

**Les trous autopiégés
dans les halogénures de césium,
étude par détection électrique et optique
de la résonance paramagnétique
électronique**

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

par

JEAN-JACQUES PILLOUD
Physicien diplômé

novembre 1977

à ma mère

à ma femme

R E S U M E

L'examen des spectres de RPE obtenus dans $\text{CsI} : \text{Tl}^+$, $\text{CsI} : \text{Na}^+$, $\text{CsBr} : \text{Tl}^+$ et $\text{CsCl} : \text{Tl}^+$ irradiés aux rayons X montre qu'il s'agit de défauts du type $[\text{X}_2^-]$ orientés selon les axes cristallographiques (100). Les paramètres d'un hamiltonien de spin adéquat permettent de tirer des informations quantitatives sur la structure électronique de ces centres. La méthode LCAO étant utilisée pour établir les niveaux d'énergie et les transitions optiques, l'état fondamental ${}^2\Sigma_u^+$ du ion moléculaire apparaît formé essentiellement d'orbitales p avec une contribution d'orbitales s. Les proportions en sont données par les paramètres hyperfins. L'analyse de la déviation du facteur g rend possible une estimation de l'énergie de la transition optique interdite ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_u$. La distance internucléaire R du ion moléculaire est calculée et comparée aux valeurs obtenues par d'autres méthodes.

Le comportement des centres sous stimulation optique est examiné dans CsI et CsBr . Le rapport des taux d'absorption σ et \bar{n} est estimé par ce moyen.

Le phénomène de double mobilité des centres V_K dans CsI observé par des méthodes optiques est confirmé par les mesures de RPE. Cet effet est aussi constaté dans les deux autres halogénures de césium.

La présence de centres mixtes $[\text{BrI}^-]$ est mise en évidence par RPE dans $\text{CsBr} : \text{Tl}^+ : \text{I}^-$. Ces centres ont la propriété de se convertir en centres $[\text{Br}_2^-]$ sous stimulation optique.

La recherche de l'électron piégé Tl^0 et Na^0 a donné des résultats négatifs par RPE. Des raisons physiques et de technique expérimentale inadéquate sont invoquées.

La détection optique de la RPE dans $\text{CsI} : \text{Na}^+$ montre que la recombinaison ($V_K - \text{Na}^0$) qui donne lieu à la phosphorescence dépend des spins des membres de la paire.

TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION	1
I.1.	Généralités	1
I.2.	Production des trous autopiégés	2
I.3.	Nomenclature	4
I.4.	But et présentation du travail	6
II.	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	9
II.1.	Généralités	9
II.2.	Détection homodyne	11
II.3.	Double modulation	15
II.4.	Détection superhétérodyne	17
II.5.	Double résonance électronique et nucléaire	22
II.6.	Mesure et stabilisation du champ magnétique	25
II.7.	Détection optique de la RPE	27
II.8.	Les échantillons	32
III.	LES SPECTRES DE RPE ET L'HAMILTONIEN DE SPIN	33
III.1.	Identification des défauts	33
III.2.	Présentation des spectres de RPE	37
III.3.	L'hamiltonien de spin	45
III.3.1.	Première approche	45
III.3.2.	Hamiltonien de spin plus réaliste	47
III.4.	Les paramètres de l'hamiltonien	51
III.5.	Imprécision des résultats	55
IV.	STRUCTURE DU CENTRE $[X_2^-]$	57
IV.1.	Niveaux électroniques et fonctions d'onde associées du ion moléculaire	57
IV.2.	Interprétation des paramètres de l'hamiltonien de spin	64
IV.2.1.	Position du problème	64
IV.2.2.	Interaction hyperfine	65
IV.2.3.	Normalisation des fonctions d'onde	68

IV.2.4.	Couplage spin-orbite et facteur g	70
IV.2.5.	Extension du ion moléculaire	77
IV.3.	Lien avec l'exciton autopiégé	82
V.	DYNAMIQUE DU TROU AUTOPIEGE	87
	Introduction	87
V.1.	Cinétique d'orientation sous stimulation optique	87
	V.1.1. Dichroïsme des absorptions optiques	87
	V.1.2. Géométrie de l'expérience	89
	V.1.3. Equations cinétiques	92
	V.1.4. Résultats expérimentaux	94
V.2.	Stabilité thermique	98
	V.2.1. Généralités	98
	V.2.2. Mesures et résultats	100
	V.2.3. Repiégeage des trous	108
V.3.	Les centres mixtes dans CsBr	108
VI.	PROBLEMES ANNEXES	117
VI.1.	Concentration de centres V_K	117
VI.2.	Recherche de l'électron piégé	123
	VI.2.1. Le Thallium Tl°	125
	VI.2.2. Le Thallium Tl^{++}	126
	VI.2.3. Le Sodium Na°	127
VI.3.	Largeur de raie et saturation	129
VII.	DETECTION OPTIQUE DE LA RPE DANS CsI : Na^+	135
VII.1.	La CsI : Na^+ - résultats de luminescence	135
VII.2.	Effets de champs magnétiques forts et faibles sur la phosphorescence	136
VII.3.	Le spectre de RPE détecté optiquement	138
VII.4.	Saturation continue et réponse transitoire	140

VIII. CONCLUSIONS	145
VIII.1. Propriétés statiques	145
VIII.2. Propriétés dynamiques	146
VIII.3. Détection optique	148
APPENDICE	149
Résultat de la diagonalisation de l'hamiltonien de spin pour une orientation quelconque du champ magnétique	149
BIBLIOGRAPHIE	151
REMERCIEMENTS	154
CURRICULUM VITAE	155

I. INTRODUCTION

I. 1 Généralités

Le trou autopiégé, ou centre V_K , est un défaut ponctuel qui ne fait pas intervenir de lacune, d'interstitiel ou d'impureté. C'est un défaut de charge localisé dans le réseau cristallin et accompagné d'un faible déplacement des ions avoisinants. Ainsi, la pureté chimique du cristal n'est pas affectée par la présence de tels défauts.

Le centre V_K a été identifié en 1957 par Castner et Känzig /1/. Leur étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) fut suivie rapidement d'investigations dans le domaine optique par le groupe de Delbecq /2/, /3/. Ces deux approches ont permis de comprendre de façon assez approfondie la nature du centre V_K dans les halogénures alcalins. Ces succès expérimentaux suscitèrent quelques travaux théoriques importants dont ceux de Jette et al. /4/. Cependant, tous ces efforts étaient essentiellement concentrés sur les halogénures alcalins de type NaCl, à structure cfc, les halogénures de césium, à structure cs étant peu étudiés. D'autres cristaux ioniques peuvent contenir des centres V_K , ce sont en particulier des halogénures d'alcalino-terreux /5/, et les halogénures d'ammonium /6/.

Si les propriétés optiques des centres V_K dans le CsI sont un sujet d'étude depuis longtemps entrepris dans le groupe de luminescence de notre Institut, la détection des centres V_K par RPE est plus récente et fait l'objet de ce travail. En fait quelques tentatives ont été menées dans les halogénures de césium auparavant; ce sont les essais de Porret dans CsI /7/, ceux non publiés de Luchick dans CsBr /8/ et de Hugues et Allard

dans CsCl /9/. Citons finalement le travail théorique de Iida et Monnier /10/, utilisant les résultats d'absorption optique des centres V_K .

La méthode de la RPE est un moyen d'investigation puissant pour l'étude des défauts ponctuels paramagnétiques. Elle est non destructive et ne nécessite que des échantillons de petite taille. Depuis son invention et son application à la physique des défauts, elle n'a pas cessé de donner des informations nombreuses et précises sur la structure, la symétrie, les propriétés électroniques et la dynamique des centres paramagnétiques.

I. 2. Production des trous autopiégés.

Lorsqu'on soumet un monocristal d'halogénure alcalin placé à basse température à un faisceau de rayons X, il s'y crée des paires électron-trou dont les membres se séparent rapidement.

La bande de valence des halogénures alcalins est formée par les couches np des ions halogènes. Le quantum de radiation arrache un électron de cette bande pour l'envoyer dans la bande de conduction.

Le trou est immédiatement piégé (en 10^{-12} s) dans le réseau, le champ coulombien qu'il y crée provoque un déplacement des ions favorisant ainsi la formation

d'un puits de potentiel dans lequel il tombe. C'est l'auto-piègée. La relaxation du réseau mettant en cause essentiellement deux ions halogènes plus proches voisins, est donc axiale. Finalement, le trou se trouve pris sur ces deux ions simultanément, entre lesquels il favorise la création d'une liaison covalente. Le trou et les deux ions halogènes forment ainsi un ion moléculaire X_2^- qui est nommé centre V_K lorsqu'il est considéré dans l'environnement du réseau cristallin. Pour sa part l'électron qui se trouve dans la bande de conduction y est mobile et cherche donc à se stabiliser. Deux possibilités essentielles s'offrent à lui :

- a) Il peut se trouver attiré par le champ coulombien créé par le centre V_K . Il y aura alors la formation de l'exciton autopiégé, dont la recombinaison donne lieu aux émissions intrinsèques caractéristiques. Ce phénomène est étudié dans le CsI de façon approfondie depuis plusieurs années dans le groupe de luminescence de notre Institut. Plusieurs thèses y ont été consacrées, la dernière en date étant celle de Pellaux /11/.

- b) L'électron peut aussi s'approcher d'un défaut ou d'une impureté et s'y piéger. On sait en effet que les centres F sont capables de piéger des électrons pour former des centres F'. Cependant il s'est avéré que l'efficacité des centres F n'est pas très grande. De plus, il a été démontré expérimentalement que la création de centres F par irradiation X dans le CsI est impossible. Cela incite à choisir un autre type de piège à électrons et certaines impuretés peuvent remplir ce rôle. La présence d'impuretés peut être accidentelle, vu la difficulté

de purifier les halogénures alcalins à moins d'un ppm d'impuretés; elle est le plus souvent intentionnelle et en concentration connue. La concentration en centres V_K sera donc tributaire de l'efficacité et du nombre de trappes à électrons. Le ion Tl^+ en position substitutionnelle s'est montré très efficace dans tous les halogénures alcalins. Dans le CsI, le ion Na^+ a aussi été testé et est apparu encore meilleur que le Tl^+ .

Notons que si l'impureté n'est pas indispensable à la formation du centre V_K , elle est pourtant nécessaire à son maintien.

I. 3. Nomenclature

Le nombre des défauts ponctuels découverts dans les cristaux ioniques n'a pas cessé de croître au cours des vingt dernières années. Les apparitions successives de nouveaux défauts ont nécessité de nouvelles dénominations. Certains défauts, nommés lors de leur découverte, se sont révélés plus complexes au cours d'études ultérieures, le nom qui leur avait été attribué alors, peut n'être plus tout à fait justifié, ou insuffisant, ou encore s'appliquer à plusieurs défauts différents. Ces considérations ont incité plusieurs chercheurs à mettre de l'ordre dans la nomenclature des centres colorés dans les cristaux ioniques. Les derniers à avoir apporté une bonne cohérence dans le domaine sont Sonder et Sibley /12/. Nous suivrons en

règle générale leur notation pour les trous autopiégés et les centres associés.

Dans les halogénures alcalins, l'halogène est souvent symbolisé par la lettre X, si bien que le trou piégé sur deux ions halogènes X^- est noté $[X_2^-]$. Cette notation permet ainsi de comprendre qu'il s'agit d'un ion moléculaire chargé négativement. Les parenthèses carrées indiquent que ce ion est enfermé dans un réseau cristallin. Il est possible de placer un signe à l'extérieur de ces parenthèses, indiquant ainsi la charge du défaut par rapport au cristal. Le sodium $[Na^0]$ dans CsI par exemple, peut être considéré comme un atome métallique dans la matrice cristalline. En position substitutionnelle d'un ion césium, il est chargé négativement. Par contre le sodium $[Na]^0$ étudié par Tohver et al. dans CaO /13/ est un trou piégé au voisinage d'un Na^+ substitué au Ca^{++} . Dans le cristal c'est l'ion $[Na^{++}]$.

Au cours de ce travail, on utilisera la notation de centre V_K ou celle plus chimique de $[X_2^-]$ selon les besoins. La première, plus connue mais moins parlante permet encore une certaine souplesse puisqu'on peut y adjoindre un indice inférieur droit, marquant la présence d'un ion alcalin étranger substitué à un alcalin indigène à proximité immédiate du trou. Comme pour le centre F qui devient centre F_A , le centre V_K devient V_{KA} ou même V_{KAA} si un ou deux alcalins étrangers sont en proches voisins du ion moléculaire.

Lorsque le trou est piégé sur deux halogènes différents pour faire un centre mixte, la notation chimique est plus explicite. Si le ion halogène étranger est noté Y, le ion moléculaire devient $[XY^-]$.

Certains auteurs appliquent la notation chimique $[X_2^-]$ pour désigner le centre H. Cette pratique peut prêter à confusion car quoique la structure électronique du centre H soit proche de celle du centre V_K , sa position dans le cristal est très différente, il s'agit en effet d'un trou autopiégé sur deux halogènes mais dont l'un était en position intersticielle avant le piègeage. Le défaut est ainsi neutre dans le cristal. Des études précises par RPE ont montré qu'en réalité la fonction d'onde du trou s'étend sur quatre halogènes placés sur un même axe, avec prédominance sur les deux médians. Une notation chimique cohérente pour le centre H serait alors $[X_4^{3-}]^0$.

I. 4. But et présentation du travail

Après une description des méthodes et outils expérimentaux, on s'attardera sur l'étude du spectre de RPE des centres $[X_2^-]$. Cet examen comporte comme motif essentiel l'extraction des paramètres de l'hamiltonien de spin. Ces paramètres ne signifiant rien de physiquement concret, ils seront mis en relation au chapitre IV, avec des grandeurs plus physiques comme des énergies de niveaux électroniques et des fonctions d'ondes. Ces résultats seront comparés avec ceux déjà connus pour les centres $[X_2^-]$ dans les halogénures alcalins à structure cfc.

Un deuxième volet de ce travail a pour objet la connaissance du comportement dynamique des centres V_K sous des stimulations telles que la lumière ou la température. Ce genre d'étude a déjà été entrepris dans CsI par des méthodes optiques /11/, /14/. Notre but est ici de les confirmer et de les compléter en les étendant aux autres halogénures de césium. Cette étude se prolonge en particulier dans le CsBr avec l'observation des centres mixtes.

A ces deux parties importantes s'ajoutent quelques autres considérations moins fondamentales et traitées dans le chapitre VI.

Un chapitre particulier est consacré aux mesures de détection optique d'un spectre de RPE qui apparaît sur la phosphorescence dans CsI : Na^+ . Il s'agit là d'une observation originale dont les résultats encourageants n'ont pas encore permis de comprendre complètement le phénomène.

II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II. 1. Généralités

Lorsqu'un système de spins électroniques $S = \frac{1}{2}$ est placé dans un champ magnétique H , les deux sous-niveaux Zeeman se séparent, leur différence d'énergie étant donnée par :

$$\Delta E = g \beta H$$

avec g : facteur de Landé (2,00232 pour l'électron libre)
 β : magnéton de Bohr ($9,2741 \cdot 10^{-21}$ erg G^{-1})

Si de plus, une onde électromagnétique est envoyée sur le système, il y a une absorption de puissance lorsque la fréquence ν de l'onde est telle que $\Delta E = h\nu$. L'égalité écrite plus haut devient alors une condition de résonance.

On a le choix entre deux voies pour atteindre cette condition: les deux variables étant la fréquence de l'onde et le champ magnétique, il suffit de varier l'une et de garder l'autre constante. La résonance paramagnétique électronique utilise la technique de la variation du champ magnétique, l'échantillon à étudier étant placé dans une cavité résonnante dont les dimensions conditionnent la fréquence propre.

Il ne peut y avoir une absorption de puissance par le système de spins que dans la mesure où les populations des deux sous-niveaux Zeeman ne sont pas égales. Comme les différences de populations sont fortement tributaires de la température, il est souvent indispensable de refroidir l'échantillon pour pouvoir détecter

une absorption. Ce refroidissement est d'autant plus nécessaire pour l'étude des centres V_K qu'ils ne sont stables qu'à basse température.

Le système de refroidissement, la mesure et le contrôle de la température ont été suffisamment peu modifiés depuis la description faite par Ruedin /15/ pour qu'il ne soit pas nécessaire d'y revenir. Il suffit de rappeler que le cryostat permet de maintenir l'échantillon à n'importe quelle température comprise entre 1,8 K et la température ambiante. De plus, il est muni de trois fenêtres en quartz permettant les accès optiques.

Les cavités résonnantes utilisées sont des cylindres de cuivre à parois épaisses et oscillant dans le mode TE_{111} . Des modes d'ordre plus élevé permettent en général des facteurs de qualité plus grands et par conséquent une meilleure sensibilité du spectromètre; cependant, les dimensions des cavités sont limitées par celles du cryostat d'abord et par l'écartement des pôles de l'électroaimant ensuite.

Les irradiations X et optiques de l'échantillon sont effectuées lorsqu'il se trouve dans la cavité de mesure et à basse température dans le cryostat.

II. 2. Détection homodyne

La détection du signal de résonance consiste en la réception de variations de puissance microonde sur un cristal détecteur qui a pour rôle de convertir cette puissance microonde en tension électrique. Sous cette forme le signal peut alors être amplifié, traité et enregistré.

La description du spectromètre se divise en plusieurs parties :

- a) Production des microondes: le générateur est un klystron reflex X-13 de Varian émettant une onde monochromatique dans la bande X (8,2 - 12,4 GHz). La fréquence peut être modifiée soit mécaniquement, soit électriquement en agissant sur la tension du réflecteur.
- b) Mesure et stabilisation de la fréquence microonde : l'accord de la cavité avec l'onde incidente doit être parfait pour garantir une bonne sensibilité du spectromètre. Cela nécessite une stabilisation efficace de la température de la cavité d'une part et de la fréquence du klystron d'autre part. Pour cela, une fraction de l'onde émise par le klystron est prélevée au moyen d'un "T magique" (cf fig. 1) et envoyée sur un stabilisateur de fréquence microonde MOS-1 de Microwave System. L'onde est ainsi asservie à une harmonique d'un quartz de précision thermostatisé. Tout déplacement de fréquence provoque une tension continue qu'on superpose à la tension du réflecteur, ce qui corrige la fréquence du klystron et la maintient à une valeur fixe.

La lecture de la fréquence du quartz permet en plus de déterminer de façon très précise la fréquence microonde. Une connaissance préalable relativement grossière est cependant nécessaire, ce qui s'obtient au moyen d'une cavité calibrée (W).

- c) Modulation du champ magnétique : le facteur de bruit du détecteur microonde augmentant en raison de l'inverse de la fréquence de modulation (bruit en $1/f$), il est nécessaire que celle-ci soit aussi élevée que possible. Une valeur de 100 kHz donne déjà de bons résultats. Le problème est alors de produire un champ magnétique alternatif à cette fréquence à l'endroit de l'échantillon. Deux variantes ont été mises en pratique. La première consiste à placer une boucle de courant à l'intérieur de la cavité, à proximité de l'échantillon. Ce système a l'inconvénient de détériorer quelque peu le facteur de qualité de la cavité, d'obscurcir partiellement l'échantillon par la présence du fil lors des traitements optiques et de ne produire qu'un champ de modulation assez faible. Par contre il permet une cavité en cuivre massif, nécessaire pour assurer une bonne inertie thermique et une connaissance précise de la température de l'échantillon. L'autre possibilité revient à utiliser un bobinage situé sous la cavité; le champ de modulation atteint l'échantillon en passant à travers le fond de la cavité sur lequel il est posé. Ce fond de la cavité doit alors être usiné dans un matériau diélectrique sur lequel une fine couche d'or ou d'argent est déposée. L'épaisseur de la couche doit être telle que les microondes ne puissent pas la traverser alors qu'elle doit être transparente au champ de modulation. Cette géométrie

permet d'atteindre des champs voisins de 20 Gauss à l'endroit de l'échantillon. Cependant, à de telles intensités, et en plus d'un échauffement par effet Joule, les courants de Foucault produits dans les parois de la cavité interagissent avec le champ magnétique statique, provoquant des vibrations mécaniques nuisibles à la sensibilité du spectromètre.

d) Détection et amplification du signal de RPE : le couplage de la cavité avec le guide d'onde est réglé de telle façon qu'une partie de la puissance microonde est réfléchiée par la cavité. Cette réflexion est utilisée pour polariser le détecteur et ainsi améliorer son taux de conversion. Il s'agit d'une diode à jonction métal-semiconducteur (diode Schottky) de type 1N23. Elle est utilisée comme détecteur aussi bien en réception homodyne que superhétérodyne. Dans ce dernier cas elle devient diode mélangeuse. Son taux de conversion optimal est atteint pour une puissance microonde incidente voisine de 1 mW.

Par la présence d'un élément métallique mobile dans la branche de guide d'onde opposée à la cavité, il est possible d'adapter les impédances des diverses branches du "T magique" et ainsi optimiser la puissance sur le détecteur. Le signal de résonance qui apparaît à la sortie du détecteur est sous la forme d'une tension alternative à la fréquence de modulation. Cette tension est d'abord amplifiée sélectivement puis démodulée par un détecteur sensible à la phase (lock-in PAR 124A). La sortie du lock-in fournit une tension continue proportionnelle à la dérivée de la raie de résonance.

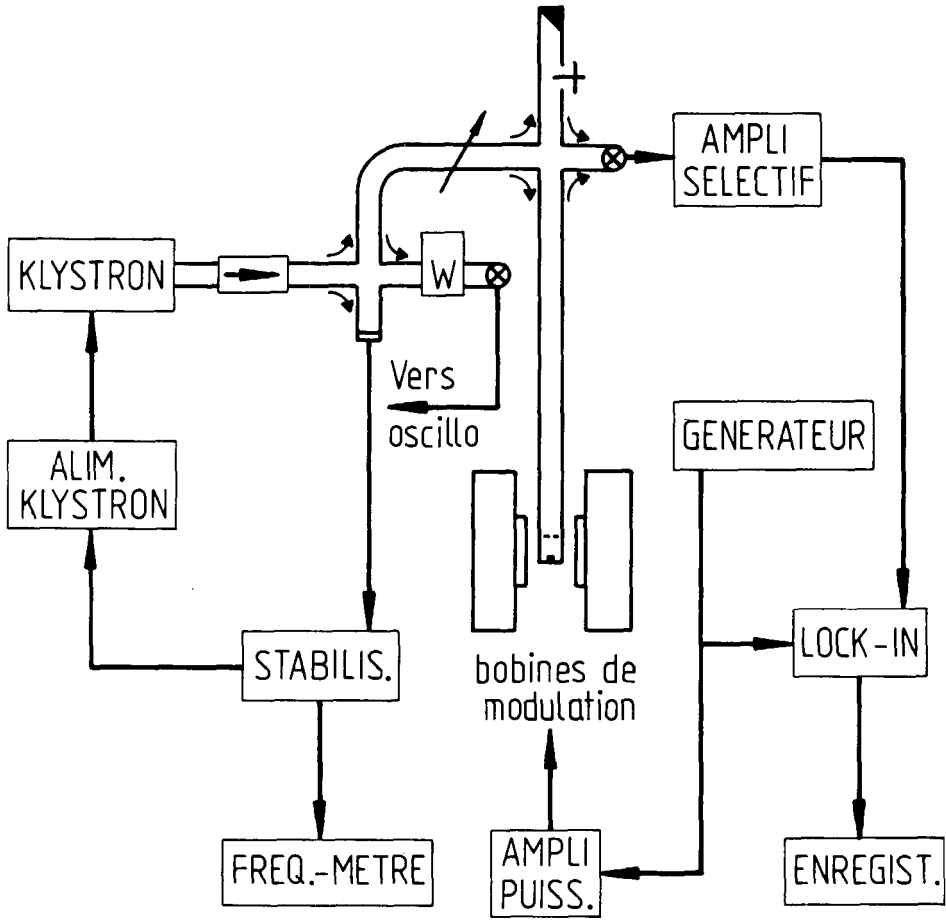


Fig. 1 Schéma du spectromètre en détection homodyne.

II. 3. Double modulation

Certains spectres de RPE peuvent présenter plusieurs raies se recouvrant partiellement de telle sorte qu'il est parfois impossible de les distinguer et les dénombrer. La résolution du spectre en champ magnétique augmentant avec l'ordre de dérivation des raies par rapport au champ magnétique, il suffit alors d'introduire une modulation supplémentaire à une fréquence $\nu_{m2} \ll \nu_{m1}$ pour obtenir la deuxième dérivée du signal d'absorption. Ainsi, à la sortie du lock-in accordé à la fréquence ν_{m1} apparaît un signal de fréquence ν_{m2} pourvu que la constante d'intégration soit assez faible, c'est-à-dire que $\nu_{m2} \cdot RC \ll 1$. Ce signal est alors reçu par un deuxième lock-in, accordé à la fréquence ν_{m2} , dont il en sort la dérivée.

Pratiquement, la fréquence de modulation principale ν_{m1} est choisie à 100 kHz. La constante d'intégration du lock-in peut être abaissée à 1 ms ce qui permet une deuxième fréquence de modulation ν_{m2} inférieure à 100 Hz. Une telle modulation s'obtient par des bobines fixées sur les pôles de l'électroaimant, à l'extérieur du cryostat.

En fait, une deuxième modulation n'est pas indispensable pour obtenir la deuxième dérivée; la détection du signal sur la fréquence $2\nu_{m1}$, première harmonique du signal donne le même résultat. Cependant, cette méthode abaisse considérablement le rapport signal sur bruit. Quand celui-ci est suffisant, l'association des deux méthodes permet l'enregistrement de la troisième dérivée. Comme avantage supplémentaire, la deuxième dérivée permet la reconnaissance immédiate du type de profil d'une raie de RPE.

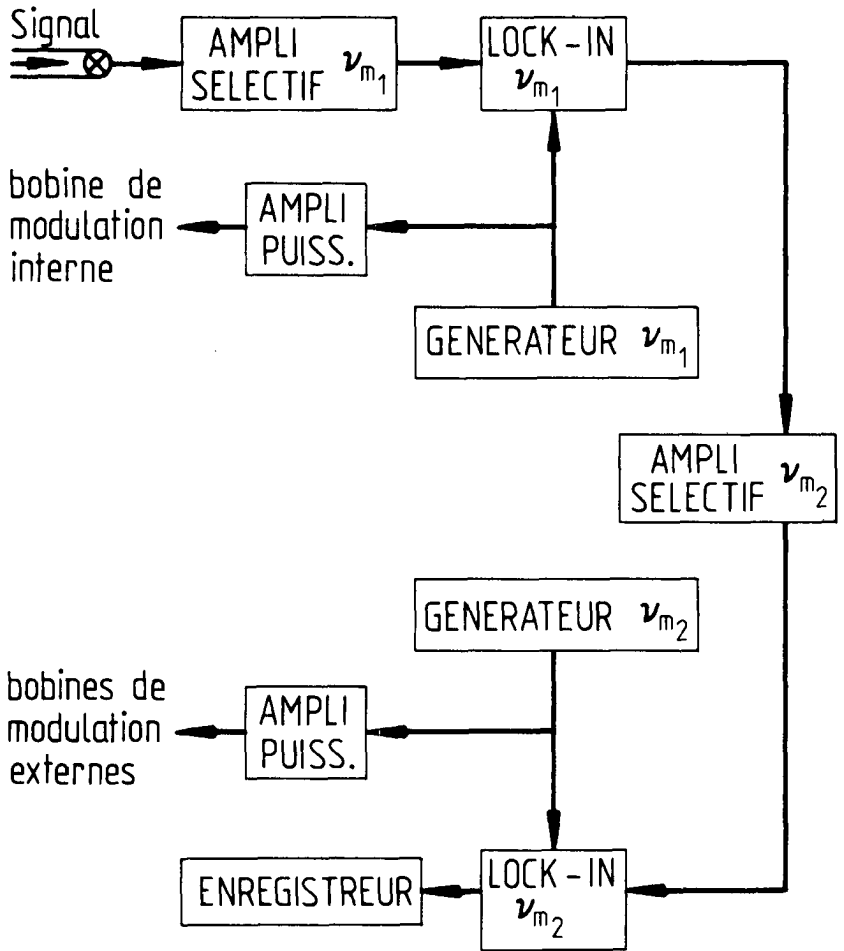


Fig. 2 Système de détection à double modulation pour l'enregistrement de la deuxième dérivée des raies de résonance.

II. 4. Détection superhétérodyne

a) Principe : on a vu qu'il est indispensable que le signal microonde tombant sur le détecteur soit modulé à une fréquence suffisamment élevée pour en minimaliser le bruit. Il peut cependant être nécessaire de moduler à basse fréquence le champ magnétique ou une autre sollicitation pour respecter des conditions de relaxation. Cela peut se réaliser sans perdre de la sensibilité en faisant usage d'un système à changement de fréquence, ou superhétérodyne. Le principe en est le suivant :

Le signal microonde de fréquence ν_1 , modulé à une basse fréquence ν_m , atteignant le détecteur y est mélangé à une deuxième onde de fréquence légèrement voisine ν_2 . A la sortie du détecteur, qui devient cristal mélangeur, le signal est porté par l'onde de fréquence intermédiaire de fréquence

$\nu_{IF} = |\nu_1 - \nu_2|$. Cette fréquence est généralement choisie à 30 MHz, donc suffisamment élevée pour éviter le bruit en $1/f$ du détecteur. Après une préamplification, l'onde à 30 MHz est reçue sur un deuxième détecteur qui la démodule et en extrait le signal oscillant à la fréquence ν_m . Dès lors, la suite de la détection est identique à celle suivie pour la méthode homodyne, en ce sens que le signal est amplifié sélectivement à la fréquence ν_m et démodulé par un lock-in.

- b) Réalisation : deux sources de microondes sont nécessaires et pour cela, deux klystrons de même type ont été utilisés. L'un sert à exciter le système de spins comme pour la méthode homodyne, c'est le klystron signal (KS), et l'autre sert à produire le mélange au niveau du détecteur, c'est le klystron local (KL). Une fraction de la puissance émise par les deux klystrons est prélevée et envoyée dans un synchronisateur (modèle PLS de Microwave System) afin de maintenir constante la différence de fréquence ν_{IF} entre les deux klystrons. Le rôle du klystron local est aussi de produire une tension de polarisation du détecteur. Cette polarisation n'étant plus due à une réflexion de la cavité, la méthode permet de travailler à de très faibles puissances incidentes sur la cavité, ce qui peut devenir nécessaire dans le cas de systèmes de spins saturant facilement. La modulation à basse fréquence du champ magnétique est obtenue au moyen de bobines placées sur les pôles de l'électroaimant. Pour atteindre l'échantillon, le champ magnétique alternatif doit traverser le cryostat et les parois de cuivre de la cavité. A basse température la profondeur de pénétration devient très faible, ce qui nécessite une modulation de fréquence inférieure à 50 Hz.
- c) Stabilisation automatique de la fréquence microonde : le principal inconvénient de la détection superhétérodyne en RPE est la grande sensibilité du spectromètre aux désaccords de fréquence de la cavité de mesure, ce qui a imposé l'installation d'un système de contrôle automatique de la fréquence microonde (CAF). Ainsi, toute variation de fréquence de la cavité,

due à des effets thermiques, est ressentie par le klystron signal qui corrige sa fréquence pour rester accordé. De plus, par la synchronisation, le KL suit le KS de sorte que les deux klystrons sont pilotés par la cavité de mesure. Le problème revient ainsi à connaître quantitativement les désaccords de la cavité pour pouvoir les corriger. Dans ce but, on superpose une tension alternative de faible amplitude à la tension de réflecteur du KS, ce qui a pour effet de moduler la fréquence microonde à une fréquence ν_s au voisinage de la fréquence propre de la cavité. Un signal microonde modulé à la fréquence ν_s arrive alors sur le détecteur. L'amplitude et la phase du signal de fréquence ν_s est analysé par un amplificateur lock-in qui produit une tension continue et de signe adéquat qu'on superpose à la tension de réflecteur du KS par l'intermédiaire de la stabilisation. L'accord de la cavité est réalisé lorsque aucun signal à la fréquence

ν_s ne parvient au détecteur. La fréquence ν_s est choisie de telle sorte qu'elle soit suffisamment éloignée de ν_m pour ne pas perturber le signal de RPE.

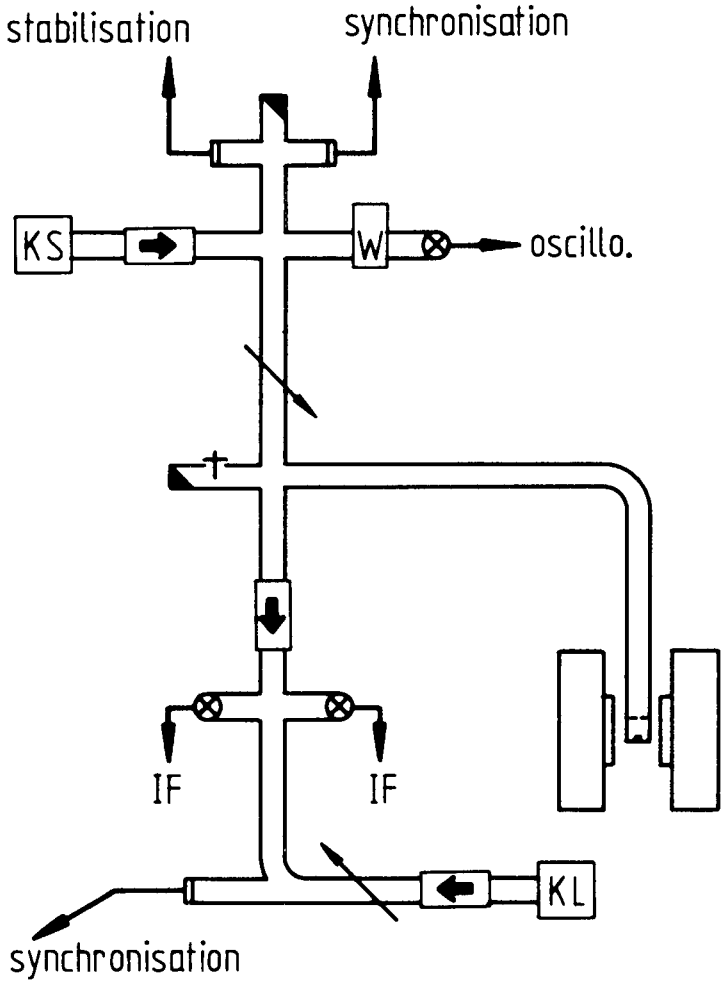


Fig. 3 Schéma du spectromètre en détection superhétérodyne. Partie microonde.

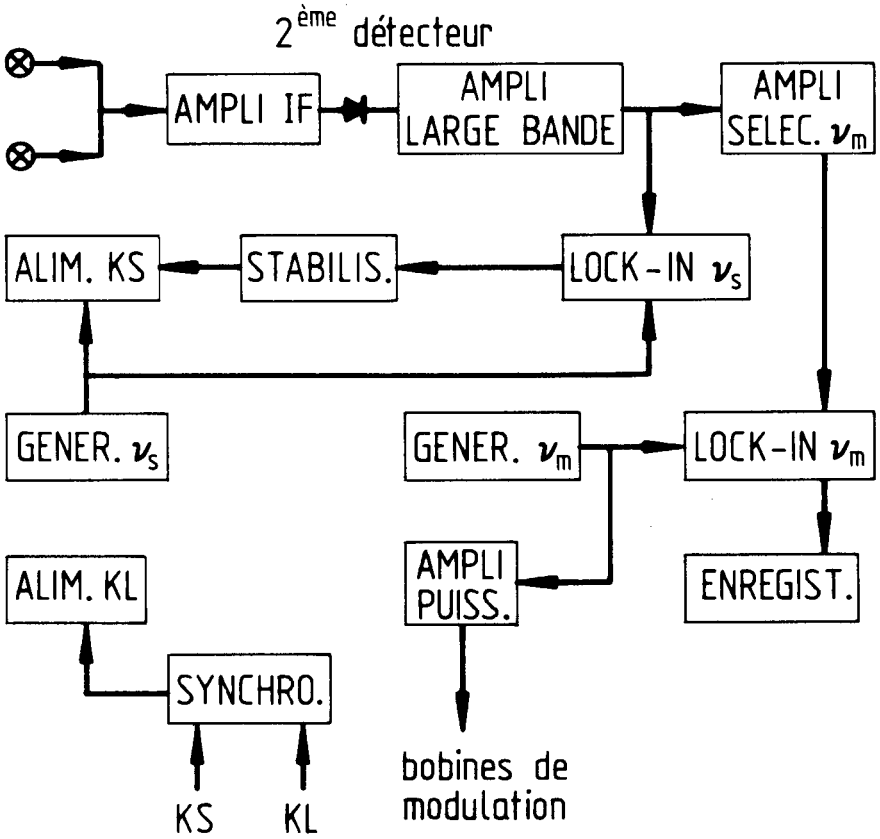


Fig. 4 Schéma du spectromètre en détection superhétérodyne. Partie électronique.

II. 5. Double résonance électronique et nucléaire

- a) Idée et but : lorsqu'un spin électronique est placé dans un réseau cristallin, il ressent en plus du champ statique extérieur H , les champs magnétiques hyperfins des noyaux environnants, ce qui a pour effet de provoquer une condition de résonance pour chaque type de noyaux inéquivalents, donc autant de raies de résonance. Généralement, ces raies sont très rapprochées et on n'en observe que la superposition qui apparaît comme une raie unique élargie inhomogènement. La perte de résolution qui en résulte peut être hautement compensée par l'application de la méthode de double résonance électronique et nucléaire (ENDOR) inventée par Feher /16/.
- b) Principe : expérimentalement la méthode consiste à réaliser tout d'abord la condition de résonance électronique en réglant la valeur du champ magnétique H sur le sommet de la raie de RPE. La puissance microonde doit être suffisante pour saturer au moins partiellement les spins électroniques. On produit alors une désaturation en agissant avec une onde radiofréquence sur l'échantillon. Cette onde est balayée en fréquence et on observe des variations de l'intensité du signal de RPE chaque fois que la radiofréquence (rf) réalise des conditions de résonance nucléaire. L'environnement nucléaire d'un spin électronique peut ainsi être mis en évidence. Une des toutes premières utilisations de cette méthode a été la vérification du modèle des centres F par Feher /17/. L'ENDOR des centres V_K dans les fluorures alcalins a été examiné par le groupe de Miher /18/.

c) Réalisation pratique : le dispositif expérimental se compose d'un spectromètre de RPE avec détection superhétérodyne auquel on adjoint un générateur rf alimentant une bobine d'excitation. Quelle que soit la géométrie utilisée pour la bobine et la cavité, le champ magnétique associé à l'onde rf doit être perpendiculaire au champ statique H à l'endroit de l'échantillon.

La rf est hachée à basse fréquence et le signal ENDOR est détecté de façon synchrone par un amplificateur lock-in, alors que la fréquence de la rf est balayée lentement. Une autre possibilité est de détecter en large bande le signal ENDOR sans hacher la rf. Elle est alors balayée rapidement et les passages successifs sont accumulés dans un "signal averager".

La principale difficulté rencontrée dans la technique d'ENDOR, et qui n'est pas encore résolue dans notre laboratoire est l'isolation du système de détection de la radiation produite par le système d'excitation rf.

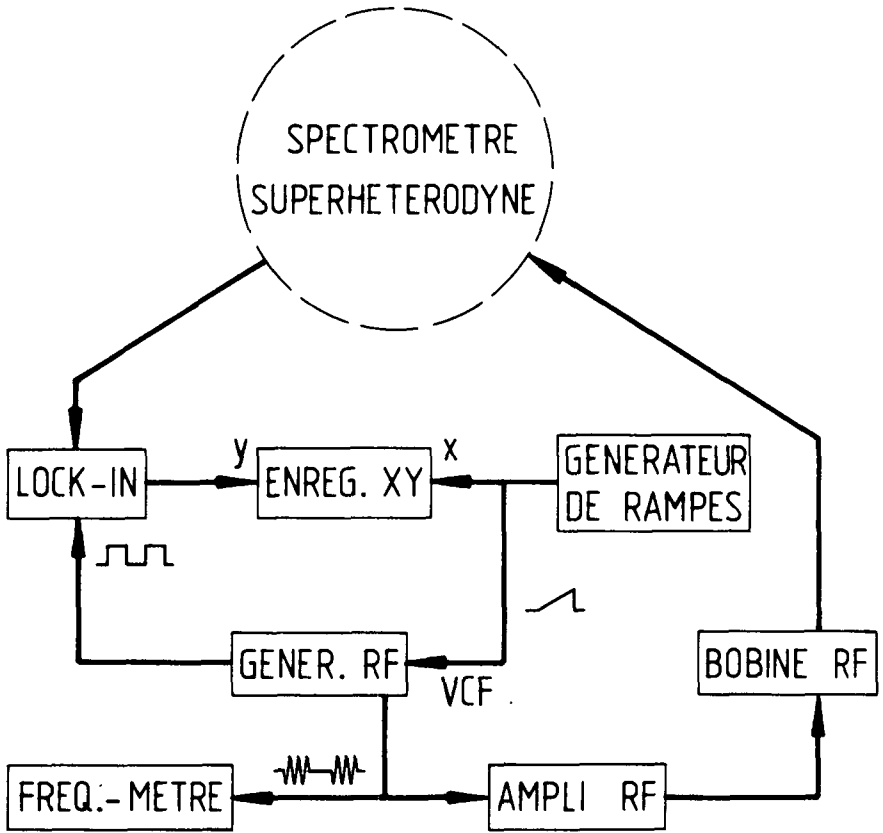


Fig. 5 Schéma du spectromètre ENDOR .

II. 6. Mesure et stabilisation du champ magnétique statique

En plus de la fréquence microonde, la position en champ magnétique des raies de RPE doit être connue avec précision. Cela nécessite non seulement une bonne homogénéité du champ mais surtout un moyen précis de le mesurer. La résonance magnétique nucléaire (RMN) des protons de l'eau est la méthode généralement utilisée, la raie de RMN étant unique et très étroite ($\Delta H \lesssim 1 \text{ G}$). La sonde contenant l'eau est fixée sur l'un des pôles de l'électroaimant à environ 3 cm de l'échantillon, sur l'axe du champ magnétique. La condition de résonance nucléaire des protons fournit les valeurs de champ magnétique par la lecture de la fréquence de résonance. La relation est :

$$H = 4,25771 \cdot \nu$$

pour H exprimé en kG et ν en MHz.

Lors de l'enregistrement des spectres de RPE, le champ magnétique est varié continuellement, et il ne convient pas de le stabiliser. Par contre il peut devenir utile de le maintenir à une valeur fixe lors d'enregistrement d'ENDOR par exemple.

On parvient à obtenir une stabilité à long terme de l'ordre de 10^{-5} en utilisant la résonance nucléaire selon le principe suivant :

La valeur du champ magnétique étant choisie, on réalise la condition de résonance pour les protons. Le signal de RMN est alors analysé en phase par un lock-in. Toute variation du champ magnétique provoque l'apparition d'une tension d'erreur continue à la sortie du lock-in. Cette tension est amplifiée et utilisée pour alimenter un bobinage placé sur l'un des pôles, produisant ainsi le champ magnétique de correction.

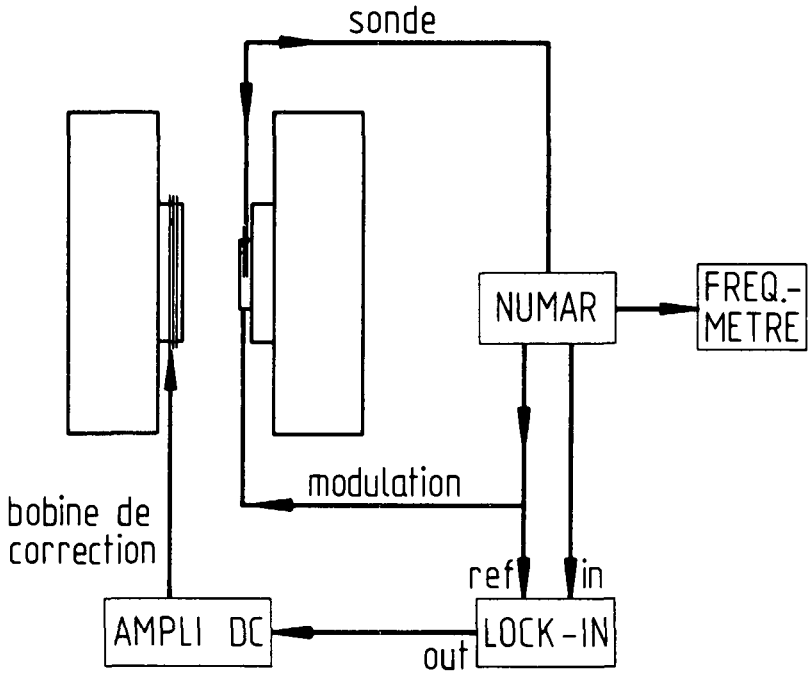


Fig. 6 Stabilisation du champ magnétique statique au moyen de la résonance nucléaire.

II. 7. La détection optique

La description de la partie du montage concernant le dispositif microonde est réduite au minimum sur le schéma, la thèse de M. Ecabert étant suffisamment explicite à ce sujet /19/.

La détection du signal optique est faite au moyen de photomultiplicateurs EMI 9558 QB dont la sensibilité s'étend du visible au proche UV.

Lors de la mesure des effets de champ magnétique seul sur la phosphorescence, la sortie du PM est connectée de façon directe à l'enregistreur. Celui-ci est du type HP 7128 A, muni d'un module d'entrée qui possède un amplificateur DC et un déplacement du zéro (offset) sur une plage de dix échelles pleines. On réduit la bande passante, donc le bruit, en interposant une capacité de valeur importante à la sortie du PM. Les variations de phosphorescence sont observées sur l'enregistreur lorsque le champ magnétique est brusquement enclenché ou déclenché.

L'échantillon est placé dans une cavité microonde comportant trois ouvertures correspondant aux fenêtres de quartz du cryostat. Cela permet l'usage de deux faisceaux de détection et un faisceau d'excitation.

L'échantillon est taillé selon des plans cristallographiques (100) et posé au fond de la cavité de façon qu'une direction (100) soit parallèle au champ H. Les deux faisceaux de détection sont identiques, l'un est perpendiculaire au champ magnétique, l'autre y est parallèle, ce qui nécessite que l'un des pôles de

l'électroaimant soit percé. Les polariseurs sont du type Polaroid HNP'B.

La lumière d'excitation est produite par une lampe à incandescence dont on sélectionne la partie IR du spectre au moyen de filtres Schott RG 1000. L'intensité de l'excitation peut être commandée par l'alimentation de la lampe ou par des filtres gris de densité optique connue.

La plupart des mesures ont été réalisées à 4,2 K. La cavité est alors complètement immergée dans l'hélium liquide. L'ébullition de l'hélium perturbe de manière aléatoire le facteur de qualité de la cavité mais cela n'est que peu gênant en détection optique. Cette ébullition est aussi source de bruit optique par la différence des indices de réfraction du gaz d'hélium formant des bulles et du liquide. Quelques mesures ont été menées à 2 K, température à laquelle l'hélium ne bout plus. Pour y parvenir, il suffit de réduire la pression du gaz au dessus du liquide.

La réponse optique de l'échantillon à l'excitation microonde étant trop faible pour être détectée de façon directe, on utilise les méthodes traditionnelles d'amélioration de sensibilité et de traitement du signal. On distingue deux types de mesure :

- a) les spectres de résonance : les microondes sont hachées à basse fréquence (34 Hz) au moyen de diodes P.I.N. (HP 8735 B) elles mêmes commandées par un générateur émettant un signal carré périodique. Le système de spins répond à la même fréquence et

le signal est amplifié sélectivement et en phase par un lock-in (PAR 124 A).

- b) Réponse transitoire : dans ce cas les diodes P.I.N. sont commandées par un générateur fournissant des impulsions de largeur et de taux de répétition variables (EXACT 7260). Après une amplification à large bande, le signal électrique émis par le PM est envoyé sur un "signal averager" HP 5080 A synchronisé avec l'enclenchement et le déclenchement des microondes. A chaque impulsion, la réponse du cristal est additionnée dans les 1024 canaux du "signal averager". Le signal croît comme le nombre de passages N alors que le bruit, incohérent ne croît que comme \sqrt{N} , ce qui a pour effet d'augmenter le rapport signal sur bruit d'un facteur \sqrt{N} .

Les temps caractéristiques du système physique étant relativement courts, la période entre deux impulsions peut être rendue assez brève (~ 10 ms) ce qui permet d'effectuer un très grand nombre de passages.

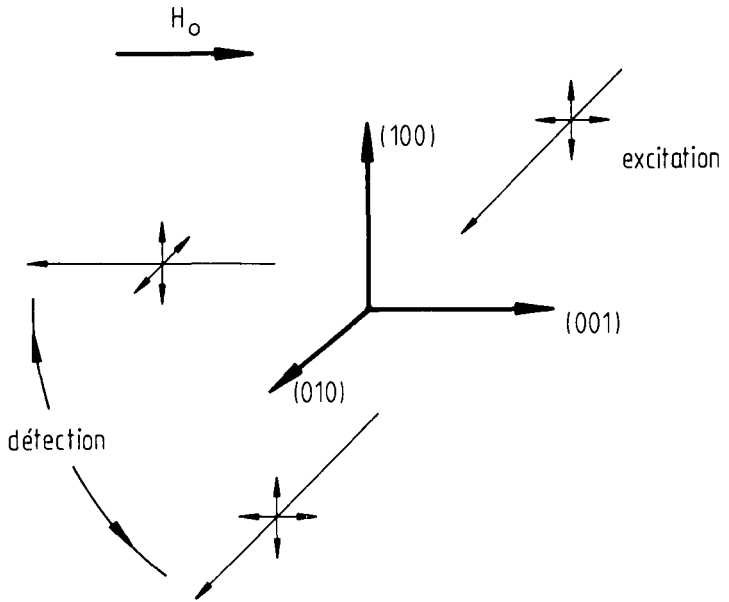


Fig. 7 Géométrie de la détection optique de la RPE.

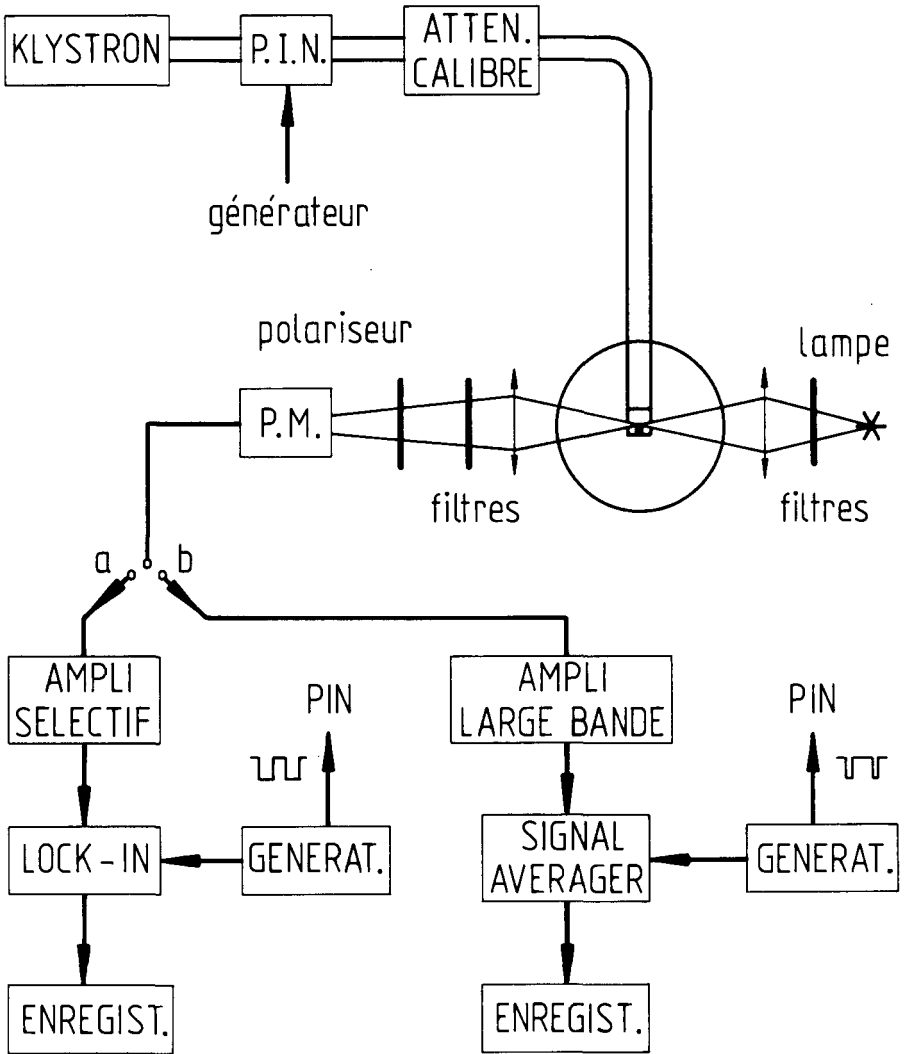


Fig. 8 Schéma du spectromètre en détection optique
position a : enregistrement du spectre de RPE-DO
b : enregistrement de la réponse transitoire.

II. 8. Les échantillons

Les échantillons proviennent de Teledyne Isotopes en ce qui concerne le CsI : Na⁺ et de la maison K. Korth à Kiel pour les halogénures de césium dotés au Thallium. Ils sont reçus sous la forme de monocristaux de plusieurs cm³ dont il faut extraire les échantillons aux dimensions voulues (généralement 2x4x8 mm³).

Les halogénures de césium ne se clivant pas il est nécessaire de recourir à une méthode de radiocristallographie pour déterminer les plans cristallins. L'échantillon est ensuite scié et poli suivant des faces connues. On atteint ainsi une précision angulaire voisine de 1°-2°.

Avant l'introduction dans la cavité microonde, l'échantillon est soumis à un traitement thermique destiné à répartir les agrégats possibles d'impuretés et ainsi augmenter le nombre de pièges à électrons. Pour cela on chauffe l'échantillon jusqu'à une température proche de son point de fusion pendant quelques minutes (exception faite pour le CsCl qui possède une transition de phase à 445 °C). Il est ensuite brusquement refroidi jusqu'à la température ambiante entre deux blocs de cuivre massifs ce qui a pour effet de "geler" les impuretés dans leur position.

Pour des mesures faisant intervenir de la lumière polarisée, le refroidissement est étendu à plusieurs heures, ce qui évite la formation de dislocations qui dépolarisent la lumière dans son parcours au travers du cristal. La perte de centres pièges à électrons est alors notable mais leur nombre reste néanmoins suffisant.

Les irradiations X sont réalisées au moyen d'une station Müller MG 150. Les conditions d'irradiation sont de 150 kV et 10 mA. Le tube est à anticathode de tungstène.

III. LES SPECTRES DE RPE ET L'HAMILTONIEN DE SPIN

III. 1. Identification des défauts

Un spectre de résonance paramagnétique contient d'autant plus d'informations qu'il est complexe et la première tâche de l'expérimentateur qui voit apparaître un signal de RPE sur un enregistrement est de déterminer la nature du centre paramagnétique responsable. Il s'agit de réunir un ensemble suffisant d'indications convergentes, qu'on obtient par l'exploitation judicieuse des spectres. Cette première démarche est nécessaire à l'établissement d'un hamiltonien de spin correct, lequel sera capable de fournir des informations plus quantitatives.

Pour tous les spectres étudiés dans les halogénures de césium, et que nous attribuons a posteriori à des centres V_K , il est apparu des caractéristiques communes :

Les spectres sont composés de plusieurs raies d'intensités inégales, dont le nombre, les positions et les séparations mutuelles varient considérablement avec la direction du champ magnétique statique par rapport aux axes cristallographiques.

On sait que l'électron libre donne lieu à une raie de résonance unique dont la position en champ magnétique est caractéristique du facteur de Landé $g_0 = 2,00232$ par la relation $h\nu = g_0 \beta H$.

La position du centroïde des spectres de RPE dans les halogénures de césium est assez voisine de celle qu'occuperait un électron libre (écart inférieur à 15 %). Cela signifie que le défaut paramagnétique possède un moment cinétique total proche de $\frac{1}{2} \hbar$, une légère contribution de moment orbital provoquant cet écart. Le

facteur g moyen se trouve être supérieur à celui de l'électron libre, ce qui est une première indication pour reconnaître un trou.

La deuxième observation est relative à l'anisotropie des spectres : les halogénures de césium étant de symétrie cubique, il est apparent que le centre paramagnétique n'a pas la même symétrie mais plutôt une ou plusieurs directions privilégiées. La détermination de la symétrie du défaut est réalisable par l'observation des modifications des spectres de RPE lorsque la direction du champ magnétique statique est variée par rapport aux axes cristallographiques. Plaçant les échantillons de telle sorte qu'une direction (100) soit parallèle à H , on constate une simplification considérable des spectres. De plus une rotation de l'échantillon autour de la direction du champ magnétique lorsque celui-ci est parallèle à (100) ne modifie pas les spectres de RPE, ce qui indique que la direction (100) est un axe de symétrie du défaut. Les trois axes (100) étant équivalents dans un système cubique on s'attend à ce que les défauts occupent également ces trois directions, produisant ainsi plusieurs spectres différents mais superposés. Les expériences d'orientation des centres V_K au moyen de lumière polarisée (cf chap. V) sont une démonstration supplémentaire de la nature axiale des défauts.

Le pas suivant de la démarche concerne le nombre de raies : un spin électronique isolé ne produisant qu'une raie unique, il est nécessaire de faire intervenir l'interaction hyperfine pour expliquer le spectre composite. Cette interaction couple les spins nucléaires au spin électronique, la fonction d'onde du trou s'étendant sur les noyaux environnants. Les intensités

des diverses composantes de structure hyperfine sont égales lorsque le couplage ne fait intervenir qu'un seul noyau. A l'opposé, pour un grand nombre de noyaux équivalents, l'enveloppe des diverses composantes de structure hyperfine tend vers une forme gaussienne, la distribution des intensités est donnée par les divers arrangements possibles des moments de spins nucléaires de chaque noyau. C'est le cas des centres F dans les halogénures alcalins dont la structure hyperfine n'est souvent pas résolue. Lorsque le nombre de noyaux est limité à deux, il est facile de voir que l'enveloppe des différentes composantes consiste en deux segments de droite, les intensités étant en progression arithmétique.

Le dénombrement des raies de RPE (ou des groupes de raies pour CsBr) donne immédiatement la valeur du spin des noyaux impliqués, car un spectre de structure hyperfine comprend $(2I + 1)$ raies si I est le spin nucléaire total. Le nombre de raies étant de 11 pour CsI et 7 pour CsBr et CsCl, cela indique que le défaut paramagnétique met en cause deux noyaux d'halogènes plutôt que ceux de l'alcalin, le spin nucléaire du noyau de ^{133}Cs étant de $7/2$.

Le tableau ci-après résume les principales caractéristiques des noyaux d'halogènes /20/.

Le moment magnétique nucléaire μ_N est exprimé en unité du magnéton nucléaire et le moment quadrupolaire est en unité de 10^{-24} cm^2 .

Noyau	Abondance naturelle %	μ_N : moment magnétique	I : spin nucléaire	Q : moment quadрупол.
^{35}Cl	75,53	0,8209	3/2	-0,079
^{37}Cl	24,47	0,6833	3/2	-0,062
^{79}Br	50,54	2,0990	3/2	0,33
^{81}Br	49,46	2,2626	3/2	0,28
^{127}I	100	2,7937	5/2	-0,69

Tableau 1 : caractéristiques des noyaux d'halogènes /20/.

Ainsi on a montré que les spectres de résonance observés sont dûs à un trou localisé sur deux noyaux d'halogène, ce qui lui donne une structure axiale donc anisotrope. Un bon candidat est le centre V_K .

Un autre candidat possible serait le centre H qui peut être considéré en première approximation comme un ion moléculaire $[X_2^-]$ mais dont l'un des halogènes se trouvait en position intersticielle avant le piègeage du trou. Après le piègeage le ion moléculaire occupe une seule lacune anionique dans le cristal. En fait, les spectres de RPE montrent que la fonction d'onde du trou s'étend notablement sur quatre halogènes alignés /21/. Les centres H sont créés par irradiation dans les halogénures alcalins purs conjointement avec les centres F. Ils ont montré une stabilité thermique très faible et cette propriété se retrouve aussi dans CsBr pur où des centres H ont été identifiés par leurs bandes d'absorption optique /22/. D'autre part, en ce qui concerne

le CsI, il est impossible de créer des centres F par irradiation, ce qui est un argument de plus en défaveur du centre H.

La conclusion de cette analyse qualitative est que le défaut paramagnétique dont on observe le spectre de RPE est un ion moléculaire $[X_2^-]$ dont l'orientation est parallèle aux directions (100) du cristal. Dans les halogénures alcalins de type NaCl la structure cristalline est telle que le ion moléculaire est orienté suivant (110) et porte le nom de centre V_K . Cette appellation est étendue aux halogénures de césium.

Cette affirmation permet alors d'utiliser le matériel théorique déjà mis au point pour les centres V_K dans les halogénures alcalins de type NaCl. Pour l'hamiltonien de spin, des modifications minimales seront cependant nécessaires pour tenir compte de la symétrie plus grande du centre V_K dans les halogénures de césium (D_{4h}) que dans les autres halogénures alcalins (D_{2h}).

III. 2 Présentation des spectres de RPE

A. $[I_2^-]$ dans CsI.

Le spin nucléaire du noyau ^{127}I , le seul isotope stable de iode est de 5/2; on s'attend alors à observer 11 raies de structure hyperfine.

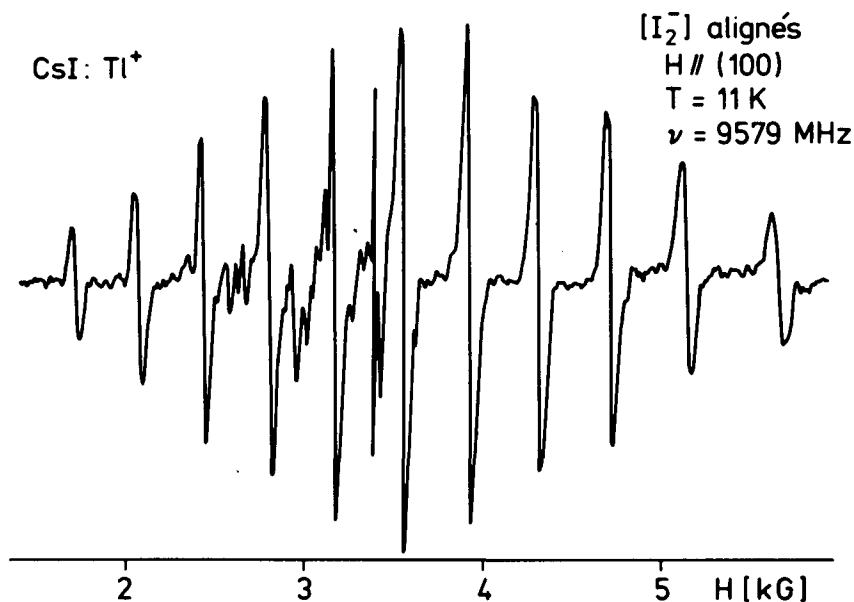


Fig. 9 Spectre de RPE des centres V_K dans CsI : Tl⁺ après traitement optique en lumière polarisée à $\lambda = 604$ nm.
Le vecteur de polarisation est perpendiculaire à la direction de H, cf fig. 23 p. 91.

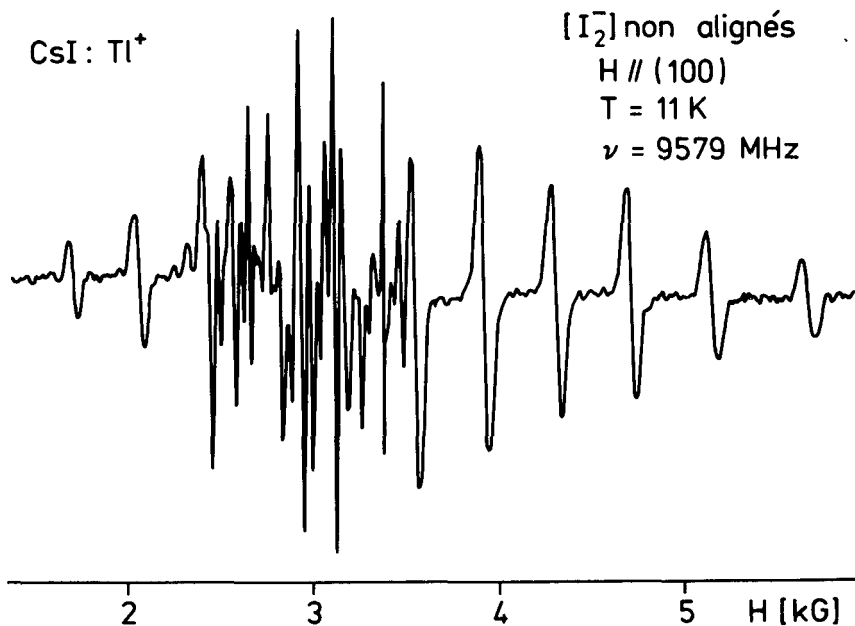


Fig. 10 Spectre de RPE des centres V_K dans CsI : Tl⁺, sans traitement optique.

Des deux spectres présentés, l'un est obtenu après une irradiation de lumière polarisée subséquente à l'irradiation X (cf chapitre V) alors que l'autre est dû à un cristal n'ayant pas subi de traitement optique après l'irradiation X. Pour le premier, la majeure partie des centres dont l'axe est perpendiculaire au champ statique H ont disparu, ne laissant subsister presque que les centres orientés parallèlement au champ H. Il apparaît alors de façon bien nette les 11 raies de structure hyperfine et la répartition caractéristique de leurs intensités.

Le spectre non traité optiquement montre en plus, dans la moitié à bas champ, une zone comprenant un grand nombre de raies plus serrées et dont les recouvrements empêchent une bonne résolution, ce sont les centres perpendiculaires à H.

Vers le milieu de l'enregistrement, la raie fine qui apparaît est due au DPPH, radical libre organique donnant une raie isotrope dont la position est fixée par son facteur g qui vaut 2,0036. Un petit grain de cette substance est souvent placé à proximité de l'échantillon pour donner une indication supplémentaire sur la valeur du champ magnétique statique H.

Les spectres obtenus dans $\text{CsI} : \text{Tl}^+$ et $\text{CsI} : \text{Na}^+$ sont tout à fait superposables, ce qui indique que si la présence d'impuretés est une condition sine qua non pour obtenir des centres V_K en suffisance, elle n'est pas apparente sur les spectres de RPE (cf chap. VI).

B. $[\text{Br}_2^-]$ dans CsBr.

Comme pour CsI, il a été possible de simplifier les spectres en supprimant une partie des centres.

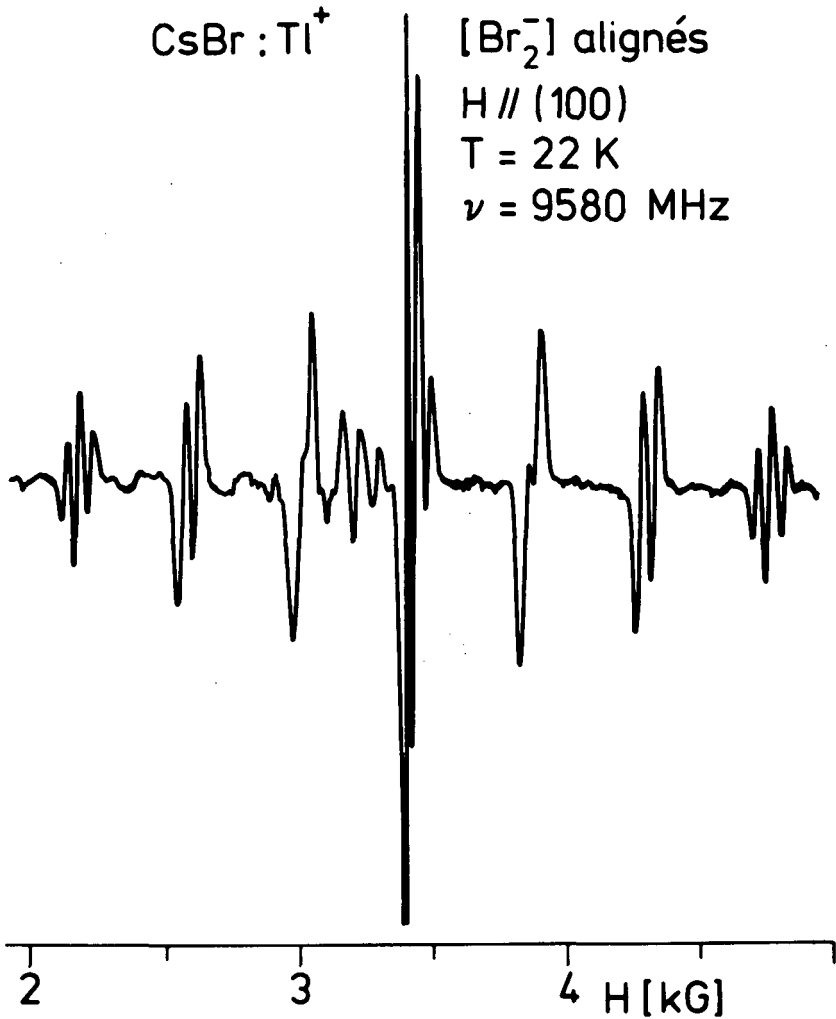


Fig. 11 Spectre de RPE des centres V_K dans CsBr : Tl⁺ après traitement optique en lumière polarisée à $\lambda = 406$ nm. Le vecteur de polarisation est perpendiculaire à la direction de H.

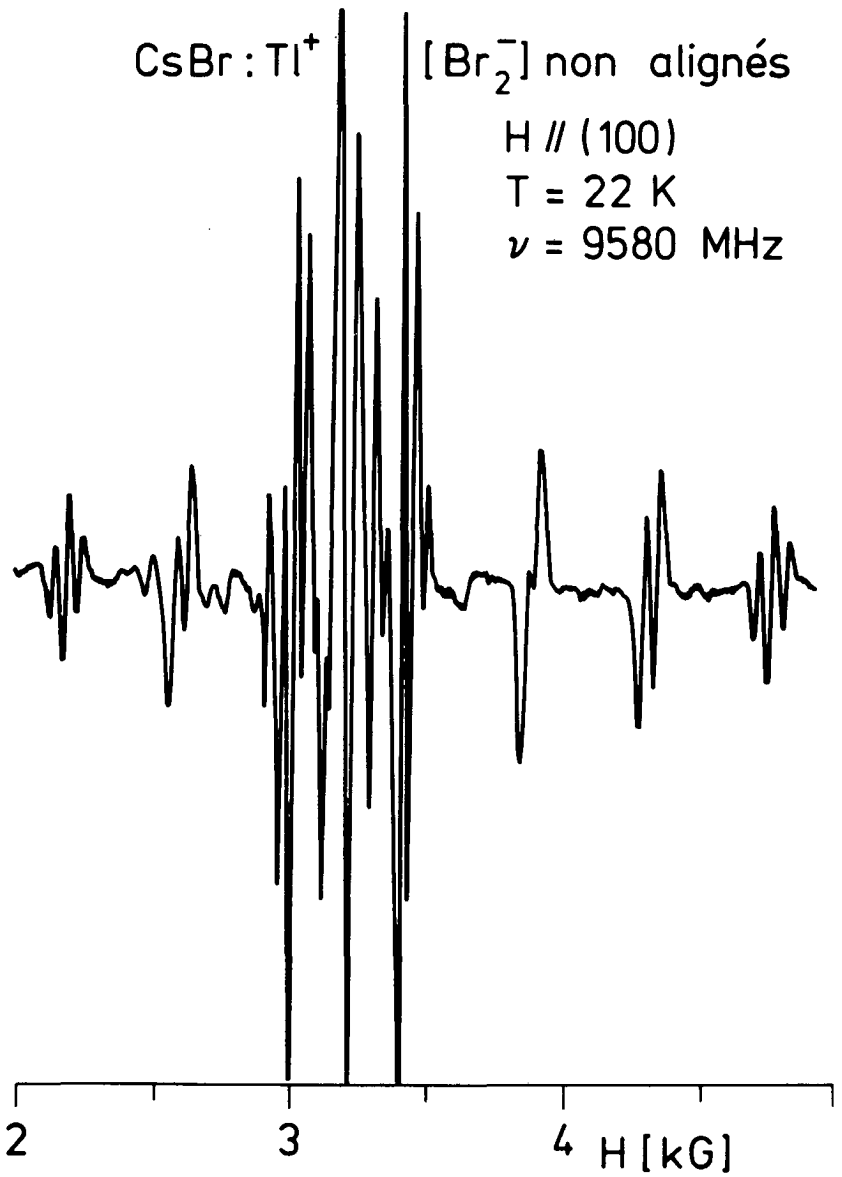


Fig. 12 Spectre de RPE des centres V_K dans CsBr : Ti⁺ sans traitement optique.

Le tableau 1 indique la présence de deux isotopes de brome en proportions presque égales mais dont les moments magnétiques nucléaires diffèrent sensiblement. Les centres V_K étant formés de paires d'halogènes, il s'en suit que trois types de centres $[Br_2^-]$ sont présents simultanément, à raison de 25% de groupements $^{79}Br - ^{79}Br$, 50% de $^{79}Br - ^{81}Br$ et 25% de $^{81}Br - ^{81}Br$. Cet effet isotopique apparaît nettement sur les enregistrements, en particulier sur les groupes de raies extrêmes. On observe ainsi non plus 7 raies de structure hyperfine mais 7 groupes de raies.

Si la largeur des raies était suffisamment faible comme dans KBr par exemple /1/, la non-équivalence des deux noyaux de ^{79}Br et ^{81}Br serait visible par la levée de dégénérescence qu'elle produit.

C. $[Cl_2^-]$ dans CsCl.

La largeur de raie importante est un effet caractéristique des halogénures de césium. On le retrouve dans le cas de la RPE des centres F dans CsI par exemple, dont la raie unique est d'une largeur de 730 Gauss. Ce phénomène est particulièrement gênant pour le centre V_K dans CsCl pour lequel il obscurcit tout effet isotopique.

L'une des raies est particulièrement intense et n'obéit plus à la distribution 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1. On l'attribue à la superposition de l'une des raies due aux centres $[Cl_2^-]$ parallèles au champ H et de l'enveloppe de toutes les raies dues aux centres perpendiculaires au champ.

CsCl: Tl⁺

[Cl₂⁻] non alignés

H // (100)

T = 90 K

$\nu = 9553$ MHz

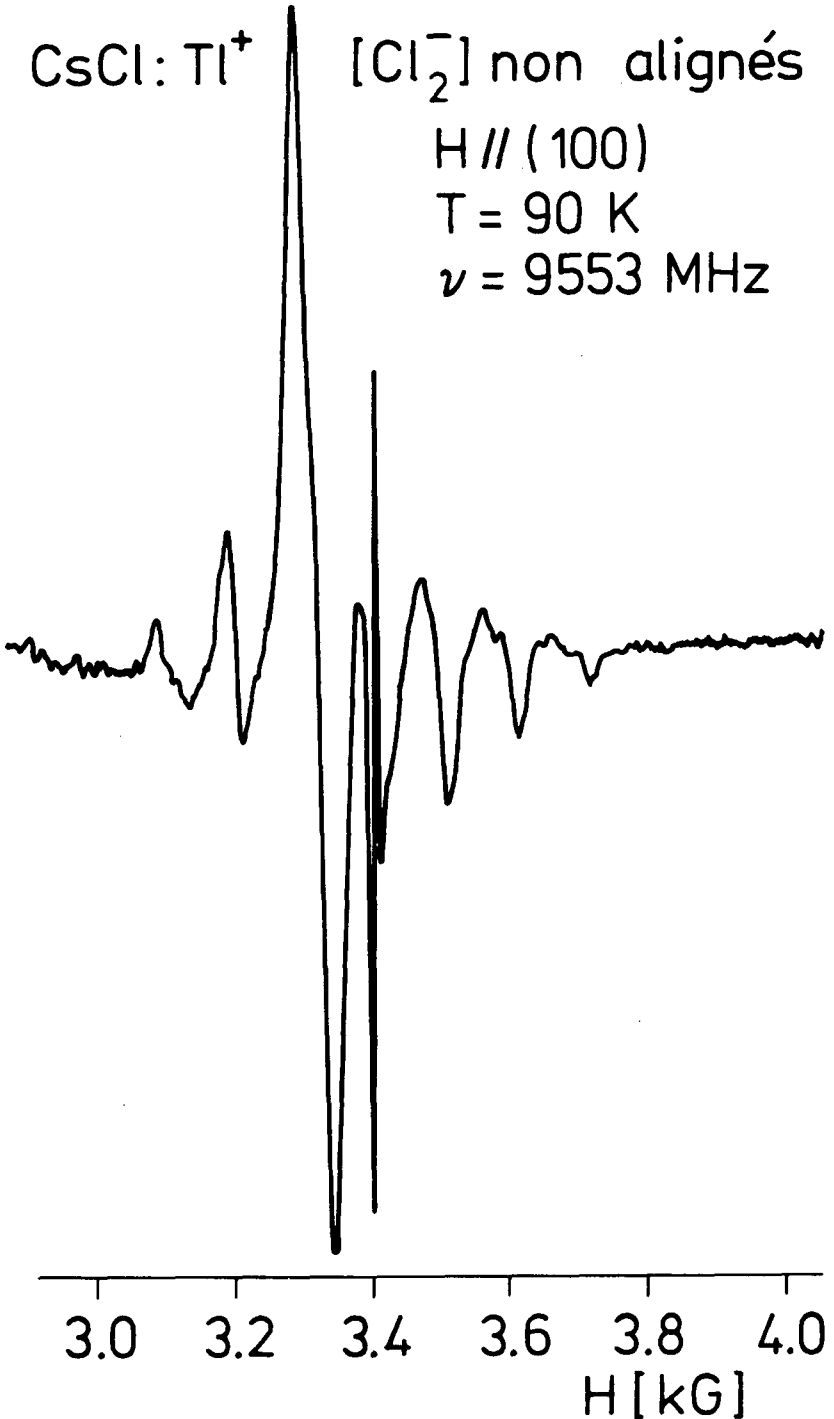


Fig. 13 Spectre de RPE des centres V_K dans CsCl : Tl⁺, sans traitement optique.

III. 3 L'hamiltonien de spin

III. 3.1 Première approche

Une connaissance plus intime et plus quantitative du trou auto piégé devient maintenant souhaitable. Elle est réalisable au moyen d'un hamiltonien décrivant les diverses interactions du spin électronique du trou. La recherche des valeurs propres de cet hamiltonien aboutit à l'obtention des transitions microondes permises entre les niveaux. Ces énergies sont mises en relation avec les spectres expérimentaux par la position en champ magnétique des raies de résonance. Finalement la comparaison fournit des valeurs numériques pour les paramètres de l'hamiltonien de spin.

Exprimé en unité de champ magnétique pour des raisons de commodité, l'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\frac{\mathcal{H}}{g_0 \beta} = \frac{1}{g_0} \vec{H} g \vec{S} + \vec{I} \tilde{A} \vec{S} \quad (1)$$

Le premier terme décrit l'interaction du spin électronique avec le champ statique, c'est le terme de Zeeman.

Le deuxième terme décrit l'interaction hyperfine.

L'anisotropie des interactions est contenue dans la forme tensorielle des constantes de couplage.

Si S est le spin du trou, I désigne le spin nucléaire total des deux noyaux d'halogène. Le problème se ramène à celui de deux spins en interaction. La dimension du système est alors donnée par le produit

$(2S + 1)(2I + 1)$. S'il n'y a pas de dégénérescence,

il apparaît 22 niveaux pour $[I_2^-]$ et 14 niveaux pour $[Br_2^-]$ et $[Cl_2^-]$. Pour ces deux derniers on ne considère qu'un seul groupement d'isotopes identiques.

En désignant par M et m les projections de S et I respectivement, les règles de sélection de la RPE s'expriment par

$$\Delta M = \pm 1$$

$$\Delta m = 0$$

Les niveaux d'énergie sont alors couplés de façon à donner $(2I + 1)$ raies de résonance. Cela est vérifié expérimentalement pour $\theta = 0$, θ désignant l'angle entre la direction des centres et le champ statique H.

Cette approche donne des résultats numériques raisonnables pour les composantes des tenseurs parallèles au champ magnétique. Elle est cependant trop restrictive, ne pouvant s'appliquer que pour une orientation $\theta = 0$ d'une part et en toute rigueur que pour les centres V_K dans les fluorures d'autre part. En effet les noyaux de fluor ^{19}F possèdent un spin $I = \frac{1}{2}$, donc pas de moment quadrupolaire.

Il faut remarquer qu'il est fait implicitement usage d'un modèle dans lequel le couplage Zeeman est prépondérant vis-à-vis de l'interaction hyperfine. Ainsi M et m sont de bons nombres quantiques. Par contre, dans un champ magnétique faible, les deux spins seraient couplés entre eux pour former un moment cinétique total $\vec{F} = \vec{S} + \vec{I}$ dont les projections m_F sont comprises entre $-F$ et F .

Le nombre de niveaux qui est donné par les diverses projections des valeurs de m_F , vaut :

$$\left[2\left(I + \frac{1}{2}\right) + 1 \right] + \left[2\left(I - \frac{1}{2}\right) + 1 \right] = 2(2I + 1)$$

résultat qui est le même qu'en champ fort, comme il se doit.

III. 3. 2 Hamiltonien de spin plus réaliste

L'hamiltonien (1) ne rend pas compte de toutes les subtilités des spectres de RPE. En particulier, il est incapable de décrire l'augmentation du nombre des raies lorsque on s'éloigne de la direction $\theta = 0$.

Il apparaît une levée de dégénérescence qui provient de termes non diagonaux dans les composantes du spin nucléaire et il en ressort des expressions quadratiques en $m = m_1 + m_2$ où m_1 et m_2 sont les projections individuelles des deux noyaux d'halogènes. Plusieurs combinaisons des m_i peuvent donner la même valeur de m mais des valeurs différentes de $m_1^2 + m_2^2$.

Cela s'interprète comme une non-équivalence des deux noyaux et le problème est alors celui de trois spins couplés. La dimension d'un tel système devient le produit :
 $(2S + 1) (2I_1 + 1) (2I_2 + 1)$.

Tenant compte des deux noyaux individuellement et dans une symétrie axiale l'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}}{g_0 \beta} &= \frac{1}{g_0} \left[g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \right] \\ &+ \sum_{k=1}^2 \left[A_{\parallel} I_{z,k} S_z + A_{\perp} (I_{x,k} S_x + I_{y,k} S_y) \right] \\ &+ \sum_{k=1}^2 P I_{z,k}^2 - \frac{g_N \beta_N}{g_0 \beta} \sum_{k=1}^2 \vec{H} \cdot \vec{I}_k \quad (2) \end{aligned}$$

où P désigne l'effet quadrupolaire et est relié au moment quadrupolaire Q par l'expression :

$$P = \frac{3e \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)}{4I(2I+1)} Q$$

Le dernier terme de (2) décrit l'effet Zeeman nucléaire. Il est complètement négligé en RPE car d'une part $\beta_N \ll \beta$, et d'autre part les énergies des transitions permises ne sont pas modifiées au premier ordre.

La diagonalisation de cet hamiltonien est réalisée par Schoemaker /23/ qui considère deux cas, selon l'importance relative des effets hyperfins du deuxième ordre $\chi_{\text{hf}}^{(2)}$ et des effets quadrupolaires χ_Q . Le cas $\chi_Q \ll \chi_{\text{hf}}^{(2)}$ est à rejeter au vu de l'expérience pour les centres $[\text{Br}_2^-]$ et surtout $[\text{I}_2^-]$ dont les moments quadrupolaires sont importants. La démonstration expérimentale est donnée par Schoemaker qui a mesuré le spectre de $[\text{I}_2^-]$ dans un cristal mixte de KCl : KI : Pb^{++} /23/, (fig.14). Sur cet enregistrement, on distingue 11 groupes de raies dûs à la levée de dégénérescence au sein de chaque valeur de $m = m_1 + m_2$. Cependant il est manifeste que cette levée de dégénérescence n'est pas complète, certaines raies restant doublement dégénérées. Il est possible de rendre compte du phénomène en considérant le cas où $\chi_{\text{hf}}^{(2)} \ll \chi_Q$.

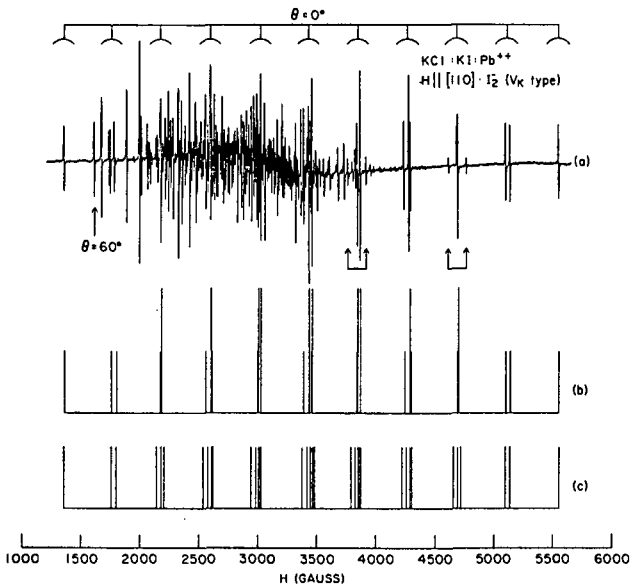


Fig. 14 (a) Spectre de RPE des centres $[I_2^-]$ dans KCl : KI : Pb⁺⁺ obtenus par Schoemaker /23/.
 (b) Spectre théorique tel que $\chi_q \gg \chi_{hf}^{(2)}$.
 (c) Spectre théorique tel que $\chi_q \ll \chi_{hf}^{(2)}$.

L'hamiltonien de spin (2) est invariant sous l'échange des deux noyaux et les fonctions d'onde nucléaires doivent avoir une parité définie. La règle de sélection $\Delta I = 0$ satisfait implicitement la conservation de la parité car un état $|I_1 I_2 I m\rangle$ possède une parité donnée par $(-1)^I$ pour I entier. Or Schoemaker montre qu'un tel état n'est plus adéquat lorsque les effets quadrupolaires prédominent; I n'étant plus un bon nombre quantique il est remplacé par $m_1^2 + m_2^2$.
 La représentation suivante :

$$|I_1 I_2 m_1^2 + m_2^2 m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|I_1 I_2 m_1 m_2 m\rangle \pm |I_1 I_2 m_2 m_1 m\rangle \right)$$

est utilisée comme fonction d'onde d'ordre zéro pour un calcul de perturbation au premier ordre.

De nouvelles règles de sélection apparaissent en plus de $\Delta M = \pm 1$, ce sont :

$$\Delta(m_1^2 + m_2^2) = 0 ; \quad \Delta m = 0 ; \quad \Delta \mathcal{P} = 0$$

où $\mathcal{P} = \pm 1$ sont les valeurs propres de l'opérateur de parité.

Le résultat du calcul donne les différences d'énergie entre les états couplés par le champ microonde. Exprimées en gauss, les énergies correspondent aux positions des raies de résonance.

Pour le cas simple où $\Theta = 0$ cela s'écrit :

$$H = \frac{g_0}{g_{//}} \left\{ H_0 - A_{//} m - \frac{A_L^2}{2H_0} [2i(i+1) - (m_1^2 + m_2^2)] \right. \\ \left. + \mathcal{P} \frac{A_L^2}{2H_0} [i(i+1) - m_1 m_2] [\delta(m_1, m_2 - 1) + \delta(m_1, m_2 + 1)] \right\} \quad (3)$$

$$\text{où } H_0 = \frac{h\nu}{g_0 \beta} \quad \text{et } i = I_1 \text{ ou } I_2$$

δ est le symbole de Kronecker qui tient compte des raies restant doublement dégénérées lorsque $|m_1 - m_2| \gg 2$.

On remarque que l'expression ci-dessus ne fait pas intervenir explicitement l'effet quadrupolaire, ce qui est le cas lorsque $\Theta \neq 0$. L'influence de cet effet est pourtant grande pour toute orientation puisqu'il est nécessaire à la compréhension des spectres. Lorsqu'il est négligé ($\gamma_Q \ll \gamma_{hf}^{(2)}$) la diagonalisation prévoit une

levée complète de la dégénérescence, ce qui n'est manifestement pas le cas au vu de la figure 14, des travaux dans KI et RbI de Porret /7 / et Repka /24/.

III. 4 Les paramètres de l'hamiltonien

L'hamiltonien de spin n'est pas sensible à l'environnement cristallin et il est donc judicieux de l'appliquer à l'étude des centres V_K dans les halogénures de césium, la symétrie D_{4h} étant compatible avec un hamiltonien de symétrie axiale.

Quoique la levée de dégénérescence due aux effets hyperfins du deuxième ordre et quadrupolaires ne soit pas immédiatement visible pour $\theta = 0$ à cause de la largeur de raie importante, il est nécessaire d'en tenir compte dans l'extraction des paramètres de l'hamiltonien de spin.

Dans CsI, $i = 5/2$ ce qui fournit 26 équations du type (3) qu'on réunit en ensembles caractérisés par des valeurs égales de $m_1 + m_2$. Il en résulte 11 groupes d'équations, et de chaque groupe il faut sortir une équation représentative de la position de la raie résultant de la superposition des composantes du groupe. L'équation moyenne est calculée en pondérant les diverses équations du groupe pour tenir compte des dégénérescences.

Cependant, lorsque les diverses composantes ont des intensités différentes et une répartition qui ne présente pas de symétrie, la position du maximum de leur somme n'est pas obtenue par la moyenne pondérée des positions de chacune des composantes. L'approximation est pourtant d'autant plus justifiée que la largeur des raies est grande vis-à-vis de leur séparation mutuelle. Il est aussi clair qu'il n'est raisonnable de parler de position moyenne que dans la mesure où la raie résultante ne présente pas de structure apparente.

Les paramètres de l'hamiltonien de spin sont déterminés au moyen des raies qui réunissent les conditions citées. Les valeurs obtenues sont ensuite utilisées pour recalculer les positions des autres raies du spectre. On vérifie de cette façon que l'hamiltonien choisi est correct pour la description du spectre de RPE.

Un spectre pris en $\Theta = 0$ fournit les paramètres $g_{//}$, $A_{//}$ et $|A_{\perp}|$; il est en revanche nécessaire de recourir à un spectre tel que $\Theta \neq 0$ pour connaître g_{\perp} . On choisit $\Theta = 90^{\circ}$ par les centres V_K perpendiculaires au champ H , les centres parallèles étant supprimés par une excitation de lumière polarisée.

Le résultat de la diagonalisation de l'hamiltonien pour une orientation quelconque du champ magnétique est donné en annexe.

La résolution de l'hamiltonien pour $\Theta = 90^{\circ}$ permet une reconstruction théorique du spectre qu'on superpose au spectre expérimental, la seule inconnue, g_{\perp} , donnant

la position globale du centroïde. Le spectre est cependant très compliqué et toutes les raies ne peuvent être identifiées. Il est néanmoins possible d'en extraire une bonne estimation de g_1 . L'extension totale fournit une confirmation pour $|A_1|$.

Le tableau 2 rapporte les paramètres obtenus dans les halogénures de césium. La mauvaise résolution du spectre des V_K dans CsCl a autorisé l'utilisation de l'hamiltonien de spin simplifié (1). Les paramètres de $[Cl_2^-]$ dans CsCl ne peuvent avoir qu'une valeur indicative et ne permettent qu'une comparaison grossière avec les $[Cl_2^-]$ dans les autres chlorures.

Dans les halogénures alcalins à structure de type NaCl, la symétrie distingue les directions x et y perpendiculaires à l'axe moléculaire, et cela se reflète faiblement sur le facteur g.

Cependant, pour la comparaison entre les paramètres des centres $[X_2^-]$ dans les deux structures on considère la valeur moyenne :

$$g_1 = \frac{1}{2} (g_x + g_y)$$

		$g_{//}$	g_{\perp}	$A_{//}$ [G]	$ A_{\perp} $ [G]
$[I_2^-]$	CsI	1,8901	2,27	360,6	136
		$\pm 0,0005$	$\pm 0,02$	$\pm 0,5$	± 5
	RbI	1,9121	2,28	394,4	141
	KI	1,9037	2,28	384,8	140
	NaI	1,8584	2,30	344,2	140
$[^{81}Br_2^-]$	CsBr	1,9803	2,15	432,3	75
		$\pm 0,0007$	$\pm 0,02$	$\pm 0,5$	± 5
	RbBr	1,9846	2,1604	454,9	82,4
	KBr	1,9839	2,1626	450,2	76,7
	NaBr	1,9791	2,1741	431,0	69,4
$[^{35}Cl_2^-]$	CsCl	2,008	2,05	98,5	10
		$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 1,0$	± 2
	RbCl	2,00150	2,0430	101,92	12,55
	KCl	2,00145	2,0435	101,31	12,13
	NaCl	2,00132	2,0458	98,71	9,04

Tableau 2 : paramètres de l'hamiltonien de spin des centres $[X_2^-]$ dans les halogénures alcalins.

Pour les halogénures alcalins de type NaCl les paramètres sont tirés du travail de Schoemaker /25/.

III. 5 Imprécision des résultats

L'indétermination indiquée sur les paramètres provient essentiellement de l'incertitude sur la position en champ magnétique des raies de résonance. Cette imprécision est d'autant plus grande que le rapport signal sur bruit est faible, ce qui est un effet cumulatif de l'élargissement.

Soit une raie d'absorption d'allure gaussienne centrée en H_K :

$$y = y_0 e^{-\frac{2(H-H_K)^2}{(\Delta H_{pp})^2}}$$

où ΔH_{pp} est la largeur aux points d'inflexion.

La hauteur du signal enregistré est :

$$S = 2 \left| \frac{dy}{dH} \right| (|H-H_K| = \frac{1}{2} \Delta H_{pp}) = \frac{4 y_0}{\Delta H_{pp}} e^{-\frac{1}{2}} \approx \frac{2 y_0}{\Delta H_{pp}}$$

La position H_K de la raie est mesurée à l'intersection de la courbe dérivée avec la ligne de base. A cet endroit la pente vaut :

$$\left| \frac{d^2 y}{dH^2} \right| (H = H_K) = \frac{4 y_0}{(\Delta H_{pp})^2} = \frac{2 S}{\Delta H_{pp}}$$

L'erreur sur la position $\sigma(H_K)$ est reliée à l'erreur sur l'ordonnée, donc au bruit B par la pente en H_K .

$$\sigma(H_K) = \frac{\text{bruit}}{\text{pente}} = \frac{B}{2S} \Delta H_{pp}$$

La largeur de raie importante dans les halogénures de césium (30 à 50 gauss.) altère considérablement la précision des paramètres de l'hamiltonien de spin. Pour KCl par exemple, la largeur de raie des centres $[Cl_2^-]$ n'est que de 1,4 gauss.

IV. STRUCTURE DU CENTRE $[X_2^-]$

IV. 1. Niveaux électroniques et fonctions d'onde associées du ion moléculaire.

Le chapitre précédent était consacré à la détermination expérimentale des paramètres de l'hamiltonien de spin au moyen des positions des raies de résonance. De telles valeurs numériques ne peuvent avoir un intérêt que dans la mesure où elles permettent l'accès à des grandeurs physiques caractéristiques des trous autopiégés. Le présent chapitre aborde le problème de l'interprétation de ces paramètres.

Auparavant, il est nécessaire d'établir un modèle raisonnable pour la structure électronique du défaut. Les résultats expérimentaux de RPE et d'absorption optique peuvent être interprétés en termes de ion moléculaire placé dans un cristal; l'effet de ce dernier étant d'élargir les raies de résonance et les bandes d'absorption. C'est donc ce point de vue qui est utilisé ici.

Les électrons de valence des atomes d'halogènes X sont des électrons ns^2p^5 ($n = 3, 4$ et 5 pour le chlore, le brome et le iode respectivement). On considère que six électrons peuvent être placés deux par deux dans les trois orbitales np_x , np_y et np_z . Les orbitales du ion moléculaire X_2^- contenant alors onze électrons, sont construites à partir des orbitales atomiques en formant des combinaisons linéaires par la méthode LCAO. On établit six orbitales moléculaires :

$$\begin{aligned} |np_{x,1}\rangle &\pm |np_{x,2}\rangle \\ |np_{y,1}\rangle &\pm |np_{y,2}\rangle \\ |np_{z,1}\rangle &\pm |np_{z,2}\rangle \end{aligned} \quad (1)$$

Les indices 1 et 2 se réfèrent aux deux halogènes.

Le problème est de déterminer la succession des niveaux d'énergie correspondant à ces orbitales. Pour cela il est utile de se donner une représentation géométrique schématique de la disposition des orbitales atomiques.

La direction z est choisie comme axe internucléaire. Les directions x et y sont équivalentes pour la symétrie axiale du ion libre.

L'orbitale moléculaire $|np_{z,1}\rangle + |np_{z,2}\rangle$ possède une densité électronique nulle au centre de l'axe internucléaire. L'orbitale est dite antiliante alors que pour l'orbitale $|np_{z,1}\rangle - |np_{z,2}\rangle$, la densité électronique y est importante et favorise la stabilité de la liaison. C'est une orbitale liante. Les énergies pour les deux configurations seront donc différentes :

$$E_{\text{liante}} < E_{\text{antiliante}}$$

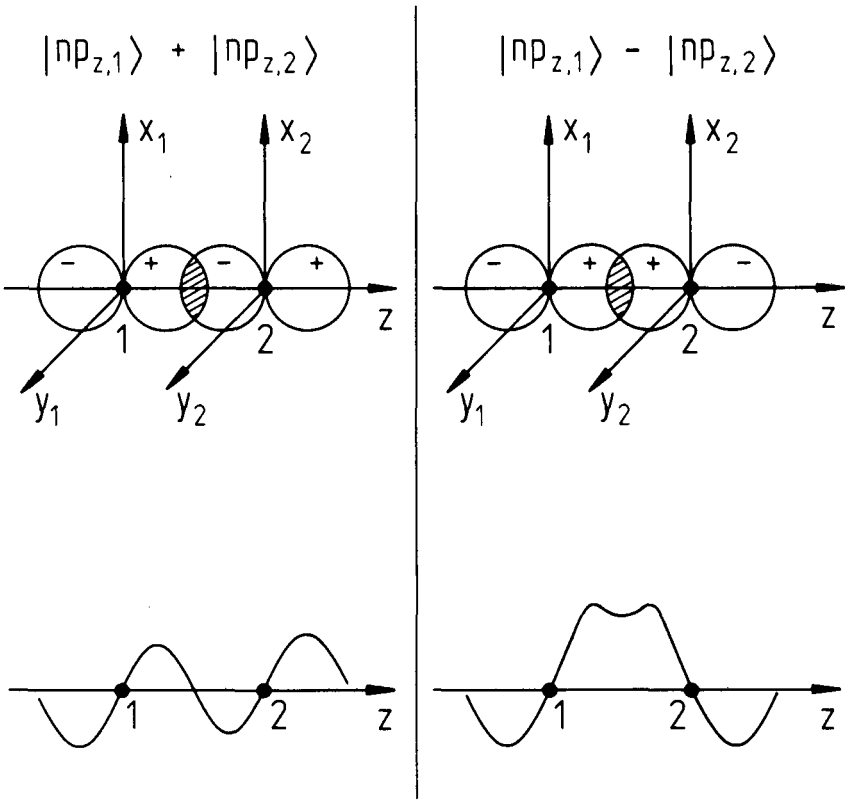


Fig. 15 Orbitales atomiques np_z et amplitudes des fonctions d'onde moléculaires correspondantes.

Pour les orbitales $|np_x\rangle$ et $|np_y\rangle$ on procède de la même façon; ne considérant que la direction x :

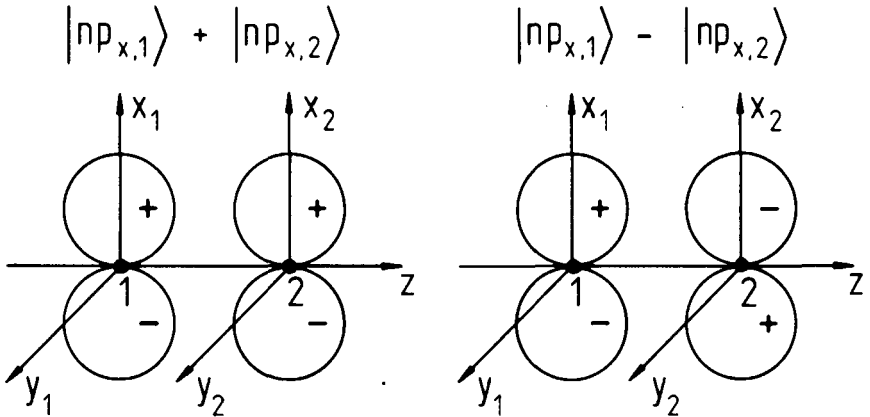


Fig. 16 Orbitales atomiques np_x .

Le schéma de la figure 16 montre clairement que l'orbitale moléculaire $|np_{x1}\rangle + |np_{x2}\rangle$ est liante alors que l'autre est antiliante. Le recouvrement des orbitales atomiques est moins important dans ce cas que pour les orbitales $|np_z\rangle$, il résulte que la différence d'énergie entre les orbitales liantes et antiliantes est moins grande.

La succession des niveaux d'énergie électroniques peut alors s'établir selon le schéma de la figure 17.

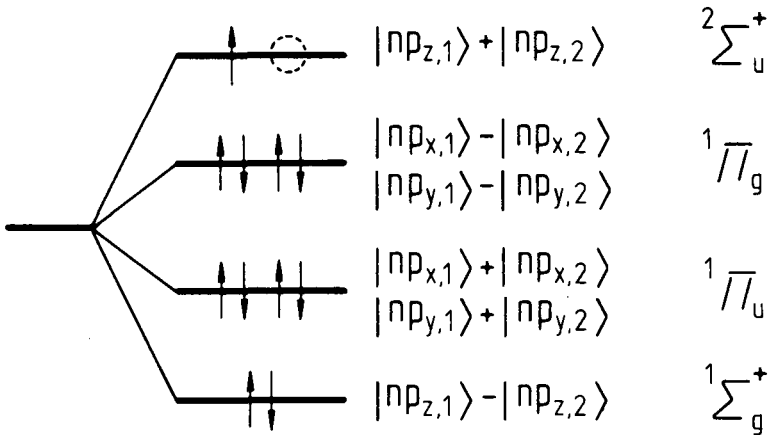


Fig. 17 Niveaux d'énergie, fonctions d'ondes et états du ion moléculaire X_2 .

La situation la plus stable pour le trou est celle pour laquelle il peut occuper l'orbitale $|np_{z,1}\rangle + |np_{z,2}\rangle$.

Notations de spectroscopie moléculaire.

Les configurations et les états électroniques des molécules ont une désignation qui tient compte de leur symétrie.

- Les lettres grecques majuscules Σ, Π, Δ etc. donnent la valeur de la projection du moment orbital sur l'axe internucléaire. La notation est analogue à celle utilisée en spectroscopie atomique par les lettres latines S, P, D etc.

- Les minuscules u et g pour "ungerade" et "gerade" indiquent si la fonction d'ondé électronique change de signe ou non lors d'une symétrie par le centre du segment liant les deux noyaux (parité).
- La multiplicité de spin $2S + 1$ est notée par l'indice supérieur gauche.
- Finalement, le changement de signe de la fonction d'onde par une réflexion dans un plan passant par l'axe internucléaire est repérée par l'indice supérieur droit.

Des transitions dipolaires électriques entre les niveaux électroniques sont permises pour autant que les règles de sélection suivantes soient satisfaites:

$$u \longleftrightarrow g$$

$$u \not\leftrightarrow u, \quad g \not\leftrightarrow g$$

Les mesures d'absorption optique des centres $[X_2^-]$ dans les halogénures alcalins et dans d'autres cristaux ioniques ont mis en évidence deux bandes d'absorption qu'on identifie aux transitions ${}^2\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^2\Sigma_g^+$ et ${}^2\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^2\Pi_g$. La bande à haute énergie se produit généralement dans le proche UV et celle à basse énergie est observée dans le proche IR.

La transition ${}^2\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^2\Pi_u$ est interdite pour une transition dipolaire électrique mais la connaissance de la déviation du facteur de Landé g permet une estimation de cette énergie, (cf § 2.4).

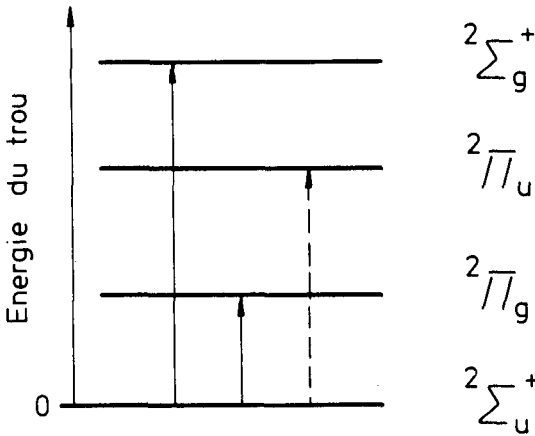


Fig. 18 Transitions optiques permises et interdite du centre $[X_2^-]$.

Dans les halogénures alcalins de type NaCl, les centres $[X_2^-]$ sont dans une symétrie D_{2h} ; la dégénérescence des états Π est alors levée par le champ cristallin. Elle subsiste dans les halogénures de césium, la symétrie étant D_{4h} .

L'état fondamental du ion moléculaire prévu par ce modèle est ainsi une combinaison d'états np. Or les expériences de RPE montrent qu'il existe une contribution non négligeable d'états s. En effet, la trace du tenseur hyperfin $A_{//} + 2 A_{\perp}$ est non nulle. Elle décrit la partie isotrope de l'interaction (terme de contact) et est une mesure de la proportion d'états s (cf § 2.2). La fonction d'onde de l'état fondamental du centre $[X_2^-]$ s'écrit alors :

$$|\Psi(2\Sigma_u^+)\rangle = \alpha (|ns_1\rangle - |ns_2\rangle) + \beta (|np_{z,1}\rangle + |np_{z,2}\rangle) \quad (2)$$

où α et β sont les proportions d'états s et p respectivement. Le signe - permet de respecter la symétrie "ungerade".

Il semble inutile de faire intervenir des états s de supérieurs, comme l'indique Schoemaker /26/ en précisant que :

$$\frac{|n s(0)|^2}{|(n+1) s(0)|^2} \approx 10$$

Les fonctions d'onde sont calculées par la méthode de Hartree-Fock. Notons que ce rapport est toujours > 1 comme le montre le cas simple de l'atome d'hydrogène pour lequel il vaut 63 si $n = 5$.

IV. 2. Interprétation des paramètres de l'hamiltonien de spin.

IV. 2. 1. Position du problème

La démarche suivie dans cette analyse comporte plusieurs étapes : la détermination des proportions d'états s et p s'obtient par l'examen de la structure hyperfine et un modèle simple est tout d'abord présenté pour situer le problème. Or ce modèle donne des résultats qui sont en mauvais accord avec les conditions de normalisation des fonctions d'onde. Une amélioration du traitement par l'introduction du couplage spin-orbite s'avère nécessaire. L'interaction spin-orbite étant responsable de la déviation du facteur g , il sera possible de calculer l'énergie de la transition optique interdite entre les

deux niveaux couplés par cette interaction. A ce stade, une meilleure estimation des proportions d'états s et p peut être obtenue. Le dernier pas de l'analyse est consacré à l'examen de l'extension du ion moléculaire dans le cristal, c'est-à-dire à la distance internucléaire R. L'étude de l'influence du couplage spin-orbite suit de près celle menée par Schoemaker pour les centres $[X_2^-]$ dans les halogénures alcalins à structure NaCl /25/. Des modifications de détails sont apportées pour tenir compte de la symétrie D_{4h} dans laquelle se trouvent les ions moléculaires des halogénures de césium.

IV. 2. 2. Interaction hyperfine

L'hamiltonien hyperfin du ion moléculaire est décomposable en la somme des contributions de chaque halogène :

$$\mathcal{H}_{hf} = {}^{(1)}\mathcal{H}_{hf} + {}^{(2)}\mathcal{H}_{hf} \quad (3)$$

chacun comprenant deux termes :

$${}^{(k)}\mathcal{H}_{hf} = {}^{(k)}\mathcal{H}_{d-d} + {}^{(k)}\mathcal{H}_c \quad k = 1, 2 \quad (4)$$

Le premier décrit l'interaction dipôle-dipôle magnétique entre les spins nucléaire et électronique :

$${}^{(k)}\mathcal{H}_{d-d} = g_o \beta g_N \beta_N r_k^{-3} \left[3 (\vec{e}_k \cdot \vec{I}_k) (\vec{e}_k \cdot \vec{S}) - \vec{I}_k \cdot \vec{S} \right] \quad (5)$$

et le deuxième tient compte de la probabilité de présence non nulle de la fonction d'onde du trou à l'endroit du noyau k . C'est le terme de contact (ou terme de Fermi):

$${}^{(k)}\mathcal{H}_c = \frac{8\pi}{3} g_o \beta g_N \beta_N \delta(\vec{r}_k) \vec{I}_k \cdot \vec{S} \quad (6)$$

où

$g_N = \frac{\mu_N}{I}$: facteur de Landé nucléaire.

$\beta_N = 5,05048 \cdot 10^{-24}$ erg. G⁻¹ : magnéton nucléaire.

\vec{r}_k : position du trou par rapport au noyau k .

\vec{e}_k : vecteur unité dans la direction de \vec{r}_k .

Les autres grandeurs ont leur définition habituelle.

Calculant les éléments de matrice de l'opérateur \mathcal{H}_{hf} entre les états orbitaux $\Psi(2\Sigma_u^+)$ on obtient la partie de l'hamiltonien de spin décrivant l'interaction hyperfine :

$$\langle \Psi(2\Sigma_u^+) | \mathcal{H}_{hf} | \Psi(2\Sigma_u^+) \rangle = \mathcal{H}_{hf} = g_o \beta \vec{I} \vec{A} \vec{S} \quad (7)$$

plus explicitement, utilisant (2) :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H}_{hf} | \Psi \rangle = & \sum_{k=1}^2 \left[\alpha^2 \langle ns_k | {}^{(k)}\mathcal{H}_c | ns_k \rangle + \right. \\ & \left. + \beta^2 \langle np_{z,k} | {}^{(k)}\mathcal{H}_{d-d} | np_{z,k} \rangle \right] \quad (8) \end{aligned}$$

où

$$\langle ns_k | {}^{(k)}\mathcal{H}_c | ns_k \rangle = \frac{8\pi}{3} g_o \beta g_N \beta_N |ns_k(0)|^2 \vec{I}_k \cdot \vec{S} \quad (9)$$

$$\langle np_{z,k} | {}^{(k)}\mathcal{H}_{d-d} | np_{z,k} \rangle = \frac{2}{5} g_o \beta g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle_p (3I_{z,k} S_z - \vec{I}_k \cdot \vec{S}) \quad (10)$$

Les autres éléments de matrice étant nuls.

L'hamiltonien de spin hyperfin s'écrit (cf III. 3. 2)

$$\mathcal{H}_{hf} = g_0 \beta \sum_{k=1}^2 \left[A_{//} I_{z,k} S_z + A_{\perp} (I_{x,k} S_x + I_{y,k} S_y) \right] \quad (11)$$

le séparant en termes isotrope et à trace nulle il devient :

$$\mathcal{H}_{hf} = g_0 \beta \sum_{k=1}^2 \left[A_s \vec{I}_k \cdot \vec{S} + A_p (3 I_{z,k} S_z - \vec{I}_k \cdot \vec{S}) \right] \quad (12)$$

avec

$$\begin{aligned} A_s &= \frac{1}{3} (A_{//} + 2 A_{\perp}) \\ A_p &= \frac{1}{3} (A_{//} - A_{\perp}) \end{aligned} \quad (13)$$

Identifiant avec l'expression (8) on obtient :

$$\begin{aligned} A_s &= \alpha^2 \frac{8 \bar{I}}{3} g_N \beta_N |\eta s(0)|^2 \\ A_p &= \beta^2 \frac{2}{5} g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle_p \end{aligned} \quad (14)$$

La détermination expérimentale des paramètres $A_{//}$ et A_{\perp} permet de connaître les composantes s et p de l'état fondamental. Introduisant les valeurs mesurées pour CsI par exemple et les données numériques du tableau 3, le calcul donne $\alpha^2 = 0,03$ et $\beta^2 = 0,36$. Ces résultats ne sont pas compatibles avec les conditions de normalisation des fonctions d'onde comme la suite va le montrer.

	$^{35}\text{Cl}^{-1/2}$	$^{81}\text{Br}^{-1/2}$	$^{127}\text{I}^{-1/2}$
g_N	0,5473	1,508	1,118
$ ns(0) ^2$	69,9	127,6	150,0
$\langle r^{-3} \rangle_p$	41,7	74,5	93,3
$-\lambda$ [eV]	0,066	0,280	0,584

Tableau 3 : Paramètres nucléaire et atomiques des ions $X^{-1/2}$ calculés comme moyenne entre l'atome X^0 et le ion X^- , (justifié par LCAO).

$|ns(0)|^2$ et $\langle r^{-3} \rangle_p$ sont en unité de 10^{24} cm^{-3} ; λ est la constante de couplage spin-orbite.

D'après Schoemaker /25/.

IV. 2. 3. Normalisation des fonctions d'onde.

Les intégrales de recouvrement entre les fonctions d'onde atomiques des deux halogènes ne sont pas négligeables et le sont d'autant moins que ceux-ci sont volumineux. Le recouvrement dépend aussi de la distance R entre les deux noyaux qui est a priori un paramètre inconnu. Des tables calculées par Hafemeister et Flygare /27/ donnent les valeurs numériques des intégrales de recouvrement entre les orbitales ns, np_z (ou np_σ) et $np_{x,y}$ (ou np_π) des halogènes. Elles seront utilisées par la suite, (cf § 2.5.).

La fonction d'onde de l'état fondamental ${}^2\Sigma_u^+$ est normée à l'unité, c'est-à-dire si

$$|\Psi({}^2\Sigma_u^+)\rangle = \alpha|\Psi_s\rangle + \beta|\Psi_p\rangle \quad (15)$$

alors

$$1 = \alpha^2 \langle \Psi_s | \Psi_s \rangle + \beta^2 \langle \Psi_p | \Psi_p \rangle + 2\alpha\beta \langle \Psi_s | \Psi_p \rangle \quad (16)$$

avec

$$|\Psi_s\rangle = |ns_1\rangle - |ns_2\rangle$$

$$|\Psi_p\rangle = |np_{z,1}\rangle + |np_{z,2}\rangle$$

chaque fonction d'onde atomique $|ns_k\rangle$ et $|np_{z,k}\rangle$ est elle-même normée à l'unité.

La proportion d'états s est faible comme l'a montré le calcul fait plus haut. Elle le reste même pour un traitement plus élaboré tel qu'il sera exposé plus loin. Quoiqu' elle soit nécessaire pour rendre compte correctement de l'interaction hyperfine, on la néglige ici pour cette estimation. On obtient alors :

$$1 = 2\beta^2(1 + \langle np_{z,1} | np_{z,2} \rangle) \quad (17)$$

Pour l'état ${}^2\Sigma_u^+$, l'intégrale de recouvrement entre les orbitales np_z est négative (cf fig. 15), ce qui impose une condition sur la proportion d'états p :

$$\beta^2 \gg 0,5 \quad (18)$$

Cette inégalité n'est pas satisfaite pour CsI selon le calcul de l'interaction hyperfine exposé en IV. 2.2.

La suite de l'analyse fera intervenir la fonction d'onde de l'état excité ${}^2\overline{\Pi}_u$ qui s'écrit pour les deux directions x et y :

$$|\Upsilon({}^2\overline{\Pi}_u)\rangle = \mu (|np_{x,y,1}\rangle - |np_{x,y,2}\rangle) \quad (19)$$

la normalisation à l'unité donne :

$$1 = 2 \mu^2 (1 + \langle np_{x,y,1} | np_{x,y,2} \rangle) \quad (20)$$

L'intégrale de recouvrement est manifestement positive (fig. 16) ce qui impose la condition :

$$\mu^2 \leq 0,5 \quad (21)$$

IV. 2. 4. Couplage spin-orbite et facteur g.

L'hamiltonien Zeeman d'un électron possédant un spin et un moment orbital s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z = \beta H (\vec{L} + g_s \vec{S})$$

Les valeurs propres se calculent par les éléments de matrice entre des états orbitaux $|\zeta\rangle$ et de spin $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ tels que pour l'état $|1/2\rangle$ par exemple, l'énergie soit donnée par :

$$E = \beta H_z (\langle \zeta | L_z | \zeta \rangle + \frac{1}{2} g_0)$$

Or, dans le champ cristallin, l'élément de matrice de L_z s'annule. Ce phénomène est le blocage du moment orbital. Pour le voir simplement on peut considérer des états orbitaux p , initialement dégénérés pour un atome libre, qui se séparent sous l'action du champ cristallin de telle sorte que les différences d'énergie entre les membres du triplet soient $\gg \beta H$. Les états propres du système seront alors ceux qui diagonalisent le potentiel cristallin, le champ magnétique n'étant qu'une faible perturbation. Ces états sont réels :

$$p_x = x f(r)$$

$$p_y = y f(r)$$

$$p_z = z f(r)$$

et l'opérateur L_z est imaginaire ($L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$)

Les valeurs propres d'un opérateur hermitien doivent être réelles, mais la forme de L_z est telle que les éléments de matrice entre les états p_x , p_y et p_z sont imaginaires. Ils ne peuvent donc qu'être nuls. Il reste alors :

$$E = \frac{1}{2} g_0 \beta H_z$$

La déviation du facteur g constatée expérimentalement provient du couplage spin-orbite qui fait intervenir le moment orbital par les niveaux excités. L'hamiltonien de l'interaction spin-orbite s'écrit sous forme condensée :

$$\mathcal{H}_{s_0} = \lambda \sum_{k=1}^2 \vec{L}_k \cdot \vec{S} \quad (22)$$

où \vec{L}_k est le moment orbital référé au noyau k . Les valeurs de la constante de couplage spin-orbite sont réunies dans le tableau 3.

Calculant au 3^e ordre de perturbation les effets de \mathcal{H}_z et \mathcal{H}_{s_0} , Schoemaker obtient des expressions pour les déviations du facteur g /25/, transcrites ici pour une symétrie axiale:

$$\Delta g_{\parallel} = g_{\parallel} - g_0 = - \frac{4\beta^2 \mu^2 \lambda^2}{E_u^2} \quad (23)$$

$$\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - g_0 = - \frac{4\beta \mu \lambda}{E_u} \delta - \frac{4\beta^2 \mu^2 \lambda^2}{E_u^2} \left(1 + \delta \frac{\mu}{\beta}\right) \quad (24)$$

δ est un coefficient qui apparaît dans le calcul et qui tient compte des intégrales de recouvrement :

$$\delta = 2\beta \mu \left[1 + \frac{1}{2} (\langle np_{z,1} | np_{z,2} \rangle + \langle ns_1 | ns_2 \rangle) - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta} (R.G + \langle np_{z,1} | ns_2 \rangle) \right] \quad (25)$$

R : distance internucléaire.

G : intégrale atomique dont Schoemaker indique la valeur numérique, valable pour tous les halogènes :

$$\frac{1}{G} = 1,26 \text{ \AA}$$

E_u : différence d'énergie entre l'état fondamental $^2\Sigma_u^+$ et l'état excité $^2\Pi_u$, couplés par l'interaction spin-orbite.

Les équations (23) et (24) montrent que $\Delta g_{//}$ est du 2^e ordre en λ et négatif alors que Δg_{\perp} est du 1^{er} ordre. La constante de couplage spin-orbite est négative pour un trou dans une couche pleine, Δg_{\perp} est donc positif. Notons que Schoemaker a choisi le signe opposé pour λ , ce qui change le signe du premier terme de Δg_{\perp} .

Au deuxième ordre de perturbation seulement, $\Delta g_{//}$ est nul alors que Δg_{\perp} est déjà positif et linéaire en λ . Une telle approximation est utilisée comme critère de discrimination entre un électron et un trou lors de la mesure du "g - shift". Ce critère doit cependant être appliqué avec prudence comme le montre l'exemple du centre $[X_2^-]$ qui comporte une composante négative de Δg .

L'équation (23) permet immédiatement de tirer E_u par le paramètre de l'hamiltonien de spin $\Delta g_{//}$:

$$E_u = - \frac{2\beta\mu\lambda}{\sqrt{|\Delta g_{//}|}} \quad (26)$$

Les conditions (18) et (21) sur β^2 et μ^2 se compensent partiellement dans le produit $2\beta\mu\lambda$, pourtant, il est raisonnable de penser que β^2 est plus éloigné de 0,5 que l'est μ^2 car l'intégrale de recouvrement intervenant dans le terme en β^2 (17) est plus importante que celle

intervenant dans μ^2 (20). Le produit $2\beta\mu$ sera alors $\gg 1$. Cette nouvelle condition impose une limite inférieure pour E_u :

$$E_u \gg \left| \frac{\lambda}{\sqrt{|\Delta g_{//}|}} \right| \quad (27)$$

L'effet du couplage spin-orbite, donc du moment orbital intervient aussi dans le calcul de l'interaction hyperfine par un hamiltonien du type :

$$^{(*)} \mathcal{H}_L = g_o \beta g_N \beta_N r^{-3} \vec{L}_k \cdot \vec{I}_k \quad (28)$$

Schoemaker a fait un calcul de perturbation au 2^e ordre pour en tenir compte /25/. Le résultat auquel il parvient est donné ci-dessous :

$$A_{//} = A_s (1 + 0,5 \Delta g_{//}) + A_p (2 - 1,81 \Delta g_{\perp} + 0,86 \Delta g_{//}) \quad (29)$$

$$A_{\perp} = A_s (1 + 0,5 \Delta g_{//}) + A_p (-1 + 3,58 \Delta g_{\perp} - 2,14 \Delta g_{//})$$

où A_s et A_p sont définis en (14).

Les coefficients numériques de $\Delta g_{//}$ et Δg_{\perp} peuvent varier quelque peu dans la série des centres $[X_2^-]$, mais on se contente avec Schoemaker de les garder fixes pour ce calcul.

Il suffit maintenant de remplacer les paramètres de l'hamiltonien de spin dans (29) pour connaître les composantes d'états s et p de l'état fondamental ${}^2\Sigma_u^+$. Les résultats sont réunis dans le tableau 4. On y remarque que α^2 est faible vis-à-vis de β^2 qui lui, satisfait la condition (18) imposée par la normalisation. Les valeurs de β^2 sont même assez élevées au vu des intégrales de recouvrement correspondantes. On les choisit alors comme limite supérieure pour l'estimation de E_u selon l'éq. (26) en gardant la condition (21) sur μ^2 .

Cependant pour permettre une comparaison des résultats avec les autres halogénures alcalins, la valeur estimée par Schoemaker de $2\beta\mu = 1,06$ est utilisée ici.

Ce tableau résume les calculs faits pour les centres $[I_2^-]$ et $[Br_2^-]$. Le cas de $[Cl_2^-]$ n'est pas traité car les paramètres de l'hamiltonien de spin de CsCl ne sont pas connus avec une précision suffisante pour pouvoir être comparés avec ceux des autres chlorures.

La précision avec laquelle E_u peut être déterminé n'est que peu affectée par $\Delta g_{//}$ qui est mesuré avec une faible incertitude ($\sim 0,5\%$ pour CsI et $\sim 3\%$ pour CsBr). C'est plutôt la validité du modèle choisi et le produit $2\beta\mu$ qui est prépondérant. Cependant, pour un même ion moléculaire dans une série d'halogénures, l'erreur est systématique et la comparaison reste possible.

	α^2	β^2	E_u [eV]
CsI	0,0148	0,875	1,88 (1,74 - 2,31)
RbI	0,0154	0,968	2,12
KI	0,0140	0,982	2,03
NaI	0,0086	1,025	1,68
CsBr	0,0180	0,744	2,00 (1,89 - 2,30)
RbBr	0,0185	0,784	2,23
KBr	0,0177	0,792	2,19
NaBr	0,0155	0,803	1,95

Tableau 4 : composantes s et p de l'état fondamental et énergie de la transition optique interdite des centres $[I_2^-]$ et $[Br_2^-]$ dans les halogénures alcalins. Pour CsI et CsBr, le domaine de variations possibles de E_u imposé par le produit $2/\beta\mu$ est ajouté. Les résultats de RbX, KX et NaX sont extraits du travail de Schoemaker /25/.

IV. 2. 5. Extension du ion moléculaire.

La distance internucléaire R du ion moléculaire intervient implicitement tout au long de l'analyse par l'intermédiaire des intégrales de recouvrement et des coefficients α , β et μ . C'est même cette grandeur qui est le principal responsable de la variation des paramètres de l'hamiltonien de spin pour un même centre $[X_2^-]$. Des calculs faits plus haut, il est difficile d'en extraire la valeur, c'est pourquoi Lagendijk et Schoemaker ont proposé une méthode basée sur l'invariance de jauge pour le calcul du facteur g /28/. Un traitement explicite du sujet est donné dans le livre de Slichter /29/. L'expression obtenue montre la dépendance de R vis-à-vis du rapport d'états s et p :

$$R = \frac{1}{G} \left[\frac{\langle np_{x,y,1} | np_{x,y,2} \rangle - \langle np_{z,1} | np_{z,2} \rangle}{\alpha/\beta} + \langle ns_1 | ns_2 \rangle \right] \quad (30)$$

Au moyen des intégrales de recouvrement tabulées par Hafemeister et Flygare /27/ et des valeurs de α et β déduites de l'interaction hyperfine, il est possible de donner une estimation pour R.

R [Å]	$[X_2^-] \equiv [I_2^-]$	$[X_2^-] \equiv [Br_2^-]$
CsX	3,44	2,96
RbX	3,47	2,98
KX	3,51	3,00
NaX	3,72	3,04

Tableau 5 : distance internucléaire des centres $[X_2^-]$
dans les iodures et bromures alcalins.

Si on admet la validité des intégrales de recouvrement la seule incertitude provient du rapport α/β . Dans ce cas l'erreur sur R est de l'ordre de 0,01 - 0,02 Å.

A part le cas un peu particulier de NaI, les valeurs de R sont groupées dans une plage étroite et la comparaison n'a guère de sens à ce niveau. On remarque cependant la tendance à l'augmentation de R lorsque le rayon de l'alcalin diminue, tendance qui n'est pas altérée par le changement de structure cristalline. Il est donc manifeste que l'extension du ion moléculaire dépend assez faiblement de l'environnement cristallin, ce qui montre la localisation du trou autopiégé. La cohérence du modèle de ion moléculaire situé dans un cristal n'est ainsi pas mise en défaut.

Il est intéressant de comparer les relaxations des deux ions halogènes lors de l'autopiégeage dans la série des iodures et des bromures:

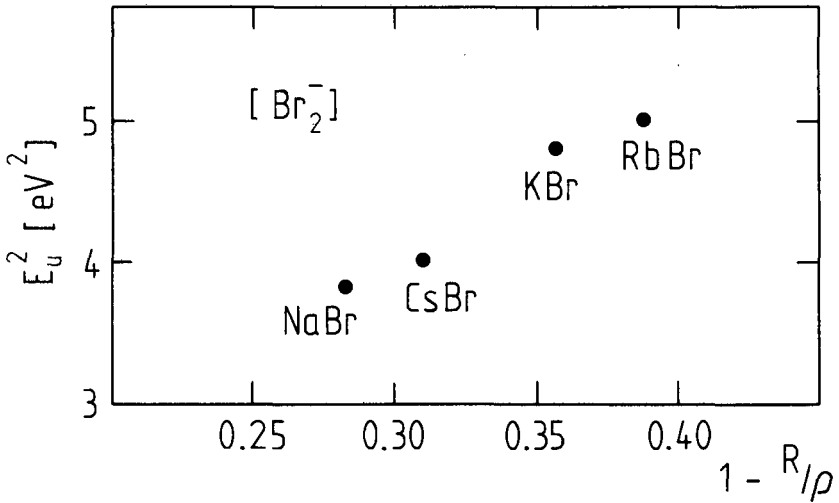
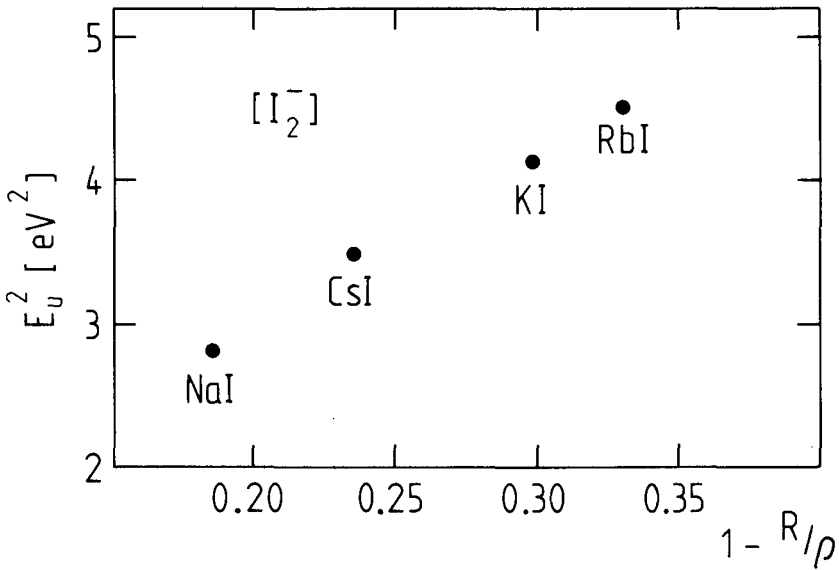


Fig. 19 Variation de l'énergie de la transition interdite en fonction de la relaxation des deux ions halogènes du centre $[X_2^-]$.

Soit $\rho(X^- - X^-)$ la distance entre deux ions halogènes en plus proches voisins dans le cristal non perturbé. La relaxation relative peut s'exprimer par $1 - \frac{R}{\rho}$. On constate alors empiriquement que l'énergie E_u de la transition interdite $^2\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Pi_u$ dépend de façon simple de la relaxation (fig. 19). La variation est monotone croissante et la succession des alcalins est la même pour les deux halogénures. Le changement de structure cristalline, donc la position relative cation - anion n'intervient pratiquement pas ce qui montre le faible rôle joué par les ions alcalins.

Une autre approche de la distance R a été menée récemment par Monnier, Song et Stoneham /30/ pour les ions X_2^- dans les halogénures de césium au moyen des courbes de potentiel des niveaux du ion moléculaire. Leurs calculs fournissent une distance d'équilibre pour la séparation nucléaire du ion moléculaire dans le cristal. Cela permet, pour CsI et CsBr, de comparer sur les courbes de potentiel les valeurs de R obtenues par les deux méthodes.

La figure 20 montre que les valeurs de R des deux études sont groupées dans une plage de 0,2 Å environ, ce qui indique que le problème est assez bien cerné. De plus on note que le domaine se restreint quelque peu si on accorde plus de poids à la borne supérieure des valeurs de E_u , ce qui semble signifier que le produit $2\beta\mu = 1,06$ a été légèrement sous-estimé par Schoemaker.

Une remarque pour conclure cette interprétation des paramètres de l'hamiltonien de spin, portant sur la crédibilité à accorder aux résultats obtenus et aux approximations faites : le choix des fonctions LCAO d'onde de départ peut être insuffisant car la méthode LCAO n'est qu'une

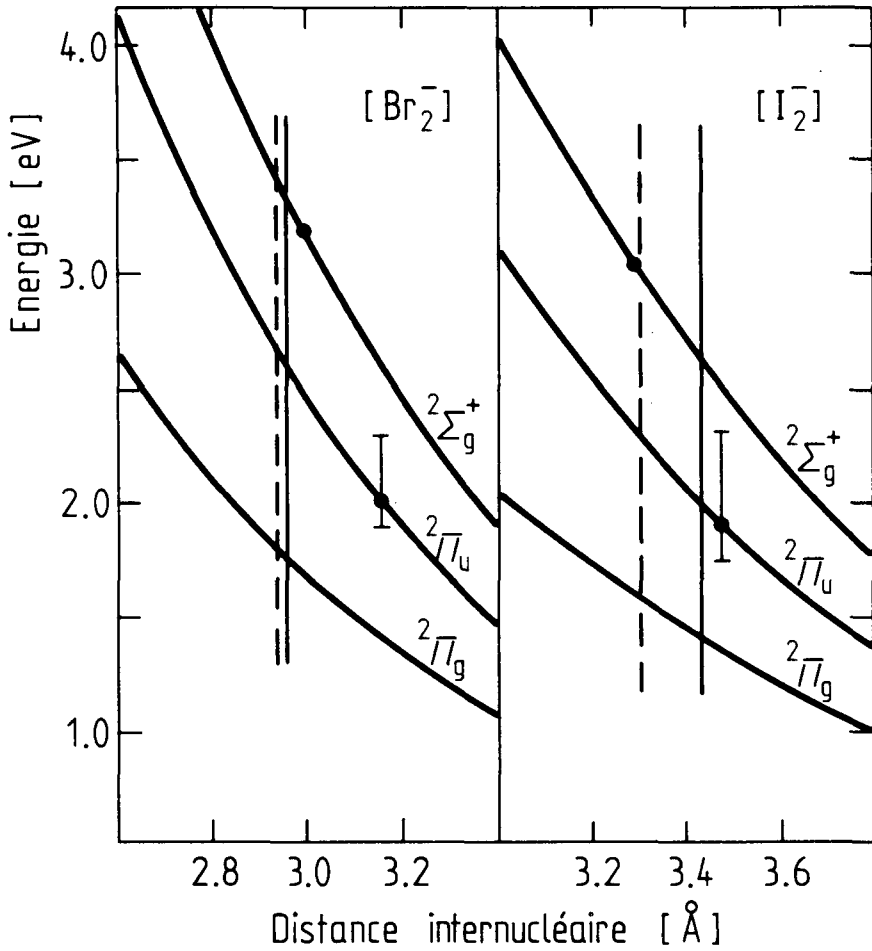


Fig. 20 Energies des états excités de $[\text{I}_2^-]$ dans CsI et $[\text{Br}_2^-]$ dans CsBr. (Adapté de Monnier et al. /30/).

- Energie de la transition optique ${}^2\Sigma_g^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$.
- | Energie de la transition interdite ${}^2\Sigma_g^+ \rightarrow {}^2\Pi_u$ obtenue par l'analyse des paramètres de l'hamiltonien de spin.
- - - Distance internucléaire R d'équilibre calculée par Monnier et al.
- | Distance R calculée au moyen des paramètres hyperfins.

approximation grossière de la réalité, elle néglige l'effet de tous les autres électrons du ion moléculaire et des autres ions du cristal. Une étude théorique récente a été menée par Jette et Adrian qui utilisent des fonctions d'onde du type "valence bond" /31/, en tenant compte d'effets de corrélation entre électrons. Le calcul de perturbation qui a permis de déterminer $\Delta g_{//}$ et Δg_{\perp} est d'autant plus justifié que la constante de couplage spin-orbite est faible vis-à-vis de l'énergie E_u . Alors que E_u est voisin de 2 eV pour tous les centres $[X_2^-]$, est de l'ordre de 0,6 eV pour les iodures et de 0,3 eV pour les bromures. C'est un truisme de dire que des ordres de perturbation supérieurs donneraient des résultats plus fiables, néanmoins, pour les halogènes lourds, cela peut apporter une meilleure concordance entre les grandeurs obtenues.

IV. 3. Lien avec l'exciton auto-piégé.

Une irradiation X ou β à basse température d'un halogénure alcalin contenant des impuretés produit des centres V_K et des électrons. Une irradiation IR subséquente libère les électrons piégés qui se recombinent avec les trous pour donner une émission lumineuse.

Une irradiation UV d'un cristal pur produit aussi des centres V_K mais les électrons restent pris dans le potentiel coulombien des trous et se recombinent en produisant la même émission. C'est la recombinaison excitonique ou luminescence intrinsèque.

L'exciton peut être considéré comme un centre V_K ayant trappé un électron ($V_K + e^-$). Le centre V_K , à son tour, peut se comprendre comme l'état ionisé de l'exciton $[X_2^{--}]$.

Les niveaux excitoniques sont construits à partir de ceux du centre V_K et de ceux de l'électron dont la fonction d'onde est répartie sur les ions alcalins voisins.

Chaque membre de la paire électron-trou possède un spin $S = 1/2$. Il y a donc formation d'un état triplet $S = 1$ et d'un état singulet $S = 0$.

L'état fondamental, recombiné, de l'exciton étant singulet, les transitions permises ne peuvent provenir que du singulet excité. Or la durée de vie de 10^{-3} à 10^{-6} s n'est pas compatible avec une transition dipolaire électrique permise ($\sim 10^{-9}$ s). Ces émissions excitoniques proviennent de l'état triplet auquel est partiellement mélangé l'état singulet par le couplage spin-orbite. La durée de vie est d'autant plus courte que cette interaction est importante, c'est-à-dire que l'halogène est lourd.

Singulet et triplet sont séparés par l'énergie d'échange Δ provenant d'une interaction du type $J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ et la mesure de Δ se fait indirectement par les effets de champ magnétique sur le triplet (fig. 21).

Le couplage spin-orbite sépare déjà le triplet en singulet et doublet. L'énergie D à champ nul entre ces deux niveaux ("zero field splitting") est reliée à l'énergie d'échange Δ par :

$$D = \frac{\lambda^2 \Delta}{4 E_u^2} \left(1 + \frac{\lambda}{E_u} \right) \quad (31)$$

avec λ : constante de couplage spin-orbite valable pour le centre $[X_2^-]$.

E_u : énergie de la transition interdite du centre $[X_2^-]$ calculée au moyen de $\Delta g_{//}$.

La mesure des temps de vie et des polarisations des émissions sous champ magnétique fournissent la valeur de D grâce à un croisement de niveaux.

Ce croisement a lieu à 45 kG pour CsI ce qui donne une valeur de $\Delta \cong 30$ meV /32/. Dans CsBr les mesures de Marrone et al. /33/ montrent un croisement de niveau à 7,0 kG; la valeur de Δ est alors de 18 meV.

L'intention de ce paragraphe était de montrer, sans entrer dans les détails, que certaines connaissances acquises sur le centre $[X_2^-]$ sont directement applicables à l'étude d'un problème voisin, celui de l'exciton auto-piégé. Pousser plus loin l'analyse serait sortir du sujet de ce travail.

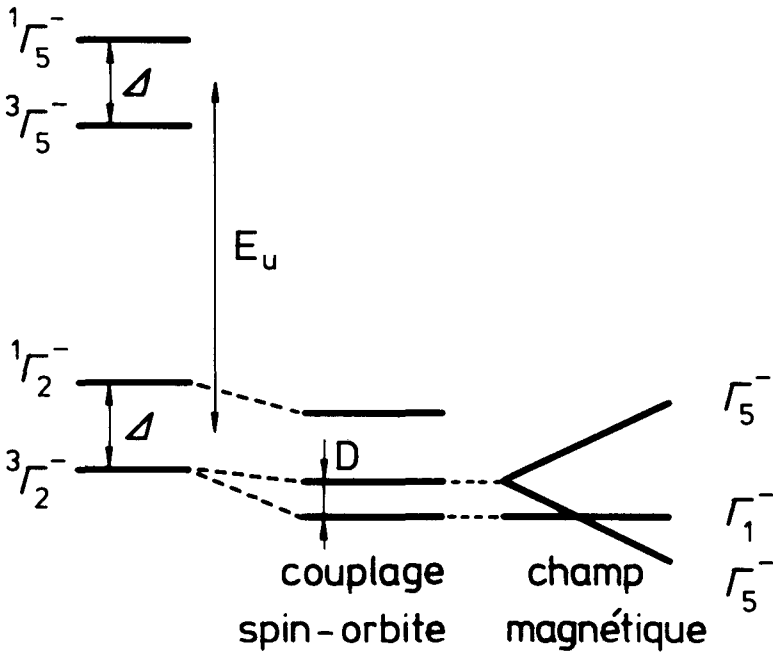


Fig. 21 Niveaux d'énergie de l'exciton autoionisant.
Le champ magnétique est parallèle à l'axe moléculaire.
Les échelles d'énergie ne sont pas respectées entre les différents effets.

V. DYNAMIQUE DU TROU AUTOPIEGE

Introduction

Le chapitre précédent a montré que la RPE est un moyen assez puissant pour obtenir des informations sur l'aspect statique d'un défaut paramagnétique.

Un autre intérêt de la méthode est son utilité en tant qu'instrument de mesure d'un phénomène transitoire : lorsque on soumet le centre V_K à des contraintes, lumineuses ou thermiques par exemple, il réagit en se déplaçant ou en disparaissant et son spectre de résonance en est globalement modifié. Ainsi, la dynamique du centre V_K peut être appréhendée par l'étude du signal de RPE dans son ensemble, l'information étant essentiellement contenue dans les variations d'intensité des différentes raies du spectre, après ou pendant la sollicitation.

V. 1. Cinétiques d'orientation sous stimulation optique.

V. 1. 1. Dichroïsme des absorptions optiques.

Le modèle de la structure électronique établi au moyen des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques a permis d'expliquer certaines particularités de l'hamiltonien de spin. Il est bien évident qu'une connaissance des niveaux électroniques se montre indispensable pour la description du comportement optique du centre V_K .

La nature dichroïque des bandes d'absorption peut s'expliquer de façon qualitative en utilisant le modèle des orbitales moléculaires et leur symétrie.

Une absorption est dite de type σ si elle se produit lorsque le vecteur de polarisation \vec{E} de l'onde lumineuse incidente est parallèle à l'axe du ion moléculaire, et de type π si ce même vecteur est perpendiculaire à cet axe. L'absorption est dite dichroïque si elle dépend de la direction du vecteur de polarisation.

L'énergie lumineuse absorbée s'exprime par $W = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ où \vec{p} est le moment de dipôle électrique associé.

On a vu que la transition principale du centre $[X_2^-]$ ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$, couple deux états dont l'un possède des orbitales liantes et l'autre antiliantes. Il y aura donc un déplacement de charges électriques important le long de l'axe internucléaire, ce qui provoque une absorption de type σ avec une grande force d'oscillateur. Une absorption de type π ne peut se produire que dans la mesure où un déplacement de charges dans une direction perpendiculaire à l'axe internucléaire est possible. Cette condition est remplie par la transition secondaire ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$, l'état excité ${}^2\Pi_g$ étant formé d'orbitales atomiques p_x et p_y .

En fait, et pour la majorité des halogénures alcalins, les deux transitions du centre $[X_2^-]$ présentent un mélange des deux types d'absorption avec une nette prédominance d'absorption σ . A cela deux raisons sont à invoquer : la première est l'intervention d'orbitales s dans l'état fondamental ${}^2\Sigma_u^+$, ce qui a pour effet de rompre quelque peu le caractère uniaxial de la transition. La deuxième raison, et certainement la plus importante pour les halogènes lourds, met en cause le couplage spin-orbite dont l'effet est de mélanger les états. A l'état ${}^2\Sigma_u^+$

est mélangé l'état ${}^2\Pi_u$ dont les orbitales p_x et p_y donnent un caractère partiellement \bar{u} à l'absorption principale ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$. De même, le couplage spin-orbite ajoute de l'état ${}^2\Sigma_g^+$ à l'état ${}^2\Pi_g$, amoindrisant le caractère \bar{u} de la transition secondaire.

En fait, pour cette dernière, Murray et Keller /34/ ont constaté que l'absorption est fortement de type σ dans KI et RbI.

Lorsque le ion moléculaire se trouve dans l'état excité, il peut être considéré comme quasiment dissocié. En effet pour la transition principale, l'absorption d'un photon envoie un électron dans une orbitale antiliante, c'est-à-dire pour laquelle la densité électronique est nulle au milieu de l'axe moléculaire. Le centre perd ainsi sa symétrie et retourne ensuite à l'état fondamental avec une orientation qui n'est pas corrélée avec son orientation primitive.

Une autre façon de voir le phénomène est de considérer l'environnement cristallin comme l'ont fait Iida et Monnier dans leur modèle théorique pour l'absorption optique /10/.

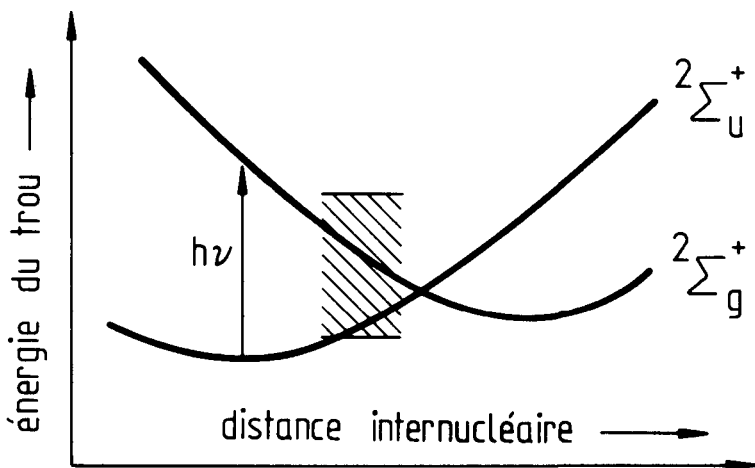


Fig. 22 Courbes de configuration (d'après /10/).

Le diagramme en courbes de configuration montre que le trou excité non relaxé dans l'état ${}^2\Sigma_3^+$ revient dans l'état fondamental ${}^2\Sigma_u^+$ par un processus non-radiatif grâce à un croisement de niveau se produisant dans la bande de valence. Le trou s'y trouve alors libre et peut ensuite se relaxer sur deux autres ions halogènes.

Il sera ainsi possible, en agissant sur l'une des orientations des centres $[X_2^-]$ avec de la lumière convenablement polarisée, de modifier sa population au profit de celle des autres orientations. La mesure des variations de populations par l'anisotropie du spectre de RPE fournira des informations sur les taux relatifs d'absorption dichroïque.

Deux constatations préliminaires sont à faire :

La première permet de se rendre compte que les taux de retournement des centres sont indépendants de la température à laquelle se trouve l'échantillon éclairé. Cette température doit cependant être suffisamment basse pour n'avoir à traiter que des centres thermiquement stables.

On constate ensuite qu'une diminution globale du nombre de centres se superpose aux processus de retournement. A cela on attribue deux causes déjà évoquées en particulier par Pellaux /11/ :

- a) libération d'électrons piégés, dont les bandes d'absorption recouvrent partiellement les bandes dichroïques des centres V_K , produisant ainsi une émission lumineuse par la recombinaison électron-trou (exciton autopiégé).
- b) dans l'état excité, le trou acquiert une mobilité qui lui permet de s'approcher d'un électron piégé avec lequel il peut se recombiner par effet tunnel. Ce phénomène produit la phosphorescence dont l'émission

est caractéristique de l'impureté qui a piégé l'électron.

V. 1. 2. Géométrie de l'expérience.

L'arrangement expérimental est tel qu'il est possible d'agir simultanément sur toutes les populations de centres, (fig. 23).

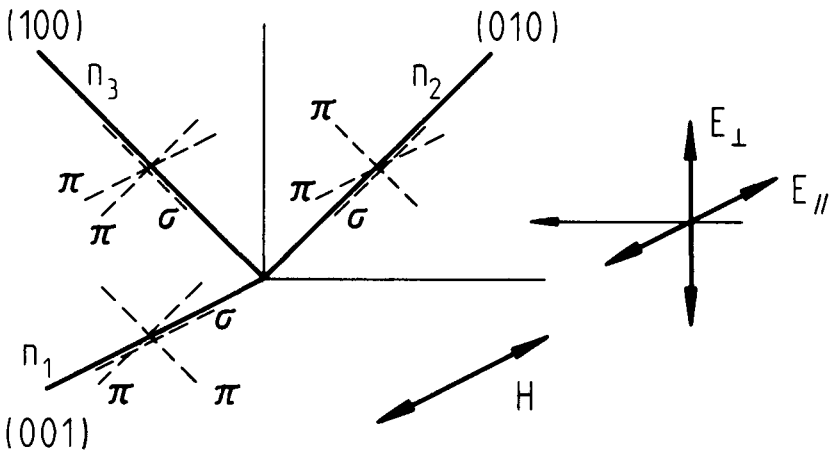


Fig. 23 Positions relatives des centres $[X_2^-]$, du champ magnétique et de l'excitation optique polarisée.

L'échantillon est posé dans la cavité microonde sur une de ses faces (110) et de façon qu'une direction (100) soit parallèle au champ magnétique statique H. Ainsi, immédiatement après l'irradiation X, les deux tiers des centres sont perpendiculaires à H alors que ceux restant lui sont parallèles.

La distinction entre les populations n_1 et $n_2 + n_3$ se fait aisément sur les enregistrements de RPE grâce à l'anisotropie de l'interaction hyperfine. Il est ainsi possible de suivre l'évolution des populations des deux orientations au cours de l'irradiation de lumière polarisée.

V. 1. 3. Equations cinétiques.

Tenant compte du phénomène de déclin isotrope, il est possible d'établir les équations différentielles décrivant la cinétique de retournement des centres V_K sous stimulation lumineuse.

Dans le cas où le vecteur de polarisation de l'onde incidente est parallèle au champ H et à la direction n_1 , elles s'écrivent :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{2\sigma}{3} n_1 + \frac{\bar{\pi}}{3} (n_2 + n_3) - \beta n_1$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{2\bar{\pi}}{3} n_2 + \frac{\bar{\pi}}{3} n_3 + \frac{\sigma}{3} n_1 - \beta n_2$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -\frac{2\bar{\pi}}{3} n_3 + \frac{\bar{\pi}}{3} n_2 + \frac{\sigma}{3} n_1 - \beta n_3$$

où $\sigma, \bar{\pi}$: sections efficaces d'absorption x flux
de photons,

β : taux de destruction isotrope.

Avec $n_1 + n_2 + n_3 = n$ l'intégration est immédiate et donne :

$$n = n_0 e^{-\beta t}$$

Cela permet de normaliser toutes les populations pour
s'affranchir de la perte de centres en définissant :

$$\eta_i = \frac{3n_i}{n} \quad i = 1, 2, 3$$

Les trois équations différentielles peuvent alors se ra-
mener à une seule en posant :

$$\eta_2 + \eta_3 = 3 - \eta_1$$

On obtient

$$\frac{d\eta_1}{dt} = -\frac{1}{3} (2\sigma + \bar{\pi}) \eta_1 + \bar{\pi}$$

La condition initiale $\eta_1(t=0) = 1$ étant incluse, la
solution s'écrit :

$$\eta_1 = 2 \frac{\sigma - \bar{\pi}}{2\sigma + \bar{\pi}} e^{-\frac{2\sigma + \bar{\pi}}{3} t} + \frac{3\bar{\pi}}{2\sigma + \bar{\pi}}$$

La décroissance de la courbe $\eta_1(t)$ est une première indication qui montre que $\sigma > \bar{\pi}$ (fig. 24).

D'autre part, la représentation graphique de $\eta_1(t)$ pour t petit et de $\eta(t)$ normalisé en échelle logarithmique vérifie le modèle proposé (fig. 25).

La résolution des équations différentielles n'est cependant pas indispensable pour connaître les taux d'absorption relatifs $\sigma/\bar{\pi}$. Expérimentalement, il suffit d'éclairer le cristal jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire, c'est-à-dire pour $t \rightarrow \infty$, la population η_1 tendant alors vers une valeur non nulle η_1^∞ .

Sous cette condition $\frac{d\eta_1}{dt} = 0$ et on trouve :

$$\frac{\sigma}{\bar{\pi}} = \frac{3 - \eta_1^\infty}{2 \eta_1^\infty}$$

V. 1. 4. Résultats expérimentaux.

L'absorption optique des centres $[I_2^-]$ dans CsI est connue par les travaux de Sidler et al. /35/. Deux bandes d'absorption apparaissent et celle qui est à la plus courte longueur d'onde (412 nm) est attribuée à la transition principale $^2\Sigma_u^+ \longrightarrow ^2\Sigma_g^+$. Dans CsI : Tl^+ une deuxième

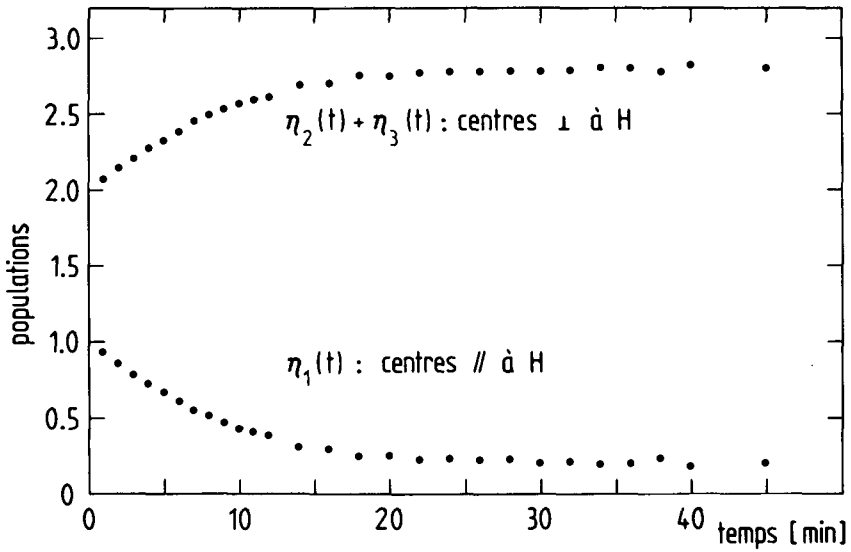


Fig. 24 Cinétique d'orientation des centres $[I_2^-]$ dans $CsI : Tl^+$.
Excitation à $\lambda = 436 \text{ nm}$. Le vecteur de polarisation est parallèle à H.

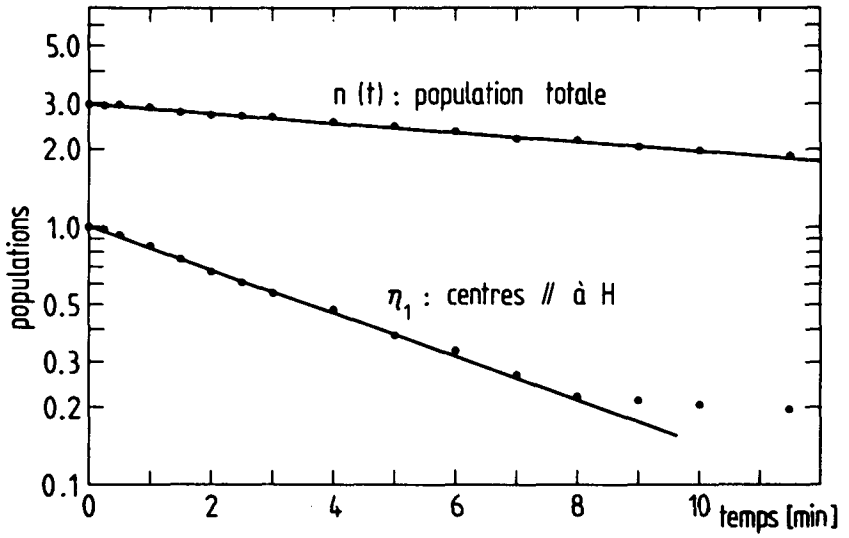


Fig. 25 Cinétique d'orientation des centres $[I_2^-]$ dans CsI : Tl⁺.
Mêmes conditions que fig. 24.
La courbe $n(t)$ montre le déclin isotrope.

bande à 630 nm est due aux centres $[I_2^-]$ et doit probablement être associée à la transition $^2\Sigma_u^+ \longrightarrow ^2\Pi_g$. Cette dernière n'est pas visible dans CsI : Na⁺, étant cachée par la bande des électrons piégés $[Na^\circ]$.

Dans CsBr : Tl⁺ une bande d'absorption à 390 nm a été observée (Pellaux et Sidler, communication privée). Son identification aux centres $[Br_2^-]$ est nettement confirmée par son dichroïsme et sa corrélation avec les spectres de RPE dans le présent travail.

Les mesures ont donné les résultats groupés dans le tableau 6.

	CsI : Tl ⁺	CsI : Tl ⁺	CsBr : Tl ⁺
absorption	$\lambda = 412 \text{ nm}$	$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 390 \text{ nm}$
excitation	$\lambda = 436 \text{ nm}$ (f. interf. Oriol)	$\lambda = 604 \text{ nm}$ (f. interf. Schott)	$\lambda = 406 \text{ nm}$ (f. interf. Oriol)
σ/π	8 ± 2	10 ± 2	16 ± 2

Tableau 6 : longueurs d'onde d'absorption et d'excitation optique et taux relatifs d'absorption dichroïque.

Par l'apport croissant d'absorption π , l'effet du couplage spin-orbite apparaît ainsi nettement lorsque le numéro atomique de l'halogène augmente.

Dans KCl, Murray et Bethers /36/ donnent une valeur de $\sigma/\pi \approx 40 \pm 20$. Malgré la grande imprécision, on note la faible proportion d'absorption de type π .

En résumé, ces mesures ont confirmé pour $[I_2^-]$ dans CsI et établi pour $[Br_2^-]$ dans CsBr le retournement de ces

centres sous excitation de lumière polarisée dans leurs bandes d'absorption. A ce retournement se superpose une destruction isotrope des centres.

Il faut noter à ce propos que le taux de perte de centres rapporté au taux de retournement est environ deux fois plus important dans CsI : Tl^+ à $\lambda = 436$ nm qu'à $\lambda = 604$ nm. Une excitation à cette dernière longueur d'onde est donc plus avantageuse si on désire obtenir des centres V_K alignés.

Cette différence peut s'expliquer par l'extension de la fonction d'onde du trou qui doit être plus grande dans l'état excité $^2\Sigma_g^+$ que dans un état excité de plus faible énergie. Cela permet un recouvrement plus important avec les fonctions d'onde des électrons piégés et facilite ainsi la recombinaison (phosphorescence).

V. 2. Stabilité thermique

V. 2. 1. Généralités.

L'examen comparatif des paramètres de l'hamiltonien de spin a montré que si le ion moléculaire est assez peu sensible à l'environnement cristallin, la symétrie du cristal hôte est cependant facilement reconnaissable. Une autre façon d'appréhender l'effet de l'environnement du ion moléculaire est de le faire s'y mouvoir; les distances de saut à parcourir par le trou et les

barrières de potentiel à franchir sont fortement tributaires de la symétrie et de la nature des ions du cristal hôte.

Lorsque la température de l'échantillon est progressivement élevée, les centres V_K , initialement gelés dans leur position, commencent à se déplacer sous l'effet des vibrations du réseau. Le phénomène doit en fait se comprendre comme un mouvement du trou seul, les ions formant le centre ne changeant pas de site.

Une série d'expériences réalisées par Keller et al. sur les centres V_K dans KCl et KI /37/, /38/ a montré que lors de l'orientation sous stimulation optique, les centres se tournaient de 60° ou de 90° avec la même probabilité. Par contre, leur étude des réorientations sous stimulation thermique a permis de constater que la probabilité de saut de 90° est tout à fait négligeable en face de celle de 60° . Au vu de la structure cristalline des réseaux cfc cela signifie que, lors du saut, l'un des deux ions halogènes formant le centre V_K reste commun aux deux orientations.

Dans les halogénures alcalins de type NaCl, les mêmes auteurs ont établi que sur une population de centres V_K préalablement orientés dans une seule direction, l'effet de la température est une réorientation des centres tendant vers une égalité des populations pour toutes les directions permises par la structure cristalline. Alors que la stimulation lumineuse agit sélectivement sur les diverses orientations, la température les modifie toutes du même facteur.

Dans les halogénures de césium, la symétrie ne permet que des sauts de 0° ou de 90° .

Plusieurs approches expérimentales peuvent mettre ces phénomènes de migration thermique en évidence. Il s'agit de déterminer les conditions qui permettent au centre V_K de se mouvoir linéairement le long de son axe ou de façon aléatoire en se tournant dans des directions perpendiculaires. Les travaux de luminescence de Sidler et Pellaux ont permis de comprendre les processus de migration des centres V_K dans CsI /11/, /35/. La RPE est un autre moyen d'investigation du même phénomène.

V. 2. 2. Mesures et résultats.

Lorsque la température de l'échantillon est suffisamment élevée, le trou commence par se déplacer linéairement, c'est-à-dire par sauts de 0° . S'il rencontre un électron piégé sur son chemin il se recombine avec lui en donnant lieu à une émission lumineuse dont les caractéristiques spectrales sont fonction de la nature du ion qui a piégé l'électron. Cette émission sous stimulation thermique est la thermoluminescence (TL). Tous les trous ne rencontrent pas un électron sur la direction qui prolonge l'axe du ion moléculaire. Certains vont se trouver stabilisés au voisinage d'une impureté. C'est le cas dans CsBr : Tl⁺ où on observe l'apparition de centres mixtes dont l'étude fait l'objet du paragraphe V.3. Si la température augmente encore, les vibrations des ions du réseau deviennent

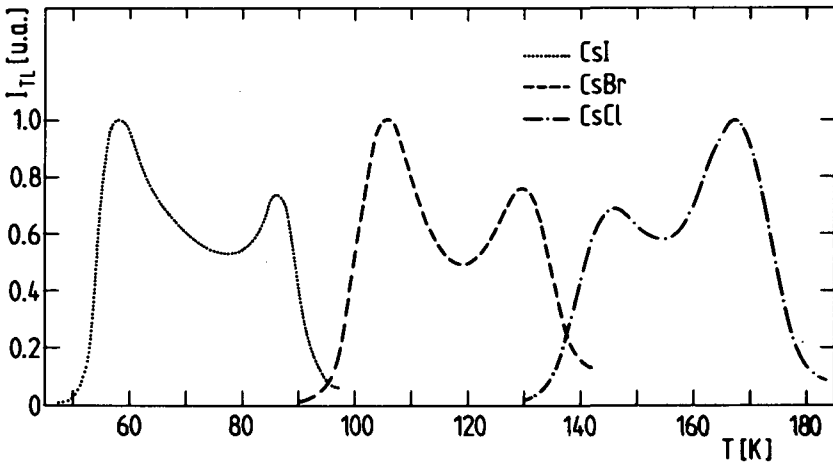


Fig. 26 Thermoluminescence des centres $[X_2^-]$ dans les halogénures de césium dotés en thallium.
La vitesse de chauffage est de 2 K/min.

suffisantes pour permettre aux centres de se reformer dans une direction perpendiculaire. Ils peuvent ainsi atteindre tous les sites du cristal pour se recombinaer avec des électrons piégés ou se trapper sur des impuretés.

La caractéristique essentielle de la migration thermique des centres $[X_2^-]$ dans les halogénures de césium est ainsi une double mobilité qui se manifeste par une courbe de TL composée de deux pics. Le cas de CsI a été étudié par Sidler et al. /35/; on montre ici que le phénomène se généralise aux deux autres halogénures de césium à structure cs.

La figure 26 présente les enregistrements de TL pour les trois halogénures de césium dotés en Tl^+ . L'allure des courbes est tout à fait semblable, seules les températures critiques sont différentes. Le tableau ci-dessous résume les résultats en donnant les températures critiques mesurées au sommet de chaque pic de TL.

	CsI : Tl^+	CsBr : Tl^+	CsCl : Tl^+
sauts de 0°	58 K	106 K	146 K
sauts de 90°	86 K	130 K	167 K

Tableau 7 : températures critiques de migration des centres $[X_2^-]$ dans les halogénures de césium dotés en Tl^+ . Vitesse de chauffage: 2 K / min.

On note cependant des variations dans les hauteurs relatives des pics pour chaque type de mouvement. Cette différence est due à la concentration en électrons piégés. Une faible concentration provoque un premier pic peu intense, la probabilité pour le trou de rencontrer un

électron le long de l'axe moléculaire étant faible.

La détermination des énergies d'activation par l'étude des courbes de TL est possible. Le dépouillement est cependant compliqué par la présence de la phosphorescence stimulée. Par une méthode sophistiquée, Pellaux est parvenu à calculer les énergies d'activation des centres V_K dans le CsI doté en centres F /11/.

Sur la figure 26 n'est reportée que la TL produite par la recombinaison des centres $[X_2^-]$. En fait, les deux pics caractéristiques sont suivis de plusieurs autres qui sont attribués à la recombinaison des trous localisés au voisinage d'impuretés et à la libération thermique des électrons hors des pièges.

L'outil de mesure des phénomènes de migration est ici encore une fois l'anisotropie du spectre de RPE, les populations des diverses orientations pouvant être observées simultanément sur les enregistrements.

La première étape de la mesure consiste à induire une différence parmi les populations des trois orientations. On y parvient en éclairant l'échantillon au moyen de lumière polarisée (cf V 1.). On mesure ensuite en fonction de la température l'évolution des populations des diverses orientations.

Une telle mesure serait, idéalement, de pouvoir suivre les variations d'amplitude des raies de RPE simultanément avec l'élévation de température. Or ce genre de mesure est rendu illusoire par plusieurs effets difficilement contrôlables :

- a) le facteur de Boltzmann fait varier l'absorption des microondes en fonction de la température de façon complexe lorsqu'il ne s'agit plus d'un simple doublet de spin.
- b) le facteur de qualité de la cavité résonnante dépend de la température par la conductivité du métal de ses parois.
- c) la dilatation thermique de la cavité fait varier ses dimensions, modifiant ainsi sa fréquence de résonance, de telle sorte que des variations de température de l'ordre du dixième de degré sont préjudiciables à la sensibilité du spectromètre.

On procède alors à des chauffages successifs (pulse annealing), la mesure des spectres de RPE ayant lieu à une température T_0 basse et fixe. Le programme est schématisé sur la figure 27.

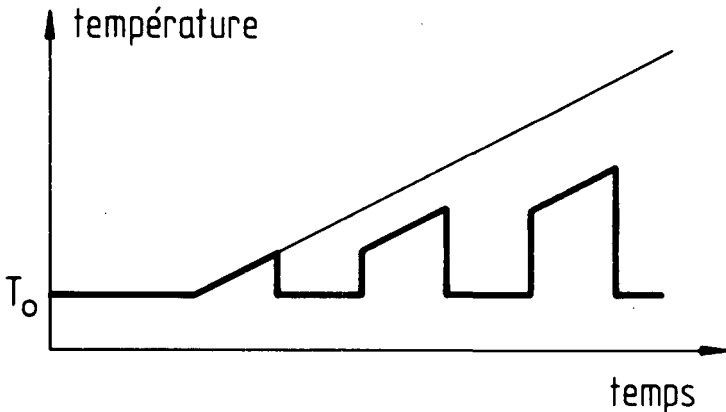


Fig. 27 Chauffage par impulsions de l'échantillon.

Pratiquement, les angles du diagramme sont considérablement arrondis, la conductivité thermique des divers matériaux n'étant pas infinie et les contacts thermiques entre la cavité de cuivre, le thermosenseur et l'échantillon n'étant pas parfaits.

Une mesure préliminaire consiste à contrôler que la TL observée est le résultat d'une perte de centres V_K .

L'intensité I de la TL est donnée par :

$$C \cdot I = - \frac{dn}{dT}$$

C étant une constante de proportionnalité; il s'ensuit que :

$$n(T) = n(T_0) - C \int_{T_0}^T I(T) dT$$

où $n = n(T)$ est le nombre de centres V_K présents à la température T . Il suffit alors d'intégrer graphiquement la courbe de TL et de la comparer à la décroissance du nombre total de centres V_K mesurés par RPE. La figure 28 reporte les résultats obtenus dans $CsI : Tl^+$.

Malgré un décalage de quelques degrés, les deux courbes ont le même comportement, les deux observations sont donc deux aspects du même phénomène. Le décalage est dû à la perte de centres produit par les stimulations successives de la phosphorescence. En effet, lorsque la température est brusquement abaissée pour procéder à l'enregistrement du signal de RPE, une forte phosphorescence subsiste et fait diminuer le nombre de centres V_K ; les trous qui étaient mobiles pendant la TL ont pu se stabiliser à quelque distance des pièges à électrons et se recombiner par un processus tunnel indépendant de la température.

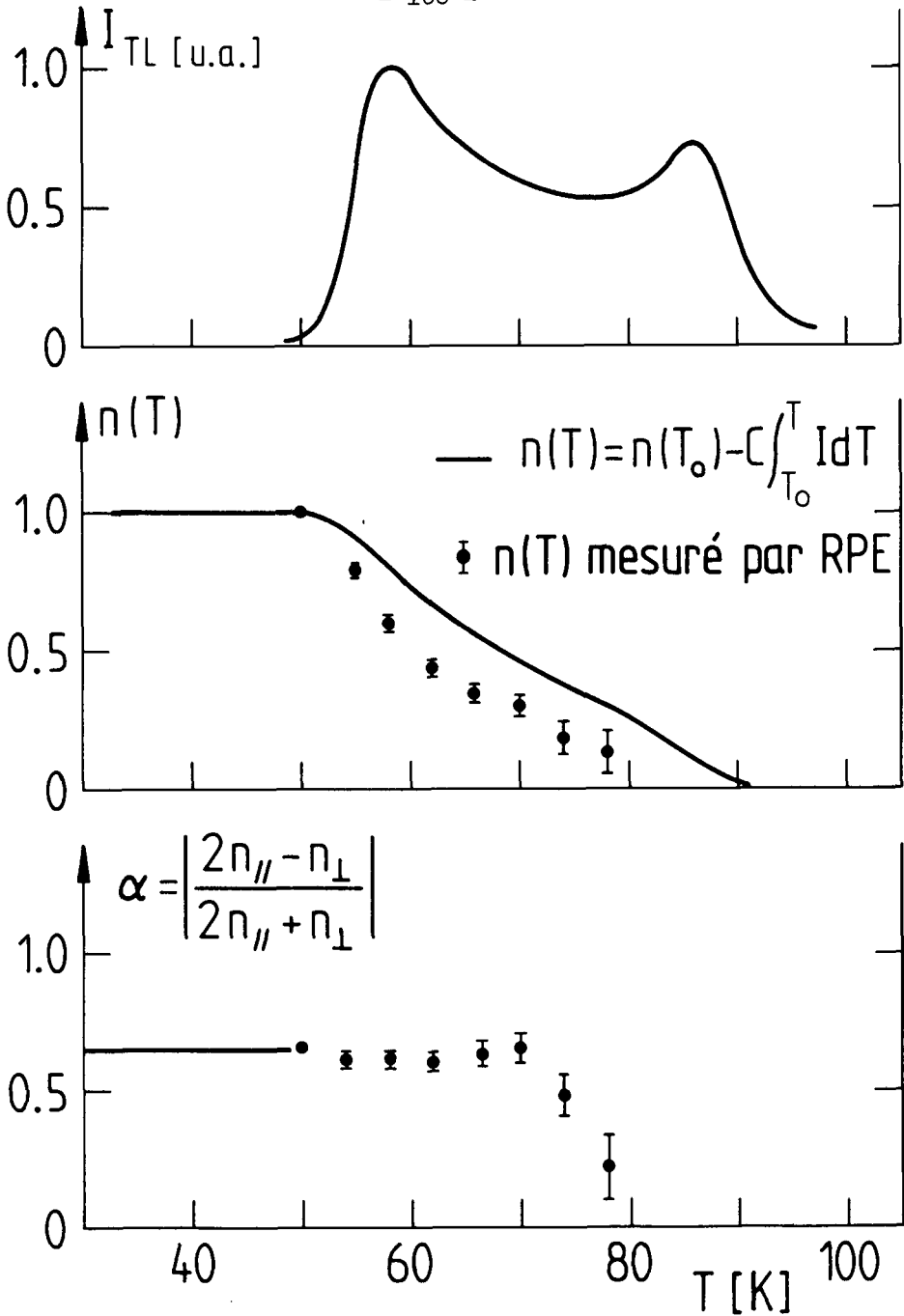


Fig. 28 Thermoluminescence, concentration et réorientation des centres $[I_2^-]$ dans $CsI : Tl^+$.

Lorsque les centres V_K sont préalablement alignés, l'expérience consiste à mesurer le taux de désalignement en fonction de la température.

Soient $n_{//}$ (n_{\perp}) la concentration de centres V_K parallèles (perpendiculaires) au champ statique H , l'orientation préférentielle peut s'exprimer par :

$$\alpha = \left| \frac{2n_{//} - n_{\perp}}{2n_{//} + n_{\perp}} \right|$$

Ainsi $\alpha = 1$ dans le cas d'un alignement complet des centres dans la direction du champ ($n_{//} = 1$). Des populations de centres répartis également dans les trois directions sont caractérisées par $\alpha = 0$. L'irradiation de lumière polarisée à $\lambda = 604$ nm dans CsI a produit pour cette mesure une réduction d'un facteur 3 de la population n_{\perp} .

L'examen de cette courbe montre que l'alignement n'est pas affecté tant que la température reste inférieure à 70 K environ, malgré une diminution considérable du nombre de centres. La réorientation commence dès cette température, qui correspond au début du deuxième pic de thermoluminescence.

V. 2. 3. Repiègeage des trous.

Dans CsI : Tl^+ , après le passage des deux pics de TL, une mesure à basse température de la RPE montre la présence d'un défaut paramagnétique dont l'allure globale du spectre est comparable à celle du centre V_K . On l'attribue à un centre V_K stabilisé au voisinage d'une impureté, en l'occurrence un ion Tl^+ . La présence de ce ion en position probablement substitutionnelle d'un Cs^+ complique la structure hyperfine. L'enregistrement de RPE reporté sur la figure 29 montre des raies dédoublées lorsqu'on les compare à celles des centres V_K purs. Ce dédoublement est certainement dû à l'interaction du trou avec le noyau de Tl dont le spin est de $\frac{1}{2}$ alors que celui du Cs est de $7/2$. La structure superhyperfine serait dans ce cas résolue. L'une des positions possibles pour le ion Tl^+ est l'un des quatre sites du plan médiateur de l'axe moléculaire.

Aucun spectre de RPE n'est observé dans CsI : Na^+ après le passage de la TL, la proportion de Na^+ non utilisés comme pièges à électrons étant beaucoup plus faible que les ions Tl^+ dans CsI : Tl^+ .

V. 3. Les centres mixtes dans CsBr

Les ions halogènes étrangers sont des impuretés communes et difficilement évitables dans les halogénures alcalins. Ainsi un bloc monocristallin de CsBr ne contenant nominalemment que 0,1 mole % de Tl^+ s'est révélé être doté

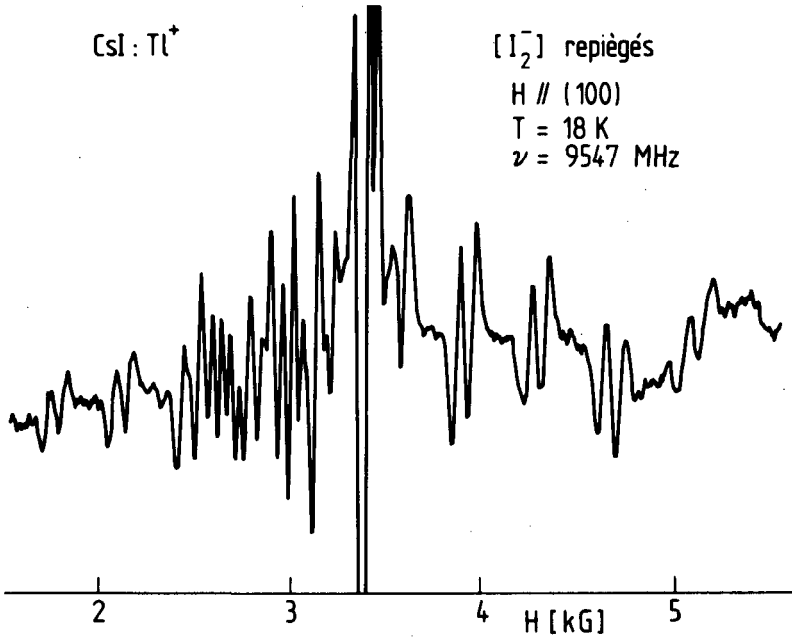


Fig. 29 Spectre de RPE des centres $[I_2^-]$ au voisinage d'une impureté dans CsI : Tl^+ obtenu après le passage des deux pics de thermoluminescence.

accidentellement d'environ 0,2 mole % de ions I^- .
Ce qui suit va montrer qu'il est possible de mettre en évidence cette impureté, pourtant non paramagnétique, au moyen de la RPE.

Un échantillon d'halogénure alcalin irradié à basse température aux rayons X contient des centres $[X_2^-]$. Lorsque l'échantillon est chauffé, les trous se déplacent dans le réseau à la recherche d'une position stable. La plupart d'entre eux n'en trouvent pas et se recombinent radiativement avec des électrons piégés pour produire de la thermoluminescence. Parmi ceux qui restent, certains parviennent au voisinage d'un ion halogène étranger en position substitutionnelle. Si cet halogène est de nombre atomique plus élevé que l'halogène indigène, il y a piègeage du trou avec la formation d'un nouveau type de centre V_K . Comme auparavant le trou se piège sur deux ions halogènes voisins mais l'un d'eux est une impureté. Ce centre V_K hétéronucléaire est symbolisé par $[XY^-]$ et est dénommé centre mixte.

Si l'halogène étranger se trouve être plus léger que l'halogène du cristal il n'y a pas de piègeage possible du trou. C'est ainsi qu'on ne rencontre pas de centres mixtes dans les iodures alcalins. La stabilité du trou plus grande sur un halogène lourd dans un environnement d'halogènes légers peut se comprendre en invoquant l'électronégativité. En effet, la chimie indique que l'électronégativité diminue quand le numéro atomique des éléments augmente dans une même colonne du tableau périodique, le brome étant plus électronégatif que le iode par exemple. L'électronégativité étant une mesure du pouvoir d'attraction des électrons, une électronégativité plus faible revient alors à un pouvoir de répulsion plus faible vis-à-vis de trous positifs. Ces considérations sont naturellement valables pour des atomes et des ions libres et il

convient d'être prudent avant de les appliquer pour des ions placés dans un cristal. Pourtant, pour les deux types de ions, l'environnement est semblable, leurs propriétés relatives devront donc être assez peu affectées.

Ce qui pourrait être pris à première vue pour un contre-exemple est donné par les centres mixtes du type $[XF^-]$ mis en évidence dans KCl par Schoemaker /29/, le piègeage du trou ayant en effet lieu sur un halogène étranger plus léger. Or la situation est assez différente des autres centres mixtes car dans ce cas le ion fluor est en position interstitielle et ne ressent pas le même environnement que le ion chlore. Cette particularité donne une orientation (111) au centre hétéronucléaire, elle est à mettre au compte des petites dimensions du ion F^- .

Les centres mixtes de type $[XY^-]$ ont été étudiés tant de façon optique que par RPE dans les halogénures alcalins de type NaCl. Ce sont en particulier les travaux de Meistrich et Goldberg sur les centres $[ClI^-]$ dans KCl /39/ et ceux de Delbecq, Schoemaker et Yuster sur les centres $[ClBr^-]$ dans KCl /40/. Les centres $[BrI^-]$ ne semblent pas avoir fait l'objet d'études sinon par Schoemaker dans KBr par une brève évocation /23/.

Dans CsBr : Tl^+ que nous avons étudié il apparaît des centres mixtes dès l'irradiation X à basse température. Ils sont en faible quantité, obscurcis par les centres $[Br_2^-]$ sur les spectres de RPE. Leur nombre est nettement augmenté après le passage des deux pics de thermoluminescence dûs à la recombinaison des $[Br_2^-]$. Ainsi après avoir chauffé l'échantillon jusqu'à $T = 140$ K, on n'observe plus de $[Br_2^-]$ mais uniquement des $[BrI^-]$ lorsqu'on mesure à nouveau le spectre de RPE à basse température.

L'identification du centre $[\text{BrI}^-]$ au moyen du spectre de RPE peut être rendue plus convaincante en procédant à la reconstruction théorique d'un spectre de RPE d'un tel centre en utilisant les paramètres de l'hamiltonien de spin connus pour $[\text{Br}_2^-]$ dans CsBr et $[\text{I}_2^-]$ dans CsI. Il suffit d'une reconstruction schématique qui ne fait intervenir les effets hyperfins qu'au premier ordre. Les effets quadropolaires sont négligés par le choix de l'orientation $\theta = 0$. La non équivalence des deux noyaux du centre mixte lève complètement la dégénérescence, ce qui donne $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1)$ raies de résonance. La reconstruction est obtenue en considérant l'interaction hyperfine du trou avec le noyau de iode, ce qui donne six raies, chacune d'entre elles est ensuite partagée en quatre par le noyau de brome. Tenant compte des deux isotopes de brome le spectre théorique total comporte 48 raies pour l'orientation envisagée, comme le montre la figure 32.

L'examen comparatif de ce spectre et des résultats expérimentaux présente quelques difficultés dont la principale provient de la largeur des raies de RPE, caractéristique des trous autopiégés dans les halogénures de césium. La résolution du spectre est passablement appauvrie et toutes les raies ne sont pas identifiables. L'enregistrement de la deuxième dérivée de l'absorption par l'emploi de la double modulation aide à une meilleure séparation des raies. De plus, la zone médiane des enregistrements est encore compliquée par la présence des centres mixtes perpendiculaires au champ magnétique. La densité de raies prévues dans cette zone ne permet de toute façon pas une identification, ce sont plutôt les zones extrêmes qui servent de bon argument pour la reconnaissance des centres mixtes. Les positions des raies,

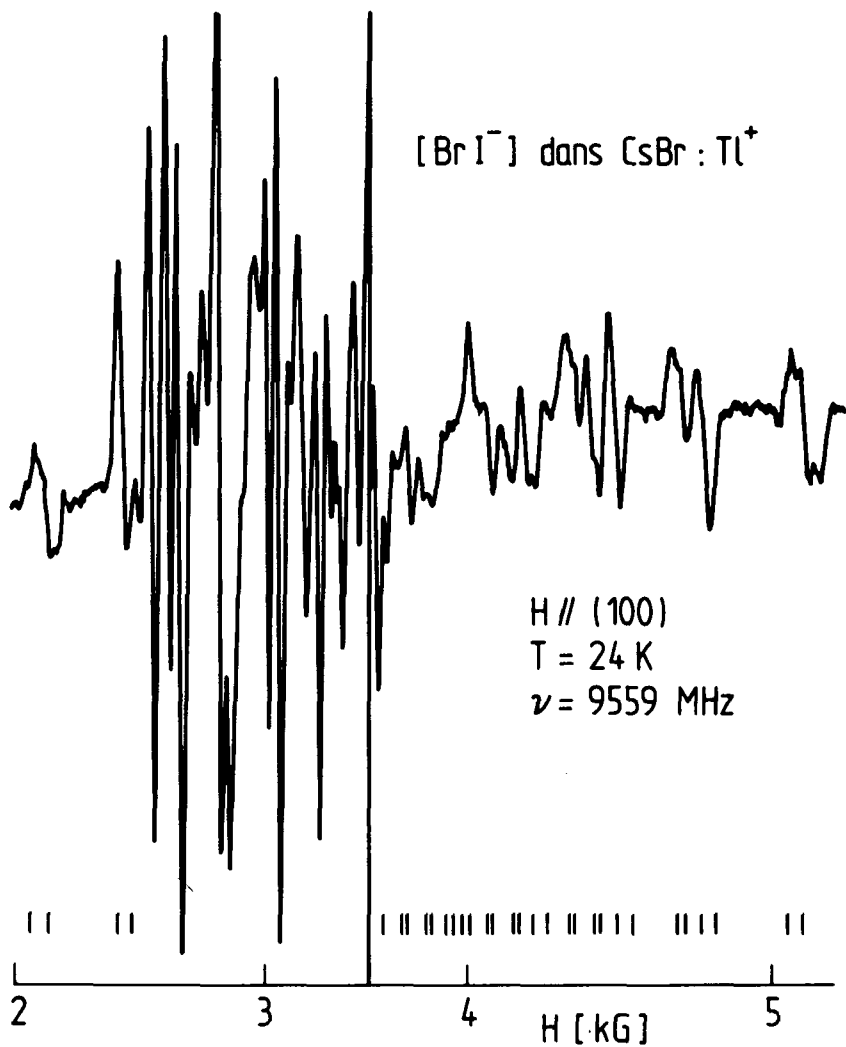


Fig. 30 Spectre de RPE des centres mixtes dans CsBr : Tl⁺.
La position théorique des raies selon la fig. 32
est indiquée.

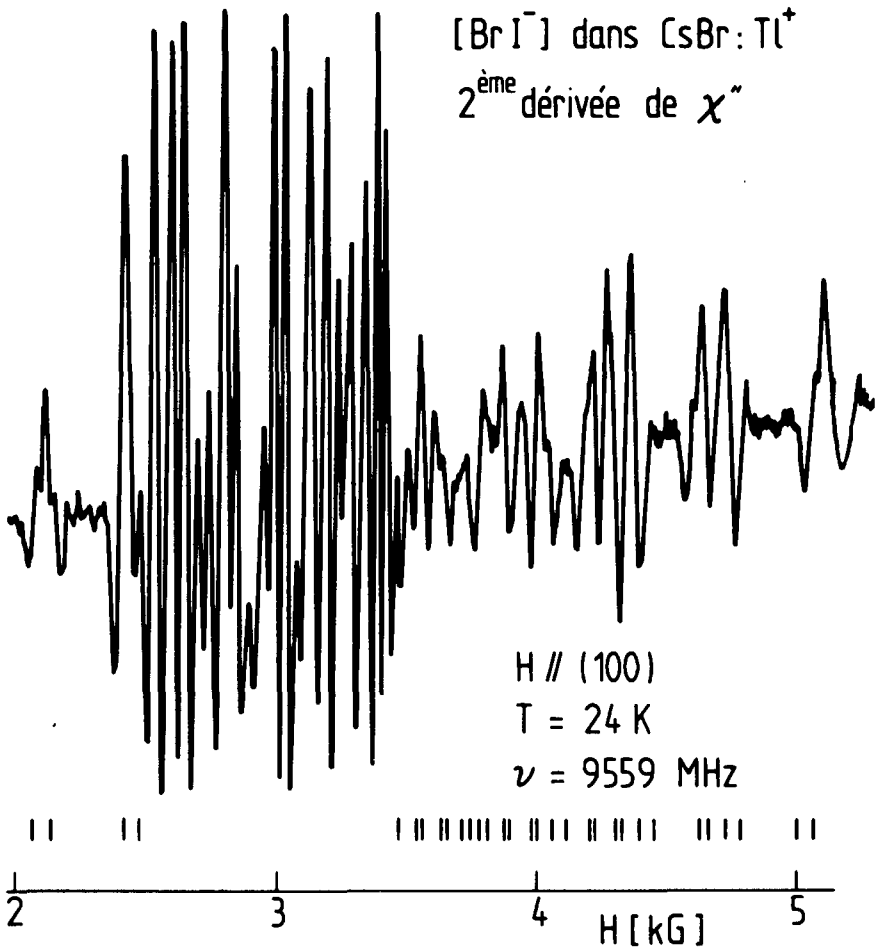


Fig. 31 Spectre de RPE des centres mixtes dans CsBr : Tl⁺ obtenu par la technique de double modulation.

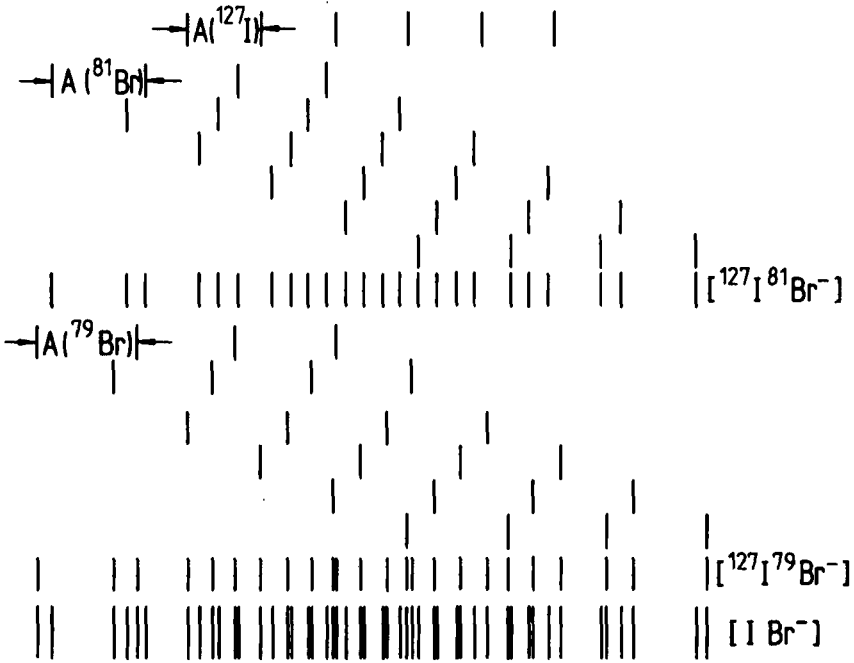


Fig. 32 Construction théorique de la position des raies de RPE des centres mixtes $[\text{BrI}^-]$ au moyen des paramètres hyperfins des centres $[\text{Br}_2^-]$ et $[\text{I}_2^-]$.

leurs séparations et leurs groupements coïncident bien avec le spectre attendu.

L'irradiation de l'échantillon contenant des centres $[\text{BrI}^-]$ avec de la lumière visible conduit à leur re-conversion en centres $[\text{Br}_2^-]$. Le processus doit se produire à une température inférieure à la température de migration des centres $[\text{Br}_2^-]$ pour pouvoir être mis en évidence.

Les propriétés optiques des centres mixtes dans CsBr ne sont pas connues; cependant, des essais ont permis de constater qu'une longueur d'onde comprise entre 500 et 700 nm est très efficace pour la conversion. Cela indique la présence d'une bande d'absorption optique dans cette région.

L'échantillon est positionné dans la cavité selon le schéma de la figure 23. Dans cette géométrie, tous les centres peuvent être excités par de la lumière non polarisée, que leur bande d'absorption soit de type π ou σ .

Le centre mixte ayant absorbé un photon se trouve dans un état excité qui amène le trou à être moins lié aux ions halogènes. Il est ainsi quasi-libre et peut se piéger sur deux halogènes voisins quelconques en se désexcitant. La concentration en ions I^- étant faible, le nombre de centres mixtes est rapidement diminué au profit des centres $[\text{Br}_2^-]$. La présence de ces derniers est très apparente sur les spectres de RPE et n'est pas mise en doute. De plus, en réchauffant l'échantillon, la courbe caractéristique de la TL des centres $[\text{Br}_2^-]$ dans CsBr réapparaît. Après le passage de la TL il ne subsiste à nouveau dans le cristal que des centres mixtes. Le rapport signal sur bruit du spectre de RPE n'est pas suffisant pour pouvoir l'affirmer catégoriquement mais il est raisonnable de penser que le cycle doit se poursuivre jusqu'à l'épuisement des trous et des électrons.

VI. PROBLEMES ANNEXES

VI. 1. Concentration de centres V_K

Lorsqu'on désire connaître le nombre de centres colorés présents dans un échantillon, deux méthodes sont généralement envisagées : la première fait appel aux techniques de la spectroscopie optique et consiste à mesurer les paramètres des bandes d'absorption des centres colorés en question. La formule de Smakula permet la détermination de la concentration moyennant la connaissance supplémentaire de la force d'oscillateur de la transition associée à chaque bande.

Une méthode se suffisant à elle-même est la RPE, mais elle est restreinte au cas des centres colorés paramagnétiques. Son application à la mesure de concentrations nécessite cependant de nombreuses précautions expérimentales ce qui a pour conséquence d'affecter les résultats d'une grande imprécision.

Une telle mesure absolue doit obligatoirement se référer à un standard, c'est-à-dire qu'il doit être possible de mesurer un échantillon contenant un nombre connu de spins simultanément avec le cristal dont on veut déterminer la concentration.

Deux standards ont été choisis : le DPPH, radical libre organique et le $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sous forme de monocristal. A chaque molécule étant associé un seul spin, le nombre de spins de tels standards peut être facilement déterminé si on en connaît le poids moléculaire et le poids de l'échantillon. Le poids moléculaire est donné par la formule chimique ($\text{pm}(\text{DPPH}) = 394$; $\text{pm}(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 250$): Le poids s'obtient par pesée. Il est indispensable d'introduire un standard relativement petit dans la cavité

pour ne pas saturer l'électronique lors du passage par la résonance, et il faut d'autre part que l'erreur relative commise à la pesée ne soit pas trop grande. Ces deux conditions limitent l'ordre de grandeur du poids du standard à quelques mg.

Dans la cavité de mesure, le standard et l'échantillon contenant les centres colorés doivent être soumis aux mêmes conditions, c'est-à-dire qu'ils doivent ressentir les mêmes champs :

- a) statique H
- b) de modulation H_m
- c) microonde H_1

La première précaution est réalisée pleinement puisque l'homogénéité du champ H est une condition indispensable à la RPE. Elle atteint 10^{-5} sur le volume de l'échantillon.

La deuxième condition est atteinte avec une bonne précision par l'utilisation de grandes bobines de modulation dans une géométrie de Helmholtz. Elles doivent donc se trouver à l'extérieur du cryostat. Or, l'effet de peau, important à basse température, limite fortement la fréquence de modulation en empêchant la pénétration du champ H_m à l'intérieur de la cavité métallique. D'autre part la diode de détection du signal de RPE possède un bon rapport signal sur bruit à condition que la fréquence de modulation soit suffisamment élevée. La solution est apportée par l'utilisation de la méthode superhétérodyne (cf. chap. II.) qui permet un bon rapport signal sur bruit malgré une modulation à basse fréquence.

La troisième condition est plus difficile à remplir car le champ microonde n'est pas homogène dans tout le volume de la cavité. Le standard étant géométriquement beaucoup plus petit que le cristal à mesurer, la variation

du champ H_1 sur le volume du standard est négligeable vis-à-vis de celle se produisant sur le volume du cristal. Le standard est alors positionné dans la cavité à un endroit de la surface du cristal où celui-ci reçoit le même champ H_1 que le champ moyen intégré sur tout son volume. Des calculs portant sur la répartition du champ H_1 dans une cavité microonde oscillant dans le mode TE_{111} , pour un échantillon de $8 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ posé sur sa face la plus longue, indiquent une variation maximale de H_1 de 15% sur le volume de l'échantillon.

Il s'agit ensuite de comparer les spectres de RPE émis par les standards avec ceux émis par les centres colorés. En général, ils diffèrent par plusieurs points :

- a) L'intensité (hauteur des raies). Elle se mesure aisément par la comparaison des sensibilités des divers systèmes d'amplification.
- b) Le nombre de raies. Les deux standards utilisés sont chacun formé d'une seule raie alors que les centres V_K en comportent un grand nombre. La mesure a porté sur le CsI et, comme on l'a vu au chapitre III, le spectre est formé de 11 raies pour l'orientation $\theta = 0$ d'intensités relatives 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1. Le spectre est décomposable en 36 raies unitaires.
- c) L'isotropie. Les standards se manifestent par une raie essentiellement isotrope alors que pour les centres V_K dans les halogénures de césium les trois directions cristallographiques sont équipoplées après l'irradiation X. L'anisotropie de l'interaction hyperfine permet de les distinguer et le spectre de $[I_2^-]$ dans CsI peut être considéré comme formé de $3 \times 36 = 108$ raies unitaires.

- d) La saturation. Le comportement du signal de RPE des standards et des centres colorés en fonction de la puissance microonde doit être identique, ou suivre une loi connue, pour permettre la comparaison. On n'a constaté aucune saturation pour les standards dans une gamme de températures allant de l'ambiante à celle voisine de l'hélium liquide. D'autre part, pour éviter la saturation des centres V_K , il est nécessaire d'envoyer suffisamment peu de puissance sur l'échantillon ($H_1 \text{ max} = 1 \text{ mW}$) et de mesurer à une température pas trop basse.
- e) Le profil des raies. Le nombre de spins, loin de la saturation, est proportionnel à la surface de la raie d'absorption $\chi''(H)$. Le problème qui reviendrait à une mesure de largeur et de hauteur de raie se complique un peu lorsque les profils à comparer ne sont pas du même type. Ainsi le DPPH et le Cu^{++} produisent chacun une raie lorentzienne alors que la raie élémentaire à bas champ du centre $[I_2^-]$ est essentiellement gaussienne par l'élargissement inhomogène. Il y a donc une distinction dont il faut tenir compte si on veut éviter d'intégrer deux fois les raies des enregistrements.
- Un calcul simple permet d'établir le rapport des surfaces S d'une gaussienne et d'une lorentzienne lorsque leurs dérivées ont même hauteur et même largeur pointe à pointe. Le résultat est
- $$S_{\text{gauss.}} = 0,285 S_{\text{lorentz.}}$$
- f) La largeur des raies. Lorsqu'une raie est modifiée dans sa largeur mais de façon à garder sa surface constante, on peut se rendre compte que la hauteur de la raie dérivée varie quadratiquement avec l'inverse de l'élargissement. La démonstration est immédiate pour une gaussienne :

$$y = y_0 e^{-\frac{H^2}{2\sigma^2}}$$

dont la largeur aux points d'inflexion vaut $\Delta H_{pp} = 2\sigma$
et la surface :

$$S = y_0 \sigma \sqrt{2\pi}$$

L'amplitude maximale de la courbe dérivée vaut :

$$\frac{dy}{dH} (H = \mp \sigma) = \pm \frac{y_0}{\sigma} e^{-1/2}$$

Faisant varier la largeur d'un facteur K tel que
 $\sigma' = K\sigma$ de façon que $S' = S$ il s'en suit que

$$\frac{dy'}{dH} (H = \mp \sigma') = \frac{1}{K^2} \frac{dy}{dH} (H = \mp \sigma)$$

Le phénomène intervient fortement puisque les largeurs
de raie des centres V_K et du DPPH sont très différen-
tes.

Il est indispensable que l'amplitude du champ de mo-
dulation H_m soit inférieure à la largeur de raie pour
en éviter un élargissement ou du moins une altération
de la forme. Le rapport signal sur bruit des centres
 $[I_2^-]$ dans CsI est tel qu'il faut utiliser, pour les
voir raisonnablement, une amplitude de H_m qui élargit
et déforme le DPPH. Les conditions de modulation sont

donc différentes selon qu'on enregistre les centres V_K , le Cu^{++} ou le DPPH. Les amplitudes des signaux de RPE sont ensuite rapportées à une modulation unitaire.

Les paramètres de RPE des standards ont été mesurés avant et après l'irradiation X produisant les V_K , pour détecter une modification possible de la chimie des standards par les rayons X. Aucune altération n'a cependant été constatée.

La concentration à saturation de centres $[I_2^-]$ dans CsI est ainsi de $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Il n'est guère possible de garantir une précision meilleure que 100%.

On ne distingue pas le CsI : Tl^+ du CsI : Na^+ , les mesures n'ayant pas montré de différences sensibles.

Une telle concentration s'obtient par une irradiation X inférieure à 1 heure, dans les conditions de 150 kV et 10 mA.

Un volume de 1 cm^3 de CsI contient approximativement $5 \cdot 10^{21}$ couples I_2^{--} , la concentration relative en $[I_2^-]$ est donc de 10^{-4} .

La concentration en TlI dans CsI est supérieure à 0,1 mole %, ce qui représente $2 \cdot 10^{19} \text{ Tl}^+$ par cm^3 . Cela signifie que seule une faible fraction des ions Tl^+ est utilisée comme piège à électrons, la plupart restant à l'état de Tl^+ . Par contre la concentration en NaI est de l'ordre de 100 ppm ce qui correspond à environ 10^{18} Na^+ par cm^3 . L'irradiation X a donc pour effet d'en transformer la plus grande partie en Na^\cdot , ce qui montre que le piège Na^+ est plus efficace que le piège Tl^+ . On peut raisonnablement croire que la majorité des ions Tl^+ restent sous forme d'agrégats, diminuant ainsi leur pouvoir d'attraction pour les électrons.

VI. 2. Recherche de l'électron piégé.

L'irradiation du cristal aux rayons ionisants produit des paires électron-trou. Chaque membre de la paire se piège indépendamment si la température est suffisamment basse et s'il existe des pièges à disposition. Le trou s'autopiège dans le réseau créant ainsi le centre V_K alors que l'électron doit trouver des impuretés réputées pièges dans le réseau. Le ion Tl^+ a été utilisé dans la plupart des halogénures alcalins pour son efficacité. Elle est confirmée pour les halogénures de césium. Un autre type de piège a été utilisé dans le CsI , c'est le Na^+ qui s'est montré plus efficace que le Tl^+ . Dans les deux cas les impuretés sont des ions diamagnétiques et le piègeage de l'électron crée des atomes métalliques Tl^0 ou Na^0 , devenant ainsi paramagnétiques. Il doit alors être possible d'en observer le spectre de RPE.

Lorsque la température de l'échantillon est assez élevée pour rendre les trous mobiles, ceux-ci peuvent aller se piéger sur des ions Tl^+ , non utilisés précédemment par les électrons, pour former des ions Tl^{++} . Le ion Tl^+ sert ainsi de piège à électron et à trou. Dans les deux cas, il devient paramagnétique.

Quoique aucun signal de RPE n'ait pu être obtenu pour ces atomes ou ce ion, il est intéressant de calculer quels seraient le nombre et la position des raies de résonance.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques de quelques atomes ou ion intéressants. Lorsque plusieurs isotopes existent naturellement, seul le plus abondant ou le plus étudié est indiqué.

Le couplage hyperfin est celui de l'atome libre. Il est exprimé en GHz.

	$^{23}\text{Na}^\circ$	$^{63}\text{Cu}^\circ$	$^{109}\text{Ag}^\circ$	$^{197}\text{Au}^\circ$	$^{205}\text{Tl}^\circ$	$^{205}\text{Tl}^{++}$
Configuration électronique	3 s	4 s	5 s	6 s	$6s^2 6p$	6 s
Etat électronique	$2S_{1/2}$	$2S_{1/2}$	$2S_{1/2}$	$2S_{1/2}$	$2P_{1/2}$	$2S_{1/2}$
Spin nucléaire	3/2	3/2	1/2	3/2	1/2	1/2
Couplage hyperfin	0,88	5,8	2,0	3,0	21,3	175

Tableau 8 : caractéristiques d'atomes paramagnétiques libres /56/.

Pour cette estimation on se contente de l'hamiltonien de spin isotrope :

$$\mathcal{H} = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} + A \vec{I} \cdot \vec{S}$$

On néglige en particulier l'interaction superhyperfine de l'électron avec les noyaux environnants.

La diagonalisation d'un tel hamiltonien nécessite la distinction entre plusieurs cas, selon l'importance relative des interactions Zeeman électronique et hyperfine .

VI. 2. 1. Le Thallium Tl°

L'état électronique indique un moment orbital $L = 1$. Cependant, lorsque l'atome est placé dans le réseau, le champ cristallin a pour effet de bloquer le moment orbital, ce qui permet de traiter le problème comme un état de spin effectif $S = \frac{1}{2}$. L'interaction hyperfine de cet atome est de l'ordre de grandeur du couplage Zeeman pour les conditions habituelles de la RPE. Une diagonalisation simultanée de tout l'hamiltonien est alors nécessaire. La solution pour les niveaux d'énergie est donnée par la formule de Breit-Rabi :

$$\Delta E = -\frac{A}{4} \pm \frac{A}{4} (2I+1) \sqrt{1 + \frac{4M_F x}{2I+1} + x^2}$$

avec M_F : projection du moment cinétique total $\vec{F} = \vec{I} + \vec{S}$

et

$$x = \frac{2g\beta H}{A(2I+1)}$$

Le calcul des transitions fait apparaître deux raies de structure hyperfine dont la position en champ magnétique est calculable si on se fixe la fréquence microonde. Pour une fréquence de 9,5 GHz les positions se situent à 5,2 kG et à 36 kG. Le champ maximum atteignable dans notre laboratoire étant de 5,5 kG on devrait s'attendre à observer la raie à bas champ de Tl°. Or nous n'avons détecté aucun signal attribuable à Tl° dans les halogénures de césium et on constate qu'il n'existe aucune

publication faisant état de la RPE de cet atome dans les cristaux ioniques.

Cette absence est probablement due à la configuration 6 p de l'électron non apparié du Tl^0 . Le moment orbital peut n'être pas complètement bloqué par le champ cristallin. Le couplage spin-orbite, important pour les atomes lourds peut aussi le restaurer partiellement en modifiant le facteur de Landé de telle sorte que le spectre de RPE ne soit plus observable dans des conditions expérimentales courantes.

VI. 2. 2. Le Thallium Tl^{++}

Dans ce cas l'interaction hyperfine est beaucoup plus grande que l'interaction Zeeman. Les spins électronique et nucléaire sont encore couplés : $\vec{F} = \vec{I} + \vec{S}$ et la base adéquate est $|F M_F\rangle$.

La séparation à champ nul entre les niveaux $F = 0$ et $F = 1$ est si grande que des transitions microondes ne peuvent se produire que dans le triplet $F = 1$. Le calcul montre qu'il peut exister deux raies de structure hyperfine pour des champs magnétiques compris entre 6 et 8 kG. Ce ion a été observé à plusieurs reprises dans les halogénures alcalins /42/, /43/ et si le couplage hyperfin est un peu plus faible pour le ion dans le cristal qu'à l'état libre, le doublet de structure hyperfine se trouve dans le domaine de champ magnétique prévu.

On pourrait donc s'attendre à observer la RPE du ion Tl^{++} dans les halogénures de césium si les conditions expérimentales (intensité du champ magnétique) le permettaient.

VI. 2. 3. Le Sodium Na°

L'interaction hyperfine est dans ce cas nettement plus faible que l'effet du champ extérieur, ce qui permet d'utiliser la base découplée $|m, M\rangle$, plus simple à manier, l'hamiltonien isotrope y étant diagonal. Le spin nucléaire du sodium étant de $3/2$, quatre transitions microonde sont possibles et le calcul montre que les raies de résonance doivent être séparées par environ 300 Gauss. Comme il s'agit d'un électron $3s$ le facteur de Landé doit être assez voisin de celui de l'électron libre. Il s'ensuit que le spectre entier de RPE du Na° est situé dans un domaine de champ magnétique facilement accessible.

Il existe un nombre restreint de travaux portant sur la RPE d'atomes métalliques dans les cristaux ioniques. On ne peut citer que les études sur Ag° dans $KCl : Ag^{+}$ /44/, /45/ et les travaux du groupe de Leningrad sur Cu° , Ag° et Au° dans les chlorures alcalins /46/, /47/, /48/ Le Na° n'a semble-t-il jamais été étudié.

On remarquera que dans tous les travaux, la matrice était un chlorure alcalin, c'est-à-dire dont l'halogène possède le moment magnétique le plus faible. Aucune

mention n'est faite d'études d'atomes métalliques dans des bromures ou des iodures alcalins.

Dans le CsI, le Na° est entouré de 8 ions de iode. Il n'est pas exclu que l'interaction hyperfine de contact de l'électron avec les noyaux d'halogènes soit suffisamment importante pour élargir les raies de résonance au point de faire disparaître la structure en quadruplet. Il en résulterait une raie unique d'une largeur voisine de 1000 Gauss.

Comme le nombre de centres V_K est le même que le nombre d'électrons piégés, il est facile d'estimer les hauteurs relatives des raies de RPE des centres $[\text{I}_2^-]$ et Na° . Il apparaît alors qu'une raie d'une telle largeur est à la limite de la sensibilité du spectromètre dans les meilleures conditions de détection.

Une preuve à mettre sur le compte de l'effet des halogènes lourds est le fait qu'il ne nous a pas été difficile d'observer la RPE de l'atome Ag° dans $\text{KCl} : \text{Ag}^+$, refaisant ainsi l'expérience de Delbecq et al. /44/. Il fut par contre impossible d'obtenir un spectre du même atome mais dans $\text{KBr} : \text{Ag}^+$ malgré la présence de $[\text{Br}_2^-]$ en quantité importante.

L'électron serait ainsi quelque peu délocalisé; sa fonction d'onde ne se trouve pas uniquement sur le ion piège, mais se partage sur les ions halogènes voisins pour former un complexe du type $[\text{Na}^+ \text{I}_8^{7-}]$ dans le cas du CsI : Na^+ .

Une autre raison pour laquelle aucun signal de RPE du Na° n'est visible proviendrait d'un temps de relaxation T_1 si long que le système de spins saturerait trop facilement pour qu'il soit possible de détecter une absorption

de puissance microonde. Des mesures à faible puissance incidente n'ont cependant pas non plus donné de résultats.

Une dernière supposition est de mettre en doute la présence de Na^0 après l'irradiation X. Si les électrons se piègent par paire sur un ion Na^+ pour former un ion Na^- , il n'y aura pas d'effet paramagnétique, la configuration électronique étant $3s^2$. Cette hypothèse est probablement à rejeter au vu des travaux tant expérimentaux /11/, /14/ que théorique /49/ sur la luminescence.

VI. 3. Largeur de raie et saturation

Dans les solides, les raies de résonance magnétique se distinguent par leur type d'élargissement qui est qualifié d'homogène ou d'inhomogène.

Une raie homogène est produite par un paquet de spins résonnant. Ce paquet est formé des spins qui ressentent le même champ magnétique statique total, c'est-à-dire le champ extérieur auquel s'ajoutent les champs nucléaires. Les niveaux d'énergie entre lesquels se produit la transition ne sont pas infiniment étroits et l'intervalle de champ $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ est défini par le temps de relaxation spin-spin T_2 .

Les noyaux entourant le spin électronique étant distribués selon la symétrie locale, il y a autant de conditions de résonance que de configurations non équivalentes. Si les conditions sont voisines, les diverses raies ne sont

plus suffisamment séparées et il n'apparaît que l'enveloppe résultant de la superposition des raies homogènes élémentaires. C'est l'élargissement inhomogène.

Alors qu'un élargissement homogène conduit à un profil de type lorentzien, une raie inhomogène a une forme gaussienne dans le cas où un grand nombre de noyaux sont touchés par la fonction d'onde électronique.

Les centres colorés paramagnétiques se manifestent par des raies de RPE inhomogènes; le centre F en est un exemple typique. Parmi les centres F, on connaît néanmoins un nombre restreint de cas pour lesquels il existe une résolution partielle. On peut citer le centre F dans CsCl étudié par Hughes et Allard /50/. Nous avons pu reproduire leur résultat expérimental et observer l'interaction de l'électron avec les 8 Cs⁺ en plus proches voisins de la lacune. Chacune des raies est cependant élargie par l'interaction hyperfine avec les noyaux de chlore situés sur la couche suivante, leur faible moment magnétique permet encore une résolution, ce qui n'est plus le cas pour des halogènes plus lourds. La raie de RPE des centres F dans CsBr et CsI n'est pas résolue.

Le centre V_K dans les halogénures alcalins possède aussi une structure partiellement résolue due à la grande interaction du trou avec les deux noyaux d'halogènes formant le ion moléculaire. Mais chaque raie de structure hyperfine est elle-même élargie de façon inhomogène par la présence des noyaux de l'environnement immédiat. On parle de structure superhyperfine non résolue.

L'anisotropie imposée par la configuration linéaire du centre se manifeste aussi sur l'interaction superhyperfine. On constate en effet que les largeurs de raies

varient selon qu'il s'agit des centres parallèles au champ magnétique ou des centres perpendiculaires.

Pour $[I_2^-]$ dans CsI par exemple, les centres parallèles au champ ont une largeur voisine de 50 gauss alors qu'elle n'est plus que de 30 gauss pour les centres perpendiculaires.

De façon plus précise, l'analyse du profil montre que la raie est essentiellement gaussienne (fig. 33). Le test est réalisé sur la raie extrême à champ faible qu'on repère par le nombre quantique $m = +5$, et pour $\theta = 0$. La représentation logarithmique du profil montre pourtant une forme particulière, le sommet et les ailes de la courbe étant constitués de deux gaussiennes distinctes :

Largeur de raie au voisinage du sommet : $49,5 \pm 0,5$ G

Largeur de raie au voisinage des ailes : 45 ± 2 G

Cette courbe de profil assez particulier peut s'interpréter comme la superposition de plusieurs raies gaussiennes de largeur voisine de 45 G, dont les positions sont distribuées autour d'une valeur moyenne.

La position de chaque raie dépendant de l'orientation des centres par l'interaction hyperfine anisotrope, on en déduit qu'un effet de mosaïque, désorientant légèrement les axes cristallographiques, est responsable de cette distribution.

Le caractère superficiel de cette étude de profil permet cependant de conclure à la forme gaussienne des raies de résonance et à leur élargissement inhomogène.

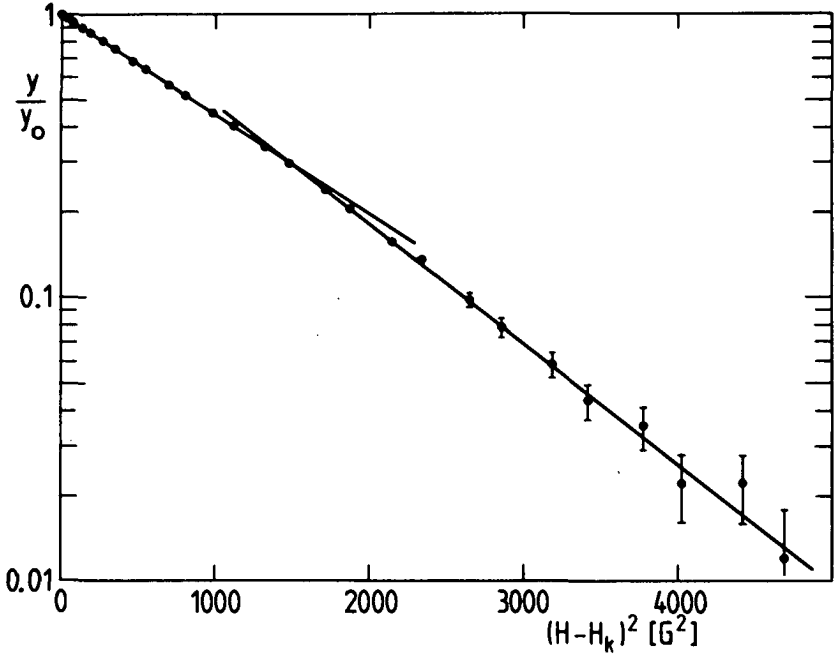


Fig. 33 Analyse du profil des raies de RPE des centres $[I_2^-]$ dans CsI parallèles au champ magnétique. La raie choisie, en position H_k , est celle à bas champ caractérisée par le nombre quantique $m = + 5$. Le test est effectué au moyen d'une gaussienne de forme :

$$y = y_0 \exp \left[-(H - H_k)^2 / 2 \sigma^2 \right].$$

Saturation

Une théorie expliquant le comportement d'une raie de RPE inhomogène en fonction de la puissance microonde a été établie par Portis /51/. Dans ce modèle, Portis fait l'hypothèse que la largeur d'une raie homogène élémentaire est négligeable vis-à-vis de l'enveloppe gaussienne, ce qui est tout à fait vérifié pour les centres F. Cette restriction ne permet cependant plus d'appliquer la théorie à des raies inhomogènes plus étroites telles que celles du centre V_K dans KCl ($\Delta H_{\frac{1}{2}} = 1,4$ gauss). Castner, se passant de cette hypothèse a développé une théorie plus générale s'appliquant aux centres V_K à raies étroites /52/. Cette étude est la seule connue au sujet de la relaxation des centres V_K . La méthode est pourtant contestée car si elle a donné des informations sur les centres V_K , les résultats auxquels elle parvient lorsqu'on l'applique aux centres F sont en désaccord avec ceux déjà connus et confirmés.

Dans le domaine de puissance microonde accessible et compte tenu d'un rapport signal sur bruit suffisant nous n'avons observé que de façon qualitative le comportement de saturation des centres V_K dans les halogénures de césium. Il est apparu que la saturation des centres parallèles au champ magnétique extérieur est nettement plus marquée que celle des centres perpendiculaires. D'autre part, les raies de nombres quantiques m différents ne saturent pas de la même façon.

Ce bref aperçu montre que l'interaction hyperfine, fortement anisotrope, module la relaxation spin-réseau.

VII. DETECTION OPTIQUE DE LA RPE DANS CsI : Na⁺

VII. 1. Le CsI : Na⁺ - résultats de luminescence.

Les émissions intrinsèques dues à la recombinaison excitonique dans CsI ont lieu à $\lambda = 290$ nm et $\lambda = 338$ nm. Les rendements et les polarisations de ces deux émissions dépendent fortement de la température /53/, /11/. A $T = 4,2$ K, la composante à 290 nm est nettement prédominante.

Dans CsI : Na⁺, la recombinaison excitonique peut se produire au voisinage d'un ion Na⁺, auquel cas la longueur d'onde de l'émission est de 420 nm /53/, avec une faible contribution à $\lambda = 308$ nm. C'est l'exciton localisé.

Immédiatement après l'irradiation ionisante, une phosphorescence persiste plusieurs heures et ne dépend pas de la température. Les deux membres de la paire électron-trou sont immobiles à basse température, mais leurs fonctions d'onde peuvent se recouvrir partiellement et provoquer la recombinaison. Les caractéristiques spectrales de la phosphorescence sont celles de l'exciton localisé, l'émission est donc à 420 nm.

La phosphorescence peut être stimulée de plusieurs façons :

- a) En chauffant l'échantillon jusqu'à rendre les centres V_K mobiles ($T > 55$ K) et en le refroidissant avant une recombinaison complète; ainsi une fraction des centres ont pu se stabiliser au voisinage d'un Na⁰ et se recombiner ensuite avec l'électron piégé par effet tunnel à basse température.
- b) En excitant les centres V_K dans leur bande d'absorption à 412 nm; la fonction d'onde du trou autopiégé s'étend et peut atteindre des atomes Na⁰ situés plus loin.
- c) En libérant des électrons piégés par stimulation infra-rouge : la radiation envoie les électrons dans la bande

de conduction d'où ils peuvent retomber sur des centres V_K ou des ions Na^+ , favorisant ainsi la possibilité d'une recombinaison par effet tunnel.

C'est le dernier processus qui a été utilisé ici pour augmenter l'effet résonnant observé.

VII. 2. Effets de champs magnétiques forts et faibles sur la phosphorescence.

Les mesures de Delbecq et Yuster sur $KCl : Ag^+$ /54/ ont mis en évidence le comportement de l'intensité de la phosphorescence en fonction du champ magnétique. Ces expériences ont été reprises par Thiébaud et al. et prolongées en particulier sur $CsI : Na^+$ /55/. Dans ce dernier, la phosphorescence est diminuée d'environ 70% par le facteur de Boltzmann $\exp(g\beta H/kT)$ pour $H \cong 50$ kG et $T \cong 1,4$ K.

Pour les valeurs de H accessibles dans notre laboratoire ($H \leq 5,5$ kG) cet effet est réduit à quelques % pour $T = 4,2$ K. On observe cependant une diminution plus importante de l'intensité de la phosphorescence si l'émission est détectée dans une direction parallèle au champ magnétique. Comme le montre la figure 34, l'effet croît linéairement avec le champ magnétique et est estimé à 0,27% par kG. Cet effet linéaire n'est pas apparent à haut champ, devenant négligeable en face de l'effet Boltzmann.

Si l'émission est recueillie perpendiculairement à la direction du champ, la variation est plus faible et semble vérifier le modèle valable pour les champs intenses.

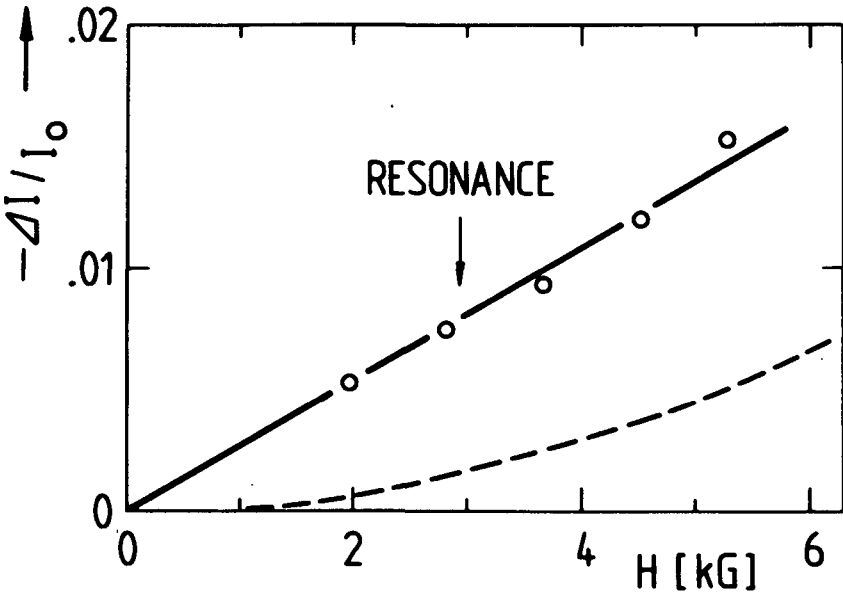


Fig. 34 Variation relative de l'intensité de la phosphorescence due au champ magnétique à $T = 4,2$ K dans CsI : Na⁺. L'émission est détectée parallèlement à la direction du champ. La courbe inférieure montre la variation selon Boltzmann vérifiée pour les champs intenses.

VII. 3. Le spectre de RPE détecté optiquement.

On observe que des microondes envoyées sur l'échantillon ont pour effet d'augmenter la phosphorescence de façon résonnante, c'est-à-dire pour un domaine restreint du champ magnétique.

L'intensité initiale de la phosphorescence (en $H = 0$) est partiellement rétablie.

La stimulation IR augmente l'intensité de l'émission à 420 nm et provoque celle à 290 nm. Cependant aucun signal de RPE n'a été détecté sur cette dernière, tout l'effet résonnant est contenu dans l'émission caractéristique de la phosphorescence à 420 nm. La présence du sodium semble donc jouer un rôle primordial dans le phénomène observé.

Le spectre de RPE-DO dépend de la direction d'observation de l'émission et de sa polarisation. L'interprétation est en accord avec un modèle selon lequel le signal est produit par des défauts du type $[I_2^-]$ orientés dans les trois directions cristallographiques. L'émission serait celle de dipôles électriques oscillant selon l'axe moléculaire (polarisation σ^-). Dans ce cas, aucune intensité n'est émise dans la direction de l'axe du dipôle.

1) Observation perpendiculaire au champ :

Plaçant un polariseur linéaire avant le photomultiplicateur, le spectre apparaît dichroïque. Il est ainsi possible de sélectionner l'émission due aux centres parallèles au champ et celle due aux centres perpendiculaires, le critère de discrimination étant la forme du spectre de résonance.

Lorsque l'axe du polariseur est perpendiculaire à H , le spectre est formé d'une raie unique, d'une largeur de 800 G et dont le facteur g peut être estimé à 2,3. On note l'analogie avec le spectre de RPE des centres $[I_2^-]$

perpendiculaires à H détectés électriquement (chap. III). Dans le cas de la détection optique, seule l'enveloppe des raies serait visible.

Si l'axe du polariseur est parallèle à H, le spectre est plus étendu et présente une résolution partielle. Les raies apparentes ont une position en champ magnétique qu'on peut rapprocher de celle des centres $[I_2^-]$ parallèles à H détectés électriquement (fig. 35).

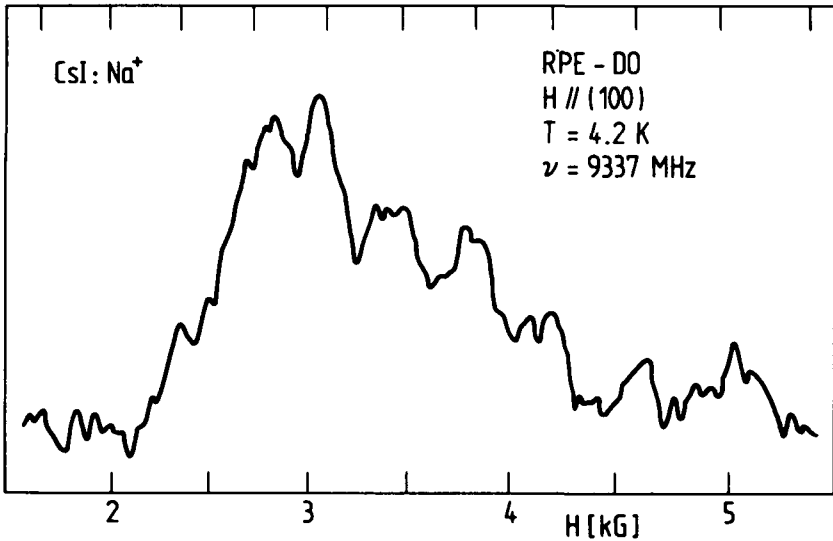


Fig. 35 Spectre de RPE-DO des centres $[I_2^-]$ dans CsI : Na⁺. L'émission est détectée perpendiculairement au champ en polarisation linéaire parallèle à H. Les positions des raies des centres $[I_2^-]$ dans CsI détectés électriquement (chap. III) sont indiquées en haut de la figure.

2) Observation parallèle au champ :

Dans cette situation, le spectre n'est pas dichroïque. Sa forme est celle qu'on obtient en observation perpendiculaire à H et qu'on attribue aux centres perpendiculaires au champ. Selon le modèle de l'émission dipolaire, les centres parallèles ne sont pas détectables dans cette géométrie.

La largeur de raie importante et la mauvaise résolution qui en découle ne permet pas d'affirmer qu'il s'agit de centres V_K purs, il n'est pas exclu que le signal soit dû à des centres du type V_{KA} où un ion Na^+ serait en position substitutionnelle d'un ion Cs^+ et à proximité immédiate du défaut. Néanmoins, l'analogie entre les spectres de RPE des centres $[I_2^-]$ dans CsI et ceux détectés optiquement est un argument en faveur du modèle de trou autopiégé. L'orientation des défauts et les polarisations des émissions consolident ce point de vue.

VII. 4. Saturation continue et réponse transitoire.

L'intensité du signal de RPE détecté optiquement dépend de la puissance microonde incidente et montre une saturation certaine. La variation de hauteur $S = \frac{|\Delta I|}{I}$ du spectre est assez bien représentée par la relation :

$$S = \frac{\alpha H_1^2}{1 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2} \quad (1)$$

- avec α : facteur de proportionnalité,
 H_1 : composante magnétique du champ microonde,
 $\gamma = \frac{g\beta}{\hbar}$: rapport gyromagnétique,
 $T_1 T_2$: produit des temps de relaxation spin-réseau et spin-spin.

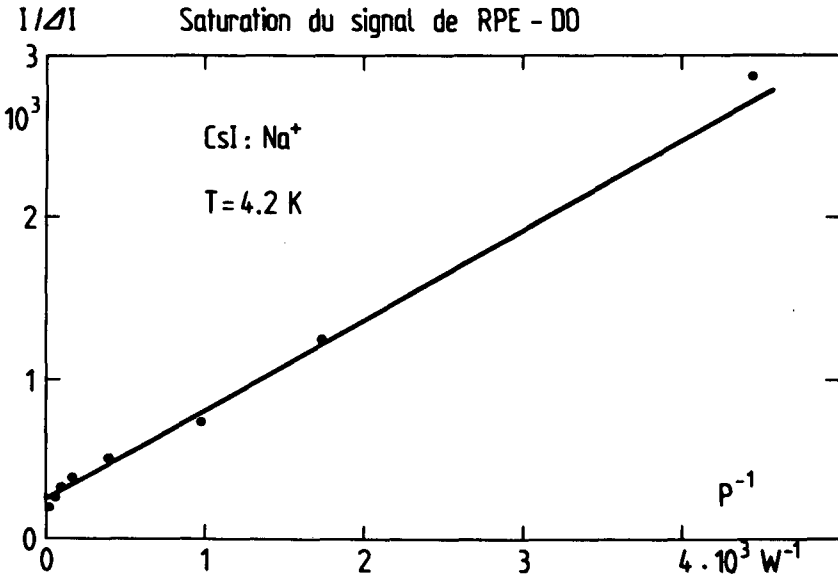


Fig. 36 Comportement de saturation du signal de RPE-DO. L'inverse de l'intensité du signal est reportée en fonction de l'inverse de la puissance microonde P selon la relation (1) p. 140.

La puissance microonde P est reliée à H_1 par $H_1^2 = kP$ où k est un coefficient qui tient compte de la géométrie et du facteur de qualité de la cavité. Dans nos conditions expérimentales k est voisin de 3 pour H_1 exprimé en gauss et P en watt. La puissance maximale dans la cavité atteint 100 mW.

Reportant l'inverse de la hauteur du spectre en fonction de l'inverse de la puissance microonde la relation (1) s'exprime par une droite dont la pente fournit la valeur du produit $T_1 T_2$. Tenant compte des imprécisions sur la mesure de S et sur l'estimation de H_1 on obtient $T_1 T_2 = (3 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ s}^2$.

Il est intéressant de suivre l'évolution temporelle du signal de RPE-DO lorsque une brève impulsion (quelques ms) de microondes et de forme rectangulaire est envoyée sur l'échantillon. Dans ce cas, la valeur du champ magnétique est fixe et satisfait la condition de résonance. La réponse transitoire du système de spins à l'impulsion présente une forme qui dépend de la puissance incidente. La figure 37 en montre le comportement pour deux valeurs de la puissance. La décroissance du signal à la fin de l'impulsion est indépendante de la puissance et le temps caractéristique, qu'on peut attribuer au temps de relaxation spin-réseau T_1 est de l'ordre de 2 ms. Par contre, la montée de la réponse présente une forme moins simple et plusieurs phénomènes compétitifs semblent agir simultanément.

La détection optique de la RPE a été tentée dans CsI : Tl^+ , mais sans résultats. Cela n'est pas surprenant car ce type de cristal ne montre aucun effet de champ magnétique sur la phosphorescence /55/, bien que celle-ci soit importante. La recombinaison ($V_k - Tl^+$) doit se produire indépendamment de l'état de spin des deux membres de la paire électron-trou.

CsI : Na⁺
RPE - DO

Réponse transitoire

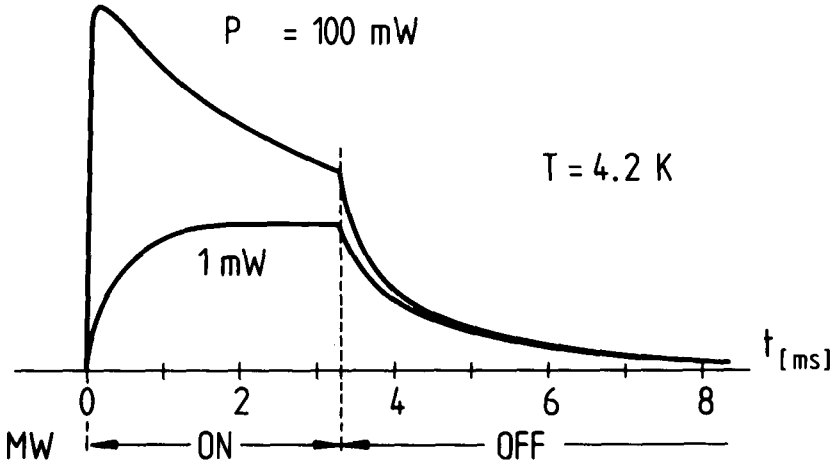


Fig. 37 Réponse transitoire du système de spins à des impulsions de microonde (MW) pour deux valeurs de la puissance incidente.

Par contre, la phosphorescence de $\text{KCl} : \text{Ag}^+$ irradié présente des effets de champ aussi marqués que dans $\text{CsI} : \text{Na}^+$, pourtant aucun signal de RPE-DO n'y a été détecté. Le phénomène semble donc être spécifique au $\text{CsI} : \text{Na}^+$ et laisse plusieurs problèmes ouverts.

VIII. CONCLUSIONS

Ce travail peut se diviser en trois parties, les deux premières traitant les aspects statiques et dynamiques des trous autopiégés, la troisième étant consacrée à la détection optique de la RPE.

VIII. 1. Propriétés statiques.

Les mesures de RPE ont montré que des défauts du type $[X_2^-]$ (centres V_K) peuvent être créés par irradiation ionisante dans des halogénures de césium, comblant ainsi la lacune existant parmi les halogénures alcalins. La structure cristalline des halogénures de césium impose une direction (100) à l'axe du centre $[X_2^-]$, alors que celle-ci est (110) dans les autres halogénures alcalins. Cette particularité avait déjà été constatée dans CsI par des mesures d'absorption optique.

L'étude détaillée des spectres de RPE a nécessité l'amélioration de la sensibilité du spectromètre. Un pas supplémentaire sera accompli lorsque la technique d'ENDOR aura été rendue opérationnelle. Elle devra donner des informations sur le voisinage immédiat du défaut. Il faudra cependant s'attendre à devoir dépouiller des spectres compliqués par les larges spins nucléaires et moments quadropolaires des noyaux de césium et de iode.

La position précise des raies de résonance a été déterminée et introduite dans un hamiltonien de spin pour en extraire les paramètres. Si cela a été fait avec une bonne précision pour les centres orientés parallèlement au champ magnétique, il est possible qu'un examen plus attentif des spectres dûs aux centres orientés dans d'autres directions puisse améliorer la précision avec

laquelle g_1 et A_1 sont connus. Elle s'avère néanmoins suffisante pour le modèle de structure électronique utilisé.

La méthode LCAO établit la succession des niveaux d'énergie et donne une forme simple et utilisable pour les fonctions d'ondes du ion moléculaire. Des fonctions d'ondes plus réalistes, du type "valence bond" seraient mieux adaptées à décrire la structure du ion moléculaire. Le modèle choisi ici permet cependant de rendre compte de façon satisfaisante du problème.

L'effet du couplage spin-orbite intervient fortement pour les halogènes lourds et à ce point de vue, une amélioration du calcul de perturbation, pourtant mené au troisième ordre, devrait être envisagée. Les résultats obtenus pour l'énergie de la transition optique interdite, les proportions d'orbitales s et p de l'état fondamental et la distance internucléaire R du ion moléculaire sont donc encore quelque peu perfectibles. L'examen de ces grandeurs dans la série des bromures et iodures alcalins permet de conclure à la forte localisation du trou autopiégé sur deux ions halogènes et à la faible influence du réseau cristallin.

VIII. 2. Propriétés dynamiques.

Le réseau cristallin se manifeste dès que les trous autopiégés sont rendus mobiles. La structure cs des halogénures de césium est apparente par les sauts de 0° et 90° des centres, montrant ainsi une double mobilité, mise en évidence par stimulation thermique. Le phénomène apparaît

nettement sur les spectres de RPE mais la destruction des centres par recombinaison avec des électrons et le mauvais rapport signal sur bruit qui en résulte empêche la détermination des énergies d'activation de ces mouvements; seules les températures critiques sont accessibles.

Les propriétés d'absorption optique dichroïque des centres $[X_2^-]$ sont étudiées au moyen de la RPE et les mesures montrent que l'effet du couplage spin-orbite croît avec le numéro atomique de l'halogène, comme attendu. Des mesures complémentaires sont encore à effectuer dans la bande d'absorption à basse énergie des centres. Ce problème est cependant rendu difficile par la présence des bandes des électrons piégés dans ce domaine du spectre d'absorption.

A ce propos, on peut remarquer que la densité optique de la bande attribuée au $[Na^0]$ dans CsI : Na^+ est beaucoup plus importante que celle des centres $[I_2^-]$ correspondants, mettant ainsi en défaut la formule de Smakula ou le modèle du $[Na^0]$ (*).

Les centres mixtes $[BrI^-]$ découverts dans CsBr n'ont pas été étudiés de façon suffisamment approfondie pour s'autoriser à clore le problème. La bande d'absorption optique qui permet leur conversion en centres $[Br_2^-]$ est à déterminer plus précisément. D'autre part, une étude plus systématique du spectre de RPE peut apporter des informations sur la localisation du trou et la répartition relative de sa fonction d'onde sur les deux ions Br^- et I^- .

(*) La force d'oscillateur du centre V_k est inférieure mais voisine de l'unité /14/.

VIII. 3. Détection optique.

Cette partie a été traitée de façon essentiellement descriptive, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour des travaux tant expérimentaux que théoriques. Les points d'interrogation sont en particulier la dépendance linéaire de la phosphorescence sous champ magnétique faible, les raies de résonance beaucoup plus larges en détection optique qu'en détection électrique et le comportement du signal en fonction de la puissance microonde. Un modèle rendant compte de ces phénomènes est nécessaire. L'ENDOR détecté optiquement peut apporter des renseignements sur l'environnement du défaut et donner des éclaircissements sur la présence et la position du ion Na^+ .

Des mesures dans CsI doté avec d'autres pièges à électrons et produisant une phosphorescence influencée par le champ magnétique seraient utiles pour comprendre les relations entre l'impureté et le centre $[\text{X}_2^-]$; les ions Ag^+ , voire Li^+ et K^+ , seraient de bons candidats. Le lien avec l'exciton localisé n'est pas exclu, et une meilleure connaissance des propriétés luminescentes de ce dernier doit être envisagée.

A P P E N D I C E

Résultat de la diagonalisation de l'hamiltonien de spin pour une orientation quelconque du champ magnétique.

Schoemaker /23/ puis Repka /24/ ont diagonalisé l'hamiltonien de spin (2) du chapitre III. Le résultat de ce calcul est donné ci-dessous pour θ quelconque, θ étant l'angle formé par le centre V_K et le champ magnétique H .

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{g_0}{g} H_0 - \frac{g_0}{g} \left\{ K m + \frac{D^2}{2H_0} m^2 \right. \\
 & + \frac{B^2 + C^2}{4H_0} \left[2i(i+1) - (m_1^2 + m_2^2) \right] \\
 & + \frac{B^2 + C^2}{4H_0} \mathcal{P} \left[i(i+1) - m_1 m_2 \right] \left[\mathcal{d}(m_1+1, m_2) + \mathcal{d}(m_1-1, m_2) \right] \\
 & + \frac{B^2 - C^2}{4H_0} \mathcal{P} \left[2i(i+1) - (m_1^2 + m_2^2) \right] \mathcal{d}(m_1, m_2) \left. \right\} \\
 & + \frac{g_0}{g} \sum_{k=1}^2 \left\{ \frac{2R^2 S^2}{K} \left[4I_k(I_k+1) - 8m_k^2 - 1 \right] m_k \right. \\
 & \left. - \frac{R^4}{2K} \left[2I_k(I_k+1) - 2m_k^2 - 1 \right] m_k \right\}
 \end{aligned}$$

avec

$$g^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

$$K^2 g^2 = A_{//}^2 g_{//}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

$$B = \frac{A_{//} A_{\perp}}{K}$$

$$C = A_{\perp}$$

$$D = \frac{g_{//} g_{\perp}}{g^2} \left[\frac{A_{//}^2 - A_{\perp}^2}{K^2} \right] \sin \theta \cos \theta$$

$$R^2 = P \frac{A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{K^2 g^2} \sin^2 \theta$$

$$S^2 = P \frac{A_{//}^2 g_{//}^2}{K^2 g^2} \cos^2 \theta$$

Les autres grandeurs sont définies en III. 3. 2.

B I B L I O G R A P H I E

- /1/ T.G. Castner et W. Känzig - J. Phys. Chem. Solids 3 178 (1957).
- /2/ C.J. Delbecq, B. Smaller et P.H. Yuster - Phys. Rev. 111 1235 (1958).
- /3/ C.J. Delbecq, W. Hayes, et P.H. Yuster - Phys. Rev. 121 1043 (1961).
- /4/ A.N. Jette, T.L. Gilbert et T.P. Das - Phys. Rev. 184 884 (1969).
- /5/ W. Hayes et J.W. Twidell - Proc. Phys. Soc. 79 1295 (1962).
- /6/ H.R. Zeller, L. Vannotti et W. Känzig - Phys. Kond. Materie 2 133 (1964).
- /7/ F. Porret - thèse - Université de Neuchâtel (1968).
- /8/ Ch. Lushchik, N. Lushchik, L. Pung et E. Vassilchenko - International Conference on Color Centers - Reading (1971).
- /9/ F. Hughes et J.G. Allard - Phys. Rev. 125 173 (1962).
- /10/ T. Iida et R. Monnier - Phys. Stat. Solidi (b) 74 91 (1976).
- /11/ J.P. Pellaux - thèse - Université de Neuchâtel (1976).
- /12/ E. Sonder et W.A. Sibley - Point Defects in Solids (édité par J.H. Crawford et L.M. Slifkin) Vol. 1 p. 208 - Plenum Press New-York (1972).
- /13/ H.T. Tohver, B. Henderson, Y. Chen et M.M. Abraham - Phys. Rev. B 5 3276 (1972).
- /14/ T. Sidler - thèse - Université de Neuchâtel (1976).
- /15/ Y. Ruedin- thèse - Université de Neuchâtel (1971).
- /16/ G. Feher - Phys. Rev. 103 834 (1956).
- /17/ G. Feher - Phys. Rev. 105 1122 (1957).
- /18/ R. Gazzinelli et R.L. Mieher - Phys. Rev. 175 395 (1968).
- /19/ M. Ecabert - thèse - Université de Neuchâtel (1977).
- /20/ Handbook of Chemistry and Physics - 55th edition (1974).
- /21/ W. Känzig et T.O. Woodruff - J. Chem. Phys. Solids 9 70 (1958).

- /22/ F. Van de Wiele et G. Jacobs - Phys. Stat. Solidi (b) 17 177 (1966).
- /23/ D. Schoemaker - Phys. Rev. 174 1060 (1968).
- /24/ R.J. Repka - thèse - Clemson University (1970).
- /25/ D. Schoemaker - Phys. Rev. B 7 786 (1973).
- /26/ D. Schoemaker - Phys. Rev. 149 693 (1966).
- /27/ D.W. Hafemeister et W.H. Flygare - J. Chem. Phys. 43 795 (1965).
- /28/ A. Lagendijk et D. Schoemaker - Phys. Rev. B 11 4030 (1975).
- /29/ C.P. Slichter - Principles of Magnetic Resonance - chap. 7 - Harper and Row, New-York (1963).
- /30/ R. Monnier, K.S. Song et A.M. Stoneham - à paraître.
- /31/ A.N. Jette et F.J. Adrian - Phys. Rev. B 14 3672 (1976).
- /32/ W.B. Fowler, M.J. Marrone et M.N. Kabler - Phys. Rev. B 8 5909 (1973).
- /33/ M.J. Marrone, F.W. Patten et M.N. Kabler - Phys. Rev. Letters 31 467 (1973).
- /34/ R.B. Murray et F.J. Keller - Phys. Rev. 153 993 (1967).
- /35/ T. Sidler, J.P. Pellaux, A. Nouailhat et M.A. Aegerter - Sol. State Commun. 13 479 (1973).
- /36/ R.B. Murray et P.G. Bethers - Phys. Rev. 177 1269 (1969).
- /37/ F.J. Keller et R.B. Murray - Phys. Rev. Letters 15 198 (1965).
- /38/ F.J. Keller, R.B. Murray, M.M. Abraham et R.A. Weeks - Phys. Rev. 154 812 (1967).
- /39/ M.L. Meistrich et L.S. Goldberg - Sol. State Commun. 4 469 (1966).
- /40/ C.J. Delbecq, D. Schoemaker et P.H. Yuster - Phys. Rev. B 3 437 (1971).
- /42/ W. Dreybrodt et D. Silber - Phys. Stat. Solidi (b) 20 337 (1967).
- /43/ W. Frey, R. Huss, H. Seidel et E. Werkmann - Phys. Stat. Solidi (b) 68 257 (1975).

- /44/ C.J. Delbecq, W. Hayes, M.C.M. O'Brien et P.H. Yuster - Proc. R. Soc. Lond. A 271 243 (1963).
- /45/ G.E. Holmberg, W.P. Unruh et R.J. Friauf - Phys. Rev. B 13 983 (1976).
- /46/ R.A. Zhitnikov, V.B. Koltsov et N.I. Melnikov - Phys. Stat. Solidi (b) 26 371 (1968).
- /47/ P.G. Baranov, R.A. Zhitnikov et N.I. Melnikov - Phys. Stat. Solidi (b) 30 851 (1968).
- /48/ P.G. Baranov, R.A. Zhitnikov et V.A. Kramtsov - Phys. Stat. Solidi (b) 76 K109 (1976).
- /49/ R. Monnier - Sol. State Commun. 19 681 (1976).
- /50/ F. Hughes et J.G. Allard - Phys. Rev. 125 173 (1962).
- /51/ A.M. Portis - Phys. Rev. 91 1071 (1953).
- /52/ T.G. Castner - Phys. Rev. 115 1506 (1959).
- /53/ H. Lamatsch - thèse - Université de Neuchâtel (1971).
- /54/ C.J. Delbecq et P.H. Yuster - Phys. Stat. Solidi (b) 68 K21 (1975).
- /55/ O. Thiébaud, J.J. Pilloud, M.A. Aegerter et C. Jaccard - Journal de Physique 34, suppl. au N^o 12 C7 - 169 (1976).
- /56/ G.H. Fuller et V.W. Cohen - Nuclear Moments - Appendix 1 to Nuclear Data Sheets.

R E M E R C I E M E N T S

J'aimerais remercier le professeur C. Jaccard, directeur de thèse pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de ce travail.

Ma profonde gratitude va au professeur J. Rossel qui m'a permis de faire ce travail de recherche dans le groupe de physique du solide de son Institut.

C'est aussi un grand plaisir pour moi d'exprimer mes vifs remerciements à mon collègue et surtout ami Marcel Ecabert avec lequel d'incessants échanges d'idées ont pu avoir lieu pendant ces quelques années de travail en commun.

Ma reconnaissance va encore au personnel technique et administratif pour ses réalisations pratiques indispensables.

J'exprime finalement ma gratitude à Mme Danielle Jeanneret pour son parfait travail dactylographique.

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

Neuchâtel, le 14 novembre 1977.

Pilloud

CURRICULUM VITAE

Né le 19 avril 1947 à Châtel-St-Denis (FR), commune dont je suis originaire, j'ai suivi les écoles primaires et secondaires à Neuchâtel. En 1966, j'ai obtenu une maturité type C au Gymnase Cantonal de Neuchâtel. L'année suivante, j'ai commencé des études de physique à l'Université de Neuchâtel où j'ai obtenu le diplôme de physicien en 1972. Dès cette date, j'ai été assistant du Professeur Rossel pour les travaux pratiques de physique, activité menée parallèlement au travail de recherche dont cette thèse est l'aboutissement.