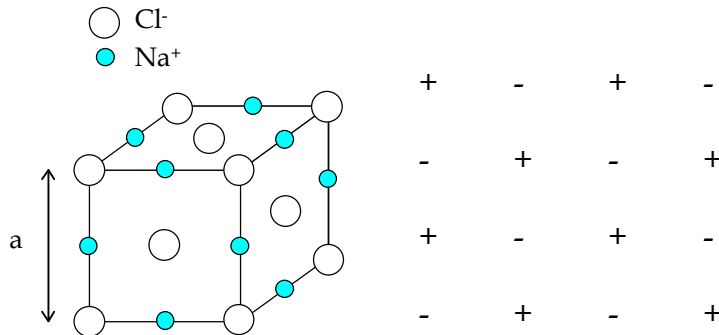


PC 20 - CORRIGÉ

Centres colorés des cristaux ioniques

D'après Y. Quéré, « Physique des matériaux »



I - Loi de Mollwo-Ivey

La loi expérimentale qui ressort des résultats est :

$$\varepsilon(eV) = K \left(\frac{a}{a_0} \right)^n$$

avec $K = 68 \text{ eV}$, $n = -1,85$ et $a_0 = 1 \text{ \AA}$

1/ Le modèle que l'on pourra donner au centre F est indépendant de la nature chimique des éléments qui constituent le matériau (NaCl, KBr, CsI, ...). Il s'agit là d'une loi « universelle » pour cette famille de composés.

Modèle du puits infini. Le potentiel sera, en première approximation, considéré comme infini à l'extérieur de la boîte (puits infiniment profond).

2/ Les fonctions propres du hamiltonien

i) Etat fondamental : $\Phi_{111} = \left(\frac{2}{a} \right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{a}\right)$

avec $E_1 = 3 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$ non dégénéré.

ii) Premier état excité :

$$\Phi_{211} = \left(\frac{2}{a} \right)^{3/2} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{a}\right),$$

$$\Phi_{121} = \left(\frac{2}{a} \right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{a}\right),$$

$$\Phi_{112} = \left(\frac{2}{a} \right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi z}{a}\right)$$

et $E_2 = 6 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} = 2E_1$ avec une dégénérescence égale à 3.

3/ $\varepsilon = E_2 - E_1 = 3 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$. On trouve alors $K = 113,1 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ et $n = -2$.

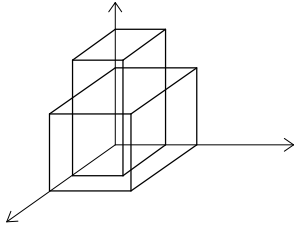
4/ Il est clair que la comparaison précédente est assez favorable en ce qui concerne n mais ne l'est guère en ce qui concerne K . On introduit donc une taille effective $a_e = \alpha a$, et on choisit α de telle sorte que la formule théorique trouvée en 3/ rende le meilleur compte possible des résultats expérimentaux.

$$\varepsilon = 3 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{\alpha^2 a^2} \quad \text{avec} \quad \alpha = \sqrt{\frac{113,1}{68}} = 1,29. \quad \text{L'électron occupe un volume accessible plus}$$

grand que celui de la lacune cubique, ceci est dû au fait que l'électron est attiré par les cations (Na^+) qui l'entourent.

II- Effet Jahn-Teller

Si un état quantique d'une molécule non linéaire est dégénéré, on peut montrer qu'il existe une distorsion de la molécule qui, en conduisant à une symétrie plus basse pour celle-ci, lève la dégénérescence et stabilise la molécule. Cette distorsion est en général appelée « effet Jahn-Teller ».



L'ensemble du centre F et des ions voisins peut être considéré comme une pseudo-molécule susceptible de subir une distorsion de Jahn-Teller. Nous allons le vérifier dans le cas d'un modèle simple de centre F.

On continue comme au I, à assimiler le centre F à un puits infiniment profond d'arête a_e , de potentiel nul.

5/ On déforme alors la lacune en lui donnant la forme d'un parallélépipède à base carrée (arêtes de longueur b le long de Ox et Oy ; hauteur c le long de Oz). Compte tenu de la rigidité globale du cristal, il est raisonnable de considérer que ce changement de forme de la lacune est fait à volume constant. On caractérise la déformation par le paramètre $\beta = c/b$.

$$\text{Les niveaux d'énergie sont de la forme } E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)$$

$$\text{Les états excités } 211 \text{ et } 121 \text{ ont la même énergie } E'_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{5}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right)$$

$$\text{L'état excité } 112 \text{ à une énergie différente } E''_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{2}{b^2} + \frac{4}{c^2} \right)$$

D'après la relation de conservation du volume et la définition du coefficient β , on déduit $b = a_e \beta^{-1/3}$ et $c = a_e \beta^{2/3}$, d'où

$$E'_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a_e^2} (5 \beta^{2/3} + \beta^{-4/3}), \quad E''_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a_e^2} (2 \beta^{2/3} + 4 \beta^{-4/3})$$

La fonction $5\beta^{2/3} + \beta^{-4/3}$ admet un minimum en $\beta = \sqrt{\frac{2}{5}} = 0,63$ qui a pour valeur 5,526.

La fonction $2\beta^{2/3} + 4\beta^{-4/3}$ admet un minimum en $\beta = 2$ qui a pour valeur 4,762.

C'est donc l'état non dégénéré 112 qui donne le minimum d'énergie $E_2^0 = 4,762 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a_e^2}$

pour $\beta_0 = 2$.

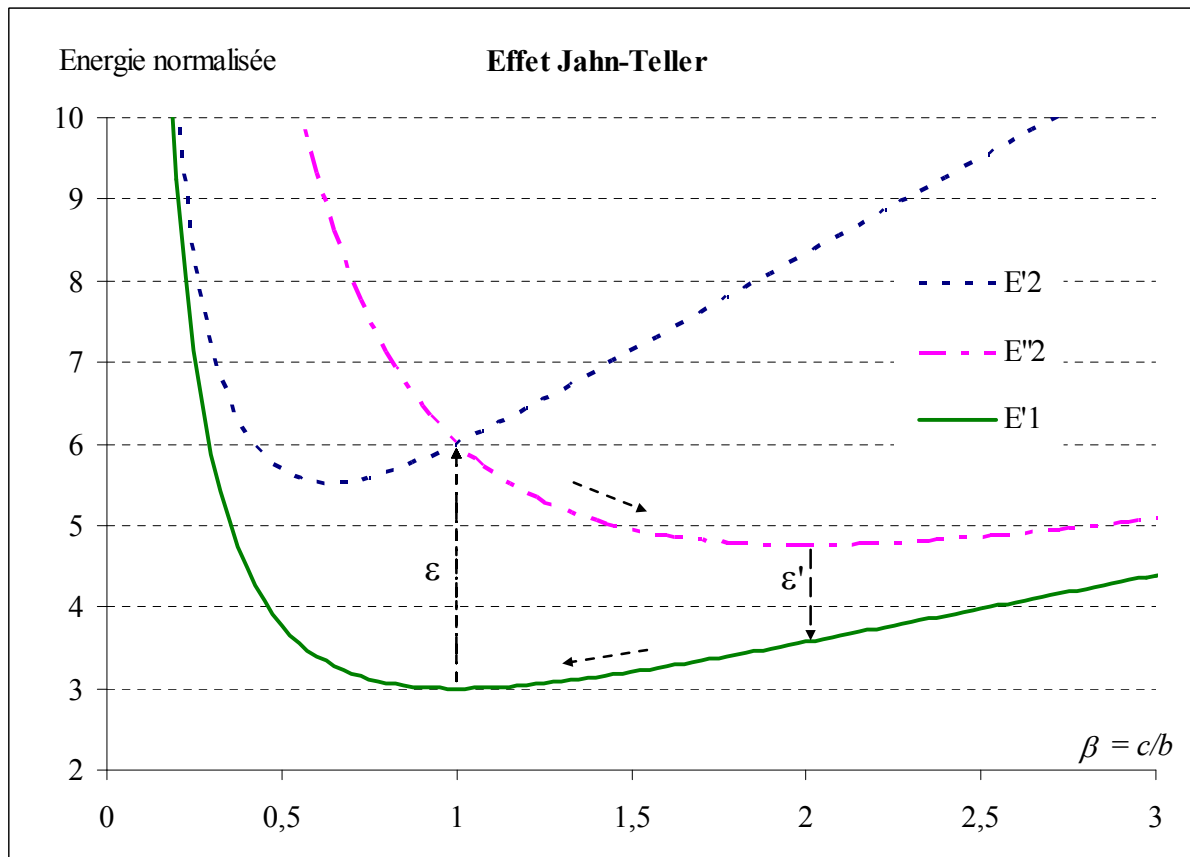
Dans l'état excité la lacune s'allonge afin de minimiser son énergie.

$$6/ E_1' = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a_e^2} (2\beta^{2/3} + \beta^{-4/3})$$

Suite à la déformation de la lacune ($\beta = 2$) l'énergie de l'état fondamental augmente :

$$E_1^0 = 3,572 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a_e^2}$$

7/ La courbe ci-dessous montre les variations des énergies en fonction de $\beta = c/b$. L'énergie est normalisée par $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a_e^2}$.

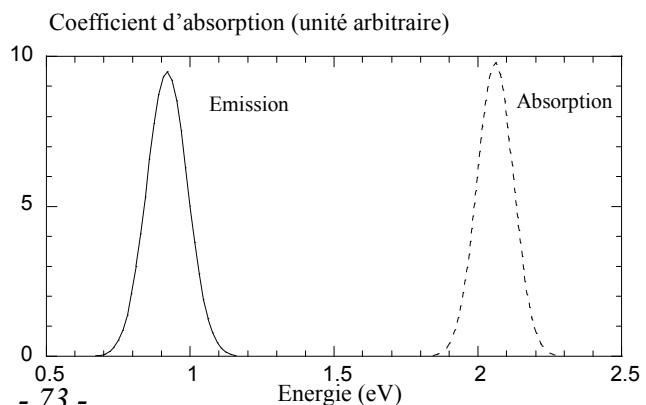


III- Déplacement de Stokes

Nous pouvons maintenant donner une description simple de l'ensemble *absorption-émission* du centre F.

L'expérience montre qu'après un temps de vie de l'ordre de 10^{-6} s, l'état excité se désexcite : il émet un photon dit de « luminescence ». C'est l'*émission*.

L'étude expérimentale des raies d'émission montre que celles-ci sont systématiquement déplacées vers les longueurs d'onde plus grandes - ou les énergies plus petites - par rapport aux raies d'absorption. Ce déplacement, dont la figure en face montre un exemple, s'appelle *déplacement Stokes*.



8/ Comme le montre la figure ci-dessus, les centres F présents dans un cristal absorbent une longueur d'onde dans le visible, orangé, et émettent dans l'infrarouge. La couleur apparente du cristal est alors bleue, complémentaire de l'orangé, l'émission n'étant pas visible.

9/ Avant absorption, le centre F de symétrie cubique est dans son état fondamental. Il absorbe un photon d'énergie égale à $\varepsilon = 3 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m a_e^2}$. Dans l'état excité le centre F diminue son énergie en se déformant puis émet un photon d'énergie :

$$\varepsilon' = E_2^0 - E_1^0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m a_e^2} 3 \beta^{-4/3} = 1,19 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m a_e^2}$$

Après émission, le centre F retrouve sa symétrie cubique (voir les flèches sur la figure). Ce mécanisme suppose que les temps d'excitation et de désexcitation électronique sont négligeables par rapport aux temps de déformation locale du cristal, eux-mêmes négligeables par rapport aux durées de vie des états excités. La différence d'énergie est transformée sous forme d'énergie vibrationnelle dans le cristal. La déformation du puits correspond à un déplacement d'atomes.

10/ La lumière absorbée dans le visible correspond à la gamme d'énergie 1,65-3,1 eV. L'énergie de la lumière émise correspond alors, après multiplication par le facteur 1,19/3, à la gamme d'énergie 0,65-1,23 eV soit dans l'infrarouge.