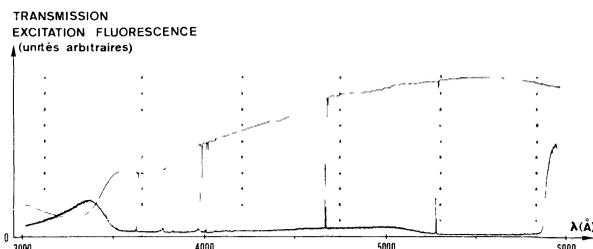


FIG. 1. — Comparaison à 77 K du spectre de transmission (TRANSMISSION) et du spectre d'excitation de la fluorescence (EXCITATION FLUORESCENCE) du niveau  $^5D_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$ . Les deux raies de fluorescence correspondant à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  sont sélectionnées ensemble. La bande située vers 5 900 Å correspond à la diffusion dans le cristal de la lumière excitatrice. On n'observe pas sur les deux spectres la transition interdite  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$  (5 802 Å). La résolution du spectromètre était d'environ 10 000.

2.4.2 *Dépouillement des enregistrements.* — On peut montrer qu'en tenant compte des corrections de flux lumineux arrivant sur le cristal, les intensités des spectres de transmission et d'excitation sont proportionnelles lorsque la désexcitation de l'ion se fait exclusivement par cascade de niveau à niveau jusqu'au niveau de fluorescence étudié. La désexcitation non radiative rapide des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  des niveaux  $^3P_1$ ,  $^1I_6$ ,  $^3P_2$  vers le niveau de fluorescence  $^3P_0$  en constitue un exemple [14]. Une telle proportionnalité n'est plus observée dans la cascade  $^5D_3 \rightarrow ^5D_2 \rightarrow ^5D_1 \rightarrow ^5D_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , car tous ces

niveaux sont fluorescents. On détermine alors pour chaque niveau des facteurs qui mesurent la fraction des ions se désexcitant par cascade vers les niveaux de moindre énergie.

### 2.5 DURÉES DE VIE. — 2.5.1 Principe des mesures.

— Les durées de vie sont mesurées à partir de l'observation de la dépendance en fonction du temps de l'intensité de la fluorescence après excitation sélective pulsée. Pour éviter tout recouvrement spectral entre l'émission de fluorescence et la diffusion de la lumière excitatrice, le niveau excité est choisi distinct du niveau de fluorescence étudié.

De manière générale, considérons  $n$  niveaux 1, 2, ...,  $j$ , ...,  $n$  d'énergie croissante. L'intensité  $I_j(t)$  de la fluorescence du  $j$ -ième niveau, excitée par un éclair très rapide sur les  $n$  niveaux est représentée par une combinaison linéaire de termes exponentiels :

$$I_j(t) = \sum_{i \geq j}^n a_i^j \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

où  $\tau_i$  est la durée de vie du  $i$ -ième niveau et les constantes  $a_i^j$  sont déterminées par les conditions initiales. Ainsi, pour le système à 2 niveaux ( $\tau_1, \tau_2$ ) excité sur le niveau supérieur, l'intensité de la fluorescence du niveau inférieur est proportionnelle à l'expression :

$$I(t) = \frac{\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)}{\tau_2 - \tau_1} \quad \tau_1 \neq \tau_2.$$

Cette expression a été utilisée pratiquement pour les couples de durées de vie des niveaux  ${}^5\text{D}_0$  et  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$ .

2.5.2 *Appareillage.* — Le montage expérimental a été précédemment décrit en détail [10]. Les dépouillements sont réalisés sur les photographies des traces à l'oscilloscope des profils de la lampe flash excitatrice et de la fluorescence. L'appareillage permet de mesurer les durées de vie supérieures à 5  $\mu\text{s}$  ; cette valeur correspond en effet à la durée moyenne de l'éclair.

2.5.3 *Mesures.* — Les durées de vie ont été mesurées à partir du déclin exponentiel de la fluorescence, porté en coordonnées semi-logarithmiques ; elles ont été complétées par des déterminations faites à l'aide des fonctions  $I(t)$  pour les systèmes  ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_1$   ${}^5\text{D}_2$ . Cependant, ces dernières mesures sont moins précises que les premières, malgré l'adjonction sur une trace de l'oscilloscope de la dérivée par rapport au temps de l'intensité de fluorescence.

Aux basses températures, les intensités de fluorescence sont importantes et le rapport signal/bruit relatif aux traces à l'oscilloscope est élevé : l'erreur relative expérimentale est de l'ordre de 3 %. Pour des intensités de fluorescence faibles, cette erreur peut dépasser 5 %. Il n'a pas été possible de mesurer la durée de vie du niveau  ${}^5\text{D}_3$  à cause de l'intensité trop faible de sa fluorescence.

3. **Résultats expérimentaux.** — 3.1 NIVEAUX D'ÉNERGIE. — Le tableau I rassemble les nombres d'onde  $\sigma$  des sous-niveaux cristallins déterminés soit en absorption, soit en fluorescence, soit par comparaison des deux spectres pour les températures 4,2, 77 et 295 K. L'erreur absolue  $\Delta\sigma$  varie selon le pouvoir de résolution du disperseur utilisé. Les représentations des sous-niveaux relatives au groupe de

TABLEAU I

$\sigma \pm \Delta\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symétrie	Multiplet
0	$A_1$	${}^7\text{F}_0$
$316 \pm 1$	$A_2$	${}^7\text{F}_1$
$386 \pm 1$	$E$	
$972 \pm 1$	$A_1$	${}^7\text{F}_2$
$1\ 014 \pm 1$	$E$	
$1\ 077 \pm 1$	$E$	
$1\ 816 \pm 1$	$E$	${}^7\text{F}_3$
$1\ 837 \pm 1$	$A_2$	
$1\ 927 \pm 5$		
$1\ 965 \pm 1$		
$2\ 070 \pm 5$		
$2\ 605 \pm 5$		
$2\ 750 \pm 5$		${}^7\text{F}_4$
$2\ 785 \pm 5$		
$2\ 930 \pm 5$		
$3\ 055 \pm 5$		
$3\ 170 \pm 5$		
$3\ 770 \pm 5$		${}^7\text{F}_5$
$3\ 897 \pm 5$		
$4\ 068 \pm 5$		
$17\ 229 \pm 1$	$A_1$	${}^5\text{D}_0$
$18\ 979 \pm 1$	$A_2$	${}^5\text{D}_1$
$18\ 993 \pm 1$	$E$	
$21\ 442 \pm 1$	$E$	${}^5\text{D}_2$
$21\ 467 \pm 1$	$E$	
$21\ 472 \pm 1$	$A_1$	
$24\ 270 \pm 5$		${}^5\text{D}_3$
$24\ 940 \pm 1$		
$24\ 984 \pm 1$		
$25\ 146 \pm 1$		
$25\ 210 \pm 5$		
$25\ 240 \pm 5$		
$26\ 430 \pm 10$		
$26\ 530 \pm 10$		
$27\ 580 \pm 10$		
$27\ 630 \pm 10$		

symétrie ponctuelle  $D_3$  au site de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  sont précisées lorsqu'elles ont été déterminées soit par effet Zeeman, soit en utilisant les règles de sélection par le biais des transitions interdites ( $A_1 \leftrightarrow A_1$ ,  $A_2 \leftrightarrow A_2$ ). Les attributions certaines des sous-niveaux à des multiplets ne sont possibles que pour les nombres d'onde inférieurs à  $24\,500\text{ cm}^{-1}$ .

Les longueurs d'onde de 75 raies électroniques de fluorescence ont été mesurées et 68 de ces raies ont été identifiées à l'aide des 36 niveaux du tableau I.

La recherche du niveau  $^5D_0$  est rendue difficile du fait de l'absence en absorption et en fluorescence d'une raie correspondant à la transition doublement interdite  $^5D_0(A_1) \leftrightarrow ^7F_0(A_1)$ . Le nombre d'onde du niveau  $^5D_0$  a été obtenu en comparant les transitions  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , puis a été confirmé par recoupement avec les autres groupes de transitions. De même, la raie correspondant à la transition interdite  $^5D_2(A_1) \leftrightarrow ^7F_0(A_1)$  est absente en absorption et en fluorescence. Cependant, cette raie a pu être décelée en absorption en appliquant un champ magnétique de 33 kG : cet effet provient probablement d'un mélange  $^7F_1$ - $^7F_0$  dû à l'interaction magnétique. Enfin, l'énergie du sous-niveau le plus bas du multiplet  $^5D_3$  n'a pu être déterminée qu'à partir du spectre de fluorescence correspondant.

**3.2 SPECTRE VIBRATIONNEL.** — Les raies les plus intenses du spectre de fluorescence, de longueurs d'onde  $5\,936\text{ \AA}$  et  $6\,191\text{ \AA}$ , correspondent respectivement aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ( $386\text{ cm}^{-1}$ ) et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $1\,077\text{ cm}^{-1}$ ). Ces raies sont accompagnées d'une série de raies faibles et larges, d'origine vibrationnelle.

Le tableau II rassemble les fréquences  $\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des séparations entre les raies électroniques à zéro phonon et les raies vibrationnelles. Ces valeurs, en bon accord avec le tableau donné par Yamamoto [15], peuvent être comparées aux résultats concernant les spectres vibrationnels de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  [16]. Dans le tableau II ont été ajoutées les fréquences  $\nu$  de séparation entre d'autres raies d'origine vibrationnelle et la raie électronique  $5\,584\text{ \AA}$  qui correspond à la transition  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$

( $1\,077\text{ cm}^{-1}$ ); mais ici le choix de la raie à zéro phonon est incertain.

On remarque l'absence dans les spectres de fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  de raies vibrationnelles correspondant à des fréquences supérieures à  $550\text{ cm}^{-1}$ , raies vibrationnelles que l'on trouve pourtant dans le spectre de fluorescence de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  pour des fréquences s'étendant de  $600\text{ cm}^{-1}$  à  $660\text{ cm}^{-1}$ .

**3.3 RENDEMENTS QUANTIQUES.** — La comparaison des spectres d'excitation et de transmission permet en principe de mesurer les rendements quantiques des niveaux  $^5D_1$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_3$ . En effet, les probabilités radiatives entre niveaux  $^5D_j$  sont très faibles et l'ion se désexcite non radiativement en cascade de niveau à niveau. Soient  $W_{\text{NR}}^{32}$ ,  $W_{\text{NR}}^{21}$ ,  $W_{\text{NR}}^{10}$  les probabilités respectives de désexcitation  $^5D_3 \rightarrow ^5D_2 \rightarrow ^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ . Si  $W_3$ ,  $W_2$ ,  $W_1$  sont les probabilités totales, inverses des durées de vie des niveaux  $^5D_3$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_1$ , les rapports de l'intensité d'excitation de la fluorescence du niveau  $^5D_0$  et de l'intensité d'absorption sont respectivement proportionnels aux facteurs

$$1, \quad \frac{W_{\text{NR}}^{10}}{W_1}, \quad \frac{W_{\text{NR}}^{21}}{W_2} \times \frac{W_{\text{NR}}^{10}}{W_1}, \quad \frac{W_{\text{NR}}^{32}}{W_3} \times \frac{W_{\text{NR}}^{21}}{W_2} \times \frac{W_{\text{NR}}^{10}}{W_1}$$

pour les niveaux  $^5D_0$ ,  $^5D_1$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_3$ . Cependant, l'absence d'une raie d'absorption pour la transition  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$  rend impossible la détermination du facteur  $W_{\text{NR}}^{10}/W_1$  et donc du rendement quantique

$$\eta_1 = 1 - \frac{W_{\text{NR}}^{10}}{W_1}$$

du niveau  $^5D_1$ . Toutefois, on peut mesurer les rapports  $W_{\text{NR}}^{21}/W_2$  et  $W_{\text{NR}}^{32}/W_3$  et par conséquent les rendements quantiques  $\eta_2$  et  $\eta_3$  des niveaux  $^5D_2$  et  $^5D_3$ . Nous avons fait ces mesures sur les raies de fluorescence correspondant aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  et  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  et les valeurs de  $\eta_2$  et  $\eta_3$  ont été comparées dans les deux cas. Les valeurs trouvées sont  $\eta_2 = 0,05 \pm 0,03$  et  $\eta_3 = 0,15 \pm 0,10$  à basse température.

TABLEAU II

$^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_1(E)$ $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_2(E)$ $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5D_1(A_2) \rightarrow ^7F_1(E)$ $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
64		
78	86	85
145	139	152
	192	
214	219	
244		
299	289	315
355	335	
412	414	
470	454	

3.4 DURÉES DE VIE. — Nous avons porté sur la figure 2 les durées de vie des multiplets  ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$  en échelle logarithmique en fonction de la température. Les raies de fluorescence sélectionnées correspondent aux transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  et  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ . La fluorescence a été excitée entre 3 000 Å et 4 000 Å, ou plus particulièrement sur les niveaux  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$ . La mesure de la durée de vie du niveau  ${}^5\text{D}_3$  n'a pas été possible à cause de sa très faible fluorescence.

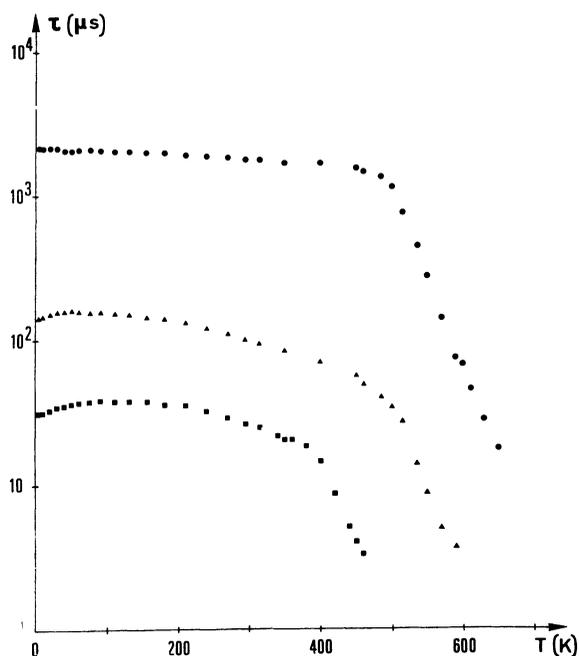


FIG. 2. — Durées de vie mesurées en fonction de la température des niveaux de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  :  $\text{LaAlO}_3$  :  ${}^5\text{D}_0$  ●,  ${}^5\text{D}_1$  ▲ et  ${}^5\text{D}_2$  ■.

La variation de ces durées de vie en fonction de la température peut se décomposer en trois régions : pour  $T \lesssim 60$  K les durées de vie des niveaux  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$  augmentent tandis que celle du niveau  ${}^5\text{D}_0$  reste constante. Dans le domaine  $60 \text{ K} \lesssim T \lesssim 450$  K, ces durées de vie décroissent régulièrement. Aux environs de 450 K, on note un brusque changement de pente dans les trois courbes, suivi d'une chute rapide des durées de vie des trois multiplets. L'objet principal de cette étude est d'interpréter le comportement complexe de la variation en fonction de la température des durées de vie des niveaux  ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$ .

4. Durées de vie des niveaux  ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$  pour  $T \leq 450$  K. — 4.1 DURÉES DE VIE RADIATIVES. — La durée de vie radiative d'un niveau  $i$  est par définition l'inverse de la probabilité de désexcitation radiative  $W_R^i$ , somme de toutes les probabilités de transition radiatives  $A_{ij}$  du niveau  $i$  vers tous les niveaux  $j$  de moindre énergie.

Une première méthode pour évaluer les durées de vie radiatives des niveaux  ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$  consiste

à réaliser des mesures absolues d'intensités des raies du spectre de fluorescence par calibrage des mesures relatives en fluorescence avec des raies communes aux spectres d'absorption et de fluorescence [10]. La résolution insuffisante de l'appareillage, ainsi que l'absence de raies communes ont interdit ici l'emploi de cette méthode.

Une deuxième méthode consiste à tenter un calcul des probabilités  $A_{ij}$  par la théorie de Judd et Ofelt en faisant une interprétation paramétrique des forces d'oscillateur des raies d'absorption [10]. Mais le manque de données expérimentales concernant le spectre énergétique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , dont la configuration fondamentale  $4f^6$  contient 295 multiplets, excluait une interprétation approfondie des niveaux d'énergie par la théorie du champ cristallin.

Il est cependant possible de chercher des valeurs approximatives des probabilités de désexcitation radiative  $W_R^i$ . Les estimations de Blasse [8] pour le niveau  ${}^5\text{D}_0$  donnent un rendement quantique égal à 1 à basse température : la présence d'un « gap » (\*)  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  de  $12\,000 \text{ cm}^{-1}$  rend en effet les désexcitations multiphonon improbables. A partir de la mesure de la durée de vie du niveau  ${}^5\text{D}_0$ , on déduit une valeur de la probabilité de désexcitation radiative  $W_R^0 = 460 \pm 15 \text{ s}^{-1}$  à basse température. En ce qui concerne le niveau  ${}^5\text{D}_2$ , la mesure du rendement quantique permet de donner une valeur de la probabilité de désexcitation radiative

$$W_R^2 = 1\,300 \pm 500 \text{ s}^{-1}.$$

La probabilité  $W_R^1$  du niveau  ${}^5\text{D}_1$  ne peut être déterminée ainsi. La valeur approximative  $W_R^1 \approx 1\,000 \text{ s}^{-1}$  a été retenue avec l'hypothèse raisonnable

$$W_R^0 < W_R^1 < W_R^2.$$

Il faut noter que l'interprétation des résultats ne nécessitera que la connaissance de l'ordre de grandeur des probabilités  $W_R^1$  et  $W_R^2$ .

4.2 DURÉE DE VIE DU NIVEAU  ${}^5\text{D}_0$ . — La durée de vie du niveau  ${}^5\text{D}_0$  a une valeur constante de  $2,10 \pm 0,06$  ms jusqu'à  $T = 60$  K, puis décroît régulièrement jusqu'à la valeur  $1,65 \pm 0,05$  ms à  $T = 450$  K. Cette variation très faible ne peut être attribuée à une désexcitation non radiative. Elle est semblable à la dépendance en température de la durée de vie, purement radiative, du niveau  ${}^1\text{D}_2$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  [10]. Cette variation avait été interprétée à l'aide d'une approche phénoménologique qui consiste à introduire dans les fonctions d'onde des termes impairs de couplage entre l'électron et les vibrations du réseau cristallin. Dans cette approche, la probabilité de transition radiative totale  $W_R^0(T)$  fonction de la température est la somme

(\*) Le « gap » est défini comme étant la différence d'énergie entre le niveau fluorescent et le niveau inférieur le plus proche.

d'une probabilité statique  $W_s$  et d'une probabilité de transition radiative induite par les vibrations  $W_v(T)$  qui dépend de la température. Dans l'approximation d'un spectre « blanc » de vibrations compris entre les énergies  $h\nu_1$  et  $h\nu_2$  :

$$W_v(T) = W_v(0) \frac{2kT}{h(\nu_2 - \nu_1)} \times \text{Log} \left[ \frac{\text{sh} \left( \frac{h\nu_2}{2kT} \right)}{\text{sh} \left( \frac{h\nu_1}{2kT} \right)} \right]$$

où  $W_v(0)$  est la valeur de cette probabilité à  $T = 0$  K.

Dans le cas du niveau  $^1D_2$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  :  $\text{LaAlO}_3$  les principales transitions, de nature dipolaire électrique, étaient des transitions singulet-triplet. Toutes les transitions issues du niveau  $^5D_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  :  $\text{LaAlO}_3$  sont des transitions quintuplet-septuplet  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  de nature essentiellement dipolaire électrique, exceptée la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , de nature dipolaire magnétique [8]. Pryce [17] a montré que les probabilités de transition dipolaire magnétique induites par les vibrations sont indépendantes de la température. Elles peuvent être incluses par conséquent dans le terme  $W_s$ .

Nous avons interprété la dépendance en température de la probabilité  $W_0$  du niveau  $^5D_0$  par une courbe  $W_R(T) = W_s + W_v(T)$ . La probabilité  $W_v(0)$  prise comme paramètre est déterminée par minimisation de l'écart quadratique moyen entre valeurs calculées et expérimentales. Sur la figure 3 a été reportée la courbe obtenue pour un spectre « blanc » de vibrations de fréquences  $\nu_1 = 10 \text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_2 = 650 \text{ cm}^{-1}$  avec  $W_v(0) = 40 \text{ s}^{-1}$  inférieure d'un ordre de grandeur à  $W_s = 420 \text{ s}^{-1}$ . L'écart quadratique moyen relatif est égal à 2 % pour

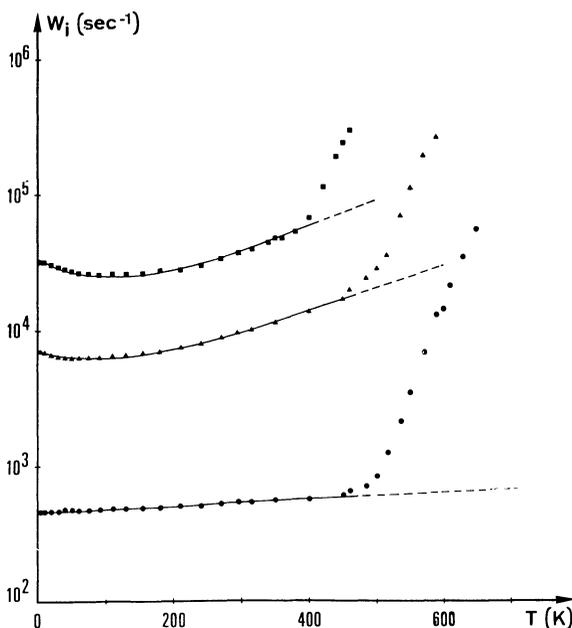


FIG. 3. — Comparaison des probabilités  $W_i$  expérimentales et calculées pour les niveaux  $^5D_0$  ●,  $^5D_1$  ▲ et  $^5D_2$  ■.

$T \leq 450$  K : la variation de la durée de vie du niveau  $^5D_0$  est donc interprétée de manière satisfaisante par l'action des vibrations du réseau sur les probabilités de transition de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Pour les températures supérieures à 450 K, les points expérimentaux s'écartent de la courbe calculée : on met en évidence une désexcitation non radiative du niveau  $^5D_0$  par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge.

4.3 DÉSEXCITATION MULTIPHONON DES NIVEAUX  $^5D_1$  ET  $^5D_2$ . — Les durées de vie des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  ont des variations en fonction de la température similaires : elles augmentent, passent par un maximum situé respectivement vers 50 K et 100 K, puis décroissent régulièrement jusqu'à environ 400 K. Ces dépendances en température peuvent s'expliquer, d'une part, par la répartition de Boltzmann des populations des sous-niveaux à l'intérieur des multiplets  $^5D_1$  et  $^5D_2$ , d'autre part, par des désexcitations multiphonon en cascade  $^5D_2 \rightarrow ^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ .

En effet, l'inverse de la durée de vie  $W(T)$  pour un système de  $n$  sous-niveaux d'un multiplet en équilibre de Boltzmann est donné [10] par la relation :

$$W(T) = \sum_{j=1}^n (W_{Rj}(T) + W_{NRj}(T)) g_j \times \exp \left( - \frac{E_j - E_1}{kT} \right) / \sum_{j=1}^n g_j \exp \left( - \frac{E_j - E_1}{kT} \right)$$

où  $W_{Rj}(T)$  et  $W_{NRj}(T)$  sont respectivement les probabilités de désexcitation radiative et non radiative du sous-niveau  $j$  vers les niveaux des multiplets de plus basse énergie ;  $g_j$  et  $E_j$  sont respectivement la dégénérescence et l'énergie du sous-niveau  $j$ .

Pour limiter le nombre de paramètres nécessaires à l'interprétation, nous avons fait un certain nombre d'approximations :

a) Parmi les processus multiphonon n'ont été retenues que les désexcitations directes à  $p$  phonons identiques d'énergie  $\hbar\omega$  pour un gap  $p\hbar\omega$  correspondant à la transition vers le multiplet le plus proche. La dépendance en température de la probabilité de désexcitation non radiative s'écrit alors sous la forme [2], [18], [19], [20] :

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0) \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right]^{-p}$$

où  $W_{NR}(0)$  est la probabilité à  $T = 0$  K.

b) Les écarts d'énergie  $E_j - E_1$  entre sous-niveaux des multiplets  $^5D_1$  et  $^5D_2$  sont respectivement de l'ordre de  $15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $25$  et  $30 \text{ cm}^{-1}$  (Tableau I), valeurs très faibles devant celles des gaps correspondants,  $1750 \text{ cm}^{-1}$  et  $2450 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons retenu l'approximation d'un même processus multiphonon pour tous les sous-niveaux d'un multiplet, avec des probabilités cependant différentes.

c) Les transitions non radiatives  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  ( $2\,450\text{ cm}^{-1}$ ) et  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  ( $1\,750\text{ cm}^{-1}$ ) ont été seules considérées. La transition  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  ( $4\,200\text{ cm}^{-1}$ ), qui implique une désexcitation avec un nombre plus important de phonons, a en effet une probabilité négligeable devant les probabilités des transitions  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ .

d) Les probabilités de désexcitation radiative  $W_R^1$  et  $W_R^2$  des niveaux  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$  seront supposées indépendantes de la température. En effet, elles sont respectivement de l'ordre de  $1\,000\text{ s}^{-1}$  et  $1\,300\text{ s}^{-1}$  à basse température et sont faibles devant les probabilités non radiatives correspondantes  $6\,200\text{ s}^{-1}$  et  $32\,000\text{ s}^{-1}$ . Les variations des probabilités  $W_R^1$  et  $W_R^2$  en fonction de la température, dues à la fois à l'action des vibrations du réseau cristallin comme dans le cas du niveau  ${}^5\text{D}_0$  et à l'équilibre de Boltzmann interne au multiplet, sont encore plus faibles et peuvent être négligées.

Dans ces conditions, l'interprétation a été réalisée avec les courbes données par la fonction :

$$W(T) = W_R + \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-p} \times \sum_{j=1}^n g_j W_{NRj} \times \exp\left(-\frac{E_j - E_1}{kT}\right) / \sum_{j=1}^n g_j \exp\left(-\frac{E_j - E_1}{kT}\right).$$

Les probabilités non radiatives à  $T = 0\text{ K}$ ,  $W_{NRj}$  de chaque sous-niveau  $j$  d'un multiplet vers le multiplet le plus proche sont utilisées comme des paramètres ajustables. L'étude paramétrique a alors consisté à rechercher les valeurs des deux paramètres  $W_{NRj}^1$  pour le multiplet  ${}^5\text{D}_1$ , des trois paramètres  $W_{NRj}^2$  pour le multiplet  ${}^5\text{D}_2$ , par minimisation de l'écart quadratique moyen  $\overline{\Delta W} = \sqrt{\sum (\Delta W)^2 / m}$  calculé pour  $m$  points expérimentaux où  $\Delta W$  est l'écart entre valeurs calculée et expérimentale. Ces minimisations ont été obtenues à l'UNIVAC 1108 du centre d'Orsay, à l'aide d'un programme mis au point par D. Taupin et utilisant la méthode du simplexe non linéaire. Elles ont été menées en faisant varier le gap autour de sa valeur réelle pour diverses valeurs du nombre  $p$  de phonons, avec 21 points expérimentaux pour le niveau  ${}^5\text{D}_1$  ( $T \leq 450\text{ K}$ ) et 19 pour le niveau  ${}^5\text{D}_2$  ( $T \leq 350\text{ K}$ ).

La figure 4 donne la variation de l'écart quadratique moyen relatif  $\overline{\Delta W}/\overline{W}$ , rapport de l'écart quadratique moyen minimum  $\overline{\Delta W}$  à la moyenne  $\overline{W}$  des valeurs expérimentales  $W$ , en fonction du gap pour les deux niveaux  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$ . Les résultats expérimentaux sont interprétés de manière très satisfaisante par une désexcitation à 4 phonons du niveau  ${}^5\text{D}_1$  et à 5 phonons du niveau  ${}^5\text{D}_2$ . Le fait que les minimums de l'écart quadratique moyen relatif avoisinent la valeur réelle des gaps d'énergie  ${}^5\text{D}_1 - {}^5\text{D}_0$  ( $1\,750\text{ cm}^{-1}$ ) et  ${}^5\text{D}_2 - {}^5\text{D}_1$  ( $2\,450\text{ cm}^{-1}$ ) confirme cette interprétation.

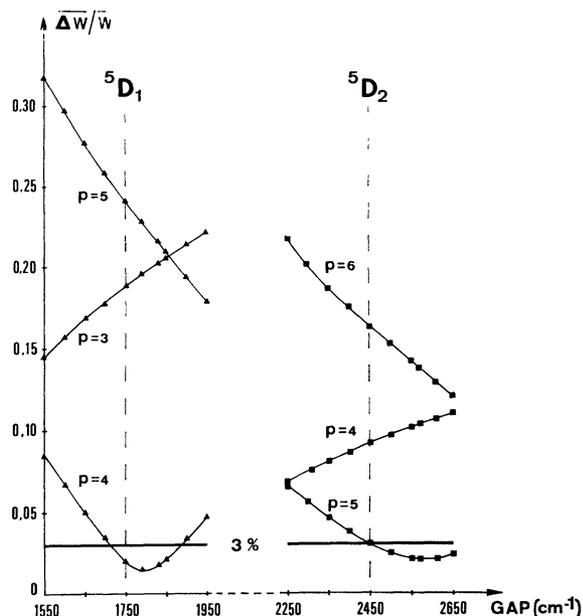


FIG. 4. — Ecart quadratique moyen relatif  $\overline{\Delta W}/\overline{W}$  entre valeurs calculées et expérimentales des probabilités  $W_1$  ( ${}^5\text{D}_1$   $\blacktriangle$ ) et  $W_2$  ( ${}^5\text{D}_2$   $\blacksquare$ ) en fonction du gap correspondant, pour quelques processus à  $p$  phonons envisagés. Les valeurs  $1\,750\text{ cm}^{-1}$  et  $2\,450\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement les différences d'énergie entre niveaux  ${}^5\text{D}_2 - {}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_1 - {}^5\text{D}_0$ . La valeur 3 % correspond à la précision des mesures.

La figure 3 présente les courbes relatives aux minimisations obtenues avec la valeur réelle des gaps  $\Delta E$  pour des désexcitations respectives des niveaux  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$  à 4 et à 5 phonons. Les probabilités  $W_{NRj}^i$  prises comme paramètres ont pour valeur  $W_{NR1}^1 = 6\,200\text{ s}^{-1}$  et  $W_{NR2}^1 = 4\,700\text{ s}^{-1}$  pour les deux sous-niveaux du multiplet  ${}^5\text{D}_1$ ,  $W_{NR1}^2 = 32\,000\text{ s}^{-1}$  et  $W_{NR2}^2 = W_{NR3}^2 = 16\,000\text{ s}^{-1}$  pour les trois sous-niveaux du multiplet  ${}^5\text{D}_2$ . Ces différences importantes entre sous-niveaux Stark sont certainement dues à une densité d'état de phonon plus ou moins grande selon la valeur de l'énergie  $\Delta E/p$ . Le spectre de phonons de la matrice  $\text{LaAlO}_3$  est trop mal connu pour pouvoir expliquer ces différences, même qualitativement.

Les fréquences des phonons intervenant dans ces processus (environ  $440\text{ cm}^{-1}$  et  $490\text{ cm}^{-1}$ ) ne sont pas les fréquences les plus élevées des vibrations de la matrice  $\text{LaAlO}_3$  contrairement au cas de la désexcitation multiphonon du niveau  ${}^3\text{P}_0$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  [10]. Elles correspondent cependant aux fréquences les plus élevées obtenues dans les spectres vibrationnels de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (Tableau II). Tout se passe comme si les niveaux  ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$  étaient très peu couplés avec le groupe des vibrations de fréquence élevée de la matrice ( $590\text{ cm}^{-1}$  à  $675\text{ cm}^{-1}$ ).

Comme pour le niveau  ${}^5\text{D}_0$ , les points expérimentaux s'écartent des courbes théoriques à haute température. Il intervient alors un processus supplé-

mentaire de désexcitation non radiative par l'état de transfert de charge.

5. Durées de vie des niveaux  ${}^5D_0$ ,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$  pour  $T > 450$  K. **Modèle de Blasse.** — 5.1 ÉTAT DE TRANSFERT DE CHARGE — La décroissance d'un facteur 100 de 450 K à 650 K de la durée de vie du niveau  ${}^5D_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  a déjà été observée par Blasse [8]. Il explique ce phénomène par une désexcitation non radiative de l'ion par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge.

La figure 1 montre dans les spectres de transmission et d'excitation de fluorescence une bande commune débutant vers 3 500 Å, appelée « bande de transfert de charge ». Elle correspond au transfert des électrons entre les ligandes (ions  $\text{O}^{2-}$ ) et l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Le maximum de la bande de transfert de charge se situe vers  $31\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 3\,250\text{ Å}$ ), énergie basse lorsqu'on la compare à celle de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans d'autres matrices ou des autres ions terre rare dans  $\text{LaAlO}_3$ .

Le diagramme des coordonnées de configuration pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  [8] est présenté sur la figure 5. Blasse a observé trois processus de désexcitation non radiative provoqués par l'état de transfert de charge (ETC) :

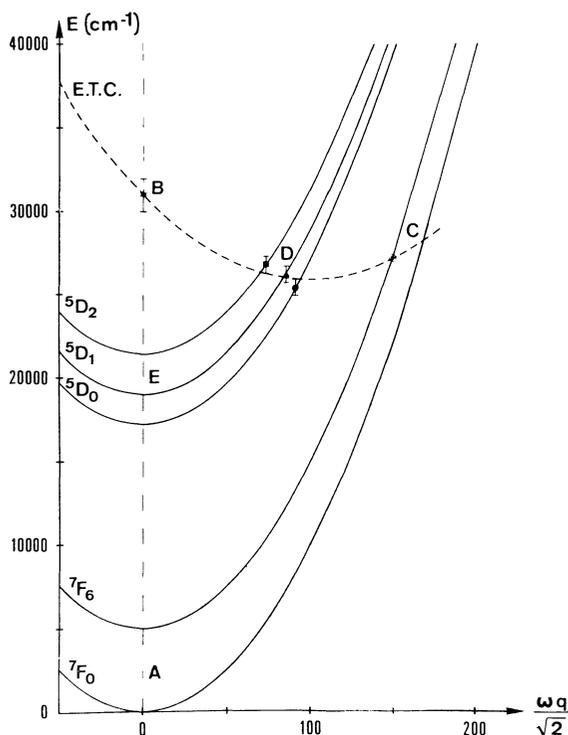


FIG. 5. — Diagramme en coordonnées de configuration proposé par Blasse pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  :  $\text{LaAlO}_3$ , pour un mode de vibration d'énergie  $\hbar\omega$  de coordonnée normale  $q$ . Les paraboles  $\omega^2 q^2/2$  sont identiques pour tous les niveaux reportés de la configuration  $4f^6$ . L'état de transfert de charge (ETC) est figuré par une parabole en trait discontinu passant au mieux par nos points expérimentaux : maximum de la bande de transfert de charge  $\star$ , énergies d'activation des niveaux  ${}^5D_0$   $\bullet$ ,  ${}^5D_1$   $\blacktriangle$  et  ${}^5D_2$   $\blacksquare$ . L'énergie d'activation  $D \rightarrow C$   $\odot$  a été déterminée par Blasse.

a) Un processus de désexcitation indépendant de la température depuis le maximum de la bande de transfert de charge (B) directement en C, puis en A ( $B \rightarrow C \rightarrow A$ ).

b) Un processus de désexcitation de l'état de transfert de charge vers les niveaux  ${}^3F_J$  ( $D \rightarrow C \rightarrow A$ ) avec une énergie d'activation  $D \rightarrow C$  de 0,15 eV.

c) Un processus de désexcitation du niveau  ${}^5D_0$  par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge vers les niveaux  ${}^7F_J$  ( $E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow A$ ) avec une énergie d'activation  $E \rightarrow D$  de 1,1 eV.

D'après Blasse, ce dernier processus est à l'origine de la chute à température élevée de la durée de vie du niveau  ${}^5D_0$ . Nous avons étendu l'étude de ce phénomène aux durées de vie des niveaux  ${}^5D_1$  et  ${}^5D_2$  afin d'obtenir des résultats supplémentaires sur la désexcitation non radiative des niveaux de fluorescence par l'état de transfert de charge.

5.2 ÉNERGIES D'ACTIVATION. — Les probabilités de désexcitation non radiative par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge sont données expérimentalement pour les trois niveaux  ${}^5D_0$ ,  ${}^5D_1$  et  ${}^5D_2$  par la différence entre la probabilité expérimentale  $W_i$  et la probabilité  $W_i^{\text{th}}$  déterminée par les courbes théoriques de la figure 3. L'énergie d'activation  $\Delta E_i$  est alors définie [6] par la relation d'Arrhenius :

$$W_i - W_i^{\text{th}} = W_{\text{ETC}} \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{kT}\right)$$

où  $W_{\text{ETC}}$  est la probabilité de désexcitation de l'état de transfert de charge aux multiplets  ${}^7F_J$ .

Sur la figure 6, les probabilités  $W_i - W_i^{\text{th}}$  sont portées en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température. L'alignement satisfaisant des points confirme la validité de la loi exponentielle. Les pentes des droites tracées sur la figure donnent les énergies d'activation suivantes :  $\Delta E_0 = 8\,200\text{ cm}^{-1}$  pour le niveau  ${}^5D_0$ , en bon accord avec le résultat de Blasse,  $\Delta E_1 = 7\,200\text{ cm}^{-1}$  pour le niveau  ${}^5D_1$ ,  $\Delta E_2 = 5\,400\text{ cm}^{-1}$  pour le niveau  ${}^5D_2$ . Les valeurs des énergies d'activation sont reportées sur la figure 5. La courbe parabolique en coordonnées de configuration de l'état de transfert de charge a été retracée en utilisant les résultats que nous avons obtenus et la valeur 0,15 eV de l'énergie d'activation  $D \rightarrow C$ . Cette courbe diffère peu de la courbe proposée par Blasse.

La figure 6 montre de plus une convergence des droites relatives aux niveaux  ${}^5D_0$ ,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$ . En effet, ces droites extrapolées pour  $1/T \rightarrow 0$  donnent des valeurs de la probabilité  $W_{\text{ETC}}$  qui sont du même ordre de grandeur : respectivement  $0,5 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ ,  $10^{13}\text{ s}^{-1}$  et  $0,6 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$  pour les niveaux  ${}^5D_0$ ,  ${}^5D_1$  et  ${}^5D_2$ . Compte tenu des erreurs expérimentales, l'ordre de grandeur du temps de relaxation de l'état de transfert

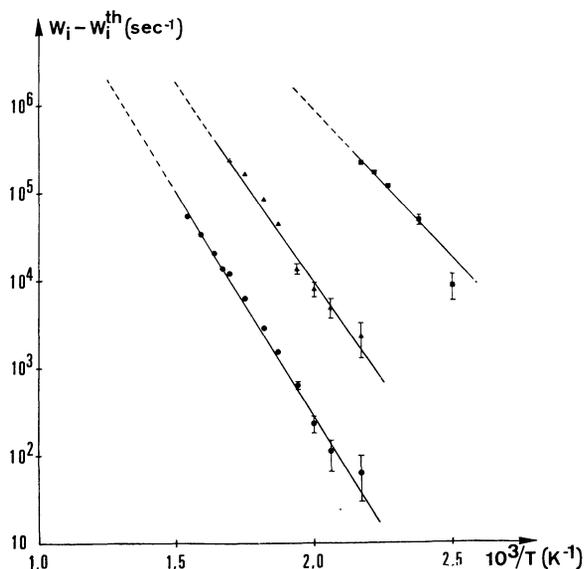


FIG. 6. — Mise en évidence de la dépendance en température suivant la loi d'Arrhénius de la probabilité de désexcitation supplémentaire  $W_i - W_i^{\text{th}}$  pour les niveaux  ${}^5\text{D}_0$  ●,  ${}^5\text{D}_1$  ▲ et  ${}^5\text{D}_2$  ■.

de charge vers le niveau fondamental de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  peut être estimé à 0,1 ps-1 ps.

Les résultats que nous avons obtenus confirment globalement l'hypothèse que Blasse a émise en observant les propriétés du niveau  ${}^5\text{D}_0$ . De plus, ils précisent quantitativement les données relatives à l'état de transfert de charge de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$ .

**6. Conclusion.** — Dans ce travail, nous avons déterminé les processus de désexcitation radiative et non radiative des niveaux  ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$  à partir d'un ensemble de données spectroscopiques expérimentales. Les méthodes de calcul utilisant la théorie du champ cristallin et la

théorie de Judd-Ofelt pour les intensités de raies, qui donnent des résultats satisfaisants dans le cas des spectres optiques de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$ , n'ont pu être utilisées dans cette étude.

Cependant, la mesure des durées de vie de fluorescence pour des températures allant de 4,2 K à 650 K, des énergies des niveaux et des rendements quantiques ont conduit, au prix de quelques approximations, à des résultats satisfaisants.

La variation des durées de vie des niveaux  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$  en fonction de la température a été interprétée à l'aide de désexcitations non radiatives à 4 et à 5 phonons, respectivement. La variation lente avec la température de la durée de vie, purement radiative, du niveau  ${}^5\text{D}_0$  a été attribuée à l'existence d'une probabilité radiative induite par les vibrations du réseau.

Pour les températures supérieures à 450 K, la chute des durées de vie des trois niveaux  ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$  et  ${}^5\text{D}_2$  a été interprétée en faisant intervenir une probabilité de désexcitation non radiative vers les niveaux  ${}^7\text{F}_j$  par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge qui se trouve exceptionnellement à basse énergie pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaAlO}_3$ .

Les résultats obtenus confirment globalement le modèle proposé par Blasse. Le temps de relaxation de l'état de transfert de charge vers les niveaux  ${}^7\text{F}_j$  a pu être estimé à une valeur de l'ordre de 0,1 ps à 1 ps.

Cette étude montre l'intérêt d'une connaissance précise de l'évolution avec la température des probabilités de désexcitation radiative et non radiative afin d'obtenir d'utiles informations sur les relations de l'ion paramagnétique avec son environnement.

**Remerciements.** — Nous tenons à remercier S. Feneuille et N. Pelletier-Allard pour de nombreuses et fructueuses discussions, ainsi que C. Milet pour son aide expérimentale.

### Bibliographie

- [1] WEBER, M. J., SCHAUFLE, R. F., *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1702.
- [2] WEBER, M. J., *Optical Properties of Ions in Crystals* (Ed. Crosswhite, H. H., Moos, H. W., Interscience Publishers), 1967, p. 467.
- [3] BLASSE, G., *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 2356.
- [4] BLASSE, G., BRIL, A., NIEUWPOORT, W. C., *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 1587.
- [5] BLASSE, G., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3529.
- [6] RIEDEL, E. P., *J. of Luminescence* **1-2** (1970) 176.
- [7] BLASSE, G., *J. of Luminescence* **1-2** (1970) 766.
- [8] BLASSE, G., BRIL, A., DE POORTER, J. A., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 4450.
- [9] DELSART, C., PELLETIER-ALLARD, N., *J. Physique* **32** (1971) 507.
- [10] DELSART, C., PELLETIER-ALLARD, N., *J. Phys. C* **6** (1973) 1277.
- [11] MARTIN-BRUNETIERE, F., *J. Physique* **30** (1969) 839.
- [12] PELLETIER-ALLARD, N., MARTIN-BRUNETIERE, F., *J. Physique* **30** (1969) 849.
- [13] MARTIN-BRUNETIERE, F., FUERXER, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **268** (1969) 1264.
- [14] DELSART, C., FUERXER, J., MARTIN-BRUNETIERE, F., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **264** (1967) 815.
- [15] YAMAMOTO, H., MAKISHIMA, S., SHIONOYA, S., *J. Phys. Soc. Jap.* **23** (1967) 1321.
- [16] DELSART, C., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **263** (1966) 744.
- [17] PRYCE, M. H. L., *Phonons* (Ed. Stevenson, R. W. H., Edinburgh and London, Oliver and Boyd), 1966, p. 443.
- [18] PARTLOW, W. D., MOOS, H. W., *Phys. Rev.* **157** (1967) 252.
- [19] RISEBERG, L. A., GANDRUD, W. B., MOOS, H. W., *Phys. Rev.* **159** (1967) 262.
- [20] RISEBERG, L. A., MOOS, H. W., *Phys. Rev.* **174** (1968) 429.