

Institut de physique de l'Université de Neuchâtel

**PROPRIETES OPTIQUES ET RESONANCES MAGNETIQUES  
DES PAIRES DE CENTRES F DANS KCl**

**THESE**

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université  
de Neuchâtel pour l'obtention du grade de  
docteur ès sciences

par

**MARCEL ECABERT**

Physicien diplômé

**Mai 1977**

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Propriétés optiques et résonances  
magnétiques des paires de centres F  
dans KCl

de Monsieur Marcel Ecabert

## UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,  
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs les professeurs C. Jaccard,

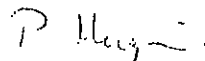
J. Rossel, M. Aegerter et J.-P. Borel

(EPF Lausanne)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer  
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 4 juillet 1977

Le doyen :

  
P. Huguenin

à mon épouse

à mes parents

## TABLE DES MATIERES

### RESUME

1. INTRODUCTION	1
1.1. Généralités	1
1.2. Les centres F et F' dans les halogénures alcalins et leurs propriétés optiques	1
1.3. La détection optique des résonances magnétiques	4
1.4. Les paires de centres F	5
1.4.1. Les deux types de paires	5
1.4.2. Rappel des effets caractéristiques	6
1.5. Présentation de ce travail	7
2. RAPPELS ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES EFFETS DE PAIRES	11
2.1. Position du problème	11
2.2. Les états électroniques des paires de centres F	12
2.2.1. Cas des paires "longues"	12
2.2.2. Cas des paires "courtes"	13
2.3. Les variations de luminescence en fonction du champ magnétique	15
2.4. L'influence de la concentration des centres F sur la luminescence des paires "longues"	17
2.5. Le cycle excitation-déexcitation et la RPE	18
2.5.1. L'influence du couplage J	18
2.5.2. Cas des paires "longues"	19
2.5.3. Cas des paires "courtes"	20
2.6. La détection de la RMN par l'intermédiaire des paires "courtes"	21
2.7. La détection de la RMN par l'intermédiaire des paires "longues"	23
2.7.1. L'hamiltonien et le mélange des états	23
2.7.2. L'influence sur la luminescence	24

3. PARTIE EXPERIMENTALE	27
3.1. Introduction	27
3.2. Les méthodes de mesure	28
3.2.1. Etude des spectres de RPE et de RMN	28
3.2.2. Etude des variations de luminescence et d'intensité de lumière transmise en fonction du champ magnétique	29
3.2.3. Mesure des temps caractéristiques de variation des différents signaux	31
3.2.4. Commentaires au sujet de la mesure des intensités transmises	31
3.3. Les échantillons de KCl	33
3.3.1. Provenance et dimensions	33
3.3.2. Production des centres F	33
3.3.3. Trempe et montage	33
3.3.4. Blanchiments	34
3.4. Les échantillons de KI	35
3.5. Dispositifs expérimentaux	36
3.5.1. Le cryostat	36
3.5.2. L'excitation et la détection optiques	36
3.5.3. La production et la mesure du champ magnétique	39
3.5.4. Le système microonde	41
3.5.5. Le système radiofréquence	43
4. LES MESURES DE LUMINESCENCE	47
4.1. Introduction	47
4.2. Le rendement quantique en fonction de la concentration des centres F	48
4.3. Effets particuliers sur la variation de la luminescence en fonction du champ magnétique	50
4.3.1. L'influence de la température	50
4.3.2. L'influence de la lumière excitatrice	52
4.4. L'influence de la RMN sur la luminescence	55
4.4.1. Présentation générale des résultats	55
4.4.2. L'évolution de l'amplitude du signal de RMN en fonction des blanchiments	58

5.	EXAMEN DE LA DESEXCITATION NON RADIATIVE DES CENTRES $\tilde{F}^*$ APPARIES	61
5.1.	Les mesures d'intensité de lumière transmise	61
5.2.	Le modèle	65
5.3.	Les variations du nombre de centres $F_O$ en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice	67
5.4.	L'évolution transitoire du nombre de centres $F'$	72
5.4.1.	Résolution des équations cinétiques	72
5.4.2.	Comparaison avec les résultats expérimentaux	73
6.	L'ETUDE DES SPECTRES DE RMN	79
6.1.	Introduction	79
6.2.	Les interactions hyperfines	80
6.3.	Les résultats en détection optique	82
6.3.1.	L'aspect général des spectres	82
6.3.2.	La dépendance angulaire	88
6.3.3.	La recherche des effets de paire	91
7.	RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA RPE	95
7.1.	Quelques caractéristiques nouvelles des spectres de RPE dans KCl	95
7.2.	La situation pour KI	98
7.3.	Interprétation des résultats relatifs à KCl	99
8.	DISCUSSION ET CONCLUSION	105
8.1.	Les paires de centres F et la détection de leurs effets	105
8.2.	Les voies de désexcitation non radiative des centres F appariés - La durée de vie des centres $F'$	107
8.2.1.	Le cas des paires "longues"	107
8.2.2.	Le cas des paires "courtes"	108
8.3.	Les résonances	109
8.3.1.	La RMN	109
8.3.2.	Les RPE	110

8.4. La transformation des paires "longues" en paires "courtes"	110
REMERCIEMENTS	112
BIBLIOGRAPHIE	113
CURRICULUM VITAE	115

## R E S U M E

=====

La RPE des centres F, la RMN des noyaux entourant ceux-ci, les effets d'un champ magnétique statique sont détectés optiquement à basse température ( $T \approx 10$  K) dans KCl doté en centres F et soumis à une excitation optique dans la bande F.

Dans le cas des paires "longues" de centres F, les signaux sont observés sur la luminescence F et les constantes d'absorption des bandes F et F'. Un modèle mettant en jeu des centres F' créés de façon transitoire lors de la désexcitation non radiative des centres  $\tilde{F}^*$  appropriés rend compte de ces phénomènes. Les centres F' ainsi formés ont une durée de vie de l'ordre de 1 s.

Dans le cas des paires "courtes" de centres F, les signaux sont observables sur la luminescence uniquement.

Les spectres de RMN nouvellement détectés dans le cas des paires "longues" correspondent à ceux qui apparaissent dans le cas des paires "courtes". Ils présentent les caractéristiques des spectres obtenus par la méthode ENDOR classique.

## 1. INTRODUCTION

=====

### 1.1. GENERALITES

En physique de l'état solide, de nombreuses expériences se font sur des défauts ponctuels.

Dès 1970, le groupe de physique du solide de l'Université de Neuchâtel définit et étudie dans les halogénures alcalins une nouvelle entité constituée par deux défauts bien connus : la paire de centres F, à laquelle se rapporte le présent travail.

L'absorption ou l'émission de lumière par le défaut fournit dans certains cas une possibilité d'investigation fructueuse et aisée.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont des moyens d'analyse puissants. Leur mise en oeuvre, si elle est possible, permet de cerner la structure microscopique des centres étudiés.

Si, de plus, ces résonances influencent les caractéristiques d'absorption ou d'émission des défauts, elles peuvent être détectées optiquement. Leur sélectivité et leur sensibilité s'en trouvent accrues.

Notre travail bénéficie de tous ces avantages.

### 1.2. LES CENTRES F ET F' DANS LES HALOGENURES ALCALINS ET LEURS PROPRIETES OPTIQUES

Les halogénures alcalins purs présentent du point de vue optique un très grand domaine de transparence (de 300 à 4000 nm environ). Certains défauts ponctuels, en absorbant la lumière dans une partie du spectre visible, leur confèrent une couleur caractéristique. Ce sont les "centres colorés". Le plus simple d'entre eux est le centre F. C'est aussi l'un des plus étudiés. A ce sujet, les ouvrages de Schulman (1962) /1/.

Markham (1966) /2/ et Fowler (1968) /3/ présentent d'excellentes revues et des listes bibliographiques importantes.

Le centre F est formé d'un électron piégé dans le potentiel de Coulomb d'une lacune anionique.

Lorsqu'un centre F dans l'état fondamental ( $F_0$ ) absorbe un photon, sa fonction d'onde électronique passe d'un état 1s à un état principalement 2p. Répondant à la nouvelle distribution de charge, les ions du réseau se réarrangent avec émission de phonons en un temps d'environ  $10^{-12}$  s. Le système forme alors un centre excité relaxé  $\tilde{F}^*$ . Selon Boggs et Fitchen /4/, ses états électroniques sont des états 2s et 2p fortement mélangés par le champ cristallin. Le centre  $\tilde{F}^*$  a une durée de vie d'environ  $10^{-6}$  s.

A basse température ( $T < 100$  K) et lorsqu'il est isolé, le centre  $\tilde{F}^*$  se désexcite radiativement (émission de luminescence dans l'infrarouge). Le réseau se relaxe une nouvelle fois pour reformer le centre F à l'état fondamental.

La figure 1 montre les bandes d'absorption et d'émission optique du centre F dans KCl à 20 K.

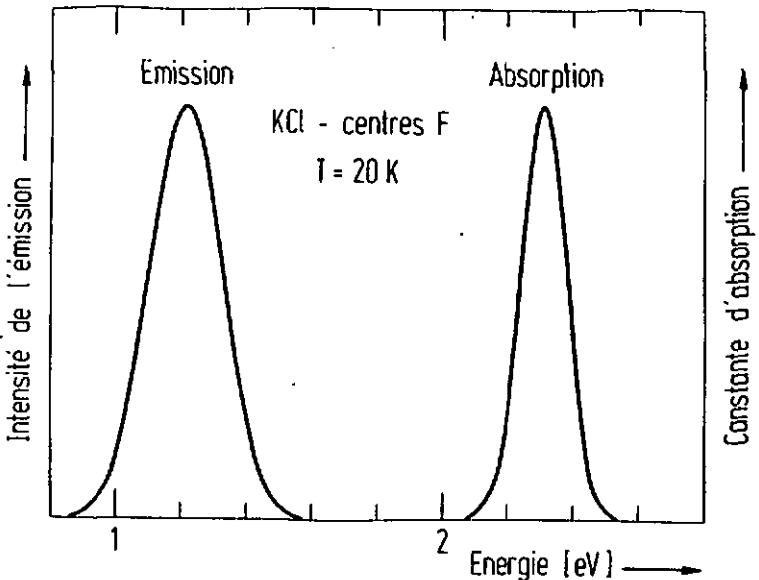


Fig. 1 Bandes d'absorption et d'émission optique du centre F dans KCl à 20 K.

A des températures plus élevées que 100 K, une possibilité de désexcitation non radiative apparaît pour le centre  $F^*$  : le transfert de l'électron dans la bande de conduction (ionisation thermique), suivie de sa capture par une lacune anionique ou par un autre centre F.

Ce dernier processus conduit à la formation d'un centre  $F'$ . Un tel défaut est constitué par deux électrons piégés dans une même lacune anionique. Il est thermiquement instable. Sa ionisation contribue à reformer les centres F initiaux. Le même résultat est atteint jusqu'à très basse température par une irradiation optique dans la bande d'absorption  $F'$ . Celle-ci, étudiée par Lynch et Robinson /5/, est représentée dans la figure 2 pour KCl.

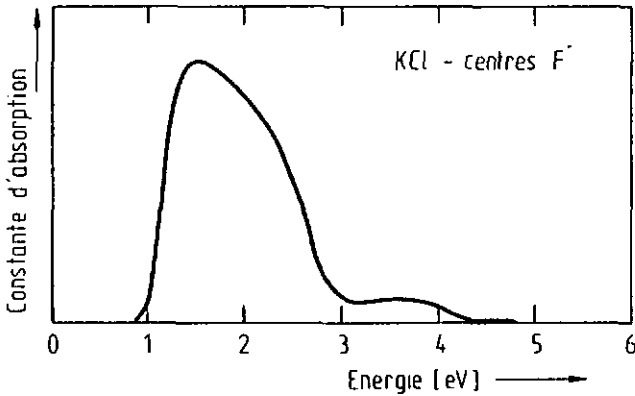


Fig. 2 Bande d'absorption du centre  $F'$  dans KCl.

Plusieurs expériences, faites dans des conditions telles que la ionisation du centre F n'intervient pas, montrent qu'il existe une deuxième voie de désexcitation non radiative du

centre  $\tilde{F}^*$  (/6/ à /10/). Elle peut être expliquée par deux mécanismes.

Dans le premier, un effet tunnel permet à l'électron formant le centre  $\tilde{F}^*$  de franchir la barrière de potentiel qui le sépare d'un centre  $F_0$  voisin /11/. Un tel mécanisme conduit donc à la formation d'un centre  $F'$ . Le processus inverse restaure les deux centres dans leur état fondamental.

Le deuxième, proposé par Jaccard et Aegerter /12/, est un retour direct à l'état fondamental avec émission de phonons.

Chacun de ces processus implique la présence de deux centres  $F$  voisins. La notion de "paires de centres  $F$ ", introduite et développée par le groupe de physique du solide de l'Université de Neuchâtel, en découle.

Toutes les expériences que nous décrirons sont faites à une température suffisamment basse pour que la ionisation du centre  $F$  n'apparaisse pas. Pour la désexcitation du centre  $\tilde{F}^*$ , seuls interviendront donc la voie radiative et les mécanismes non radiatifs introduits ci-dessus.

### 1.3. LA DETECTION OPTIQUE DES RESONANCES MAGNETIQUES

Le centre  $F$  possède un moment magnétique associé au spin de l'électron qui le constitue.

L'état de spin de la paire  $\tilde{F}^* - F_0$  influence fortement la probabilité de désexcitation non radiative. Celle-ci est nulle lorsque les spins sont parallèles (état symétrique, triplet). La seule possibilité de désexcitation est alors le processus radiatif.

Toute modification de la symétrie de spin des paires aura donc une influence sur l'intensité de la luminescence.

L'expérience de Porret et Lütty /10/ en apporte la preuve. Elle montre que la polarisation des moments magnétiques électroniques, due à l'application d'un champ magnétique intense, augmente fortement le rendement quantique (nombre de photons

émis / nombre de photons absorbés) de la luminescence.

La résonance paramagnétique électronique (RPE), par son action sur le spin, peut modifier la symétrie de la paire. Si les populations des paires à spins parallèles et antiparallèles sont différentes, la RPE peut être détectée optiquement par les variations de luminescence qu'elle provoque.

En tenant compte des interactions hyperfines entre les moments magnétiques de l'électron et des noyaux entourant le centre F, on peut prévoir des transitions affectant à la fois les états de spin électronique et nucléaire. On peut aussi concevoir qu'un mélange d'états électroniques symétrique et antisymétrique est régi en partie par l'état de spin nucléaire. C'est ainsi qu'une détection optique de la résonance magnétique nucléaire (RMN) peut être envisagée.

Le centre F', dont les deux électrons sont toujours dans un état de spin antisymétrique, n'a pas de moment magnétique propre et n'intervient pas de façon directe dans les mesures de RPE.

#### 1.4. LES PAIRES DE CENTRES F

##### 1.4.1. Les deux types de paires

Les résultats expérimentaux ont montré que les paires de centres F peuvent être classées en deux catégories : les paires "longues" et les paires "courtes".

Le premier travail consacré aux paires "longues" est dû à Ruedin /13/. Les paires "courtes" furent découvertes et examinées récemment par Schnegg /14/.

Les effets dus aux paires "longues" apparaissent dans des cas où les centres F sont distribués de façon homogène dans le cristal. Cette condition est d'ailleurs réalisée pour la plupart des expériences portant sur les centres F.

Pour former une paire, c'est-à-dire pour permettre une désexcitation non radiative à basse température, deux centres F doivent se trouver à une distance inférieure à 8,5 nm environ (KCl). On peut s'attendre à ce que les effets de paire soient d'autant plus importants que la concentration des centres F est grande. Ce phénomène étudié par Jaccard et al. /15/ est encore confirmé par l'une de nos mesures /16/.

Lors d'une irradiation dans la bande d'absorption F à température ambiante, opération communément appelée "blanchiment", les centres F ont tendance à se rapprocher. Ce phénomène est étudié par Delbecq /17/. Il est dû principalement à la migration des lacunes anioniques vers les centres F', tous deux créés de façon transitoire lors du cycle excitation - désexcitation du centre F.

Les effets caractéristiques des paires "courtes" apparaissent après un blanchiment. Ils sont mesurables bien avant que soient formés les centres M et R (respectivement 2 et 3 lacunes anioniques juxtaposées, occupées chacune par un électron).

#### 1.4.2. Rappel des effets caractéristiques

Dans le cas des paires "longues", Ruedin a détecté optiquement la RPE du centre F dans l'état excité relaxé et dans l'état fondamental pour différents halogénures alcalins. Le signal observé correspond à une diminution de la luminescence (fig. 3a - les deux raies de résonance ne sont pas résolues pour KCl -). L'application d'un champ magnétique statique fait varier la luminescence de façon caractéristique.

Dans le cas des paires "courtes" étudiées dans KCl par Schnegg, seule la raie RPE du centre F dans l'état fondamental est observée. Elle correspond cette fois à une augmentation de la luminescence et apparaît pour un champ légèrement plus faible que dans le cas précédent (fig. 3b).

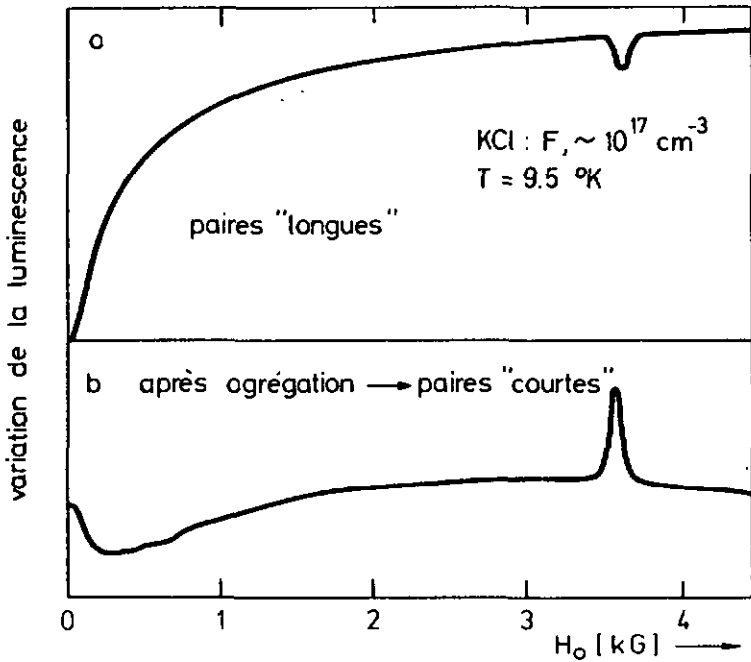


Fig. 3 Variation de la luminescence des centres F en fonction du champ magnétique.  
a) cas des paires "longues"  
b) cas des paires "courtes"

Un signal de double résonance électronique et nucléaire (ENDOR) a été détecté par Schnegg, de même qu'un signal RMN. Ce dernier apparaît comme une augmentation de luminescence.

#### 1.5. PRESENTATION DE CE TRAVAIL.

Le but de ce travail est de compléter l'étude des paires de centres F. En particulier, le retour non radiatif du centre F à l'état fondamental est examiné.

Un centre F' apparaît comme étape intermédiaire dans un des mécanismes proposés pour la désexcitation non radiative d'une paire de centres F. Si un tel mécanisme a effectivement lieu et si la durée de vie des centres F' est suffisamment longue, on peut espérer détecter leur présence en mesurant l'intensité transmise à travers l'échantillon dans la bande F'.

Dans ce modèle, la variation du nombre de centres F' se fait donc au dépens du nombre de centres F. L'examen de l'intensité transmise dans la bande F peut permettre de le tester.

Les effets des paires de centres F, mesurés par Ruedin et Schnegg sur la luminescence, n'avaient jamais été constatés sur la bande d'absorption F et F'. Nous avons comblé cette lacune.

Des mesures de luminescence et d'intensité transmise dans les bandes F et F' ont donc été réalisées sous champ magnétique variable et en appliquant les conditions de RPE et de RMN.

Une grande partie des travaux précédents sont réalisés sur des échantillons de KCl. Nous avons poursuivi dans cette voie et accompli presque toutes nos mesures avec un tel cristal.

Plusieurs états d'aggrégation des centres F' ont été examinés, ce qui permet une distinction entre les effets des paires "longues" et des paires "courtes".

Un nouvel effet dû à la RMN a été découvert. Il se manifeste par une diminution de la luminescence, contrairement au cas étudié par Schnegg. Il est attribué aux paires "longues".

Les spectres de RMN détectés optiquement ont été étudiés et comparés à ceux obtenus par une méthode ENDOR classique /18/.

Au chapitre 2, nous rappelons et présentons de façon unifiée les différents modèles concernant les paires de centres F.

La description des méthodes de mesure et des dispositifs expérimentaux fait l'objet du chapitre 3.

Les chapitres 4 et 5 présentent l'ensemble des mesures faites sur la luminescence et l'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon.

Les chapitres 6 et 7 sont consacrés plus spécialement à l'étude des spectres de RMN et de RPE.

Le chapitre 8 contient les discussions suscitées par ce travail.

\* \* \*

## 2. RAPPELS ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES EFFETS DE PAIRES =====

### 2.1. POSITION DU PROBLEME

Plusieurs travaux sont consacrés au système qui nous intéresse. Ils sont chaque fois orientés vers un résultat particulier :

- évolution de la luminescence en fonction du champ magnétique statique dans le cas des paires de centres F "longues" /15/, /16/ et "courtes"/19/.
- détection optique de la RPE dans chacun des cas /19/, /20/, /22/.
- détection optique de la RMN via les paires "courtes" /23/.

Il ne s'agit pas ici de présenter ces travaux de façon exhaustive, mais il est nécessaire d'en rappeler les grandes lignes pour permettre la compréhension de nos mesures et introduire le sujet nouveau de la détection de la RMN par l'intermédiaire des paires "longues" de centres F.

Lorsque les spins de la paire  $F_0 - \tilde{F}^*$  sont dans un état triplet pur, le centre  $\tilde{F}^*$  se désexcite uniquement par un processus radiatif; lorsqu'ils se trouvent dans un état singulet, une désexcitation non radiative est possible (simple émission de phonons /12/ ou formation transitoire d'un centre F' et d'une lacune anionique). Ce fait est déterminant dans l'étude des détections optiques qui nous intéressent.

Le problème consiste donc principalement à :

- 1°) Examiner les états de la paire de centres F dans les différentes situations et en particulier leur symétrie de spin.
- 2°) Estimer l'effet du cycle excitation - désexcitation sur les populations des différents niveaux.

3°) Déterminer entre quels niveaux apparaissent des transitions et l'incidence qu'elles ont sur la luminescence.

## 2.2. LES ETATS ELECTRONIQUES DES PAIRES DE CENTRES F

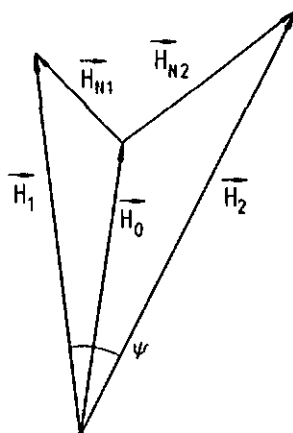
### 2.2.1. Cas des paires "longues"

Le système se compose d'une paire de centres F et des noyaux environnants.

Aux deux électrons formant les centres F se rapportent les spins  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ , les facteurs de Landé  $g_1$  et  $g_2$ , le magnéton de Bohr  $\beta_e$ . Les noyaux créent à leur endroit un champ magnétique stochastique  $\vec{H}_{N1}$  et  $\vec{H}_{N2}$ .

Si un champ magnétique extérieur  $\vec{H}_0$  est appliqué, les électrons sont soumis aux champs résultants  $\vec{H}_1 = \vec{H}_0 + \vec{H}_{N1}$  et  $\vec{H}_2 = \vec{H}_0 + \vec{H}_{N2}$  respectivement. Ceux-ci ne sont en général pas parallèles, mais forment entre eux un angle  $\psi$  (fig.4).

Fig. 4 Champs magnétiques  $\vec{H}_1$  et  $\vec{H}_2$  agissant sur les centres F.  
( $\vec{H}_0$ : champ appliqué,  
 $\vec{H}_{N1,2}$ : champs hyperfins locaux)



Pour l'étude des paires "longues" soumises à un champ magnétique statique, l'hamiltonien suivant est suffisant /15/ :

$$]C = g_1 \beta_e \vec{H}_1 \cdot \vec{S}_1 + g_2 \beta_e \vec{H}_2 \cdot \vec{S}_2$$

Sa diagonalisation conduit aux solutions exactes :

$$\Psi_1 = (1/\sqrt{2}) \sin (\gamma/2) (\phi_s \alpha + \phi_a \sigma_0) + \cos (\gamma/2) \phi_a \sigma_+$$

$$\Psi_2 = (1/\sqrt{2}) \cos (\gamma/2) (\phi_s \alpha + \phi_a \sigma_0) - \sin (\gamma/2) \phi_a \sigma_+$$

$$\Psi_3 = (1/\sqrt{2}) \cos (\gamma/2) (\phi_s \alpha - \phi_a \sigma_0) - \sin (\gamma/2) \phi_a \sigma_-$$

$$\Psi_4 = (1/\sqrt{2}) \sin (\gamma/2) (\phi_s \alpha - \phi_a \sigma_0) + \cos (\gamma/2) \phi_a \sigma_-$$

où  $\phi_s$  : fonction d'onde orbitale purement symétrique

$\phi_a$  : fonction d'onde orbitale purement antisymétrique

$$\sigma_+ = |++\rangle$$

$$\sigma_- = |--\rangle$$

$$\sigma_0 = (1/\sqrt{2}) (|+-\rangle + |-+\rangle)$$

$$\alpha = (1/\sqrt{2}) (|+-\rangle - |-+\rangle)$$

: fonctions de spin symétriques  
(triplet)

: fonctions de spin antisymétrique  
(singulet)

Les valeurs propres correspondantes sont :

$$E_{1,4} = \pm (\frac{1}{2}g_1 \beta_e H_1 + \frac{1}{2}g_2 \beta_e H_2)$$

$$E_{2,3} = \pm (\frac{1}{2}g_1 \beta_e H_1 - \frac{1}{2}g_2 \beta_e H_2)$$

L'évolution de ces niveaux d'énergie en fonction du champ  $H_0$  est représentée dans la figure 5a pour une paire "longue"  $F_0 - \tilde{F}^*$ .

### 2.2.2. Cas des paires "courtes"

Dans le cas des paires "courtes", on fait intervenir l'influence mutuelle des spins électroniques en ajoutant à l'hamiltonien le terme d'échange isotrope

$$- J(d) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

où J dépend de la distance d'entre les membres de la paire.

Les nouveaux états propres sont calculés sous la forme de combinaisons linéaires des anciens /19/.

Les nouvelles valeurs propres  $E_j'$  sont liées aux anciennes et à la constante  $J$  par l'équation

$$J = \frac{(E'^2 - E_1^2)(E'^2 - E_2^2)}{E' [(E'^2 - E_1^2)\cos^2(\gamma/2) + (E'^2 - E_2^2)\sin^2(\gamma/2)]} \quad \text{avec } E' = E - \frac{J}{4}$$

L'évolution, en fonction du champ magnétique extérieur, des niveaux d'énergie ainsi déterminés, est donnée par la figure 5b pour  $J/g\beta = 1,5 \text{ kG}$ .

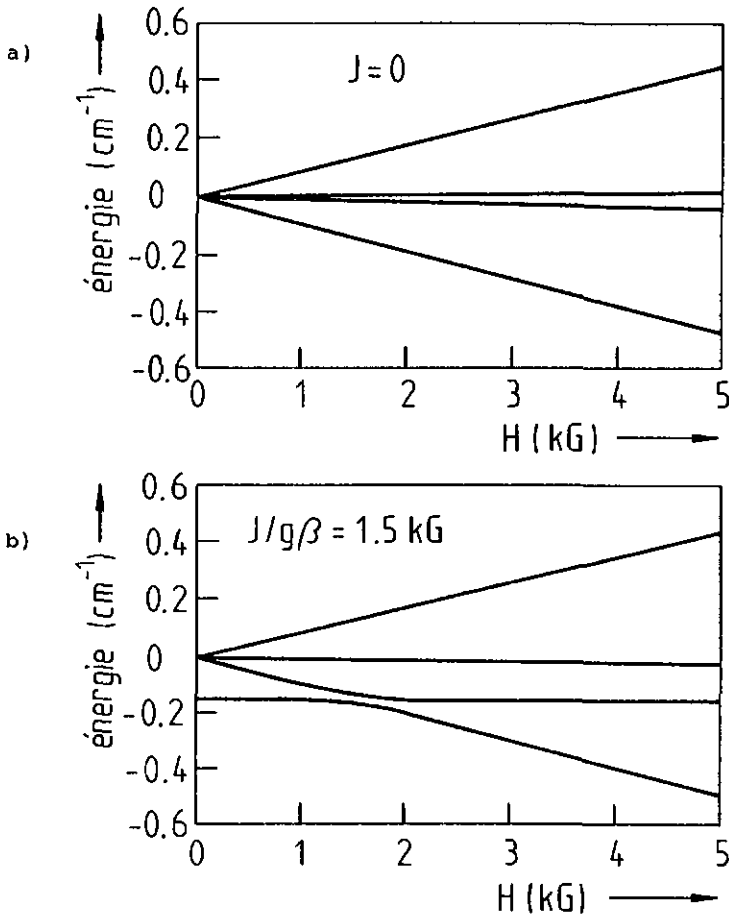


Fig. 5 Niveaux d'énergie des paires de centres F en fonction du champ magnétique appliqué.  
a) sans énergie d'échange  
b) avec une énergie d'échange ( $J/g\beta = 1,5 \text{ kG}$ )

### 2.3. LES VARIATIONS DE LUMINESCENCE EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE

Pour suivre une voie de désexcitation non radiative, la paire doit se trouver dans un état  $\Psi_j$  possédant une certaine composante antisymétrique en spin  $\phi_s \alpha$ . Celle-ci est donnée par

$$\alpha_j = \langle \phi_s \alpha | \Psi_j \rangle$$

La fréquence de désexcitation non radiative est alors

$$w_{tj} = w_{t0} (d) |\alpha_j| \quad (2.3.1.)$$

où  $w_{t0} (d)$  est la fréquence de transfert par effet tunnel pour un état purement antisymétrique.

Si  $\nu_j$  est la population relative de l'état  $j$ , la probabilité qu'a une paire d'émettre de la luminescence est

$$P_L = \sum_{j=1}^4 \frac{\nu_j}{1+W|\alpha_j|}$$

avec  $W \equiv w_{t0}/w_r$ ,  $w_r$  = fréquence de désexcitation radiative.

Dans nos conditions expérimentales ( $T \approx 10$  K,  $H_0 < 5$  KG), le facteur de Boltzmann est très voisin de 0 et les 4 niveaux sont quasiment équipés ( $\nu_j \approx 1/4$ ).

L'effet du champ magnétique extérieur  $H_0$  se manifeste directement sur l'angle  $\gamma$  qui détermine la proportion des parties symétrique et antisymétrique dans les états  $\Psi_j$ . On retrouve donc son influence sur la luminescence par l'intermédiaire du facteur  $\alpha_j$ .

L'expression analytique de  $P_L(H_0)$  n'est pas connue. En revanche, un calcul numérique a été réalisé en tirant au hasard la valeur des champs hyperfins  $H_{N1}$  et  $H_{N2}$ . Il donne point par point la luminescence en fonction du champ magnétique appliqué, pour un type de paire (J fixé) /19/.

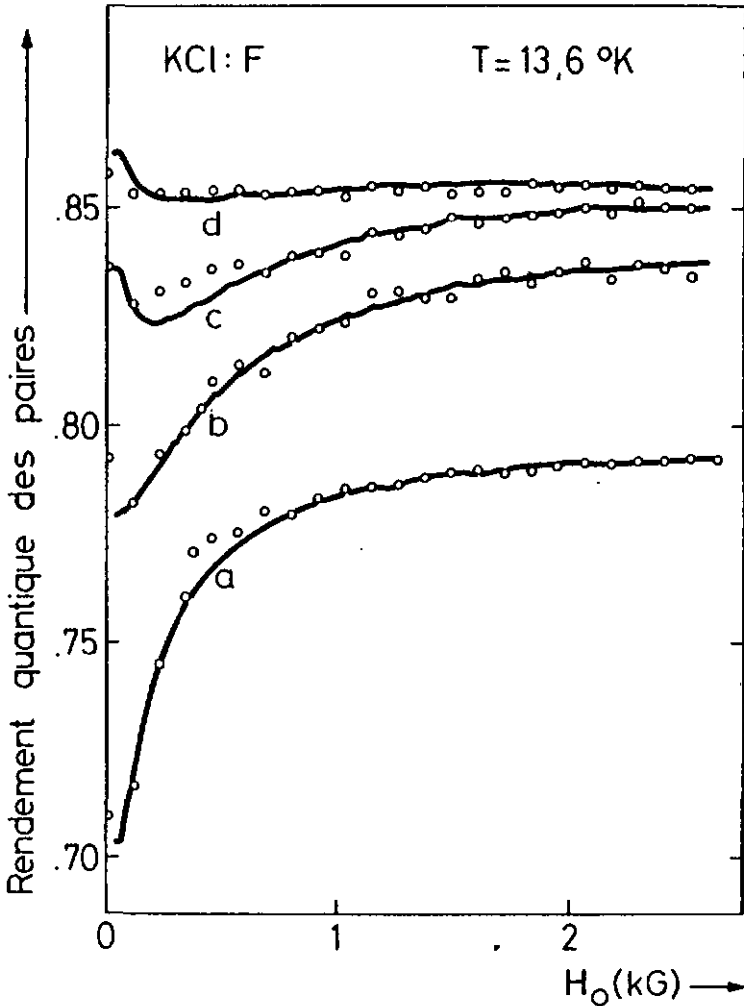


Fig. 6 Rendement quantique des paires en fonction du champ magnétique pour des blanchiments croissants (a: échantillon trempé, d: échantillon fortement "blanchi"). Les courbes continues sont expérimentales, les points sont les valeurs calculées.

Dans un cristal donné, la distribution des distances entre les membres des paires peut être large. Un deuxième calcul numérique permet de tenir compte de l'effet collectif en faisant la somme des résultats obtenus pour des valeurs de J

distribuées de façon exponentielle. Plusieurs cas ont été traités. Ils correspondent aux différents traitements (blanchiments) subis par le cristal /19/. La coïncidence entre les valeurs ainsi obtenues et les résultats expérimentaux confirme la validité du modèle (fig.6).

#### 2.4. L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES CENTRES F SUR LA LUMINESCENCE DES PAIRES "LONGUES"

Lorsque les centres F sont répartis de façon homogène dans le cristal, la probabilité qu'un centre  $\tilde{F}^*$  se désexcite non radiativement est déterminée en premier lieu par la possibilité qu'il a de former une paire. La probabilité qu'un centre F ait un certain nombre de voisins dans les éléments de volume qui l'entourent se rapporte à une statistique de Poisson. Le calcul donne pour le rendement quantique lumineux /15/ :

$$\eta = \exp\{-n \int_V \langle P_t(\vec{r}) \rangle\}$$

où  $n$  est la concentration en centres F  
 $\langle P_t(\vec{r}) \rangle$  est la moyenne, pour les différentes paires, des probabilités de désexcitation non radiative.

Compte tenu de la distribution supposée homogène des centres F et de leur concentration ( $n < 10^{19}$  centres F/cm<sup>3</sup> dans nos expériences), les paires qui interviennent ici sont essentiellement des paires "longues". Dans ce cas,  $\langle P_t(\vec{r}) \rangle$  peut être calculé exactement pour  $H_0 = 0$  et  $H_0 \gg H_N$  ( $\gamma \rightarrow 0$ ) en utilisant la formule

$$P_t = \sum_{j=1}^4 V_j w_{tj}$$

où  $w_{tj}$  est donné par l'expression (2.3.1.) et en effectuant la moyenne sur les angles  $\gamma$  /15/.

## 2.5. LE CYCLE EXCITATION - DESEXCITATION ET LA RPE

### 2.5.1. L'influence du couplage J

La figure 7 montre l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de la grandeur J du couplage entre les membres de la paire. La proportion d'état symétrique (triplet) et anti-symétrique (singulet) en spins y est aussi exprimée /22/.

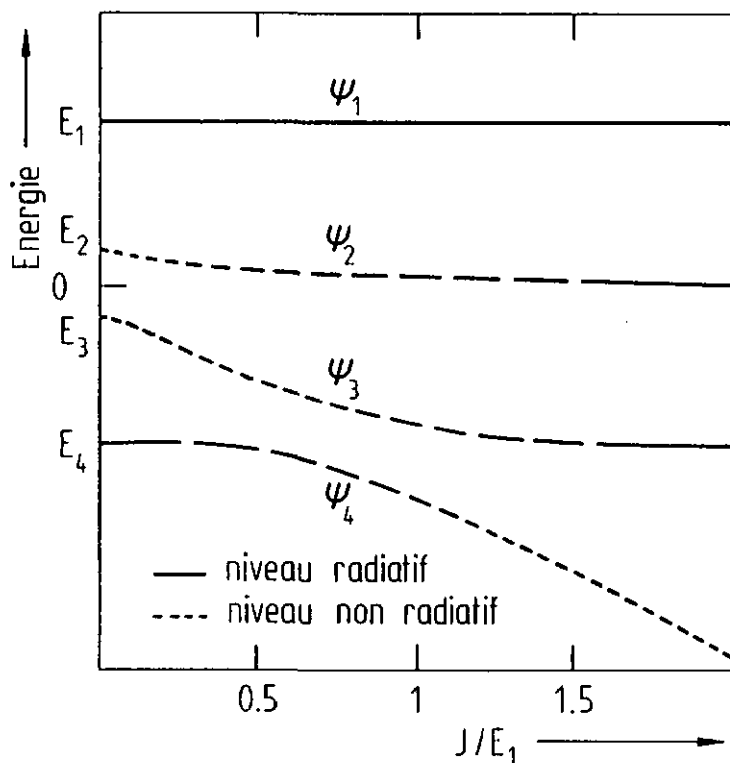


Fig. 7 Influence de l'interaction d'échange  $J\vec{S}_1\vec{S}_2$  sur les niveaux d'énergie et la symétrie de spin d'une paire de centres F placée dans un champ magnétique.

Le cas représenté ici correspond à un champ magnétique  $H_0$  pour lequel apparaissent les signaux de RPE. D'autre part, il est tel que l'angle  $\gamma$  défini au paragraphe 2.2.1. est quasiment nul.

À l'aide de ce diagramme, il est possible de faire apparaître les différences essentielles entre le cas des paires "longues" et celui des paires "courtes".

Il convient de rappeler qu'en l'absence d'excitation optique et vu nos conditions expérimentales, tous les états sont équipés ( $\Delta E/kT \cong 0$ ).

### 2.5.2. Cas des paires "longues"

Toutes les paires "longues" ont la configuration des niveaux donnée pour  $J = 0$ . On remarque que les états  $\psi_1$  et  $\psi_4$  n'ont pas de composante singulet de spin. Ils sont totalement luminescents ( $w_{t1,4} = 0$ ). Les états  $\psi_2$  et  $\psi_3$  sont un mélange d'états singulet et triplet à parts égales. Dans ce cas, les centres  $\tilde{F}^*$  peuvent se désexciter non radiativement ( $w_{t1,3} \neq 0$ ).

Lors du cycle excitation - désexcitation, on considère en première approximation que la mémoire de spin est conservée. Pour un électron donné, le retour à l'état fondamental se fait sur le niveau occupé avant l'excitation optique.

La relaxation spin - réseau peut en revanche mélanger les populations.

La RPE induit des transitions entre les états médians et les états extrêmes. Elles peuvent avoir lieu lorsque les deux centres  $F$  se trouvent dans l'état fondamental ou lorsque l'un d'eux est dans l'état excité. Ces transitions mélangent la population d'un état exclusivement luminescent avec celle d'un état partiellement luminescent.

La RPE apparaît expérimentalement comme une diminution de luminescence. Ce fait laisse supposer que les états médians sont partiellement dépeuplés lors du cycle excitation - désexcitation. Nos mesures apportent certains éclaircissements à ce sujet.

### 2.5.3. Cas des paires "courtes"

Lorsque les deux électrons formant une paire "courte" sont dans l'état fondamental, l'énergie d'échange est petite et les états correspondent au cas  $J \approx 0$ . Lorsqu'un des membres de la paire se trouve dans l'état excité, l'extension de sa fonction d'onde est telle qu'il faut considérer une valeur de  $J$  plus élevée. Les états  $\Psi_1$  à  $\Psi_4$  ont alors une composante singulet de spin dont la valeur relative moyenne  $\alpha_j$  vaut respectivement 0.005, 0.014, 0.700, 0.140 (/19/). Une proportion égale de centres  $\tilde{F}^*$  appartenant à ces différents états se désexcite non radiativement.

Le retour à l'état fondamental se fait essentiellement sur l'état  $\Psi_3$ . Celui-ci acquiert ainsi une population supplémentaire au détriment des états  $\Psi_2$  et  $\Psi_4$ .

L'état  $\Psi_3$  étant quasiment non luminescent, toute transition diminuant sa population se manifeste par une augmentation de la luminescence. C'est en particulier le cas de la RPE et de la RMN.

Les effets de ces résonances sont détectés pour les paires  $F_0 - F_0$  seulement. Lorsque les électrons se trouvent dans l'état excité, la distribution très large des valeurs de  $J$  et par conséquent des différents niveaux d'énergie ne permet pas l'observation des résonances.

2.6. LA DETECTION DE LA RMN PAR L'INTERMEDIAIRE  
DES PAIRES "COURTES"

Dans les modèles présentés jusqu'ici, les contributions hyperfines apparaissent collectivement (champs  $\overline{H}_N$ ). L'étude de la détection optique de la RMN des noyaux entourant les centres F nécessite l'utilisation d'un hamiltonien plus détaillé /23/:

$$\mathcal{H}_0 = g_e \beta_e \overline{H}_0 \cdot (\overline{S}_1 + \overline{S}_2) + J \overline{S}_1 \cdot \overline{S}_2 + \sum_k (A_{1k} \overline{S}_1 + A_{2k} \overline{S}_2) \cdot \overline{I}_k - \sum_k g_k \beta_n \overline{H}_0 \cdot \overline{I}_k$$

Outre les termes Zeeman électronique et le terme de couplage précédemment rencontrés, cet hamiltonien contient les termes Zeeman nucléaires et hyperfins. Aux noyaux sont liés l'indice k, les spins  $\overline{I}_k$ , les facteurs de Landé  $g_k$  et le magnéton nucléaire  $\beta_n$ . Les interactions de contact isotropes entre chacun des électrons et les noyaux sont introduites par les facteurs  $A_{1k}$  et  $A_{2k}$ .

Au paragraphe précédent, nous signalons que dans le cas des paires courtes, seules les transitions dans l'état fondamental peuvent être détectées. Un facteur de Landé unique  $g_e$  est donc considéré.

La base des états choisie est

$$|m_{s_1}, m_{s_2}, \{m_k\}\rangle \text{ avec } m_{s_1}, m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}; m_k = -I, -I+1, \dots, I-1, I$$

L'axe de quantification est parallèle au champ extérieur  $\overline{H}_0$ .

Dans le cas où  $\beta_e \overline{H}_0 \gg (\sum_k A_k^2)^{1/2}$ , un calcul par perturbation montre qu'on retrouve une situation traitée précédemment : les deux états électroniques extrêmes (triplets quasiment purs) sont faiblement mélangés aux états médians.

Ce mélange étant négligé, la diagonalisation de la partie de l'hamiltonien concernant les états médians donne pour

ceux-ci :

$$|\Psi_{2, \{m_k\}}\rangle = \cos \psi | +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \{m_k\} \rangle + \sin \psi | -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \{m_k\} \rangle$$

$$|\Psi_{3, \{m_k\}}\rangle = \sin \psi | +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \{m_k\} \rangle - \cos \psi | -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \{m_k\} \rangle$$

où  $\psi$  est donné par

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{1}{J} \left[ \sqrt{\left\{ \sum_k (\Lambda_{1k} - \Lambda_{2k}) m_k \right\}^2 + J^2} - \sum_k (\Lambda_{1k} - \Lambda_{2k}) m_k \right]$$

Les valeurs propres correspondantes sont

$$E_{2,3} = -\frac{J}{4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left\{ \sum_k (\Lambda_{1k} - \Lambda_{2k}) m_k \right\}^2 + J^2} - \sum_k g_k \beta_n H_0 m_k$$

Sous l'effet d'un champ perturbateur  $H_{RF}$ , des transitions dites "diagonales" sont possibles. Elles sont du type

$$|\Psi_{2,3, m_k}\rangle \longrightarrow |\Psi_{3,2, m_k \pm 1}\rangle$$

et mènent donc simultanément à un changement d'état nucléaire et électronique.

Revenant au paragraphe précédent, on constate qu'elles se manifestent par une augmentation de la luminescence.

L'examen de la probabilité de transitions montre que celles-ci sont effectives pour  $J \ll |\Lambda_{1k} - \Lambda_{2k}|$ . Elles mettent alors en jeu des différences d'énergie données par

$$\Delta E_k = \left| \frac{1}{2} (\Lambda_{1k} - \Lambda_{2k}) \pm g_k \beta_n H_0 \right|$$

On peut faire apparaître de la même manière des transitions du type  $|\Psi_{2,3, m}\rangle \rightarrow |\Psi_{2,3, m \pm 1}\rangle$  qui expliquent la détection optique de l'ENDOR faite par Schnegg.

2.7. LA DETECTION DE LA RMN PAR L'INTERMEDIAIRE  
DES PAIRES "LONGUES"

2.7.1. L'hamiltonien et le mélange des états

Lors de mesures sur des paires longues, nous avons constaté une diminution de la luminescence induite par la RMN.

Les transitions décrites dans le paragraphe précédent ne peuvent pas se manifester par l'intermédiaire des paires longues puisque, dans ce cas, les états  $\Psi_2$  et  $\Psi_3$  sont équipèplés. La cause du signal que nous avons détecté doit donc être recherchée au niveau des états  $\Psi_1$  et  $\Psi_4$ .

L'hamiltonien considéré ici est semblable à celui utilisé au paragraphe 2.2.1. :

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e (\vec{H}_O + \vec{H}_{N1}) \cdot \vec{S}_1 + g_e \beta_e (\vec{H}_O + \vec{H}_{N2}) \cdot \vec{S}_2 + (\Lambda_1 \vec{S}_1 + \Lambda_2 \vec{S}_2) \cdot \vec{I}$$

Les contributions hyperfines sont à nouveau groupées en des champs stochastiques  $\vec{H}_N = \frac{1}{g_e \beta_e} \sum_k \Lambda_k \langle \vec{I}_k \rangle$ , sauf celle qui concerne le noyau dont on veut faire apparaître la résonance.

On l'introduit alors par le terme de contact  $(\Lambda_1 \vec{S}_1 + \Lambda_2 \vec{S}_2) \cdot \vec{I}$ .

L'axe de quantification est parallèle à la direction du vecteur  $\vec{H}_O' = \vec{H}_O + \frac{1}{2}(\vec{H}_{N1} + \vec{H}_{N2})$ . On introduit encore  $\vec{h} \equiv \frac{1}{2}(\vec{H}_{N1} - \vec{H}_{N2})$ .

La base choisie comprend les états du triplet électronique  $|\sigma^+\rangle, |\sigma^0\rangle, |\sigma^-\rangle$  et singulet  $|\alpha\rangle$  ainsi que les états  $|I, m\rangle$  du noyau  $(-I \leq m \leq I)$ .

En séparant la partie diagonale  $\mathcal{H}_O$ , l'hamiltonien prend la forme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_O + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4$$

$$\text{avec } \mathcal{H}_0 = g_e \beta H'_0 \cdot (S_1^z + S_2^z) + \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) I^z \cdot (S_1^z + S_2^z)$$

$$\mathcal{H}_1 = (1/4)(\lambda_1 + \lambda_2) \left[ I^+ \cdot (S_1^- + S_2^-) + I^- \cdot (S_1^+ + S_2^+) \right]$$

$$\mathcal{H}_2 = g_e \beta h^z \cdot (S_1^z - S_2^z)$$

$$\mathcal{H}_3 = \frac{1}{2} g_e \beta \left[ h^+ \cdot (S_1^- - S_2^-) + h^- \cdot (S_2^+ - S_1^+) \right]$$

$$\mathcal{H}_4 = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2) \left[ I^z \cdot (S_1^z - S_2^z) + \frac{1}{2} I^+ \cdot (S_1^- - S_2^-) + \frac{1}{2} I^- \cdot (S_2^+ - S_1^+) \right]$$

$\mathcal{H}_0$  a pour états propres  $|\sigma^\pm, m\rangle, |\sigma^0, m\rangle, |\alpha, m\rangle$ .

Ceux-ci sont mélangés par les termes  $\mathcal{H}_1$  à 4. Comme dans les cas précédemment étudiés, les états médians  $|\sigma^0, m\rangle$  et  $|\alpha, m\rangle$  sont fortement mélangés tandis que les états extrêmes

$|\sigma^\pm, m\rangle$  admettent une faible composante des premiers.

Dans le cas où  $h \ll H_0$ , un calcul de perturbation au premier ordre donne

$$\begin{aligned} |\psi_{1,m}\rangle \cong & |\sigma^+, m\rangle - \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{4g_e \beta H'_0} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |\sigma^0, m+1\rangle \\ & + \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{h^+}{H'_0} |\alpha, m\rangle + \frac{\sqrt{2}(\lambda_1 - \lambda_2)}{4g_e \beta H'_0} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |\alpha, m+1\rangle \end{aligned}$$

### 2.7.2. L'influence sur la luminescence

La composante singulet dans l'état ci-dessus donne la probabilité  $W_m$  de désexcitation non radiative pour les électrons qui l'occupent :

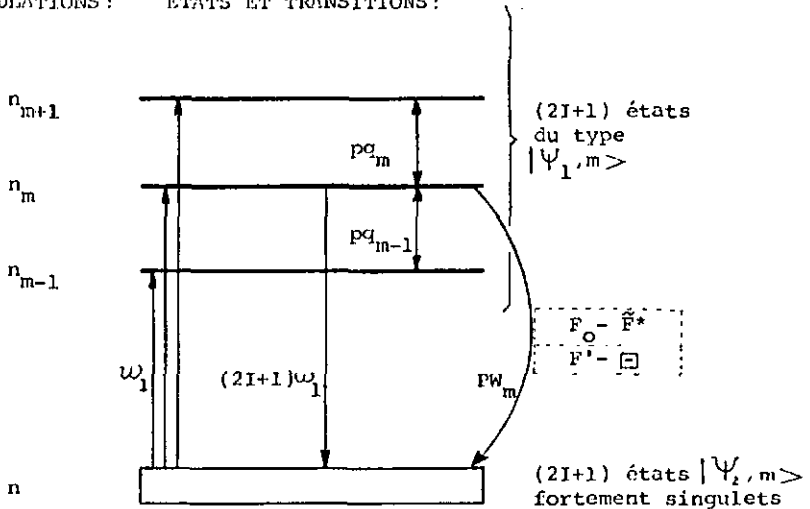
$$W_m \cong \left[ \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{h^+}{H'_0} + \frac{\sqrt{2}(\lambda_1 - \lambda_2)}{4g_e \beta H'_0} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \right] W$$

où, comme au paragraphe 2.3.,  $W \equiv \frac{w_{to}}{w_r}$ .

On constate que cette probabilité diffère en principe d'un sous-niveau à un autre.

Les électrons qui suivent la voie de désexcitation non radiative se trouvent dans un état singulet et rejoignent donc les états médians qui sont de la même espèce. La relaxation spin électronique - réseau tend à égaliser les populations de tous les niveaux. La RMN induit des transitions entre les sous-niveaux. Cette situation est représentée dans la figure 8 pour l'état  $\Psi_1$ . Le cas de l'état  $\Psi_3$  se traite de la même façon.

POPULATIONS :      ETATS ET TRANSITIONS :



Nombre de paires : 
$$N = n + \sum_{m=-1}^{+I} n_m = \text{constante}$$

$P$  : probabilité d'excitation optique ( $s^{-1}$ )

$Pq_m$  : probabilité de transfert de  $|m\rangle$  à  $|m+1\rangle$  par RMN ( $s^{-1}$ ), avec  $q_m = I(I+1) - m(m+1)$

$$\omega_1 = \frac{1}{2(2I+1)T_1}$$
 où  $T_1$  : temps de relaxation spin él. - réseau

Fig. 8 Schéma des transitions entre les états extrêmes et les états médians pour une paire longue de centres F.

A partir des équations cinétiques relatives à ce schéma, on détermine la population  $n_m$  d'un des sous-niveaux. Une solution générale simple est obtenue dans le cas où  $P \ll \omega_1$  et  $p \ll \omega_1$  par un calcul au premier ordre en  $P$  et au deuxième ordre en  $Pp$  :

$$n_m = \frac{N}{2(2I+1)} - \frac{NP}{\omega_1} \frac{2(2I+1)W_m - \sum W'_m}{4(2I+1)^3} + \frac{NPp}{\omega_1^2} \frac{a_m(W_m - W_{m+1}) + a_{m-1}(W_m - W_{m-1})}{2(2I+1)^3}$$

La luminescence émise par les centres F se trouvant dans les  $(2I+1)$  états  $|\psi_{1,m}\rangle$  est donnée par

$$L = \sum_n n_m (1 - W_m) P$$

$$L = \frac{NP}{2(2I+1)} \sum_m (1 - W_m) - \frac{NP^2}{\omega_1} \frac{(2I+1) \sum_m (W_m - 2W_m^2) + (\sum_m W_m)^2}{4(2I+1)^3} - \frac{NP^2 p}{\omega_1^2} \frac{\sum_m a_m (W_m - W_{m+1})^2}{2(2I+1)^3}$$

Le dernier terme de cette expression (terme en  $P^2 p$ ) correspond à la variation de luminescence due à la RMN. Il est affecté du signe négatif, ce qui correspond bien aux observations expérimentales.

\*\*\*

### 3. PARTIE EXPERIMENTALE =====

#### 3.1. INTRODUCTION

Toutes les mesures sont faites sur un monocristal à basse température (généralement entre 8 et 15 K), soumis à une excitation optique.

Les effets d'un champ magnétique statique, de la résonance paramagnétique électronique (RPE) et de la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont détectés sur la luminescence des centres F et sur l'intensité de la lumière transmise à travers le cristal. La détection optique des résonances est donc seule pratiquée.

L'échantillon est installé soit dans une cavité microonde fournissant le champ hyperfréquence pour les mesures de RPE, soit entre deux bobines créant le champ radiofréquence nécessaire aux mesures de RMN.

La figure 9 présente schématiquement l'ensemble des conditions appliquées au cristal. Chaque bloc du schéma fait l'objet d'un des paragraphes 3.5. où les dispositifs qui furent utilisés lors de travaux précédents /13/,/14/ ne sont cependant pas repris en détail.

L'échantillon et les traitements qu'il subit font l'objet des paragraphes 3.3. pour KCl et 3.4. pour KI.

Les expériences peuvent être subdivisées en trois catégories auxquelles correspondent des méthodes de détection et des précautions expérimentales différentes. Elles sont décrites dans le paragraphe suivant.

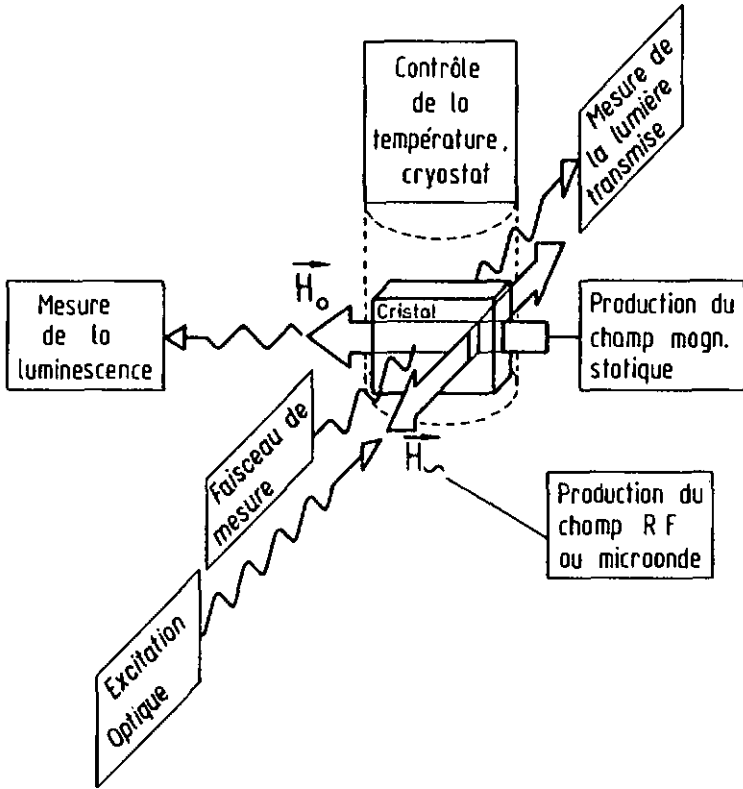


Fig. 9 Schéma général des conditions appliquées au cristal

### 3.2. LES METHODES DE MESURE

#### 3.2.1. Etude des spectres de RPE et de RMN

L'étude porte sur les valeurs de la fréquence (GHz ou MHz) et du champ magnétique statique pour lesquelles apparaissent les raies de résonance. Elle peut être entreprise indépendamment sur la luminescence ou sur l'intensité de la lumière transmise à travers le cristal (bande F ou F').

La fréquence est maintenue à une valeur constante, l'effet est observé en faisant varier de façon continue le champ magnétique.

Une méthode de détection sélective est appliquée. Le champ hyper- ou radiofréquence produisant le signal est hâché à une fréquence adéquate. La réponse du système est envoyée dans un amplificateur sélectif accordé à cette fréquence. Les signaux peuvent être plus discriminés à l'aide de leur phase (détection "lock-in"). L'effet est ainsi débarrassé de tout niveau continu et le rapport signal/bruit nettement amélioré. La RMN induit par exemple une variation d'intensité transmise d'environ 1‰ et cet effet est détecté avec un rapport signal/bruit de 10.

La détection sur la luminescence des signaux dus aux paires "longues" peut seule être faite à une fréquence de hâchage élevée (800 Hz). Dans tous les autres cas, le système physique ne répond plus suffisamment à des sollicitations dont la fréquence dépasse 20 Hz. L'amplificateur sélectif, alors accordé à basse fréquence présente une inertie qui nécessite une variation très lente du champ magnétique, afin d'éviter une altération de la forme des raies de résonance.

### 3.2.2. Etude des variations de luminescence et d'intensité de lumière transmise en fonction du champ magnétique

Une détection sélective du même type que celle décrite précédemment est appliquée pour éliminer des effets de lumière parasite. Dans ce but, l'intensité lumineuse envoyée sur l'échantillon est hâchée. Une telle méthode de détection ne permet cependant pas d'isoler uniquement l'effet du champ magnétique. Celui-ci représente typiquement 20% de la luminescence totale ou 2% de l'intensité de la lumière transmise. Le niveau continu qui s'ajoute à l'effet du champ magnétique doit être éliminé pour permettre une amplification du signal intéressant. Des procédés différents sont appliqués lors de

la mesure sur la luminescence et sur l'intensité transmise.

#### Cas de la luminescence

La luminescence est détectée à l'aide d'une photorésistance. Une fraction de la lumière excitatrice est prélevée et envoyée sur un deuxième détecteur du même type. Les deux photorésistances font partie d'un pont électrique qui peut être équilibré en ajustant l'intensité de lumière excitatrice détectée. Le niveau indésirable (luminescence à champ magnétique nul) est ainsi supprimé avant l'amplification sélective.

#### Cas de l'intensité transmise

L'intensité de lumière transmise à travers l'échantillon est détectée à l'aide d'un photomultiplicateur. Deux méthodes sont utilisées pour éliminer le niveau continu. La première méthode est semblable à celle utilisée dans le cas de la luminescence. Les signaux détectés étant cette fois des tensions électriques, le pont est remplacé par un amplificateur différentiel qui opère une soustraction des deux signaux.

La deuxième méthode consiste à connecter le photomultiplicateur directement sur l'amplificateur sélectif. Celui-ci fournit, proportionnellement au signal alternatif, une tension continue dont on soustrait électriquement le niveau constant. Cette opération se fait en appliquant une tension inverse. La partie intéressante est alors amplifiée une nouvelle fois.

Chacune de ces méthodes présente un désavantage. Dans la première, il est difficile d'obtenir, à partir des deux détecteurs, des signaux ayant exactement la même forme. Le résultat de leur soustraction peut présenter des pointes de tension qui saturent l'amplificateur. Dans la deuxième méthode, le bruit créé lors de l'ajustement du zéro est amplifié de la même façon que le signal, ce qui diminue fortement la résolution de celui-ci.

### 3.2.3. Mesure des temps caractéristiques de variation des différents signaux

L'évolution temporelle des variations de luminescence et d'intensité transmise est mesurée lors de l'enclenchement et du déclenchement de la lumière excitatrice ou des conditions de résonance.

Une grande partie de la tension continue fournie par les détecteurs est soustraite électriquement comme dans un des cas précédents. La fraction intéressante est envoyée dans un analyseur de signaux (HP 5080 A) synchronisé avec le système de hâchage. L'analyseur digitalise les signaux et les additionne de façon cohérente. La somme de N signaux successifs présente alors un bruit ayant augmenté d'un facteur  $\sqrt{N}$  seulement.

Cet appareil est d'ailleurs utilisé parfois après l'amplificateur sélectif dans les cas décrits sous 3.2.1. et 3.2.2. Mais son efficacité est alors limitée par le fait qu'un signal est produit toutes les 10 minutes seulement.

Des temps caractéristiques inférieurs à 10 ms ne peuvent pas être mesurés de façon significative à l'aide du dispositif présenté ci-dessus. La limitation provient essentiellement du hâcheur de lumière et du dispositif électrique de détection (constante RC).

### 3.2.4. Commentaires au sujet de la mesure des intensités transmises

Lors de l'étude des spectres de RMN et de RPE, le souci principal est d'obtenir un bon rapport signal/bruit. A cet effet, une intense excitation optique dans toute la bande P est favorable.

Il en va tout autrement pour l'examen des relations existant entre les valeurs des intensités transmises mesurées

dans la bande F et dans la bande F'. Celui-ci nécessite plus de précautions quant aux irradiations. La bande d'absorption F' s'étend en effet sous la bande d'absorption F. Une trop forte irradiation dans celle-ci peut aussi exciter un nombre non négligeable de centres F'. Pour pallier à cet inconvénient, le pompage optique est fait dans un domaine de longueur d'onde étroit, au détriment de l'intensité des signaux. D'autre part, les faisceaux servant aux mesures d'intensité transmise doivent être aussi faibles que le permet la détection, afin de ne pas participer au pompage optique.

Une autre difficulté liée à ce genre d'expérience tient au fait que la grandeur physique que l'on veut atteindre est la densité optique de l'échantillon. Cette grandeur est proportionnelle au nombre des centres étudiés. Elle est donnée par  $DO(\nu) = \log[I_0(\nu)/I(\nu)]$ , où  $I_0(\nu)$  est la réponse du système d'excitation et de détection sans absorbeur et  $I(\nu)$  est la réponse de ce même système en présence de l'absorbeur.

La mesure de  $I_0(\nu)$  se fait préalablement sans échantillon sur le dispositif prêt à le recevoir. Dès ce moment, on doit prendre garde à ne pas modifier la géométrie du système afin que les valeurs de  $I(\nu)$  mesurées sous différentes conditions et de  $I_0(\nu)$  soient toujours compatibles.

Une solution plus élégante qui consisterait à utiliser un système du type spectromètre à double faisceau est très difficile. Dans un tel cas, le faisceau de mesure et le faisceau de référence doivent être absolument solidaires, toute modification apportée à un seul d'entre eux faussant les mesures. La géométrie des porte-cristaux nous empêche de pratiquer un accès pour le faisceau de référence au voisinage de l'échantillon. D'autre part, un dispositif rigide et encombrant nuirait à la multivalence du système de mesure.

### 3.3. LES ECHANTILLONS DE KCl

#### 3.3.1. Provenance et dimensions

Les échantillons sont issus d'un monocristal de qualité "Ultrapur" (K. Korth, Kiel).

Ils se présentent sous forme de lamelles d'environ  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . Leur épaisseur est réduite au minimum autorisé par le clivage et le montage dans deux buts :

- 1°) assurer une excitation homogène en profondeur.
- 2°) obtenir une intensité lumineuse transmise à travers le cristal dans toute la bande F.

L'épaisseur des lamelles se situe donc entre 0,3 et 0,7 mm.

#### 3.3.2. Production des centres F

Tous les cristaux utilisés sont colorés additivement par nos soins selon la méthode usuelle de Van Dorn /24/. Celle-ci consiste à chauffer un monocristal d'halogénure alcalin en présence de vapeur de l'alcalin correspondant. La concentration des centres F ainsi obtenus dépend fortement de la pression de cette vapeur. Les conditions appliquées pour les cristaux de KCl (dim.  $1 \times 1 \times 1,5 \text{ cm}^3$ ) sont :  $T = 700^\circ\text{C}$  pendant 30 à 90 min.,  $10 \text{ mm Hg} < p_k < 80 \text{ mm Hg}$ .

Nous disposons de plusieurs cristaux de coloration homogène dont les concentrations en centres F se répartissent entre  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

#### 3.3.3. Trempe et montage

Des centres M et R se forment par agrégation des centres F lorsque les halogénures alcalins colorés sont stockés et manipulés sous température et lumière ambiante. Pour éliminer

ces agrégats et redistribuer les centres F de façon homogène, on fait subir au cristal une trempe rapide dans l'obscurité totale.

Ainsi, immédiatement avant l'emploi, le cristal est clivé aux dimensions voulues, maintenu à 600°C pendant 60 s, puis brutalement refroidi entre deux blocs de cuivre à température ambiante.

Le montage entre les bobines RF ou dans la cavité microonde se fait ensuite sous lumière rouge (filtre Schott, RG 665) de faible intensité. Sous une telle lumière, le fait que l'échantillon soit parfaitement transparent est un premier contrôle de l'absence de centres M et R.

Généralement 30 min. après la trempe rapide, le cristal se trouve dans le cryostat à 77 K, température à laquelle la distribution des centres F ne se modifie plus.

#### 3.3.4. Blanchiments

Un échantillon ayant subi une trempe rapide contient presque exclusivement des centres F isolés et des paires "longues" de centres F. Pour faire apparaître les paires "courtes", on irradie faiblement le cristal à température ambiante dans la bande F. Cette opération est appelée "blanchiment". On la pratique sur l'échantillon en position de mesure dans le cryostat, à l'aide du dispositif utilisé habituellement pour l'excitation optique auquel on ajoute un filtre gris de densité optique comprise entre 0,3 et 1,3, ainsi qu'un filtre Schott OG 570. Ce dernier limite l'irradiation à une "queue" de la bande F. On obtient ainsi un blanchiment homogène en profondeur. La durée de l'exposition est comprise entre 10 s et 90 s.

Le chauffage du cristal se fait par une résistance au carbone, les bobines RF ou par l'enroulement bifilaire utilisé habituellement comme chauffage de régulation, selon le type de porte-cristal utilisé.

Le fait que ni le cristal, ni les dispositifs optiques ne

sont déplacés permet en principe une comparaison des mesures faites avant et après l'opération. On a pratiqué ainsi jusqu'à 10 blanchiments successifs sur un même échantillon. Deux phénomènes rendent pourtant ce genre de mesure très délicat.

D'une part, il arrive que le cristal se casse au cours d'un des cycles thermiques. Une forme appropriée du porte-échantillon neutralise partiellement ce défaut. D'autre part, il est très difficile d'empêcher l'apparition de dépôts sur les fenêtres internes du cryostat. Lors du chauffage du cristal, toute matière dégagée gèle sur ces fenêtres dont la température reste très basse et qui sont situées à moins de 1 cm des parties chaudes du porte-cristal. Un choix judicieux des matériaux entrant dans la fabrication de celui-ci et une purge soigneuse du système améliorent sensiblement la situation.

#### 3.4. LES ECHANTILLONS DE KI

Les échantillons de KI proviennent d'un monocristal "Ultrapur" (K. Korth, Kiel). Ils sont colorés par irradiation aux rayons X directement dans le cryostat. Cette opération rend superflue la trempe rapide, les autres manipulations se font de la même manière que pour KCl.

Les conditions de l'irradiation X sont les suivantes :

durée	:	env. 4 heures
température	:	100 K
tension	:	150 kV
courant	:	10 mA
distance à l'anticathode	:	3 cm
anticathode	:	W
filtre	:	2 mm Al; 4,8 mm SiO <sub>2</sub>

### 3.5. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

#### 3.5.1. Le cryostat

Le cryostat à hélium liquide (Andonian MHD-31.-30N) est muni de 3 fenêtres en quartz permettant l'accès optique au cristal. La température de l'échantillon peut être stabilisée à mieux que 0,1 K entre 1,7 et 300 K. Les dispositifs sont décrits de façon exhaustive dans un travail précédent /13/.

#### 3.5.2. l'excitation et la détection optiques

Avertissement : Les filtres cités ci-dessous concernent l'étude de KCl. La liste des filtres utilisés pour les mesures sur KI est donnée à la fin du paragraphe.

Le système d'excitation de la luminescence est essentiellement composé d'une lampe à halogène (Philips 774B, 250 W, 24 V) alimentée en courant continu (HP 6268 B) et de filtres absorbant la radiation infrarouge (Schott, KG3, épaisseur 3 à 5 mm). Un système de lentilles focalise la lumière sur l'échantillon.

Le flux incident mesuré à l'aide d'une thermopile calibrée (Kipp, K20) atteint environ  $10^{17}$  photons/s  $\text{cm}^2$  dans le domaine spectral correspondant à la bande F.

Lors des mesures d'intensité transmise (fig.10, 11), on restreint la plage d'excitation à l'aide d'un filtre Wratten 74 ou d'un filtre interférentiel (Oriel,  $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ ). Dans ce dernier cas, on utilise une lampe à vapeur de mercure (Osram, HBO 1100) ou la lampe à halogène précitée.

La lumière d'excitation est hâchée par un disque percé tournant lors des mesures sélectives (fréquence 13 à 83 Hz) ou à plus basse fréquence par une lame nue à l'aide d'un

électroaimant lors des mesures d'évolution temporelle. Dans ce cas, le faisceau d'excitation est focalisé sur la lame afin que sa coupure soit nette.

La luminescence est recueillie perpendiculairement à l'excitation sur la tranche de l'échantillon. Elle est focalisée sur le détecteur (photorésistance au PbS, Mullard, 119 CPY) faisant partie d'un pont électrique. Le système est décrit dans un travail précédent /14/. Un filtre (Wratten 87) coupe la lumière d'excitation résiduelle.

La tension électrique issue du pont est généralement envoyée sur l'amplificateur sélectif (PAR 124) muni du préamplificateur PAR 118.

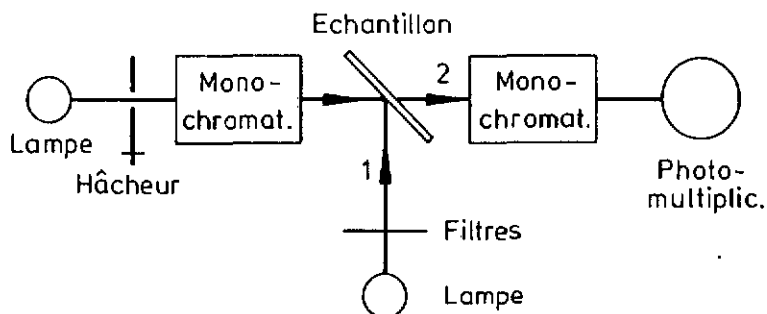
Les mesures de lumière transmise se font à l'aide de photomultiplicateurs (Philips XP 1002 pour la bande F, Philips XP 1005 pour la bande F'). Ceux-ci doivent être blindés et suffisamment éloignés de l'électroaimant pour ne pas être soumis à des effets de champ magnétique. Le courant issu des photomultiplicateurs crée aux bornes d'une résistance de  $10\text{ k}\Omega$  une tension qu'on envoie sur l'amplificateur sélectif muni cette fois du préamplificateur PAR 116 (mode direct).

Pour l'étude des spectres de résonance sur la lumière transmise (bande F), celle-ci provient du faisceau d'excitation. Un filtre interférentiel (Oriel,  $\lambda_{\text{max}} = 546\text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda = 10\text{ nm}$ ) ou un monochromateur est alors placé entre l'échantillon et le photomultiplicateur.

Pour les autres mesures, le faisceau d'excitation est distinct du faisceau de mesure de l'intensité transmise. Le hâcheur peut alors être placé dans celui-ci en vue d'une détection sélective. Le dispositif est différent si le cristal est installé dans la cavité microonde ou entre les bobines RF.

Dans le premier cas, la lamelle formant l'échantillon est orientée à  $45^\circ$  par rapport aux axes d'irradiation (fig. 10).

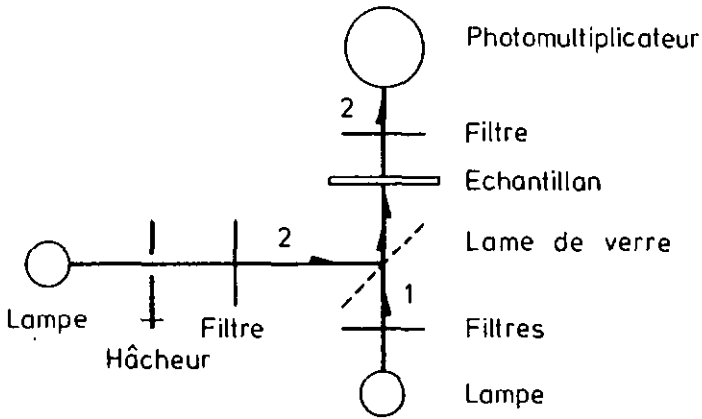
Un premier monochromateur placé dans le faisceau incident et un deuxième dans le faisceau transmis permettent une mesure à n'importe quel endroit des bandes d'absorption.



- 1: Faisceau d'excitation
- 2: Faisceau de mesure de la lumière transmise

Fig. 10 Schéma de la détection de la lumière transmise, cas de l'échantillon installé pour les mesures de RPE.

Dans le deuxième cas, l'orientation du cristal à  $45^{\circ}$  n'est pas possible et les deux faisceaux l'atteignent par un accès optique commun. Le faisceau de mesure est envoyé parallèlement au faisceau d'excitation par réflexion partielle sur une lame de verre inclinée à  $45^{\circ}$  et placée dans ce dernier (fig. 11). La faible intensité réfléchie n'autorise pas l'utilisation de monochromateurs. Ils sont remplacés, pour limiter le domaine spectral à une partie de la bande  $F'$ , par des filtres (Schott KG 3 et Schott RG 645 avant le cristal; interférentiel Oriel,  $\lambda_{\max} = 690 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda = 11 \text{ nm}$ , après le cristal).



1: Faisceau d'excitation

2: Faisceau de mesure de la lumière transmise

Fig. 11. Schéma de la détection de la lumière transmise, cas de l'échantillon installé entre les bobines RF.

Pour l'étude de KI, le faisceau de lumière excitatrice est muni d'un filtre Schott KG 3 (épaisseur 2 mm) et d'un filtre Schott OG 590. Pour la mesure de la lumière transmise (bande F), un filtre interférentiel (Balzers,  $\lambda_{\max} = 695 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda = 12 \text{ nm}$ ) est placé entre l'échantillon et le photomultiplicateur (Philips, XP 1002).

### 3.5.3. La production et la mesure du champ magnétique

L'électroaimant est de type classique (Varian, 6", V3703-1). Les systèmes nécessaires à sa commande sont décrits dans un travail précédent /13/. Des balayages en champ magnétique de toutes amplitudes peuvent être effectués et reproduits précisément entre 0 et 5 kG. Une tension proportionnelle au courant envoyé dans l'électroaimant est appliquée à l'entrée X

d'un enregistreur "X-Y" (HP 7004 B) qui reçoit par ailleurs sur l'entrée Y les signaux provenant du système de détection.

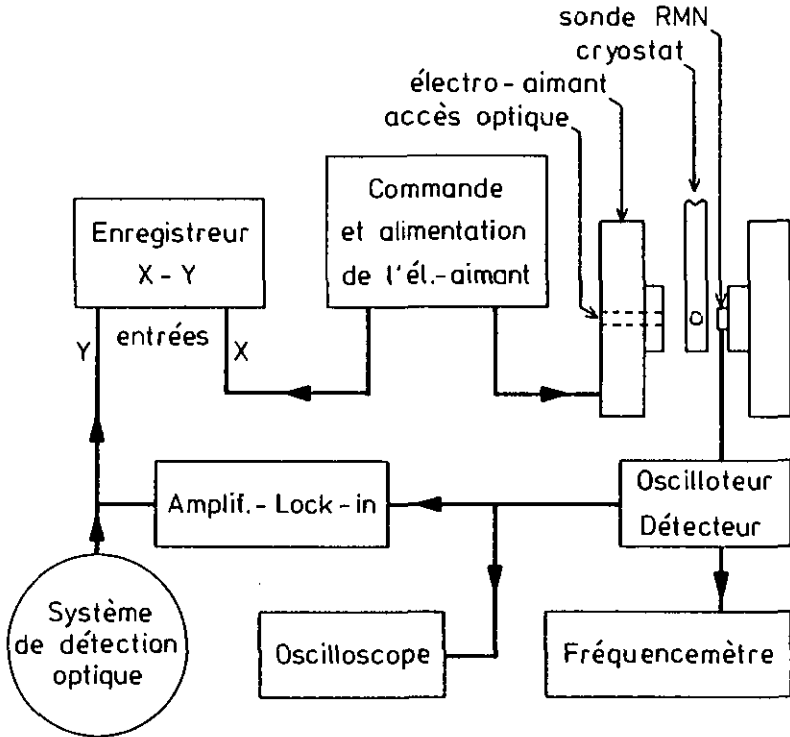


Fig. 12 Système de production, mesure et marquage du champ magnétique statique.

L'électroaimant peut être muni de pôles pleins ou percés de trous de 12 mm de diamètre pour permettre un accès optique au cristal.

Le choix des pôles est dicté par les conditions suivantes :

- 1<sup>o</sup>) 3 accès optiques au cristal sont nécessaires, ce qui rend l'emploi d'un pôle percé indispensable.
- 2<sup>o</sup>) Le seul endroit pouvant recevoir une sonde pour la mesure du champ est situé entre le côté borgne du cryostat

et le deuxième pôle. Celui-ci doit être plein pour des questions d'homogénéité du champ au voisinage de la sonde.

Le déplacement des pics RPE sous différentes conditions est de quelques ‰ du champ. Il est donc nécessaire d'avoir un marquage très précis de celui-ci à chaque cycle. Le problème est résolu par l'utilisation d'une sonde dont la position est décrite ci-dessus et qui détecte la RMN des protons de l'eau. L'oscillateur-détecteur autodyne est un appareil ad-hoc ("Numar"). Le signal qu'il fournit est épuré à l'aide d'un amplificateur lock-in (PAR JB-4) et introduit dans l'enregistreur sur la même entrée que le signal étudié.

L'utilisation d'un pôle plein et d'un pôle percé rend le champ magnétique légèrement inhomogène. A l'endroit du cristal, le gradient du champ mesuré selon son axe est de  $0,3 \text{ ‰ mm}^{-1}$ , aucun gradient n'est détectable sur environ 1 cm perpendiculairement à cet axe. (L'auteur de cette mesure est notre collègue J.J.Pilloud). Le champ exact, ainsi que son gradient, sont mesurés à l'endroit du cristal grâce à la RPE du DPPH. Il est d'environ  $5 \text{ ‰}$  plus faible que celui mesuré par la sonde RMN.

#### 3.5.4. Le système microonde

Au dispositif expérimental (bande X) utilisé lors de précédents travaux (/13/,/14/) est ajouté un système automatique de stabilisation de la fréquence microonde (M/S, Mos-1). Il permet en outre une détermination de celle-ci avec une précision de  $1/10'000$  par la mesure de la fréquence du quartz stabilisateur.

La cavité microonde oscillant sur le mode TE 111 est en cuivre, de forme cylindrique et percée de 3 trous (diam. = 4 mm) pour l'accès optique. Le cristal, maintenu dans un bloc de "Teflon" usiné (dim. 5 x 7 x 10 mm) est placé sur le fond de la cavité.

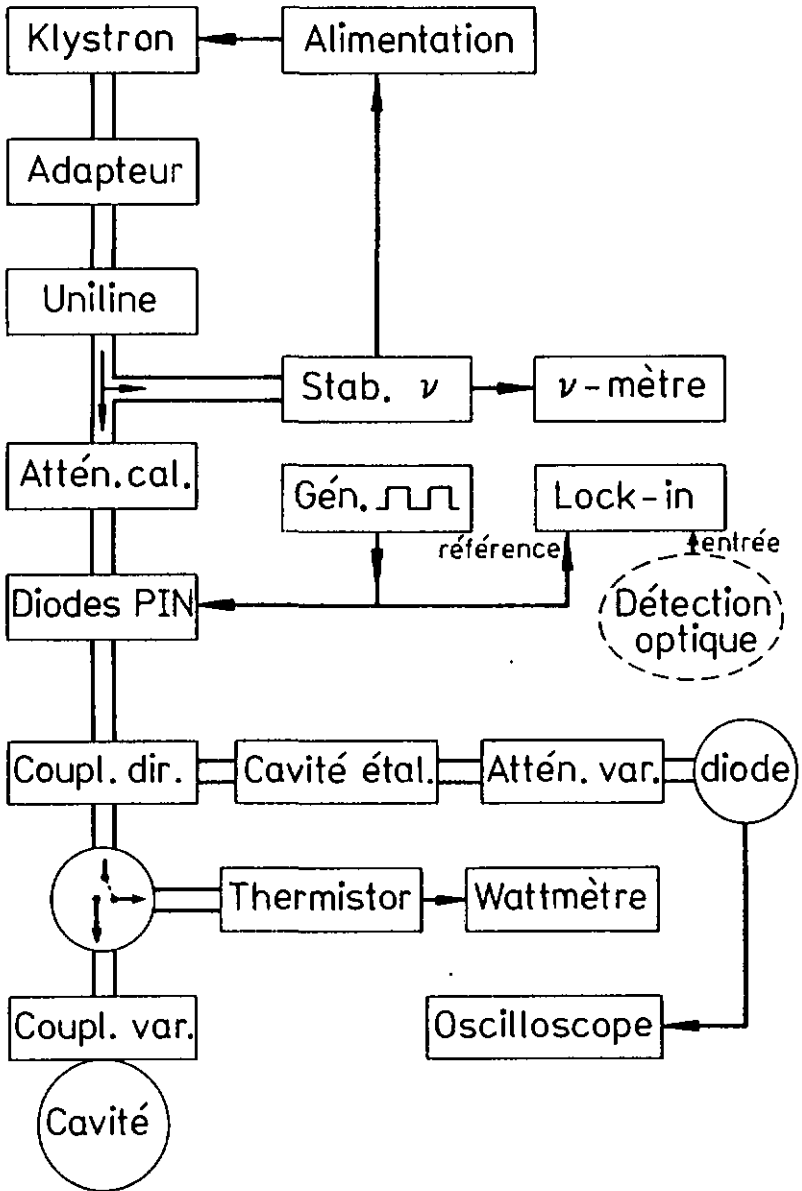


Fig. 13 Le dispositif microonde

### 3.5.5. Le système radiofréquence

Un générateur de signaux (Exact Electronics, 7260), éventuellement suivi d'un amplificateur (RF Power Lab, FK 110-20) fournit le courant à des bobines pour la production du champ magnétique RF. Celui-ci peut être enclenché et déclenché à basse fréquence par action ("gate"), sur le générateur, de la référence de l'amplificateur lock-in (PAR 124).

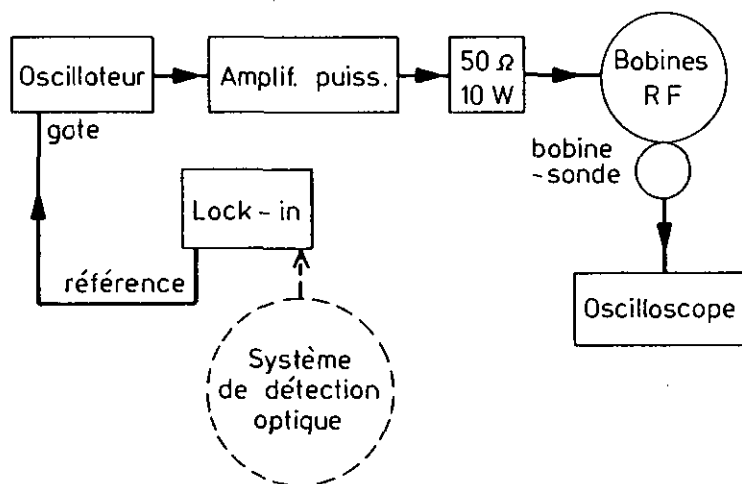


Fig. 14 Le dispositif radiofréquence

Les spectres de RMN dépendent de l'orientation du cristal par rapport à la direction du champ magnétique statique. Leur étude nécessite la possibilité de faire tourner l'échantillon et en particulier d'aligner parfaitement un des axes cristallins selon la direction du champ. Cette opération doit être menée dans le cryostat et ne modifier ni l'orientation et l'amplitude du champ RF, ni les trois accès optiques. Aussi avons-nous réalisé un porte échantillon (fig. 15) selon le principe suivant :

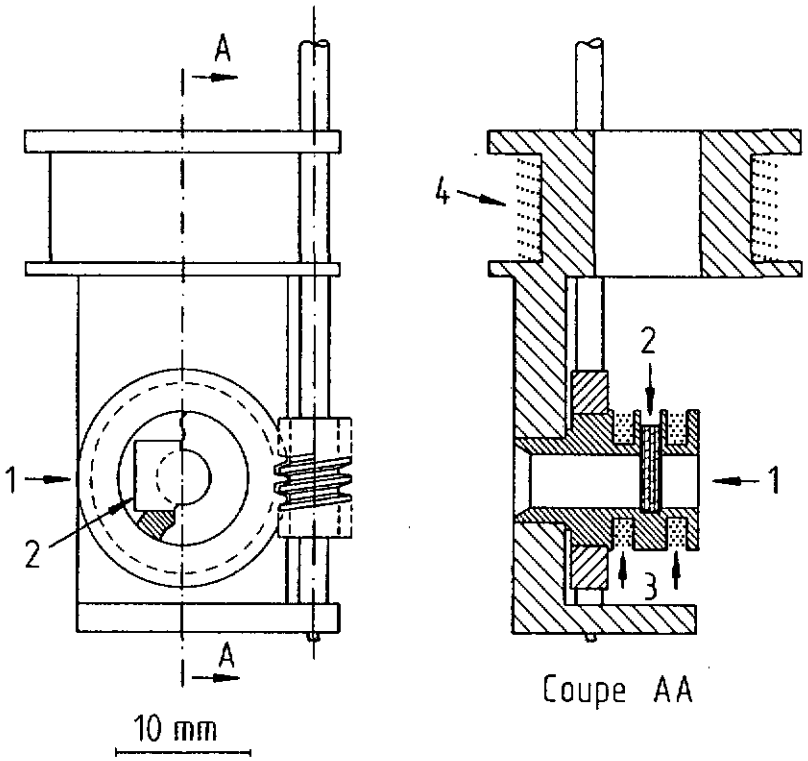


Fig. 15 Le porte-échantillon orientable avec bobines RF.

- 1 accès optiques
- 2 échantillon
- 3 bobines RF
- 4 chauffage de régulation

Le cristal est fixé entre deux bobines solidaires l'une de l'autre, pivotant autour de leur axe. Celui-ci, percé de part en part, sert d'accès optique pour l'irradiation et la mesure de lumière transmise. Un dégagement sur le côté des bobines permet de recueillir la luminescence sous un grand angle. Un engrenage concentrique aux bobines est actionné par une vis dont la rotation est commandée de l'extérieur du cryostat à l'aide d'une tringle rigide.

Les bobines sont formées de deux enroulements comprenant chacun 15 à 25 spires de fil de cuivre ( $\varnothing = 0,2$  mm) sur un support en matière plastique.

Elles sont amovibles, ce qui permet de choisir des bobines adaptées au domaine de fréquence utilisé.

Au cours des expériences, la valeur du champ RF est déterminée par la mesure de la tension induite sur deux spires situées sous les bobines. L'étalonnage est fait préalablement à l'aide d'une deuxième bobine sonde occupant la position exacte du cristal.

#### 4. LES MESURES DE LUMINESCENCE

=====

##### 4.1. INTRODUCTION

La grandeur physique liée à la mesure  $L$  de la luminescence est le rendement quantique  $\eta$  défini par :

$\eta$  = nombre de photons émis / nombre de photons absorbés.

Le facteur de proportionnalité entre  $L$  et  $\eta$  dépend de l'intensité de la lumière excitatrice et de la géométrie du système. Il est difficile à déterminer. La valeur absolue de la luminescence est donc souvent peu significative.

Une autre difficulté s'ajoute à l'étude des effets des paires de centres F par la mesure de la luminescence : celle-ci provient non seulement des deux classes de centres appariés, mais encore des centres F isolés. Une seule théorie /15/ rend compte de l'effet global dans le cas des paires "longues" et des centres isolés. Nous avons fait des mesures qui permettent de la corroborer. Elles sont incluses dans un travail publié /16/ et reprises brièvement au paragraphe 4.2.

La luminescence est mesurée au début de chaque expérience. Cette mesure permet avant tout de contrôler l'état du cristal et du système de détection. L'allure de l'augmentation de la luminescence en fonction du champ magnétique statique montre par exemple quel type de paires prédomine dans l'échantillon /19/.

De telles mesures nous ont permis en outre de constater certains effets expérimentaux qui, s'ils ne font pas l'objet d'une étude exhaustive dans le cadre de ce travail, devront être pris en considération lors d'études ultérieures sur la luminescence. Nous les signalons au paragraphe 4.3.

Les variations de la luminescence induites par la RPE sont à la base de l'étude des paires de centres F dans les travaux précédents /13/, /14/. Les spectres de résonance présentés dans ce travail correspondent aussi pour la plupart à

des variations de la luminescence. De tels signaux sont sélectifs. Détectés sur un cristal trempé ("quenché") ou au contraire suffisamment "blanchi", ils permettent l'étude des paires "longues" ou "courtes" respectivement. Ce sujet est abordé au paragraphe 4.4.

#### 4.2. LE RENDEMENT QUANTIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES CENTRES F

La luminescence d'échantillons de KCl trempés, possédant des concentrations de centres F différentes, est mesurée en fonction du champ magnétique statique  $H_0$ .

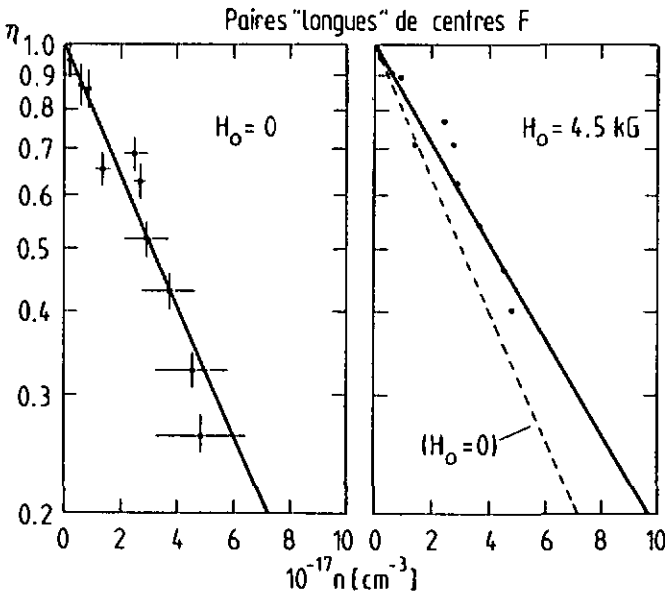


Fig. 16 Logarithme du rendement quantique des centres F en fonction de leur concentration dans les cas  $H_0 = 0$  et  $H_0 = 4,5 \text{ kG}$ .

La comparaison entre les différents résultats nécessite leur normalisation par rapport au flux de photons absorbés. Celui-ci est déterminé à partir de la bande d'absorption mesurée dans chaque cas.

Le logarithme naturel de la luminescence ainsi normalisée est reporté en fonction de la concentration  $n$  des centres F (fig. 16). Plus cette concentration est faible, moins l'effet de paires se fait sentir. L'extrapolation à concentration nulle donne le rendement quantique unité. L'ordonnée de la figure 16 est ainsi pourvue des valeurs du rendement quantique  $\eta$ .

Ces résultats vérifient la théorie /15/, présentée au paragraphe 2.4., qui prévoit pour le rendement quantique :

$$\eta = e^{-nV_t \langle P_t \rangle}$$

où  $V_t$  est le volume d'une sphère centrée sur un centre F et à l'intérieur duquel un deuxième centre F a une probabilité non négligeable de se désexciter par effet tunnel.

Le rayon  $R_t$  de cette sphère est estimé à 8,5 nm pour KCl.

$\langle P_t \rangle$  est la moyenne sur toutes les paires de la probabilité d'effet tunnel.

Avec la valeur  $R_t = 8,5$  nm et les pentes des droites de la figure 16, on trouve :

$$\langle P_t(H_O = 0) \rangle = 0,90 \pm 0,15$$

$$\langle P_t(H_O = 4,5 \text{ kG}) \rangle = 0,65 \pm 0,15$$

La dernière valeur peut être comparée avec la valeur théorique donnée pour  $H_O \gg H_N$  ( $H_N =$  champ hyperfin). L'absence de variations sensibles de la luminescence entre 3 et 5 kG montre que cette condition est déjà réalisée en-deça de 4,5 kG.

Les formules théoriques donnent :

$$\langle P_t(H_0 = 0) \rangle \cong 1$$

$$\langle P_t(H_0 \gg H_N) \rangle \cong \frac{1}{2}$$

La valeur expérimentale de  $\langle P_t(H_0 = 0) \rangle$  est probablement trop faible. Les mesures d'intensité de lumière transmise, traitées au chapitre 5, nous ont en effet permis de constater une diminution du nombre de centres F allant jusqu'à 10% sous excitation optique. La concentration  $n$  reportée dans la figure 16 devrait être réduite dans la même proportion.

La valeur expérimentale pour  $\langle P_t(H_0 = 4,5 \text{ kG}) \rangle$  est plus difficile à discuter. L'augmentation relative de la luminescence en fonction du champ magnétique dépend en effet des conditions d'excitation, comme nous le verrons au paragraphe 4.3.2.

#### 4.3. EFFETS PARTICULIERS SUR LA VARIATION DE LA LUMINESCENCE EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE

##### 4.3.1. L'influence de la température

La variation relative de la luminescence  $[L(H_0 = 4,5 \text{ kG}) - L(H_0 = 0)] / L(H_0 = 0)$  est mesurée en fonction de la température dans le cas des paires "longues". Cette grandeur, notée  $\Delta L/L$ , est reportée dans la figure 17. Elle est normalisée de façon que la variation maximale corresponde à l'unité dans chacun des cas examinés.

Le signal diminue brutalement entre 20 et 35 K. Ruedin /21/ a montré que la probabilité de relaxation spin-réseau (type Orbach) dans l'état excité relaxé passe de  $10^5$  à  $10^7 \text{ s}^{-1}$  environ dans ce domaine de température. Le mélange des populations des paires à spins parallèles et antiparallèles se fait alors bien avant qu'intervienne la désexcitation du centre  $\tilde{F}^+$  (probabilité de l'ordre de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ), ce qui explique la

diminution observée.

Dans ces conditions, le signal devrait disparaître complètement à partir de 35 K environ. L'augmentation de la luminescence qui persiste de façon constante jusqu'à des températures supérieures à 100 K n'est pas expliquée.

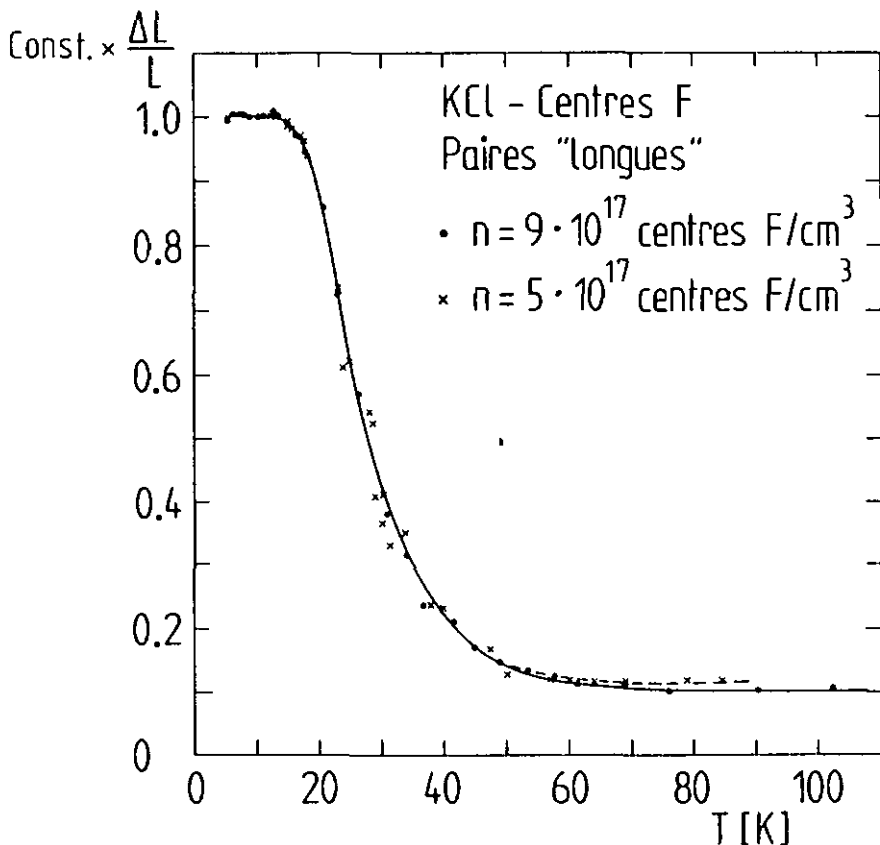


Fig. 17 Variations relatives de la luminescence induites par le champ magnétique en fonction de la température.

#### 4.3.2. L'influence de la lumière excitatrice

La luminescence est d'autant plus importante que le nombre de photons absorbés par l'échantillon est grand. Toute l'intensité disponible de la lumière excitatrice est généralement utilisée lors des expériences. On la limite avec un minimum de filtres afin que toute la bande d'absorption F soit atteinte. Sa plage spectrale s'étend alors de 350 à 750 nm environ dans notre cas.

Les mesures décrites précédemment sont faites dans ces conditions.

Lors d'une telle irradiation, la variation relative de la luminescence en fonction du champ magnétique  $\Delta L/L$  (définie au paragraphe précédent) ne varie pas en fonction de la grandeur du flux de photons absorbés par la bande F.

En revanche, nous avons constaté que ce signal dépend de la distribution spectrale de la lumière excitatrice.

La figure 18 illustre ces phénomènes. L'intensité excitatrice absorbée par la bande F est exprimée en photons/s. Une mesure du flux d'énergie faite à l'aide d'une thermopile calibrée fournit cette grandeur. Les valeurs relatives de l'intensité excitatrice sont précises, mais l'incertitude sur leur valeur absolue est d'un ordre de grandeur environ.

La figure 19 montre que l'effet décrit dans la figure 18 disparaît au cours des blanchiments. Il est donc relatif aux paires "longues" uniquement.

La valeur de  $\Delta L/L$  est différente lorsque l'excitation optique couvre la bande F et son voisinage, ou exclusivement la bande F. Cette dernière n'est donc pas seule en cause dans l'effet observé.

Nous associons ce phénomène à celui étudié au chapitre 5 : la diminution du nombre de centres F au profit du nombre de centres F' lors d'une excitation optique dans la bande F. Ce processus conduit à un certain équilibre des populations

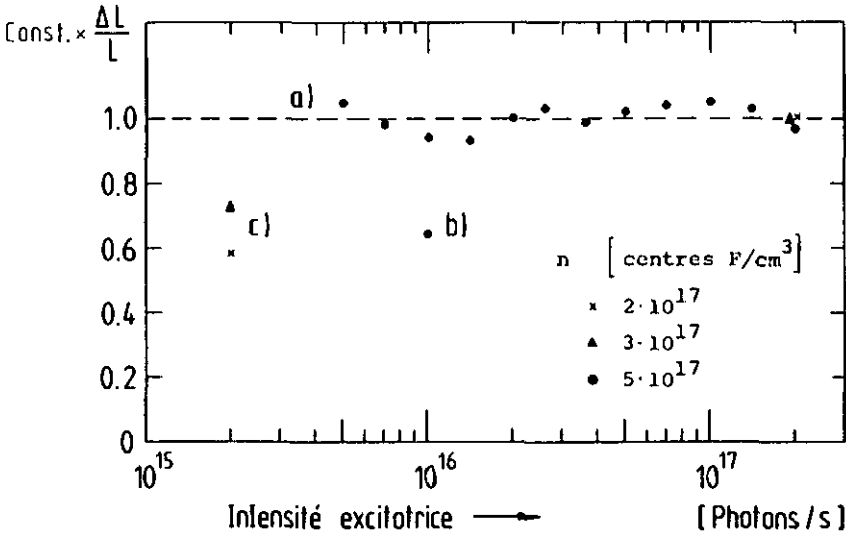


Fig. 18 Variations relatives de la luminescence induites par le champ magnétique en fonction de l'intensité de la lumière absorbée dans la bande F, pour différentes distributions spectrales de cette lumière :

- a) environ de 350 à 750 nm
- b) limitée par un filtre passe-bande couvrant approximativement toute la bande F ( $w$  74)
- c) limitée par un filtre interférentiel au voisinage du sommet de la bande F ( $546 \pm 10$  nm)

F et F'. La concentration  $n$  des centres F est alors inférieure à celle mesurée sans excitation optique.

La luminescence émise est donnée par :

$$L = w_I \eta n C$$

- où  $w_I$  : probabilité d'excitation d'un centre F  
 $\eta$  : rendement quantique  
 $C$  : facteur tenant compte de la géométrie du système

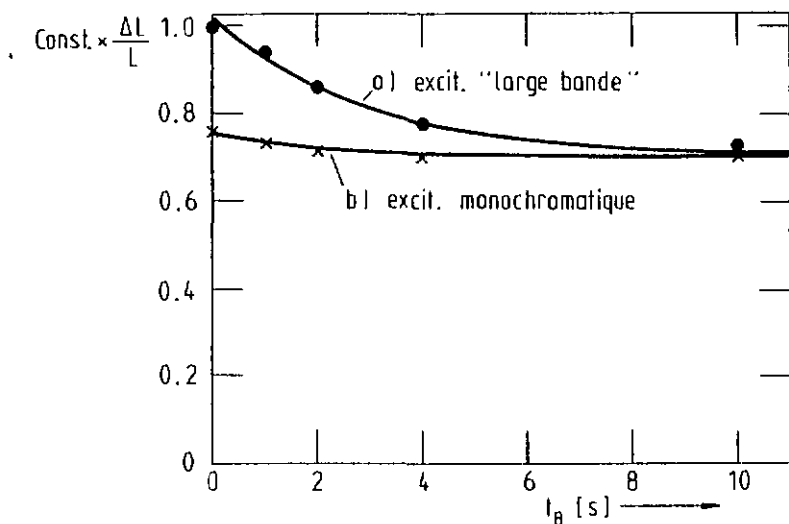


Fig. 19 Evolution en fonction du temps de blanchiment des variations relatives de la luminescence, mesurée dans les conditions d'excitation suivantes pour un même cristal:  
a) "large bande"  
b) avec filtre passe-bande

La variation relative de la luminescence sous champ magnétique est

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta \eta}{\eta} + \frac{\Delta n}{n}$$

Compte tenu de l'expression donnant  $\eta$ , rencontrée au paragraphe 4.2., on a en première approximation :

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} \approx -nV_t \Delta P_t - \Delta nV_t P_t$$

$$\text{donc } \frac{\Delta L}{L} \approx -nV_t \Delta P_t + \frac{\Delta n}{n} (1 - nV_t P_t)$$

Le premier terme du membre de droite est plus grand que le second. Dès lors, nous pensons qu'une augmentation de  $n$  due à une excitation optique débordant sur la bande  $F'$  peut expliquer l'accroissement de  $\Delta L/L$  lorsque l'excitation n'est plus limitée strictement à la bande  $F$ .

L'augmentation de  $n$  provient de la ionisation des centres  $F'$  /11/ créés lors de l'effet tunnel entre les membres de la paire de centres  $F$ .

#### 4.4. L'INFLUENCE DE LA RMN SUR LA LUMINESCENCE

##### 4.4.1. Présentation générale des résultats

Dans un travail précédent, Jaccard et al. /23/ présentent la détection optique de la résonance magnétique des noyaux entourant les centres  $F$  par l'intermédiaire de la luminescence dans le cas des paires "courtes". Le signal de RMN se présente alors comme une augmentation de la luminescence.

Nous avons étudié de tels signaux en alignant les axes cristallins par rapport au champ magnétique statique, afin d'identifier les raies de résonance. Le chapitre 6 est consacré à ce sujet.

Nous avons découvert un signal de RMN correspondant à une diminution de la luminescence. Il apparaît pour des échantillons trempés et est donc attribué aux paires "longues". Son existence est expliquée théoriquement au paragraphe 2.7.

La position et la forme des raies de résonance ainsi obtenues

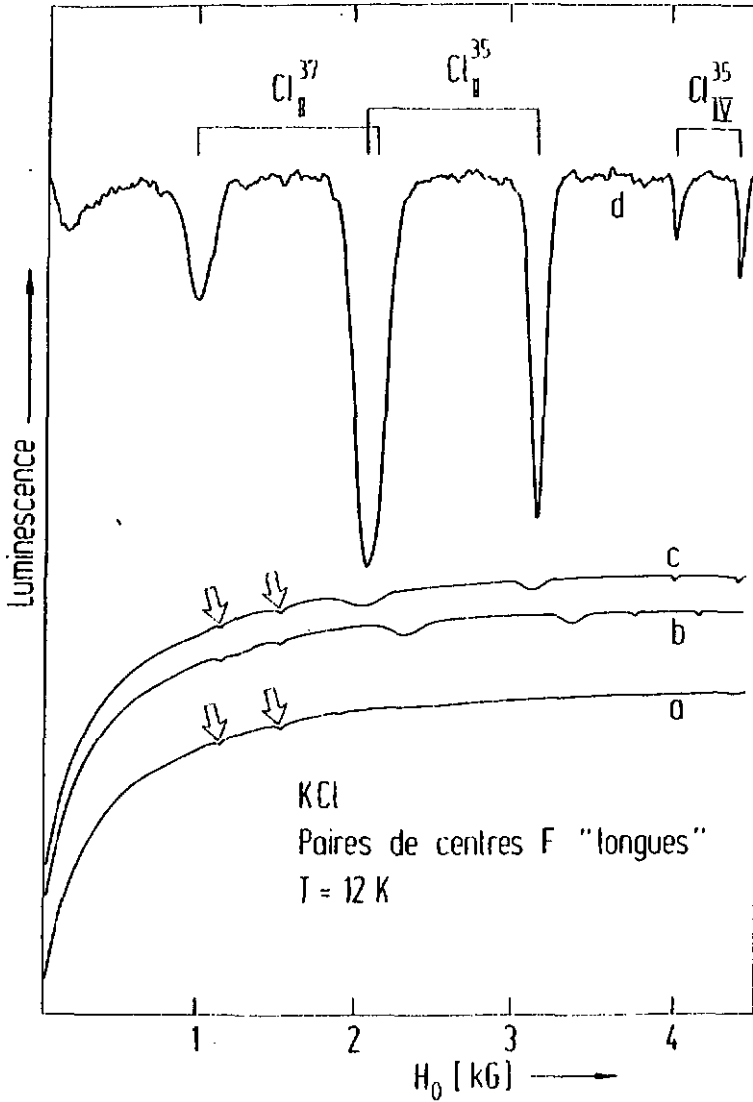


Fig. 20 Variations de la luminescence en fonction du champ magnétique statique, pour différentes fréquences du champ RF, dans le cas des paires "longues" de centres F.

Détection "en continu" :

a sans champ RF

b  $\nu = 2,20$  MHz

c  $\nu = 2,30$  MHz

Détection sélective de la RMI :

d  $\nu = 2,30$  MHz

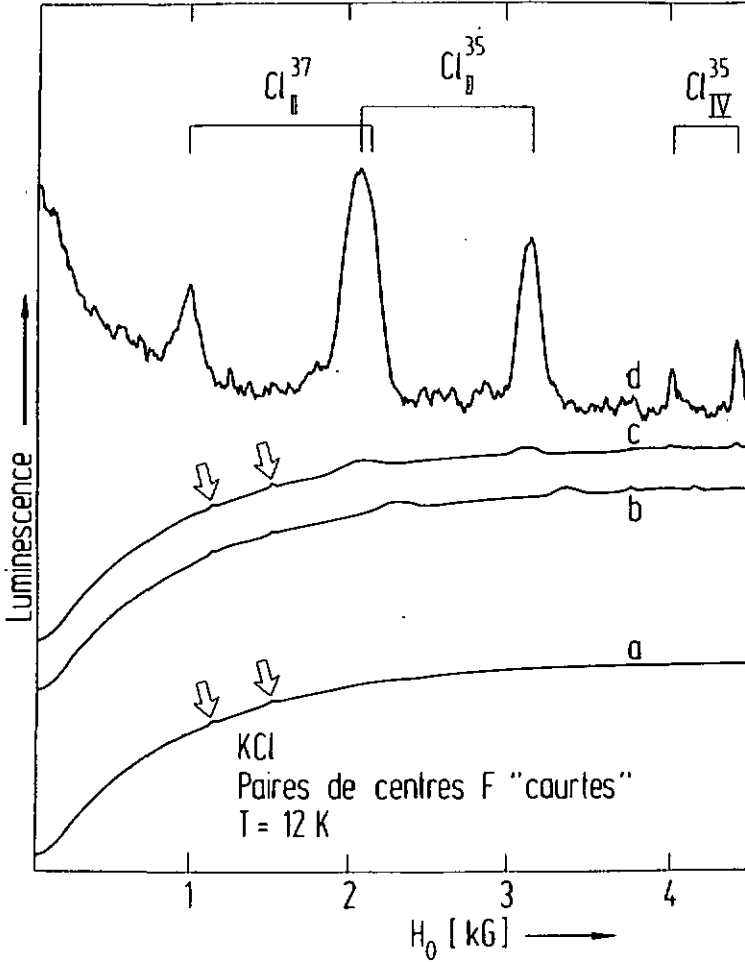


Fig. 21 Variations de la luminescence en fonction du champ magnétique statique, pour différentes valeurs du champ RF, dans le cas des paires "courtes" de centres F.

Détection "en continu" :

a sans champ RF

b  $\nu = 2,20$  MHz

c  $\nu = 2,30$  MHz

Détection sélective de la RMN :

d  $\nu = 2,30$  MHz

sont identiques à celles mesurées dans le cas des paires "courtes".

Les figures 20 et 21 présentent des spectres typiques, détectés de façon sélective dans le cas des paires "longues" et "courtes". Elles montrent aussi les variations de luminescence en fonction du champ magnétique détectées "en continu" sur lesquelles ces spectres peuvent être distingués. Deux raies supplémentaires (flèches) apparaissent même en l'absence de champ radiofréquence. Leur signe s'inverse en même temps que celui des raies de résonance. Leur présence reste inexpliquée.

#### 4.4.2. L'évolution de l'amplitude du signal de RMN en fonction des blanchiments

La hauteur des raies de résonance est mesurée après quelques blanchiments successifs. Ceux-ci, effectués dans des conditions identiques, permettent à l'échantillon d'absorber environ  $10^{15}$  photons/s. Nous appelons  $t_B$  le temps cumulé de ces différents blanchiments.

Les points de mesure sont reportés dans la figure 22. Pour expliquer un tel résultat et compte tenu du fait qu'une luminescence des centres M apparaît progressivement lors des blanchiments, nous proposons le modèle grossier décrit ci-dessous.

Avant blanchiment, l'échantillon contient  $N_{10}$  paires "longues". Au cours des blanchiments, elles se transforment progressivement en paires "courtes" avec un taux  $\mu$  constant. Leur nombre en fonction du temps de blanchiment est donc :

$$N_1(t_B) = N_{10} e^{-\mu t_B}$$

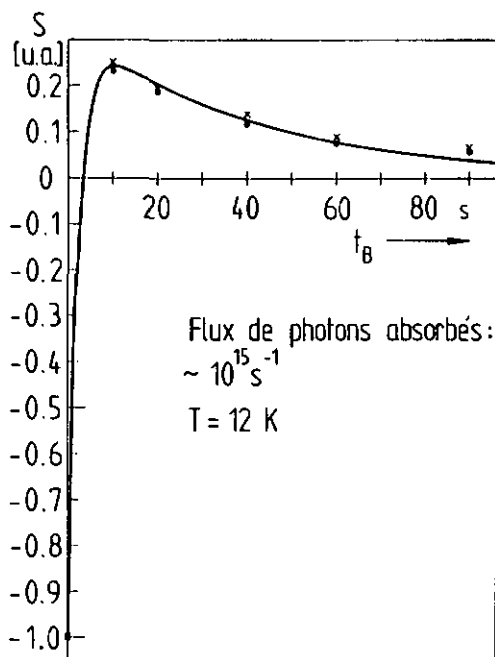


Fig. 22 Hauteur des raies de RMN en fonction du temps de blanchiment (points de mesure et courbe représentant l'ajustement de la loi proposée).

Les paires "courtes" formées au détriment des paires "longues" disparaissent à leur tour avec un taux  $\Delta$  en produisant des centres M. Leur nombre est ainsi :

$$N_c(t_B) = N_{10} \frac{\mu}{\mu - \Delta} (e^{-\Delta t_B} - e^{-\mu t_B})$$

Si D est le rendement des paires "longues" pour la RMN et D' celui des paires "courtes" (D et D' supposés constants), le signal total S de RMN, normalisé à -1 pour  $t_B = 0$  est donné par :

$$S(t_B) = \frac{D'}{D} \frac{\mu}{\mu - \Delta} (e^{-\Delta t_B} - e^{-\mu t_B}) - e^{-\mu t_B}$$

Nous avons ajusté numériquement une telle loi sur les résultats expérimentaux (fig. 22). Les paramètres prennent les valeurs suivantes :

$$D/D' = 3$$

$$\Delta = 0,024 \text{ s}^{-1}$$

$$\mu = 0,42 \text{ s}^{-1}$$

ou encore, compte tenu du nombre de photons absorbés :

$$\Delta \cong 10^{-17} \text{ (photons)}^{-1}$$

$$\mu \cong 10^{-16} \text{ (photons)}^{-1}$$

Pour cette expérience, le nombre de centres F dans le volume irradié est de l'ordre  $10^{16}$ . D'après le résultat ci-dessus pour  $\mu$ , il suffit donc en moyenne qu'un centre formant une paire "longue" soit excité de l'ordre de 1 fois à température ambiante pour que la paire "courte" soit formée.

\* \* \*

5. EXAMEN DE LA DESEXCITATION NON RADIATIVE

=====

DES CENTRES  $\tilde{F}^*$  APPARIES

=====

5.1. LES MESURES D'INTENSITE DE LUMIERE TRANSMISE

Des variations d'intensité de la lumière transmise à travers les échantillons contenant des paires "longues" ont été observées à basse température ( $T \approx 12$  K) lors de l'application d'un champ magnétique statique. Lorsque celui-ci augmente de 0 à 5 KG, la lumière transmise diminue en tous les points de la bande d'absorption F (typiquement de 5%, à 510 nm). Nous avons pu constater en outre qu'un signal de RPE et de RMN se superpose à cette variation. Il correspond à une augmentation (inférieure à 1%) de l'intensité transmise.

De telles mesures sont effectuées à l'aide d'une lumière monochromatique dont l'intensité est nettement inférieure à celle de la lumière excitatrice des centres F. Lorsque cette dernière est coupée, l'intensité transmise dans la bande F diminue d'environ 5% et les effets décrits ci-dessus disparaissent.

Les mesures d'intensité transmise dans la bande d'absorption F' montrent que des variations apparaissent aussi dans toutes les conditions énumérées plus haut. Leur signe est cependant opposé à celui des signaux détectés sur la bande F. Les variations induites par le champ magnétique, les résonances et le déclenchement de la lumière excitatrice sont dans ce cas respectivement de l'ordre de 1.5%, 0.5% et 10% (à 690 nm).

Une mesure, dont le résultat est donné dans la figure 23, illustre le changement de signe entre les effets mesurés sur la bande F et sur la bande F'. Pour sa réalisation, on détecte de façon sélective en fréquence et en phase (lock-in) le signal induit par la RPE sur l'intensité transmise. Ce signal est enregistré en fonction de la longueur d'onde du

faisceau de mesure; il est ensuite normalisé point par point en tenant compte de la réponse du système optique.

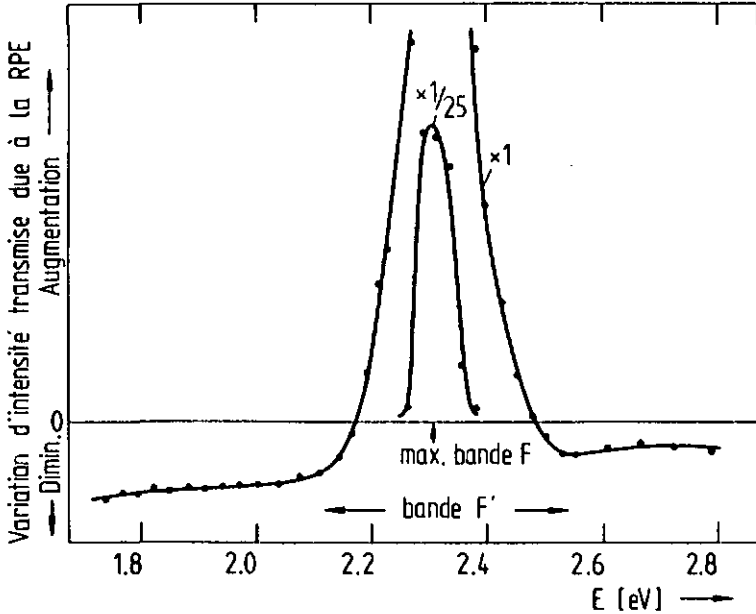


Fig. 23 Variation de l'intensité de la lumière transmise correspondant à la hauteur de la raie RPE du centre F, mesurée en plusieurs points des bandes d'absorption F et F'.

Les spectres de RMN et de RPE obtenus par les mesures de lumière transmise dans les bandes F et F' sont identiques à ceux détectés sur la luminescence des centres F dans le cas des paquets "longues".

La densité optique DO est une grandeur physiquement plus significative que l'intensité transmise I à travers un absorbeur. Elle est en effet proportionnelle au nombre de centres

qui absorbent. Sa définition est

$$DO = \log \frac{I_0}{I}$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente.

Les variations de densité optique en fonction du champ magnétique  $H_0$  et sous conditions de RPE représentées dans la figure 24 sont calculées à partir des valeurs  $I_0$  et  $I(H_0)$  mesurées en un point des bandes d'absorption F et F'. Les variations de la luminescence L détectées sur le même échantillon sont aussi représentées à titre comparatif.

Si les valeurs de L,  $DO_F$ ,  $DO_{F'}$ , ne se prêtent pas à une comparaison directe, les rapports entre les diverses variations montrent que les proportions de centres concernés sont du même ordre dans tous les cas. Lorsque  $n = 0,9 \cdot 10^{17}$  centres  $F/cm^3$ , on trouve :

$$\frac{\Delta L}{L} = 14,9 \pm 0,5\%$$

$$\frac{\Delta DO_F}{DO_F} = 18 \pm 2\%$$

$$\frac{\Delta DO_{F'}}{DO_{F'}} = 17 \pm 2\%$$

L'inversion des signaux de résonance détectés sur la luminescence lors de blanchiments (paragraphe 4.3) n'a pas son équivalent dans le cas des intensités de lumière transmise. Plusieurs mesures faites sur des échantillons de plus en plus "blanchis" montrent que les variations de lumière transmise disparaissent progressivement sans que leur allure soit modifiée. Nous avons même obtenu des conditions telles que les signaux de RMN sur la luminescence aient déjà changé de signe alors qu'ils correspondaient toujours à une diminution de la densité optique de la bande F.

Ce dernier signal est attribué aux paires "longues" résiduelles, dont les effets sur la luminescence sont déjà compensés par celui des paires "courtes".

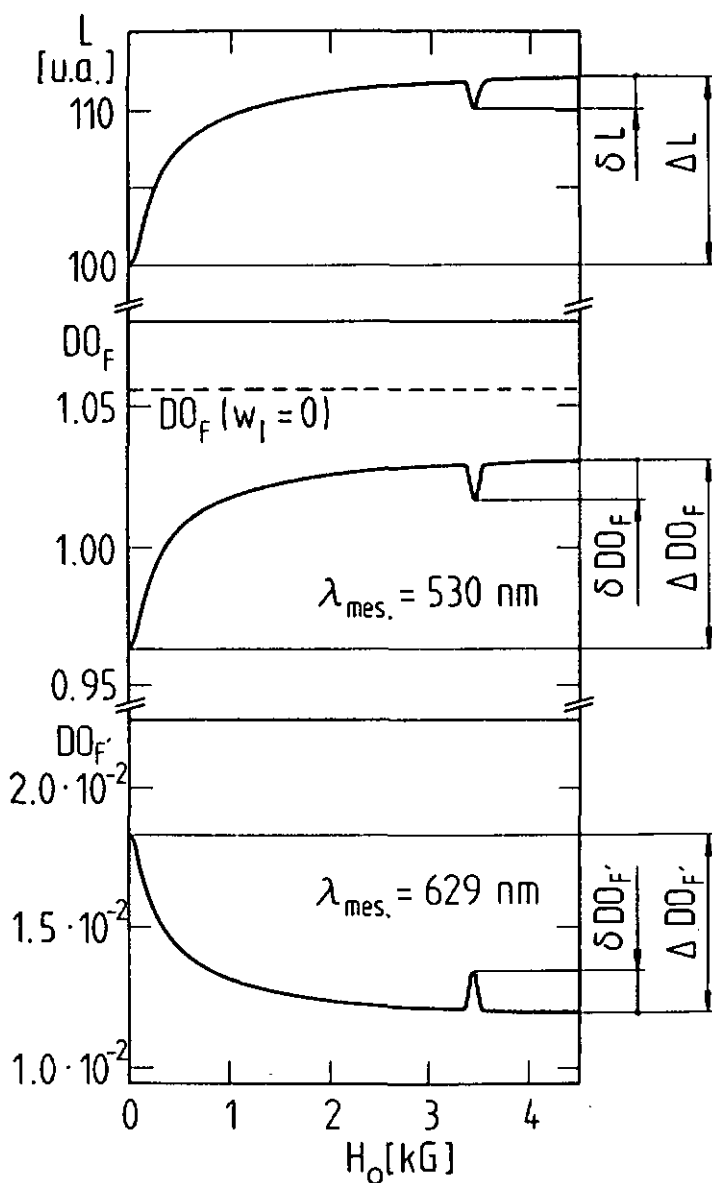


Fig. 24 Les variations de la luminescence et des densités optiques des bandes F et F' en fonction du champ magnétique  $H_0$  et sous conditions de RPE lors d'une excitation optique des centres F ( $DO_F(w_I = 0)$  : densité optique de la bande F en absence d'excitation).

Ces faits montrent que seules les paires "longues" contribuent aux effets observés sur les intensités de lumière transmise.

## 5.2. LE MODELE

En considérant la figure 24, on constate qu'à une augmentation de luminescence correspond une augmentation du nombre de centres  $F$  et une diminution du nombre de centres  $F'$ .

Les travaux précédents /15/,/20/ laissent supposer qu'une augmentation de la luminescence témoigne d'une diminution de la probabilité qu'ont les centres  $F$  appariés de former un centre  $F'$ .

Ces considérations sont compatibles avec l'hypothèse suivante :

Les effets que nous observons sont liés aux variations concurrentielles des nombres de centres  $F$  appariés et  $F'$ , au cours du cycle excitation - désexcitation des centres  $F$ .

Aussi considérons-nous le modèle phénoménologique représenté dans la figure 25 ( en négligeant l'effet des centres isolés).

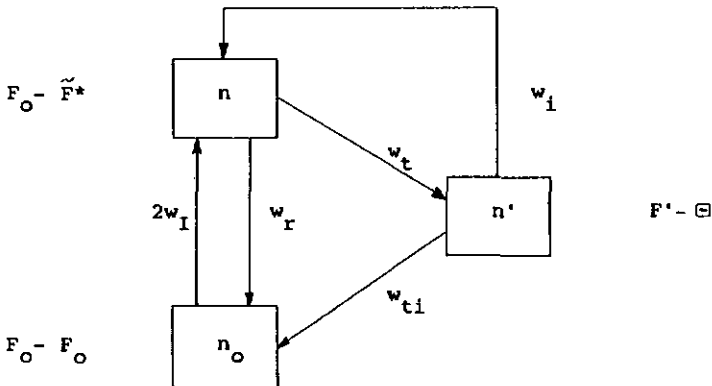


Fig. 25 Schémas du cycle excitation - désexcitation des paires de centres  $F$ .

- $n_{O,n}$  : nombre de paires de centres  $F_O-F_O$  et  $F_O-\tilde{F}^*$  resp.  
 $n'$  : " " centres  $F'$   
 $2N$  : " " "  $F$  appariés en l'absence d'excitation optique  
 $w_1$  : probabilité d'excitation optique d'un centre  
 $w_r$  : " de désexcitation radiative  
 $w_t$  : " " " par effet tunnel  
 $w_{ti}$  : " " dissociation du  $F'$  avec formation de  $F_O$   
 $w_i$  : " " " "  $F'$  " " "  $\tilde{F}^*$

- La valeur de la probabilité  $w_r$  est donnée par l'inverse du temps de vie du centre  $\tilde{F}^*$ , soit environ  $10^6 s^{-1}$ .
- Le fait que la compétition entre  $w_r$  et  $w_t$  est détectable (variations de luminescence) implique que  $w_t$  est du même ordre de grandeur que  $w_r$ .
- La probabilité  $w_1$  est proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice. La mesure du nombre de photons absorbés par l'échantillon dans la bande  $F$  indique que dans la plupart de nos conditions expérimentales, la probabilité  $w_1$  est comprise entre 0,1 et  $50 s^{-1}$ .
- Les probabilités  $w_{ti}$  et  $w_i$  de dissociation des centres  $F'$  seront examinées sur la base de nos expériences.  $w_{ti}$  peut être lié à un effet tunnel,  $w_i$  à la ionisation du centre  $F'$ .

Le champ magnétique et les résonances affectent  $w_t$ . Une augmentation du premier conduit à une diminution de  $w_t$ , l'application des deuxièmes se manifeste par une augmentation de  $w_t$ .

Nous supposons que le nombre total de centres appariés est conservé. Ainsi :

$$2N = n_O + n + n' = \text{constante}$$

Les équations cinétiques liées au modèle sont les suivantes :

$$\frac{dn_o}{dt} = - n_o 2w_I + n w_r + n' w_{ti}$$

$$\frac{dn}{dt} = n_o 2w_I - n(w_r + w_t) + n' w_i$$

$$\frac{dn'}{dt} = n w_t - n'(w_i + w_{ti})$$

Leur résolution à l'état stationnaire (noté "˜") fournit :

$$\begin{aligned} \tilde{n}_o &= 2N \frac{I}{1+2w_I \frac{w_i+w_{ti}+w_t}{w_r(w_i+w_{ti})+w_{ti}w_t}} \\ \tilde{n} &= 2N \frac{2w_I}{w_r+2w_I+\frac{w_t}{w_i+w_{ti}}(w_{ti}+2w_I)} \quad (5.3) \\ \tilde{n}' &= 2N \frac{2w_I w_t}{(w_r+w_t+2w_I)(w_i+w_{ti})+w_t(2w_I-w_i)} \end{aligned}$$

### 5.3. LES VARIATIONS DU NOMBRE DE CENTRES F EN FONCTION DE L'INTENSITE DE LA LUMIERE EXCITATRICE

Les valeurs de densité optique et de luminescence, dont la figure 24 donne un exemple, ne permettent pas de tester directement le modèle proposé. En effet, les centres F isolés, en proportion inconnue par rapport aux centres appariés, contribuent aux valeurs de  $DO_F$  et L.

D'autre part, la mesure de l'intensité incidente  $I_o$ , nécessaire au calcul des densités optiques, est délicate et peut introduire de grandes erreurs sur celle-ci.

Nous avons éliminé ces inconvénients par le biais des considérations suivantes :

En l'absence d'excitation optique, le nombre total de centres F susceptibles d'absorber la lumière est donné par

$$n_{is} + \tilde{n}_0(w_I = 0) = K \log \frac{I_0}{I(w_I = 0)}$$

où  $n_{is}$  = nombre de centres F isolés, indépendants de l'excitation optique.

$K$  = constante liant les paramètres de la bande d'absorption des centres F au nombre de ceux-ci.

Sous excitation optique, le nombre de centres F devient

$$n_{is} + \tilde{n}_0(w_I \neq 0) = K \log \frac{I_0}{I(w_I \neq 0)}$$

La différence des deux expressions ci-dessus est

$$\Delta \tilde{n}_0 = K \log \frac{I(w_I \neq 0)}{I(w_I = 0)}$$

Cette expression ne contient plus les valeurs  $I_0$  et  $n_{is}$ , difficiles à mesurer.

$\Delta \tilde{n}_0 = \tilde{n}_0(w_I = 0) - \tilde{n}_0(w_I \neq 0)$  est donné par l'une des expressions (5.3). Considérant son inverse, on a

$$\frac{1}{\Delta \tilde{n}_0} = \frac{1}{2N} \left( 1 + \frac{1}{2w_I} D \right)$$

$$\text{où } D = \frac{w_r(w_i + w_{ti}) + w_t w_{ti}}{w_t + w_{ti} + w_i}$$

$2w_I$  est proportionnel à l'intensité de la lumière excitatrice  $I_F^0$  ( $2w_I = bI_F^0$ ). Celle-ci peut être modifiée à l'aide de filtres gris (facteur d'atténuation  $a$  ;  $I_F = (1/a)I_F^0$ ).

Donc :

$$\frac{1}{2w_I} = \frac{a}{bI_F^0}$$

Dans la figure 26,  $1/\log \frac{I(I_F)}{I(I_F=0)}$  est reporté en fonction de  $a$ . Les valeurs de  $I$  sont mesurées dans les cas  $H_0 = 0$  et  $H_0 = 4,5$  kG. Les domaines d'erreur reportés dans le graphique correspondent à une imprécision de 1‰ sur ces valeurs.

La linéarité de la fonction étudiée est vérifiée. La validité du modèle est ainsi confirmée une première fois.

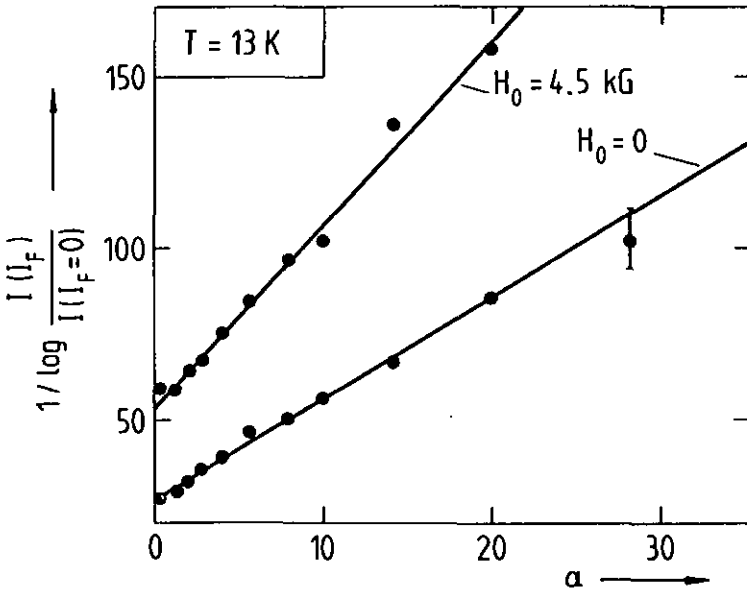


Fig. 26 Vérification du modèle par les mesures d'intensité de lumière transmise  $I$  dans la bande F en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice  $I_F = I_F^0/a$ .

Le rapport R entre les pentes des droites relatives aux cas  $H_o = 0$  et  $H_o = 4,5$  kG vaut :

$$R = \frac{D(H_o = 0)}{D(H_o = 4,5 \text{ kG})} = 0,55 \pm 0,05$$

Il est possible de discuter ce résultat en introduisant les valeurs de  $w_t$  pour chacun des états (indices 1 à 4) de la paire de centres F. Elles sont données dans un travail précédent /15/ rappelé aux paragraphes 2.2. et 2.3. Elles valent :

$$w_{t1,4} = w_{to}(d) \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \gamma/2$$

$$w_{t2,3} = w_{to}(d) \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \gamma/2$$

Avec ces valeurs et  $W \equiv w_{to}(d)/w_r$ , on obtient :

$$D_{1,4} = \frac{w_i + w_{ti} + \frac{W}{\sqrt{2}} w_{ti} \sin \frac{\gamma}{2}}{\frac{W}{\sqrt{2}} \sin \frac{\gamma}{2} + \frac{w_i + w_{ti}}{w_r}}$$

$D_{1,3}$  est donné par la formule ci-dessus où  $\sin \gamma/2$  est remplacé par  $\cos \gamma/2$ .

Dans le cas  $H_o = 0$ ,  $\gamma$  est distribué de façon isotrope entre 0 et  $\pi$  (fig. 4). Sa valeur la plus probable est  $\pi/2$ . On peut donc considérer que  $\sin \gamma/2 \approx \cos \gamma/2 \approx 1/\sqrt{2}$ . Avec  $W w_{ti} \gg w_i, w_{ti}$  on obtient :

$$D_{1,4} \approx D_{2,3} \approx w_{ti}$$

Dans la figure 26, la pente de la droite correspondant au cas  $H_0 = 0$  est donc proportionnelle à  $w_{ti}/2N$ .

Dans le cas  $H_0 = 4,5 \text{ kG}$ , on a  $\gamma \approx 0$ . Avec  $w_r \gg w_i, w_{ti}$  et comme ci-dessus  $w_{ti} \gg w_i, w_{ti}$ , on obtient :

$$D_{1,4} \approx w_r \qquad D_{2,3} \approx w_{ti}$$

Les 4 états des paires sont considérés comme équiprobables. Les termes  $D_{1,4}$  et  $D_{2,3}$  interviennent alors de façon équivalente sur  $\Delta \tilde{n}_0$  :

$$\Delta \tilde{n}_0 = N \left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{2w_I} D_{1,4}} + \frac{1}{1 + \frac{1}{2w_I} D_{2,3}} \right]$$

Comme  $D_{1,4} \gg D_{2,3}$ , le premier terme du membre de droite peut être négligé dans cette expression.

La pente de la droite est cette fois proportionnelle à  $w_{ti}/N$ .

Avec ces considérations, on obtient pour le rapport des pentes défini plus haut :

$$R = 0,5$$

Le fait que la valeur expérimentale est légèrement plus élevée peut être expliquée de la façon suivants :

Si la condition  $w_{ti} \gg w_i, w_{ti}$  n'est pas justifiée, on a  $D_{1,4} \approx D_{2,3} \approx w_r$  quel que soit le champ magnétique  $H_0$ .  $R$  est alors voisin de 1.

Une telle situation peut se présenter pour des paires dont les membres sont très éloignés. En effet, le terme  $w_{ti}(d)$  diminue fortement lorsque la distance  $d$  entre les centres

augmente /25/. Ces paires faiblement "tunnellantes" contribuent à l'augmentation de la valeur moyenne de R.

#### 5.4. L'EVOLUTION TRANSITOIRE DU NOMBRE DE CENTRES F'

##### 5.4.1. Résolution des équations cinétiques

En découplant les équations cinétiques données au paragraphe 5.2., on obtient l'équation exprimant l'évolution temporelle du nombre de centres F' :

$$\ddot{n}' + \alpha \dot{n}' + \beta n' = \gamma$$

$$\text{où } \alpha = w_r + w_t + 2w_I + w_i + w_{ti}$$

$$\beta = (w_r + w_t + 2w_I)(w_i + w_{ti}) + w_t(2w_I - w_i)$$

$$\gamma = 4N w_I w_t$$

La solution générale de cette équation contient des termes du type  $\exp(r_{\pm} t)$

$$r_{\pm} = \frac{1}{2}\alpha \left[ -1 \pm \sqrt{1 - (4\beta/\alpha^2)} \right]$$

Une première approximation consiste à négliger les termes  $4\beta/\alpha^2$  d'ordre supérieur à 1 dans le développement en série de la racine carrée. Elle est justifiée par le fait que

$$w_r, w_t \gg w_i, w_{ti}, w_I$$

La solution générale peut alors être exprimée par un terme "rapide" ( $r_- = w_r + w_t$ ) et un terme "lent". Les temps mis en jeu par le premier ne nous sont pas accessibles expérimentalement. Le coefficient de ce terme est d'ailleurs certainement beaucoup plus faible que celui du terme "lent".

En considérant le schéma de la figure 25, on constate qu'au déclenchement de l'excitation optique ( $w_I \rightarrow 0$ ) par exemple, il est donné par la population  $n'$  toujours très petite.

Nous ne considérons donc que le terme "lent".

Deux situations sont examinées :

1) L'enclenchement de l'excitation optique des centres F

Dans ce cas, on considère  $w_I \neq 0$  à partir du temps  $t = 0$ .

La solution est alors :

$$n'(t) = \tilde{n}'(1 - e^{-\beta t/\alpha})$$

où  $\tilde{n}'$  est la solution à l'état stationnaire déjà exprimée dans le paragraphe 5.2.

2) Le déclenchement de l'excitation optique

Dans ce cas,  $w_I$  est nul à partir de  $t = 0$ .

La solution est :

$$n'(t) = \tilde{n}'e^{-\beta_0 t/\alpha_0}$$

En négligeant les termes  $w_I$ ,  $w_i$ ,  $w_{ti}$  par rapport aux termes  $w_r$  et  $w_t$ , on obtient :

$$\frac{\beta_0}{\alpha_0} \approx w_{ti} + w_i A$$

$$\frac{\beta}{\alpha} \approx w_{ti} + w_i A + 2w_I(1-A) \quad (5.4.1)$$

$$\text{où } A \approx 1 / \left( 1 + \frac{w_t}{w_r} \right)$$

5.4.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux

L'évolution temporelle de l'intensité de la lumière transmise en un point de la bande F' ( $\lambda = 690 \text{ nm}$ ) est mesurée à l'enclenchement et au déclenchement de l'excitation optique

des centres F. Ces mesures sont effectuées sous champ magnétique  $H_0$  nul et dans le cas où  $H_0 = 4,5$  kG.

Un exemple des résultats obtenus est donné dans la figure 27.

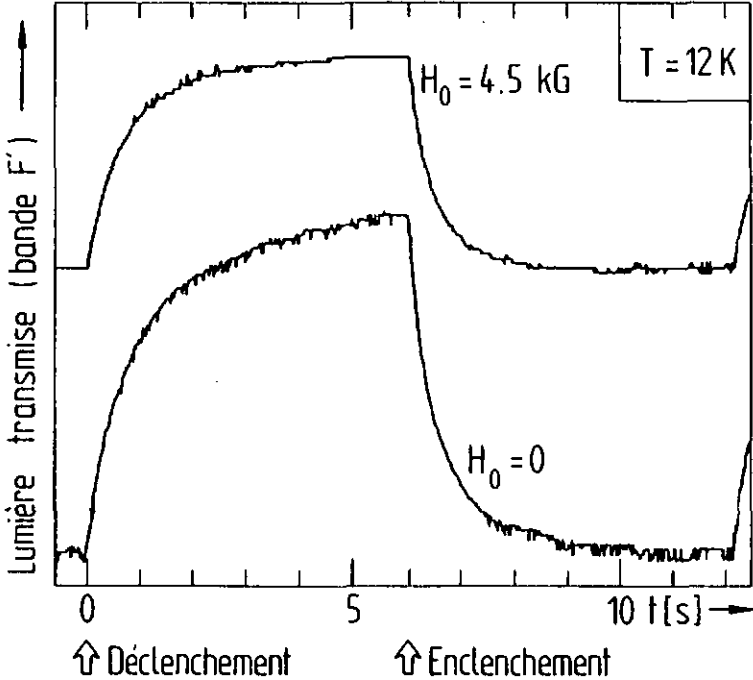


Fig. 27 Evolution de l'intensité de la lumière transmise dans la bande F' à l'enclenchement et au déclenchement de l'excitation optique des centres F.

L'évolution de la densité optique  $DO_{F'}$ , de la bande F' est déterminée point par point à partir de ces mesures.

Les valeurs de  $\ln DO_{F'}$  sont reportées en fonction du temps dans la figure 28. On constate que les graphiques ne sont pas linéaires. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'une

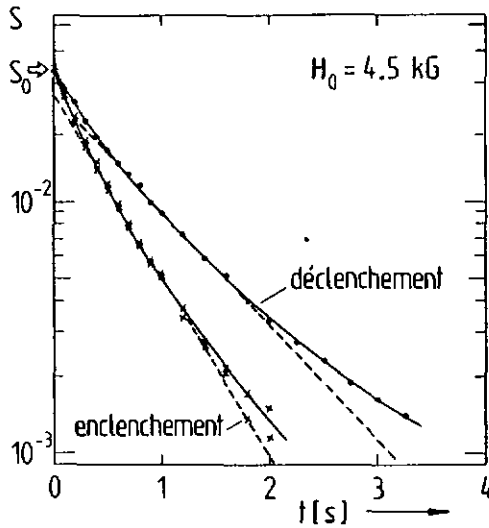
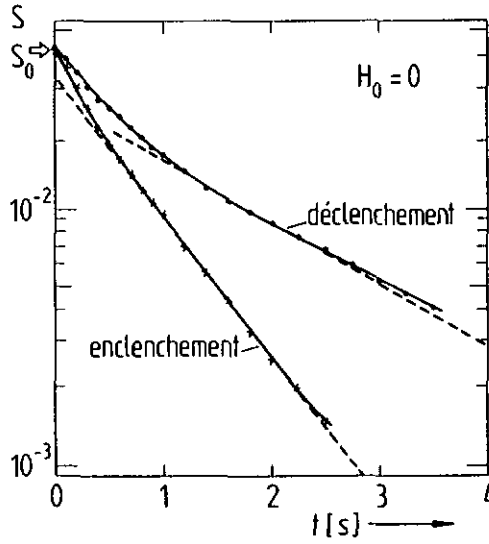


Fig. 28 Essai de linéarisation des lois de variation de la densité optique (bande F') à l'enclenchement  $[ S = DO_{F'}(t \rightarrow \infty) - DO_{F'}(t) ]$  et au déclenchement  $[ S = DO_{F'}(t) ]$  de la lumière excitatrice des centres F.

moyenne sur toutes les paires intervient dans le résultat expérimental. Elle se traduit vraisemblablement par une somme d'exponentielle du type  $\exp -(\beta/\alpha)_i t$ . La différence entre les paires peut intervenir par le terme  $A(w_t/w_x)$  exprimé dans les formules (5.4.1). Ces constatations confirment le fait que  $w_i$  ne doit pas être négligé dans les processus qui nous occupent.

Pour permettre la discussion, nous déterminons une sorte de probabilité moyenne  $\overline{\beta/\alpha}$  à partir de la pente des droites superposées aux courbes de la figure 28. Les résultats pour les différentes situations sont exprimées dans le tableau ci-dessous :

$\overline{\beta/\alpha}$ [s <sup>-1</sup> ]	H <sub>0</sub> = 0	H <sub>0</sub> = 4,5 kG
Enclenchement de l'excitation	1,1	1,7
Déclenchement de l'excitation	0,6	1,2

On voit par les mesures de luminescence que  $w_t/w_x$  diminue lorsque le champ magnétique augmente. A l'aide des formules (5.4.1) on prévoit donc que le terme  $\beta/\alpha$  augmente lorsque le champ magnétique augmente. Les résultats expérimentaux (tableau ci-dessus) le confirment.

Le terme 1-A, facteur de la probabilité d'excitation optique  $2w_i$  est toujours positif. On s'attend donc au fait qu'à l'enclenchement de la lumière excitatrice  $\beta/\alpha$  soit plus grand qu'au déclenchement de celle-ci. Les résultats expérimentaux le montrent aussi.

L'opération effectuée pour obtenir une valeur "moyenne" de  $\beta/\alpha$  n'est pas suffisamment significative pour permettre une estimation des valeurs individuelles de  $w_i$  et  $w_{ti}$ . Elle montre cependant que leur somme est de l'ordre de 1 s<sup>-1</sup>.

Aucune de ces deux probabilités n'est à négliger. Il ressort en effet du paragraphe 5.3. que  $w_{ti}$  est non nul. Par ailleurs, le fait que la valeur de  $\overline{\beta/\alpha}$  soit influencée par le champ magnétique (terme A, facteur de  $w_i$  dans les considérations ci-dessus) montre que  $w_i$  n'est pas négligeable par rapport à  $w_{ti}$ .

\* \* \*

## 6. L'ETUDE DES SPECTRES DE RMN =====

### 6.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'identification des raies de RMN que nous détectons. L'étude porte donc essentiellement sur la position en fréquence et en champ magnétique de celles-ci.

Aucun phénomène n'est cherché ici en rapport avec le cycle optique. Un seul point le concernant est à retenir : les transitions que nous observons se produisent lorsque les deux électrons formant la paire de centres F se trouvent dans l'état fondamental. Ils sont donc équivalents du point de vue des couplages magnétiques.

Selon la théorie présentée au paragraphe 2.6., des transitions de RMN peuvent être observées si le champ magnétique radiofréquence fournit l'énergie exprimée par la formule (2.6.). Sa fréquence  $\nu$  est alors telle que :

$$h \nu = \left| \frac{1}{2}(A_{1k} - A_{2k}) \pm g_k \beta_n H_0 \right| \quad (6.1.)$$

Cette formule fixe les conditions  $\nu(H_0)$  pour lesquelles apparaît la raie de résonance des noyaux équivalents d'indice  $k$ . Par le terme  $(A_{1k} - A_{2k})$ , elles dépendent de la différence entre les effets hyperfins dus à chacun des électrons. Les valeurs de  $A_{ik}$  diminuent fortement quand la distance entre le site du centre F et le noyau considéré augmente (tableau 6.3.1b). On peut donc supposer que dans de nombreux cas l'un des termes est négligeable par rapport à l'autre. Une telle situation se rapproche alors de celle examinée par des méthodes d'ENDOR classiques sur le centre F isolé. Ce sujet fait l'objet de nombreuses publications principalement par l'école de Seidel (revue et liste bibliographique dans l'ouvrage édité par Fowler /3/), il est encore repris par Kersten /18/.

Au paragraphe suivant, nous présentons le modèle établi par ces auteurs et l'appliquons ensuite pour interpréter nos résultats.

## 6.2. LES INTERACTIONS HYPERFINES

Un seul terme hyperfin est apparu jusqu'à présent dans ce travail. Il représente l'interaction de contact proportionnelle à la densité électronique  $|\psi(0)|^2$  à l'endroit du noyau considéré (indice  $k$ ) :

$$A_k = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_k \beta_n |\psi(0)|^2$$

(Les grandeurs intervenant ici sont identiques à celles définies au paragraphe 2.2.1).

D'autres interactions, dont l'effet est moins marqué, doivent cependant être introduites lors d'une étude précise des spectres de RMN /18/. Ce sont :

- l'interaction hyperfine anisotrope représentée classiquement par l'interaction dipole-dipole entre les moments magnétiques électronique et nucléaire. Un élément du tenseur  $B$  correspondant à celle-ci est :

$$B_{ij} = g_e \beta_e g_n \beta_n \int \left( \frac{3}{r^5} x_i x_j - \frac{1}{r^3} \delta_{ij} \right) |\psi(\vec{r})|^2 dv$$

L'indice  $k$  du noyau est omis.  $|\psi(\vec{r})|^2$  est la densité électronique à l'endroit du noyau considéré ( $\vec{r} = \{x_1, x_2, x_3\}$  et  $\{x, y, z\}$  : rayon vecteur ayant ce noyau pour origine).

- l'interaction quadrupolaire des noyaux avec le potentiel électrostatique du cristal, dont un élément du tenseur est :

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{r=0}$$

où apparaît le gradient du champ électrique à l'endroit du noyau considéré.

L'hamiltonien de spin est ainsi

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e \vec{H}_0 \cdot \vec{S} + \sum_k (A_k \vec{S} \cdot \vec{I}_k + \bar{S} B_k \vec{I}_k + \vec{I}_k Q_k \vec{I}_k - g_k \beta_{nk} \vec{H}_0 \cdot \vec{I}_k)$$

A un site nucléaire donné correspond un système d'axes principaux  $(x', y', z')$  pour le tenseur  $\underline{B}$ . Dans ce système, les valeurs principales de  $\underline{B}$  peuvent être exprimées à l'aide d'une partie  $b$  correspondant à la symétrie axiale et d'une partie  $b'$  liée à la dissymétrie axiale :

$$\begin{aligned} B'_{11} &= -b+b' \\ B'_{22} &= -b-b' \\ B'_{33} &= 2b \end{aligned}$$

Les angles entre les axes principaux et l'axe  $z$  parallèle au champ extérieur  $\vec{H}_0$  sont notés

$$\gamma' = \angle(\vec{e}'_z, \vec{e}_z) ; \alpha = \angle(\vec{e}'_x, \vec{e}_x)$$

Une remarque similaire s'impose pour le tenseur  $\underline{Q}$  dont les axes principaux sont  $(x'', y'', z'')$  :

$$\begin{aligned} Q''_{11} &= \frac{1}{3} (-q+q') \\ Q''_{22} &= \frac{1}{3} (-q-q') \\ Q''_{33} &= \frac{1}{3} (2q) \end{aligned}$$

Dans ce cas, les angles introduits sont :

$$\beta = \angle(\vec{e}''_z, \vec{e}_z) ; \delta = \angle(\vec{e}''_x, \vec{e}_x)$$

L'hamiltonien peut alors être écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = g_e \beta_e H_0 S_z + \sum_k \left[ A_k \vec{S} \cdot \vec{I}_k - g_k \beta_{nk} H_0 I_{zk} + b_k (3S_z \cdot I_{z'k} - \vec{S} \cdot \vec{I}_k) \right. \\ \left. + b'_{k'} (S_{x'} I_{x'k} - S_{y'} I_{y'k}) + \frac{1}{3} q_k (3I_{z''k}^2 - \vec{I}_k^2) + \frac{1}{3} q'_k (I_{x''1}^2 - I_{y''1}^2) \right] \end{aligned}$$

La résolution se fait par un calcul de perturbation en utilisant comme fonction de spin  $\tilde{G}_k = |S, m_B\rangle |l_k, m_k\rangle$ .

La différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs pour un noyau donné (indice k omis) et les états de spin électronique  $m_B = +\frac{1}{2}$  ou  $m_B = -\frac{1}{2}$  est donnée par :

$$\Delta E(m_B = \pm \frac{1}{2}) = \left| \frac{1}{2} W_{hfs} \pm m_Q W_Q \pm g\beta_n H_0 \right|$$

$$\text{où } W_{hfs} = A + b(3 \cos^2 \gamma - 1) + b'(2 \cos^2 \alpha + \cos^2 \gamma - 1)$$

$$W_Q = q(3 \cos^2 \beta - 1) + q'(2 \cos^2 \delta + \cos^2 \beta - 1)$$

$$m_Q = (m_I + m_{I'})/2$$

L'approximation au premier ordre, qui fournit ce résultat, suppose que

$$A \ll g\beta_n H_0$$

$$\text{et } |b|, |q| \ll \left| \frac{A}{2} \pm g\beta_n H_0 \right|$$

### 6.3. LES RESULTATS EN DETECTION OPTIQUE

#### 6.3.1. L'aspect général des spectres

La méthode ENDOR habituellement utilisée pour examiner les effets hyperfins dans les halogénures alcalins suppose l'emploi d'un champ magnétique  $H_0$  dont la valeur est fixée par la réalisation de la condition de RPE.

La détection directe de la RMN, telle que nous la pratiquons, permet l'utilisation d'une fréquence et d'un champ  $H_0$  variables.

A partir des formules exprimées dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé où apparaissent les raies de résonance dans le plan  $(\nu, H_0)$  pour les conditions qui nous sont accessibles expérimentalement et dans le cas simple où l'un des axes cristallins coïncide avec la direction du champ  $H_0$ .

La figure 29 présente schématiquement les sites des ions formant les premières couches autour du centre F. Celles-ci sont numérotées par des chiffres romains. Les chiffres arabes montrent quels sont les ions équivalents au sein d'une même couche, ils numérotent en même temps les différents cas examinés. Le champ  $H_0$  est parallèle à l'axe  $[0,0,1]$  dans ce schéma.

Les angles utilisés pour le calcul des effets anisotropes sont donnés par Kersten /18/. Il en est de même pour les constantes hyperfines des isotopes  $Cl^{35}$  et  $K^{39}$ . Elles sont exprimées dans les tableaux 6.3.1. Les formules du paragraphe 6.2. pour les termes hyperfins montrent que la différence entre les constantes hyperfines de deux isotopes d'une même couche provient uniquement des valeurs de  $g_{nk}$ . A partir des valeurs données dans les tableaux 6.3.1, on détermine ainsi facilement les valeurs correspondantes, pour les isotopes  $Cl^{37}$  et  $K^{41}$ .

Les résultats théoriques ainsi obtenus correspondent aux droites de la figure 30. Les résultats expérimentaux y sont aussi reportés. Ces derniers sont identiques, dans les cas des paires "longues" et "courtes". Ils proviennent en partie des spectres présentés dans la figure 31. La séparation des raies due à l'effet quadrupolaire électrique n'apparaît pas dans ces figures. Elle n'est en général pas résolue expérimentalement.

La coïncidence entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques confirment le choix des modèles. Une légère différence entre ces résultats apparaît pour la couche II à un champ  $H_0$  plus faible que 1,5 kG. L'approximation  $A \ll g\beta_n H_0$  faite lors du calcul au premier ordre n'est plus justifiée dans ce cas.

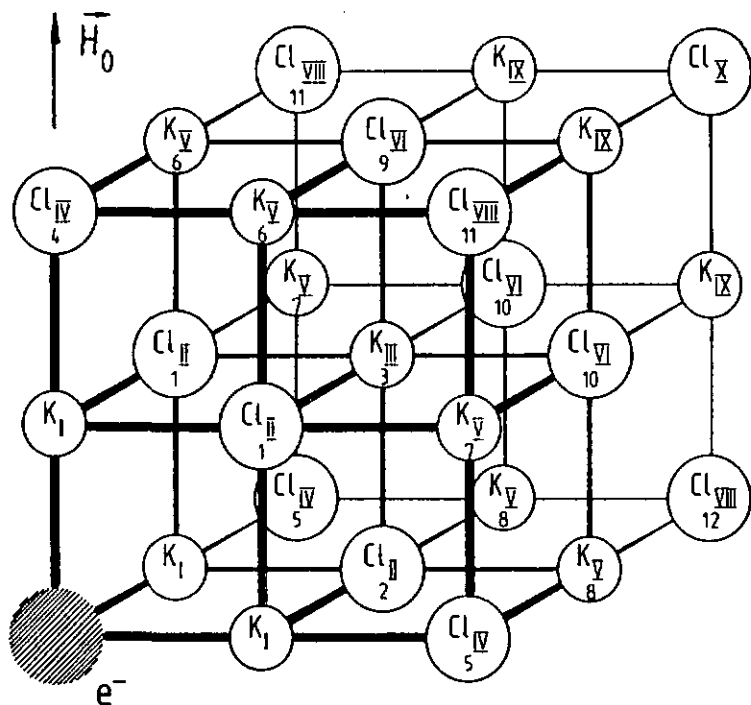


Fig. 29 Schéma de l'environnement d'un centre F dans KCl.

Chiffres romains : numéro des couches

Chiffres arabes : numérotation des cas étudiés

(Les ions portant le même chiffre sont équivalents)

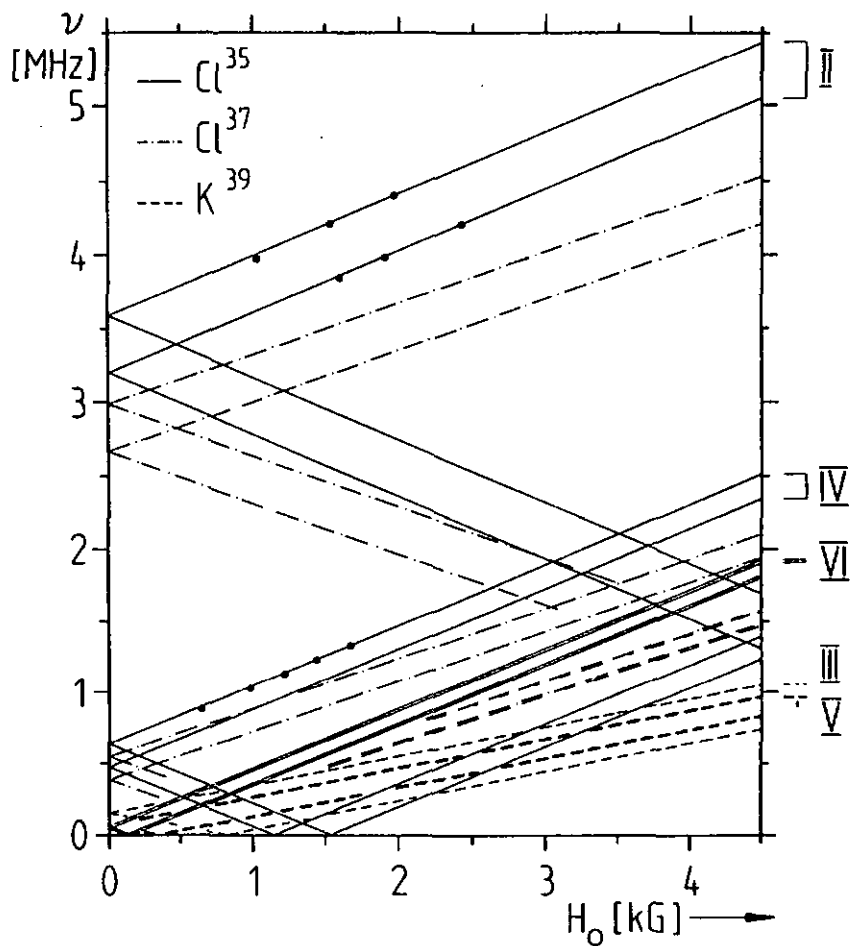


Fig. 30 Position théorique des raies de RMN dans le plan  $(\nu, H_0)$  pour KCl - couches II à VI des ions autour du centre F.

Les points de mesures, généralement confondus avec les droites de ce graphique, ne figurent pas tous dans celui-ci.

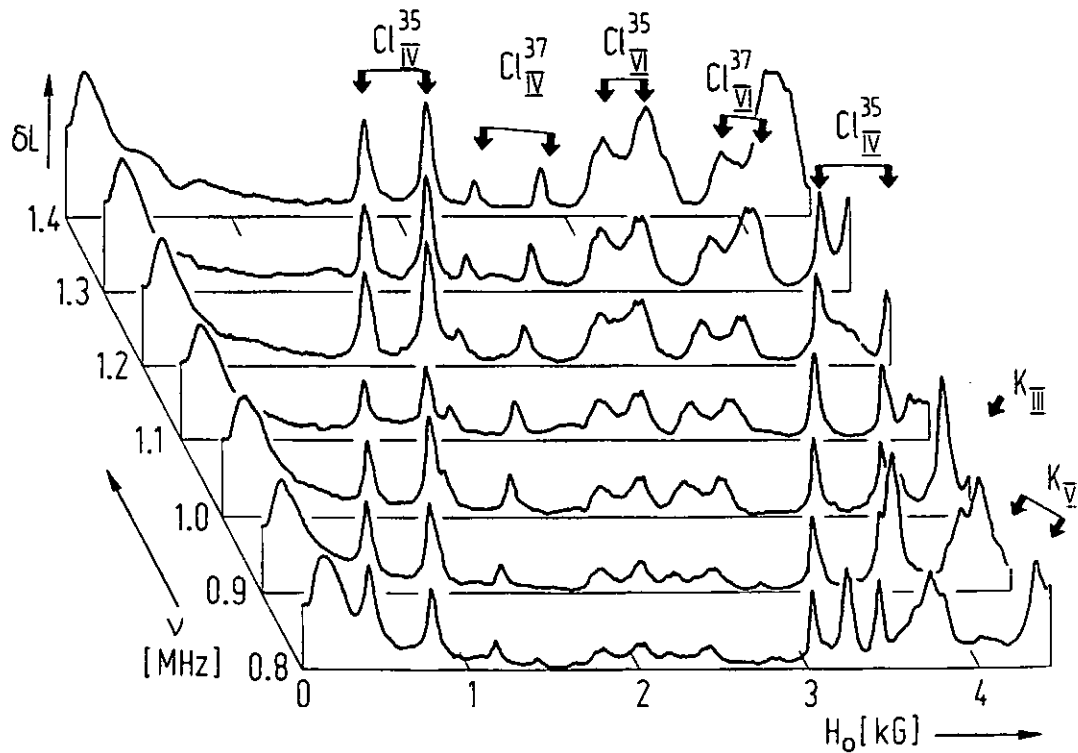


Fig. 31 Spectres de RMN détectés optiquement sur la luminescence des paires "courtes" dans KCl.

Noyaux Z	Cl <sup>35</sup>	Cl <sup>37</sup>	K <sup>39</sup>	K <sup>41</sup>
Abondance naturelle	75,53 %	24,47 %	93,10 %	6,88 %
Spin [ħ]	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$
g	0,5473	0,4555	0,2606	0,1430
$\frac{g\mu_n}{h}$ $\left[ \frac{\text{MHz}}{\text{kG}} \right]$	0,4172	0,3472	0,1987	0,1091

Tableau 6.3.1. a Constantes intrinsèques des isotopes Cl et K

Cl <sup>35</sup>	Constantes [MHz]				
Couches	A/h	b/h	b'/h	q/h	q'/h
II	6,899	0,521	0,017	-0,024	-0,008
IV	1,0527	0,1065	-	±0,0017	-
VI	0,1019	0,0227	0,0013	±0,0057	±0,0050
VIII	0,0544	0,0155	0,0004		
K <sup>39</sup>	Constantes [MHz]				
Couches	A/h	b/h	b'/h	q/h	q'/h
I	20,719	0,918	-	0,183	-
III	0,314	0,0275	-	±0,0050	-
IV	0,1320	0,0137	0,0008	±0,0081	±0,0100
IX	0,0299	0,0059	-	-	-

Tableau 6.3.1. b Constantes hyperfines et quadrupolaires (MHz) pour les couches I à IX (Cl<sup>35</sup>, K<sup>39</sup>) d'après /18/

### 6.3.2. La dépendance angulaire

Une légère désorientation des axes cristallins par rapport à la direction du champ  $H_0$  provoque une modification considérable des spectres de RMN.

Nous avons examiné cet effet dans le cas des 8 ions équivalents de la deuxième couche (indice 1 dans la figure 29).

Ils se répartissent en trois classes lors d'une rotation d'angle  $\psi$  autour d'un axe perpendiculaire à la direction du champ  $H_0$  (fig. 32). Les valeurs des termes hyperfins et quadrupolaires en fonction de l'angle sont données ci-dessous pour chacune des classes :

$$W_{\text{hfs}}^{(a)} = \frac{1}{2} [b(1 + 3 \sin 2\psi) + b'(1 - \sin 2\psi)] + A$$

$$W_Q^{(a)} = \frac{1}{2} q(1 - 3 \sin 2\psi) + q'(1 + \sin 2\psi)$$

$$W_{\text{hfs}}^{(b)} = \frac{1}{2} (b + b')(3 \cos^2 \psi - 2) + A$$

$$W_Q^{(b)} = \frac{1}{2} (q + q')(3 \cos^2 \psi - 2)$$

$$W_{\text{hfs}}^{(c)} = \frac{1}{2} [b(1 - 3 \sin 2\psi) + b'(1 + \sin 2\psi)] + A$$

$$W_Q^{(c)} = \frac{1}{2} q(1 + 3 \sin 2\psi) - q'(1 + \sin 2\psi)$$

Les résultats théoriques et expérimentaux font l'objet des figures 33 et 34; ils coïncident.

Lors d'une rotation supplémentaire d'axe y, les 4 ions de la classe b ne sont plus équivalents entre eux. Ils sont dans une situation semblable à celle des noyaux a et c du cas précédent. La raie correspondante se sépare en deux, comme le montre le spectre 1) de la figure 33.

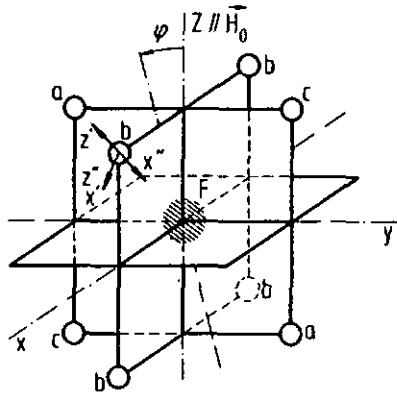


Fig. 32 Position de 8 ions de la couche II, équivalents lorsque  $\varphi = 0$ .  $x', x''; z', z''$  : axes principaux des tenseurs hyperfin et quadropolaire respectivement.

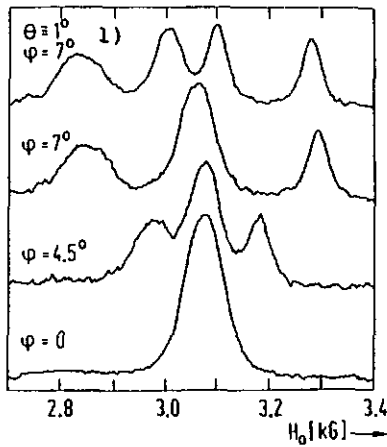


Fig. 33 Raies de RMN de la couche  $Cl_{35}$  ( $\nu = 2,30$  MHz) pour différents angles  $\varphi$ .  
1) après rotation supplémentaire d'angle  $\theta$  autour de l'axe  $y$  (cf. fig. 32).

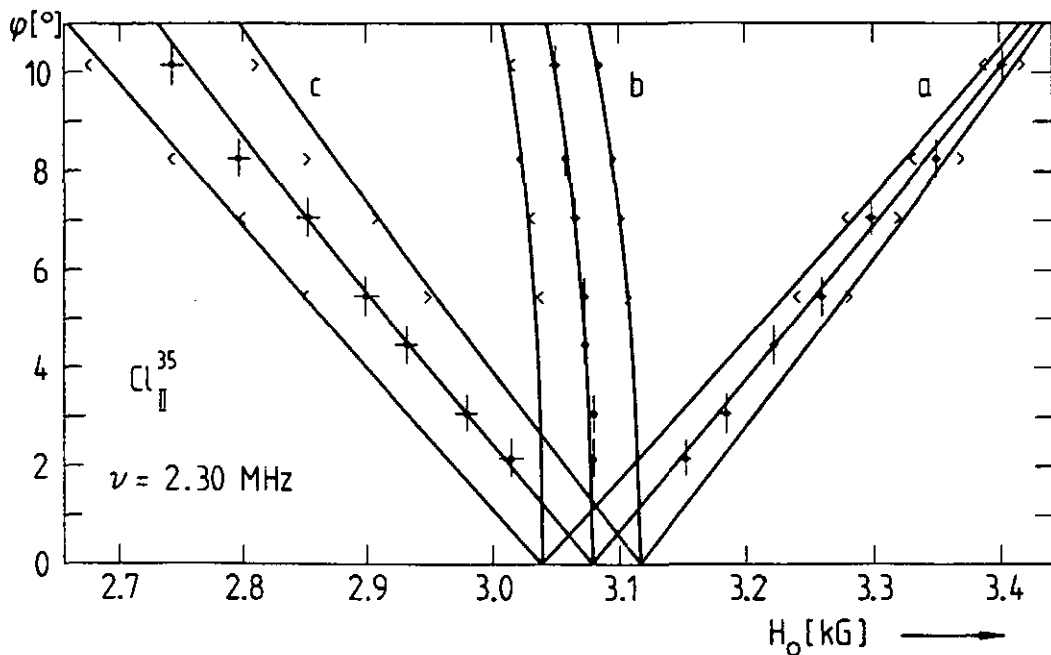


Fig. 34 Evolution d'une raie de RMN de la couche II en fonction de l'angle de rotation (a, b, c,  $\psi$  se rapportent à la figure 32). La séparation quadrupolaire calculée (courbes triples) n'est pas résolue expérimentalement, "< >" donne la largeur à mi-hauteur des raies

### 6.3.3. La recherche des effets de paire

En généralisant l'expression (6.1.), mais en négligeant l'effet quadrupolaire, on peut exprimer les conditions de résonance du noyau d'indice (k) couplé à une paire de centres F (indices (1) et (2) relatifs aux électrons) par

$$h\nu = \left| \frac{1}{2}(W_{hfs}^{(k,1)} - W_{hfs}^{(k,2)}) \pm g_k \beta_n H_0 \right|$$

Les spectres étudiés au paragraphe 6.3.1. montrent qu'un des termes  $W_{hfs}^{(k,i)}$  est négligeable par rapport à l'autre pour la plus grande partie des paires. Dans les cas où elles sont formées de centres F suffisamment rapprochés, on peut cependant s'attendre à trouver des raies nouvelles dont la position est fixée par  $(W_{hfs}^{(k,1)} - W_{hfs}^{(k,2)})$ .

De tels effets ont été soigneusement recherchés. Pour cela, la bande F est blanchie en plusieurs étapes jusqu'à la disparition des signaux. Après chaque blanchiment, les spectres sont examinés.

La figure 35 présente la situation de façon caractéristique. Elle montre sur un même spectre (a) les raies correspondant à toutes les couches de numéro pair supérieur à II, dans le cas d'un cristal contenant des paires "longues". Seules les raies des couches IV et VI sont résolues. Le spectre b), dont les variations de luminescence sont amplifiées 20 fois par rapport à celles du spectre a), provient d'un cristal fortement blanchi. Ce spectre est une moyenne, faite à l'aide d'un analyseur de signaux, des effets obtenus lors de 85 balayages successifs en champ magnétique. Chacun d'eux est fait suffisamment lentement (temps d'un balayage : env. 9 min.) pour que la forme des raies ne soit pas altérée.

La position des raies déterminée par  $(W_{hfs}^{(k,1)} - W_{hfs}^{(k,2)})$ , où (k,1) se rapporte à la couche IV et (k,2) aux couches VI et VIII, est notée dans la figure 35. Aucune raie nouvelle n'apparaît à ces endroits. La raie principale ne présente pas de

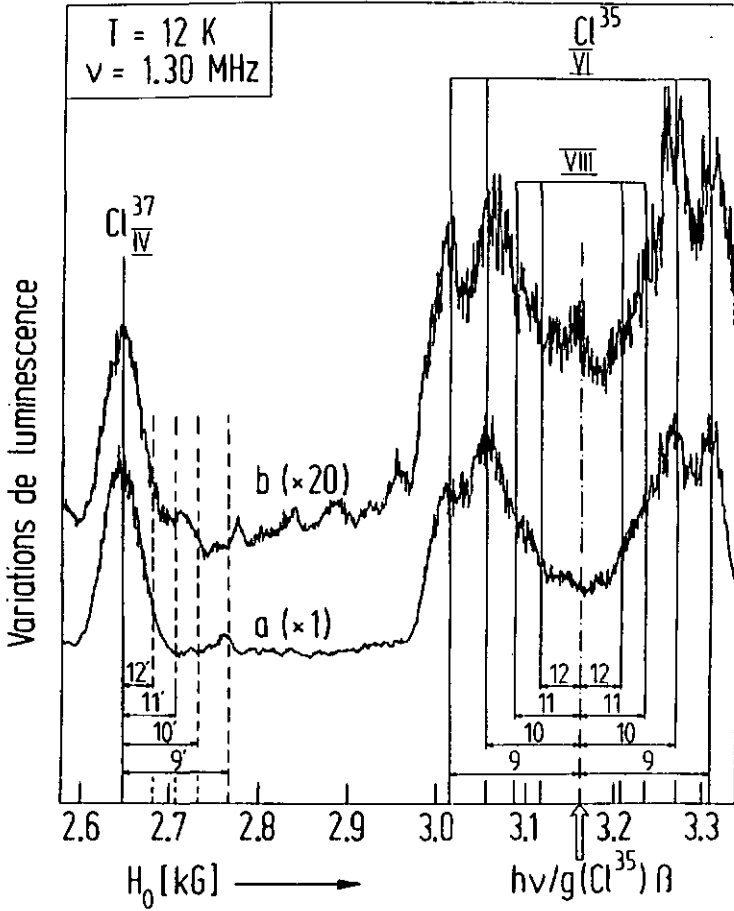


Fig. 35 Raies de RMN correspondant aux couches éloignées de noyaux autour d'un centre F.

a : cas des psires "longues"

b : cas des paires "courtes"

Les chiffres srabes correspondent à ceux de la figure 29 :

9 à 11 : valeur de  $\frac{1}{2}(w_{hfs}/g\beta)$  pour les couches

VI et VIII de  $Cl^{35}$

9' à 11' : idem pour  $Cl^{37}$

déformation. L'examen de nombreux spectres montre que les raies intermédiaires, qui semblent présentes dans la figure 35, apparaissent de façon aléatoire et proviennent donc du bruit de fond.

Quel que soit le blanchiment, on montre ainsi que les paires, dont les centres F sont distants de moins de 4,8 distances interioniques, ne sont pas formés en quantité suffisante pour être détectées. La distance  $d = 4,8$  distances interioniques est définie par :

$$d = (\text{dist. centre F-couche IV}) + (\text{dist. centre F-couche VII1})$$

Une autre constatation expérimentale abonde dans ce sens : les hauteurs relatives des différentes raies restent constantes après les différents blanchiments, le terme  $(W_{hfs}^i - W_{hfs}^j)$  n'intervient donc pas de façon marquée sur les raies que nous pouvons détecter.

Ces faits sont en accord avec les considérations de Schnegg /15/ qui prévoient une distance minimale d'environ 6 distances interioniques entre deux centres F.

\* \* \*

## 7. RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA RPE

=====

### 7.1. QUELQUES CARACTERISTIQUES NOUVELLES DES SPECTRES DE RPE DANS KCl

Nous traitons le cas d'un échantillon de KCl trempé, contenant donc essentiellement des paires "longues". Tous les effets décrits sont mesurés à une température de 10 K. La fréquence du champ microonde est constamment de 9,584 GHz. Le signal de RPE des centres F est détecté sélectivement; plusieurs fréquences de modulation du champ microonde sont utilisées à cet effet entre 7 et 800 Hz.

Lors d'un travail précédent, Ruedin a détecté le signal de résonance sur la luminescence des paires "longues" dans plusieurs halogénures alcalins /13/,/20/. Pour KCl, les raies de RPE correspondant à l'état fondamental et à l'état excité du centre F ne sont pas résolues. Ruedin donne leurs paramètres individuels sur la base d'un calcul numérique.

La fréquence de modulation était de 220 Hz lors de ces mesures.

Le signal de RPE détecté sur la luminescence présente des caractéristiques nouvelles pour des fréquences de modulation et des puissances du champ microonde inférieures à celles utilisées dans le travail précédent :

- i) Sous puissance du champ microonde constante dans la cavité (50 mW), la position du maximum de la raie de résonance se déplace vers des valeurs plus faibles du champ magnétique statique lorsque la fréquence de modulation diminue de 400 Hz à 14 Hz. L'effet est de 1,7 ‰.
- ii) La raie subit un déplacement dans le même sens, à basse fréquence de modulation (14 Hz) lorsque la puissance du champ microonde, valant primitivement 50 mW est atténuée de 30 dB (fig.36). L'effet est de 6,3 ‰.

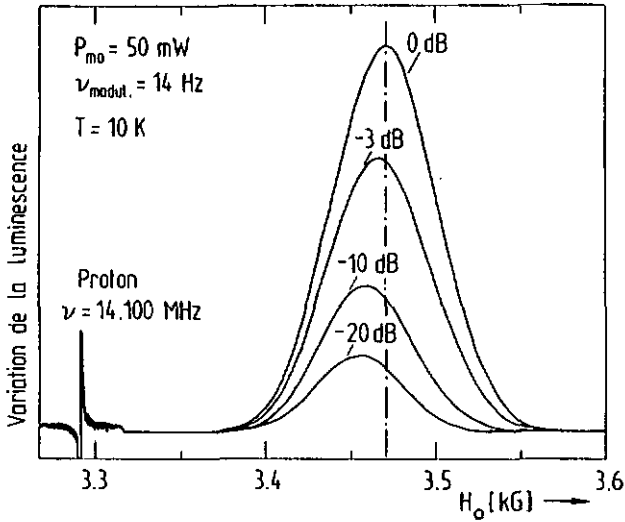


Fig. 36

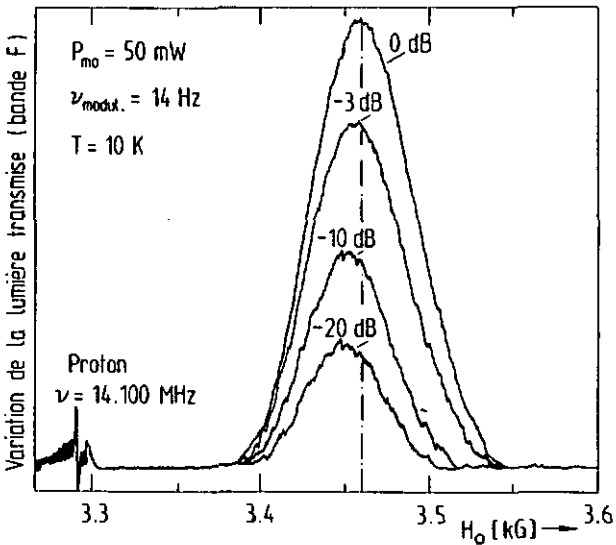


Fig. 37

Signal de RPE détecté sur la luminescence des centres F (fig.36) et sur la lumière transmise dans la bande F (fig.37) pour différentes atténuations de la puissance du champ microonde.

Les spectres détectés par l'intermédiaire de la lumière transmise dans la bande F présentent aussi une caractéristique semblable à ii) (fig. 37).

L'existence de l'effet i) est difficile à déterminer dans ce cas. En effet, le signal disparaît lorsque la fréquence de modulation augmente. 1% seulement du signal détecté à 7 Hz subsiste à 230 Hz.

La comparaison des spectres obtenus sur la luminescence et sur la lumière transmise permet de constater un troisième effet :

- iii) Sous conditions identiques ( $P_{mo} = 50 \text{ mW}$ ,  $\nu_{mod} = 14 \text{ Hz}$ ) le signal de résonance détecté sur la lumière transmise se trouve à un champ environ 5‰ inférieur à celui où apparaît le signal détecté sur la luminescence (comparaison fig. 36 - fig. 37).

Afin d'être assuré que les phénomènes observés ne proviennent pas d'effets expérimentaux, nous avons accordé une attention particulière à la façon de détecter les signaux (amplificateur sélectif seul utilisé, puis suivi d'un "lock-in" dans la majorité des cas). D'autre part, le marquage du champ magnétique statique à l'aide de la RMN du proton donne une précision de 1 Gauss sur les valeurs relatives du champ, soit 0,2‰ dans le domaine qui nous intéresse.

L'explication des effets décrits ci-dessus est recherchée dans une concurrence entre plusieurs raies ayant des comportements différents selon les conditions appliquées, et dont nous observons le signal global.

Pour clarifier le problème, nous avons examiné la RPE sur un échantillon de KI. Dans un tel cristal, les raies de résonance correspondant à l'état fondamental et à l'état excité sont en effet bien séparées.

7.2. LA SITUATION POUR KI

Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les mesures sur KCl.

Les spectres de résonance et les facteurs  $g$  que nous mesurons correspondent bien aux observations antérieures (tableau ci-dessous).

Etat	nos mesures		autres travaux		
	$g$	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ [G]	$g$	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ [G]	auteurs
Fond.	1,968	263	1,969	258	Ruedin /20/
			1,964	265	Seidel /26/
Excité	1,634	570	1,630	570	Ruedin /20/
			1,627	575	Mollenauer /27/, /28/

Tableau 7.2. Facteurs  $g$  et largeurs à mi-hauteur des raies de RPE dans KI (nos mesures :  $T \approx 10$  K)

La raie correspondant à l'état fondamental se trouve à une valeur du champ plus faible que celle de l'état excité. Elle est en outre plus vite saturée.

Les positions et largeurs des raies respectives, détectées sur la luminescence et sur la lumière transmise dans la bande F sont identiques.

Les déplacements de la raie de RPE observés lorsque les conditions de puissance et de fréquence de modulation variant

dans KCl n'apparaissent pas, pour KI, dans les limites de la résolution. Celles-ci correspondent à 1<sup>0</sup>/100 de la valeur du champ magnétique ou environ 1<sup>0</sup>/10 de la largeur de raie (état fondamental). A titre comparatif, les effets détectés dans KCl correspondent à 8<sup>0</sup>/10 de la largeur de raie.

En revanche, nous avons pu observer une raie correspondant à une augmentation de la luminescence. Son signe est donc opposé à celui des raies décrites jusqu'ici. Elle apparaît sous faible puissance du champ microonde et à basse fréquence de modulation. Elle est équivalente à la raie détectée par Schnegg et provient dans ce cas des paires "courtes", bien que l'échantillon, coloré par irradiation aux rayons X, n'ait pas été "blanchi".

Deux caractéristiques de cette raie sont d'une importance particulière pour le sujet qui nous occupe :

- elle est située à la même valeur du champ magnétique que la raie de l'état fondamental correspondant au cas des paires "longues".
- elle n'a pas pu être observée sur la lumière transmise dans la bande F.

Une autre constatation est probablement liée aux caractéristiques ci-dessus : la hauteur relative des raies définie comme hauteur<sub>fond.</sub>/hauteur<sub>excité</sub> est toujours plus grande dans les spectres détectés sur la lumière transmise que dans ceux observés sur la luminescence. Un facteur 2 environ intervient par exemple lors d'une détection faite avec une fréquence de modulation valant 16 Hz et une puissance du champ microonde de 50 mW.

### 7.3. INTERPRETATION DES EFFETS OBSERVES DANS KCl

La situation pour KCl est probablement équivalente à celle rencontrée pour KI. Le signal de RPE est alors l'effet conjugué des 3 raies dont les caractéristiques principales sont

rappelées ci-dessous.

- 1) Dans le cas des paires "longues", les positions des raies ne diffèrent pas lorsque ces dernières sont détectées par l'intermédiaire de la luminescence ou de la lumière transmise.

Les mêmes défauts (les paires "longues") produisent donc ces signaux, ce qui est en accord avec le modèle proposé au chapitre 5. Une telle vérification était d'ailleurs le but premier de notre examen des spectres de RPE.

Des paires "courtes" sont présentes même dans un échantillon trempé. La probabilité de trouver de telles paires (distance entre ses membres de l'ordre 3 nm) n'est pas négligeable avec les concentrations de centres F que nous utilisons ( $10^{17}$  -  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>). De plus, le montage des échantillons à température ambiante peut provoquer un certain blanchiment de ceux-ci.

- 2a) Le signal de RPE sur la luminescence est une raie unique correspondant à l'état fondamental. Le fait que la raie correspondant à l'état excité n'apparaisse pas est discuté dans un travail précédent /19/. Il provient de la distribution très large des niveaux d'énergie de l'état excité.
- 2b) Cette raie est située à la même valeur du champ magnétique que la raie provenant des paires "longues", mais elle est de signe opposé.
- 2c) Elle n'apparaît pas sur la lumière transmise.

Ce dernier point est d'ailleurs équivalent au fait que la RMN n'est pas détectée par le biais des paires "courtes" sur la lumière transmise. Il montre que si des centres F' sont formés lors du cycle optique, leur durée de vie est trop brève pour permettre une détection des variations de populations F et F', contrairement au cas des paires "longues".

La présence d'une lacune proche du centre F' peut en être la cause. La désexcitation non radiative, sans formation de centres F', proposée par Jaccard peut aussi être envisagée dans le cas des paires "courtes".

Les deux raies correspondent aux paires "longues" et la raie correspondant aux paires "courtes" ont des amplitudes qui dépendent de façon différente :

- 3a) de la fréquence de modulation,
- 3b) de la puissance du champ microonde.

Ces faits sont liés aux temps de relaxation dans les différents états des paires de centres F /19/, /20/, /21/.

Les considérations énumérées ci-dessus peuvent expliquer les effets décrits au paragraphe 7.1.:

Les effets i) et ii) dépendent principalement des points 3).

L'effet iii) est compatible avec les comportements 2b) et 2c). La raie des paires "courtes" intervient en même temps que celles des paires "longues" sur la luminescence. Elle en atténue l'effet du côté des faibles valeurs du champ magnétique et déplace ainsi le maximum de la raie globale vers un champ plus élevé.

Etat	g (nos mesures)	g (autres travaux)
Fondamental	1,995	1,985 (Ruedin /20/) 1,995 (Seidel /26/) 1,998 (Schneegg /19/)
Excité	1,987	1,976 (Mollensuer /27/) 1,981 (Ruedin /20/)

Tableau 7.3. Facteurs g des raies de RPE dans KCl.  
(nos mesures : T ≈ 10 K)

Les valeurs des facteurs  $g$  se trouvent dans le tableau ci-dessus. Leur imprécision est de  $\pm 0,003$  dans le cas de nos mesures.

Nous avons fait une première approche du comportement individuel des raies détectées sur la luminescence. Un calcul simple permet de déterminer l'amplitude relative de deux gaussiennes très voisines, connaissant leurs paramètres (position et largeur à mi-hauteur mesurées dans des situations où l'une des raies prédomine) et deux valeurs de leur somme. Le calcul fournit l'évolution des raies en fonction de la puissance du champ microonde. Elle est représentée dans la figure 38. La courbe correspondant à l'état fondamental est l'effet global des raies provenant des paires "longues" et "courtes".

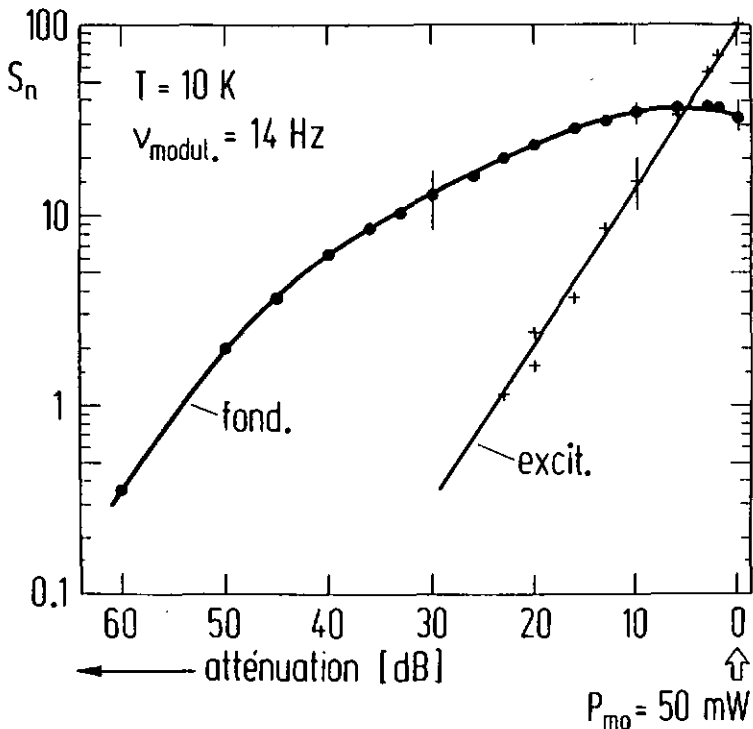


Fig. 38 Evolution du signal  $S_n$  de RPE détecté sur la luminescence en fonction de la puissance microonde.

Les effets que nous avons décrits ne semblent pas compatibles avec ceux détectés optiquement par Murayama /29/ sur des cristaux de KCl traités de façon particulière.

\* \* \*

## 8. DISCUSSION ET CONCLUSION

=====

### 8.1. LES PAIRES DE CENTRES F ET LA DETECTION DE LEURS EFFETS

Nos résultats ont pu, au premier abord, faire supposer l'existence d'entités nouvelles telles que des paires de centres F "intermédiaires" /14/. On peut cependant les expliquer uniquement par les concepts de paires "longues" et "courtes" de centres F, introduits progressivement dans notre Institut dès 1968. Nous ne reviendrons pas sur l'étude des niveaux d'énergie et des transitions relative aux paires de centres F. Les théories faites à ce sujet sont présentées au chapitre 2 de ce travail. Elles n'ont jamais été infirmées par nos résultats. Au contraire, nous avons découvert un nouveau signal de RMN sur la luminescence des centres F qui s'explique par le schéma de niveaux des paires "longues" et le complète (paragraphe 2.7).

Les influences d'un champ magnétique statique  $H_0$ , de la RPE et de la RMN sur les paires de centres F ont été examinées initialement sur la luminescence des centres F /13/, /14/. L'explication de leur détection optique fait intervenir la formation temporaire de centres F' lors du cycle excitation - désexcitation des centres F appropriés. Les mesures de luminescence ne peuvent donner que des indications indirectes au sujet de ce mécanisme. Nous les avons complétées par des mesures sur les bandes d'absorption F et F'. Le tableau ci-dessous montre quels signaux sont détectés sur les 3 grandeurs optiques (luminescence, densités optiques des bandes F et F') concernées en principe par le cycle excitation - désexcitation des paires de centres F.


Dans le cas des paires longues, nous avons pu établir qu'une diminution de la luminescence correspond simultanément à une diminution du nombre de centres F dans l'état fondamental et à une augmentation du nombre de centres F'. Ce fait est

Sollicitations Détection sur	Paires longues			Paires courtes		
	H <sub>0</sub>	RPE	RMN	H <sub>0</sub>	RPE	RMN
L	/13/ /14/	/13/	*	/14/	/14/	/14/
DO <sub>F</sub>	*	*	*			
DO <sub>F'</sub>	*	*	*			

Tableau 8.1. Détection des signaux de RPE, de RMN et dus au champ magnétique statique H<sub>0</sub> sur la luminescence et les densités optiques des bandes F et F' dans le cas des paires "longues" et "courtes".

\* : découvert lors de ce travail

// : découvert par les auteurs cités et repris dans ce travail

 : résultat négatif

compatible avec le modèle, cité plus haut, selon lequel les centres F qui ne se désexcitent pas radiativement forment transitoirement des centres F' avant d'être restaurés. Chisrotti et Grassano /8/ ont remarqué un effet semblable en excitant fortement et de façon alternative la bande F à 77 K.

Le tableau 8.1. montre une différence caractéristique entre les deux types de paires : tous les signaux relatifs aux paires "longues" sont détectés sur les bandes d'absorption F et F', aucun n'a pu l'être dans le cas des paires "courtes". Ce fait provient d'une différence entre les voies de désexcitation non radiatives des centres F appariés. Nous la discutons au paragraphe suivant.

Les paires "longues" et "courtes" sont très souvent présentes simultanément dans un échantillon. Il est difficile de

séparer leurs signaux respectifs sur la luminescence. Les mesures de lumière transmise sont un moyen original d'investigation des effets de paires. Elles sont moins faciles à réaliser que les mesures de luminescence, mais présentent, par rapport à celles-ci, l'avantage d'être sensibles exclusivement aux paires "longues", comme en témoigne le tableau 8.1.

## 8.2. LES VOIES DE DESEXCITATION NON RADIATIVE DES CENTRES F' APPARIES - LA DUREE DE VIE DES CENTRES F'

### 8.2.1. Le cas des paires "longues"

La création d'un centre F' lors de la désexcitation non radiative d'un centre  $\tilde{F}^*$ , membre d'une paire "longue", est vérifiée.

Dans un travail précédent /20/, une seule voie était considérée pour la dissociation des centres F' : un effet tunnel qui reforme les centres F à l'état fondamental. Elle intervient aussi dans notre modèle et est compatible avec nos résultats expérimentaux (paragraphe 5.2.).

La mesure directe du temps de vie des centres F' créés à partir des paires de centres F montre qu'il dépend du champ magnétique statique. Ce phénomène peut être expliqué, dans le cadre de notre modèle, par la présence d'une deuxième voie de dissociation des centres F' qui conduit à la formation de centres  $\tilde{F}^*$  (paragraphe 5.4.). Ce processus est la ionisation du centre F', déjà bien connue /11/.

Nous ne connaissons pas les probabilités individuelles des processus décrits ci-dessus. Nos mesures montrent en revanche que le temps de vie des centres F' qui en dépend est d'environ 0,5 s à champ magnétique nul et 1 s à 5 kG pour une température de 10 K.

Lors d'expériences différentes, Schmid et Wolf /30/ obtiennent aussi des valeurs de l'ordre de la seconde ou même supérieures pour le temps de vie des centres F' à 180 K.

Selon notre modèle, l'intensité de la lumière excitatrice des centres F intervient sur le temps de vie des centres F'. L'étude de celui-ci en fonction de la lumière excitatrice pourrait fournir des indications plus précises sur les probabilités de dissociation du centre F' par effet tunnel ou par ionisation.

L'excitation optique des centres F' favorise leur ionisation, même à basse température. Le spectre de la lumière excitatrice des centres F, en atteignant la bande F' peut modifier l'équilibre des populations F et F' qui sont en concurrence lors du cycle excitation - désexcitation du centre F. Nous avons remarqué une telle influence par le biais de la luminescence.

Une étude systématique pourrait être entreprise dans ce domaine. La mesure de la luminescence et de ses variations en fonction du champ magnétique lors d'une excitation alternative dans la bande F' fournirait un accès direct au processus de ionisation.

Il sersit en outre intéressant de reproduire nos expériences sur un échantillon pourvu de trappes à électron. L'effet de paire devrait être atténué dans ce cas par la perte définitive des centres F non "luminescents".

Les phénomènes décrits ci-dessus montrent que les études rigoureuses de la luminescence ne peuvent être accomplies qu'à l'aide d'une excitation optique dont le spectre est restreint à la seule bande F.

### 8.2.2. Le cas des paires "courtes"

Aucune variation du nombre de centres F' n'est observée lors du cycle excitation - désexcitation des centres F.

Deux explications sont possibles :

- 1) Les centres F' ont une durée de vie inférieure à 1 ms,

limite de résolution de notre système de détection. Cette durée de vie beaucoup plus brève que dans le cas précédent peut s'expliquer par la présence de la lacune laissée par le deuxième membre de la paire et située dans ce cas plus près du centre F'. Schmid et Wolf /30/, ainsi que Itoh et Suits /7/, ont en effet montré que la dissociation des centres F' est d'autant plus probable que la distance F' - lacune est petite.

- 2) La désexcitation non radiative des centres  $\tilde{F}^*$  formant les paires "courtes" ne fait pas intervenir les centres F'. Ce processus est alors la désexcitation avec simple émission de phonons proposée par Jaccard /12/. Elle suppose une déformation du réseau. Cette condition est évidemment mieux remplie par les paires "courtes" que par les paires "longues". Un tel processus, s'il n'est pas effectif dans le cas des paires "longues" ne peut donc pas être négligé dans celui des paires "courtes".

### 8.3. LES RESONANCES

#### 8.3.1. La RMN

La détection optique de la RMN se présente comme une méthode originale. Son application semble limitée à des entités très voisines des paires que nous étudions. Elle est donc moins générale que la méthode ENDOR.

Dans ce travail, la correspondance entre les spectres obtenus par les deux méthodes est établie.

Le pouvoir de résolution de la méthode optique s'est révélé trop faible pour permettre l'examen des effets de paires.

### 8.3.2. La RPE

Les spectres de RPE ont été étudiés par Ruedin /13/ dans le cas des paires "longues" et par Schnegg /14/ dans le cas des paires "courtes". Notre but était d'établir la correspondance entre ces mesures et les spectres que nous avons obtenus par l'intermédiaire de la lumière transmise. La situation est défavorable pour KCl, les raies de l'état fondamental et de l'état excité ne sont en effet pas résolues. Les résultats pour les facteurs  $g$  peuvent alors être quelque peu faussés lors d'un dépouillement numérique.

Nous pensons avoir établi que la raie correspondant à l'état fondamental du centre F, mesurée sur la luminescence et la lumière transmise dans le cas des paires "longues", possède un facteur  $g$  égal à celui de la raie correspondant à l'état fondamental dans le cas des paires "courtes". Ce fait n'a rien d'étonnant : le couplage entre les électrons dans l'état fondamental est négligeable pour les deux types de paires. Ils sont donc identiques pour la résonance. L'absence des effets de paires sur les 6 premières couches de noyaux autour du centre F (mesures de RMN) le confirme. Ce résultat n'apparaissait pourtant pas de façon claire sur les valeurs des facteurs  $g$  mesurés précédemment.

### 8.4. LA TRANSFORMATION DES PAIRES "LONGUES" EN PAIRES "COURTES"

Grâce aux multiples signaux relatifs aux paires de centres F et à leur détection optique possible par plusieurs voies, il est maintenant plus aisé d'étudier les paires "longues" et "courtes" indépendamment les unes des autres. Il serait intéressant de profiter de cet avantage pour étudier le mécanisme d'aggrégation des centres F dû à l'excitation optique à température ambiante. Les travaux précédents (par exemple /17/, /31/) ne font intervenir que le stade final de l'aggrégation : les centres M et R. Avec les paires "courtes", nous

avons la chance d'atteindre un stade intermédiaire. Une première prospection est faite au paragraphe 4.4.2. de ce travail, mais des mesures plus précises sont possibles. Il s'agirait par exemple de mesurer l'amplitude du signal de RMN sur la lumière transmise (effet des paires "longues" seules) et sur la luminescence (effet conjugué des paires "longues" et "courtes") en fonction du nombre de photons absorbés par la bande F à température ambiante. Nous tenons cependant à rappeler qu'une telle mesure est difficile (détermination de la valeur absolue des signaux, aléas dus aux cycles thermiques, reproductibilité des signaux après ceux-ci).

\*  
\*  
\*

REMERCIEMENTS

=====

Aux nombreuses personnes qui, à l'Institut de Physique, ont contribué à ce travail,

aux physiciens pour leur enseignement et leurs conseils,

au personnel technique pour ses réalisations mécaniques, électroniques, graphiques,

au personnel administratif pour son efficacité,

j'exprime ma gratitude.

Je tiens à remercier en particulier trois d'entre elles qui ont eu une influence prépondérante sur mon travail :

M. le Professeur C. Jaccard, mon directeur de thèse, qui tout en me laissant beaucoup de liberté dans mes recherches, m'a toujours fait bénéficier de ses inépuisables connaissances scientifiques,

M. le Professeur J. Roedel, directeur de l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, qui m'a donné la possibilité d'accomplir cette thèse,

mon ami Jean-Jacques Pilloud, qui a partagé avec moi appareils, bureau, connaissances, joies et déceptions.

J'ai apprécié le soutien constant de mon épouse et son aide dans l'achèvement de ce manuscrit. Qu'elle trouve ici plus que des remerciements.

Ma reconnaissance va enfin à Mme Claudine Bernhard pour son excellent travail dactylographique. Sa rapidité et son esprit d'initiative m'ont épargné de nombreux soucis.

Ce travail a bénéficié de l'appui financier du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

Neuchâtel, le 23 mai 1977

*Alain Escabot*

BIBLIOGRAPHIE

=====

- /1/ J.H.Schulman : Color Centers in Solids (Pergamon Press, 1962)
- /2/ J.J.Markham : F-Centers in Alkali Halides, Solid State Physics, Suppl.8 (Academic Press, 1966)
- /3/ W.B.Fowler : Physics of Color Centers (Academic Press, 1968)
- /4/ L.D.Bogan, D.B.Fitchen : Phys. Rev. 8. 1, 4122 (1970)
- /5/ D.W.Lynch, D.A.Robinson : Phys. Rev. 174, 1050 (1968)
- /6/ A.Miehlich : Z. Phys. 176, 16B (1963)
- /7/ N.Itoh, T.Suita : J.Phys. Soc. Japan 18 (Suppl. III), 340 (1963)
- /8/ G.Chiarotti, V.M.Grassano : Nuovo Cimento 46, 78 (1966)
- /9/ T.Ishi, T.Endo : J.Phys. Soc. Japan 24, 524 (1968)
- /10/ F.Porret, F.Lüty : Phys. Rev. Letters 26, 843 (1971)
- /11/ F.Lüty : Halbleiterprobleme, Vol.VI, 238 (1961)
- /12/ C.Jaccard, M.A.Aegerter : Phys. Letters 44A, 391 (1973)
- /13/ Y.Ruedin : Thèse (Neuchâtel, 1971)
- /14/ P.A.Schnegg : Thèse (Neuchâtel, 1974)
- /15/ C.Jaccard, Y.Ruedin, M.Aegerter, P.A.Schnegg : Phys. Stat. Sol. (b) 50, 187 (1972)
- /16/ M.Ecabert, P.A.Schnegg, Y.Ruedin, M.A.Aegerter in Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions, 582, F.Williams ed., Plenum Publishing Co, 1973
- /17/ C.J.Delbecq : Z.Phys. 171, 560 (1963)
- /18/ R.Kersten : Phys. Stat. Sol. 29, 575 (1968)
- /19/ P.A.Schnegg, C.Jaccard, M.Aegerter : Phys. Stat. Sol. (b), 63, 587 (1974)

- /20/ Y.Ruedin, P.A.Schnegg, C.Jaccard, M.Aegerter :  
Phys. Stat. Sol. (b) 54, 565 (1972)
- /21/ Y.Ruedin, P.A.Schnegg, C.Jaccard, M.Aegerter :  
Phys. Stat. Sol. (b) 55, 215 (1973)
- /22/ P.A.Schnegg, M.Ecsbert, C.Jaccard, M.A.Aegerter :  
Journal de Physique, 34, suppl.11-12, C9-93 (1973)
- /23/ C.Jaccard, P.A.Schnegg, M.Aegerter : Phys. Stat. Sol.  
(b), 70, 485 (1975)
- /24/ C.Z.Van Doorn : Rev.Sci.Instrum. 32, 755 (1961)
- /25/ D.L.Dexter : Phys. Rev. 93, 985 (1954)
- /26/ H.Seidel, H.C.Wolf : Physics of Color Centers  
(W.B.Fowler : ed. Academic Press 1968)
- /27/ L.F.Mollenauer, S.Pan, S.Yngvesson : Phys.Rev.Letters  
23, 683 (1969)
- /28/ L.F.Mollenauer, S.Pan, A.Winnaker, Phys. Rev. Letters  
26, 1643 (1971)
- /29/ K.Murayama, K.Morigaki, H.Kanzaki : Solid State  
Communications 3, 1197 (1973)
- /30/ D.Schmid, H.C.Wolf : Z.Phys. 170, 455 (1962)
- /31/ R.K.Pandey, H.N.Bose : Phys.Stat.Sol.(b) 58, 795 (1973)

CURRICULUM VITAE

=====

Nom, prénom : Ecabert Marcel  
Date de naissance : 29 décembre 1947  
Lieu d'origine : Le Bémont (BE)  
Etat civil : marié

Classes primaires et secondaires à Les Bois et  
Le Noirmont (BE)

1966 Maturité scientifique - Gymnase cantonal,  
La Chaux-de-Fonds

1972 Diplôme de physicien - Institut de physique,  
Université de Neuchâtel

Dès 1972 à l'Institut de physique de l'Université de  
Neuchâtel :

- assistant du professeur J.Rossel pour les  
travaux pratiques de physique
- doctorant dans le groupe de physique du solide,  
sous la direction du professeur C.Jaccard