

Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel

Directeur: Professeur Jean Rossel

---

PAIRES DE CENTRES F DANS LES  
HALOGENURES ALCALINS:  
DETECTION OPTIQUE DE LA  
RESONANCE PARAMAGNETIQUE  
ELECTRONIQUE ET  
RELAXATION SPIN-RESEAU

**Thèse**

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

par

**Yves Ruedin**

Physicien diplômé

novembre 1971

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs C. Jaccard, J. Rossel et M. Aegerter autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui sont y contenues.

Neuchâtel, le 24 février 1972

Le doyen :

A. Jacot-Guillarmod

## TABLE DES MATIERES

Résumé	1
Summary	2
I INTRODUCTION	3
1. Généralités	3
2. Détection optique de la RPE	4
3. Mécanismes électroniques liés à l'état excité relaxé du centre F	6
3.1 Le processus radiatif	6
3.2 Le processus d'ionisation	7
3.3 Effet tunnel	7
3.4 Conclusion	10
4. But de ce travail	12
II DISPOSITIFS ET METHODES DE MESURE	13
1. Principe du spectromètre RPE/DO	13
2. Branche microonde	14
2.1 Dispositif expérimental	14
2.2 Cavité	16
2.3 Calcul du champ magnétique hyperfréquence dans la cavité	18
3. Branche optique	22
3.1 Dispositif expérimental	22
3.2 Détecteur infra-rouge et électronique associée	24
4. Cryostat	27
5. Echantillons	29

TABLE DES MATIERES

(Suite)

III	MODELE	30
	1. Introduction	30
	2. Rendement quantique radiatif et résonance paramagnétique	32
	3. Influence de la température sur $S(\omega_0)$ et relaxation spin-réseau de l'état excité relaxé $\tilde{F}^*$	36
IV	RESULTATS EXPERIMENTAUX	38
	1. Méthodes de dépouillement	38
	2. Mesure des facteurs g et largeurs à mi-hauteur $\Delta H_{\frac{1}{2}}$	44
	3. Mesures de KBr	46
	3.1 Irradiation X et concentration	46
	3.2 Mesure de la résonance en fonction de $\lambda$ (émission) et $\lambda$ (excitation)	47
	3.3 Influence de la concentration	48
	3.4 Influence de l'intensité de l'excitation lumineuse	51
	3.5 Influence de la température sur g et $\Delta H_{\frac{1}{2}}$	53
	3.6 Dépendance de la puissance hyperfréquence	54
	3.7 Mesure en fonction de la température	58
	4. Mesures concernant NaCl, KF, KCl, KI, RbBr et RbI	60
V	INTERPRETATION	71
	1. Mesure en fonction de la température et relaxation spin-réseau de l'état excité relaxé $\tilde{F}^*$	71
	2. Mesure en fonction de la puissance micro-onde à haute température	81
	3. Largeur de la raie de résonance élémentaire $T_2^{-1}$	82
	4. Relaxation spin-réseau et température de Debye	83

TABLE DES MATIERES (suite)

VI	PROBABILITE DE TRANSITION PAR EFFET TUNNEL	85
	1. Augmentation du rendement quantique radiatif en champ magnétique faible et relaxation spin-réseau	85
	2. Largeur de la raie homogène et probabilité de transition par effet tunnel	92
VII	CONCLUSIONS	96
	REMERCIEMENTS	99
	Appendice I Schéma détaillé des niveaux et des transitions	100
	Appendice II Influence sur $\Delta n$ du mécanisme de retour du complexe $F' - \alpha$ à l'état $F_{O_2} - F_O$	105
	Appendice III Elargissement inhomogène de la raie de résonance paramagnétique	108
	Appendice IV Influence de la température et de la puissance hyper- fréquence sur le signal de RPE	111
	BIBLIOGRAPHIE	114
	CURRICULUM VITAE	117

RESUME

La résonance paramagnétique électronique des centres F dans sept halogénures alcalins: NaCl, KF, KCl, KBr, KI, RbBr et RbI est détectée par une méthode optique; les transitions hyperfréquence entre les sous-niveaux Zeeman induisent une diminution de la luminescence des centres F.

Le mécanisme responsable de cette diminution est un processus de transfert électronique par effet tunnel à travers le potentiel cristallin entre un centre F dans l'état excité relaxé ( $F^*$ ) et un centre F voisin dans l'état fondamental ( $F_0$ ).

Le spectre de résonance obtenu consiste donc en deux raies attribuées, l'une à l'état fondamental et l'autre à l'état excité relaxé du centre F. La dépendance de l'intensité de ce signal en fonction de la température permet de mesurer le temps de relaxation spin-réseau de l'état excité relaxé et de préciser que celle-ci est du type d'Orbach.

L'analyse des mesures de la variation d'intensité lumineuse émise par les centres F en fonction du champ magnétique statique (0 à 6 kG) corrobore les résultats obtenus par la méthode résonnante.

SUMMARY

The electron paramagnetic resonance of F centers has been optically detected in the following alkali halides crystals: NaCl, KF, KCl, KBr, KI, RbBr and RbI; we observe a decrease of the radiative quantum efficiency of the fluorescence when microwave transitions are induced between the spin levels.

The mechanism responsible for this effect is an electronic tunnelling through the crystal field potential; the electron of the relaxed excited state of an F center ( $\tilde{F}^*$ ) is transferred to another nearby F center in its ground state ( $F_0$ ).

The experimental resonance spectrum consists of two lines, one corresponding to the relaxed excited state, the other one to the ground state of the F center.

The spin-lattice relaxation of the relaxed excited state is an Orbach process. This can be determined by the temperature dependance of the intensity of the ESR lines.

By applying a static magnetic field (0 - 6 kG), one observes a variation of the luminescence intensity of the F centers; the analysis of this effect corroborate the results obtained by the resonant method.

## I INTRODUCTION

### 1. Généralités

Dans les halogénures alcalins, le centre F est l'un des défauts les plus simples. Il est formé d'un électron piégé dans une lacune anionique. Cet unique électron est responsable des propriétés optiques de ce centre; en particulier, la bande d'absorption, située dans le visible, confère au cristal une couleur caractéristique de l'halogénure alcalin considéré d'où, le nom: centre coloré (F = Farbzentrum).

La présence d'un seul électron implique l'existence de niveaux doublement dégénérés en l'absence de champ magnétique externe (théorème de Kramer) et permet ainsi l'étude de ce défaut au moyen de la résonance paramagnétique électronique (RPE). De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine depuis la première expérience de Hutchinson /1/ en 1949. La méthode de double résonance, électronique et nucléaire (ENDOR) découverte en 1957 par Feher /2/ a permis de préciser l'interaction avec les ions voisins du centre F dans son état fondamental. Une analyse détaillée des résultats obtenus par spectroscopie RPE et ENDOR jusqu'en 1966 est donnée par Seidel et Wolf /3/.

Les méthodes de détection directe de la RPE, par mesure du désaccord d'un pont hyperfréquence dû aux variations de la susceptibilité magnétique d'un échantillon, ne s'appliquent qu'à des niveaux suffisamment peuplés. Ainsi, seuls les états fondamentaux et métastables (durée de vie  $\approx 1$  s) /3/ permettent l'utilisation de cette technique. La durée de vie de l'état excité du centre F étant de l'ordre de  $10^{-6}$  s, seules des impulsions de laser à haute puissance peuvent y amener une partie importante des centres /4/. A notre connaissance, aucun résultat n'a encore été obtenu par une telle méthode. Examinons plutôt les méthodes éprouvées pour la détection de la RPE dans les états instables se désexcitant radiativement.

## 2. Détection optique de la RPE

Les premiers résultats d'une méthode de détection optique de la RPE ont été obtenus en 1959 /5/, /6/, /7/; ils concernent l'état  $\bar{E}(^2E)$  du  $Cr^{3+}$  dans le rubis. Dans une étude plus complète /8/, trois variantes de cette technique sont appliquées. Nous en décrivons brièvement les principes dans le cas d'un doublet Zeeman pour l'état excité. En admettant qu'il existe une différence de population entre ces sous-niveaux et que la désexcitation soit radiative, une variation de la luminescence détectée est induite par une variation relative de leur population dans les trois cas suivants.

- a) Les raies sont étroites et les composantes de la luminescence peuvent être séparées par un spectrophotomètre; ainsi, en observant l'une des raies  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ , issue chacune de sous-niveaux différents, on observe une variation d'intensité proportionnelle à la variation des populations respectives.
- b) Les raies sont larges et se recouvrent; on analyse dans ce cas la luminescence émise parallèlement au champ magnétique par un polariseur circulaire  $\sigma_+$  ou  $\sigma_-$ .
- c) L'émission lumineuse est issue d'un niveau en résonance optique avec l'état fondamental (déplacement de Stokes nul, raies étroites) les composantes aboutissant au sous-niveau Zeeman le plus bas de l'état fondamental sont réabsorbées plus fortement que les autres, si les différences de population sont importantes. Ainsi, la luminescence totale sortant du cristal est influencée par les variations des populations relatives des sous-niveaux Zeeman de l'état excité; l'effet est plus important parallèlement au champ magnétique vu l'intensité nulle, pour la luminescence  $\pi$ , dans cette direction.

Ces processus permettent la détection optique de la RPE de

l'état excité pour autant que l'on puisse modifier suffisamment les populations des sous-niveaux par le champ hyperfréquence (saturation aussi complète que possible). Toute autre condition mise à part, la sensibilité de cette méthode est proportionnelle à l'intensité de l'émission lumineuse issue du niveau considéré.

Une nouvelle méthode de détection optique de la RPE a été utilisée par Mollenauer pour l'étude des centres F /9/. Elle permet d'observer la RPE de l'état excité relaxé en mesurant le dichroïsme circulaire des centres F en absorption. Cette technique a permis récemment de détecter un signal en triple résonance: optique, électronique et nucléaire /10/.

### 3. Mécanismes électroniques liés à l'état excité relaxé du centre F

Par absorption d'un photon dans la bande F, l'électron du centre F passe de l'état fondamental  $F_0$  de caractère  $1s$  ( $\Gamma_1^+$ ) à l'état excité  $F^*$  de caractère  $2p$  ( $\Gamma_3^-$ ). Après relaxation du réseau, émission de phonons, l'électron peut s'échapper de l'état excité relaxé  $\tilde{F}^*$  selon trois processus: radiatif, d'ionisation et de transfert par effet tunnel vers un autre centre  $F_0$  voisin.

#### 3.1 Le processus radiatif

L'électron passe de l'état  $\tilde{F}^*$  à l'état  $F_0$  par émission d'un photon  $h\nu = E(\tilde{F}^*) - E(\tilde{F}_0)$ . Cette luminescence est caractérisée par un important déplacement de Stokes; ainsi, l'émission ne peut plus être considérée comme l'inverse de l'absorption (au sens des relations entre les coefficients d'Einstein) /11/. En absorption, la grande force d'oscillateur, de l'ordre de 0,8 pour tous les halogénures alcalins, caractérise une transition permise du type dipolaire électrique; si la relaxation du réseau ne perturbait que faiblement les états d'énergie, la durée de vie radiative  $\tau_r$  serait de l'ordre de  $10^{-8}$  s. Les mesures donnent des valeurs de  $\tau_r = 10^{-6}$  s. /12/, /13/, /4/. Plusieurs modèles microscopiques ont alors été proposés pour l'état excité relaxé  $\tilde{F}^*$ . A la suite des travaux de Fowler et Dexter /11/, puis de Swank et Brown /12/, on admet généralement que cet état métastable est caractérisé par une fonction d'onde orbitale étendue formée par un mélange d'états  $2s$  et  $2p$  dû aux vibrations de mode impair du réseau.

Ce modèle explique l'influence d'un champ électrique externe sur la luminescence /14/, /15/. Il a été repris récemment par Lemos /16/, /17/ dans un calcul de la durée de vie radiative.

### 3.2 Le processus d'ionisation

Ce phénomène consiste en une excitation de l'électron de l'état  $\bar{F}^*$  dans la bande de conduction.

Le processus de thermo-ionisation n'intervient dans les centres F que pour des températures supérieures à  $77^\circ\text{K}$ . Nos mesures ayant toutes été faites entre  $1,7$  et  $77^\circ\text{K}$ , ce processus ne peut y jouer aucun rôle.

La photo-ionisation est également négligeable vu la faible concentration de centres dans l'état excité relaxé.

### 3.3 Effet tunnel

Considérons le potentiel obtenu par le modèle du semi-continu pour le centre F /18/ (Fig. 1). Dans cette approximation, l'état fondamental est localisé; par contre, l'état excité relaxé s'étend sur plusieurs distances interioniques.

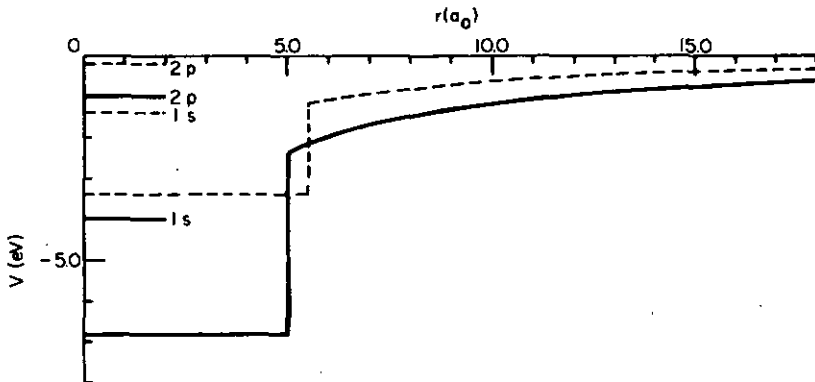


Fig. 1 Potentiels et niveaux du centre F dans NaCl; modèle du semi-continu (Fowler /18/). — avant excitation optique, ---- après excitation optique et relaxation du réseau.

D'autre part, la différence d'énergie entre l'état  $\tilde{F}^*$  et la bande de conduction, hauteur de la barrière de potentiel, est d'environ 0,1 eV (0,074 eV pour NaCl à 0,15 eV pour KCl). Il est donc possible qu'un électron dans l'état  $\tilde{F}^*$  traverse cette barrière de potentiel par effet tunnel et soit capturé dans un centre piège situé dans son voisinage. La figure 2 illustre le calcul fait par Dexter /19/ pour une situation, où la hauteur de la barrière de potentiel est 0,3 eV et le centre piège est de type V.

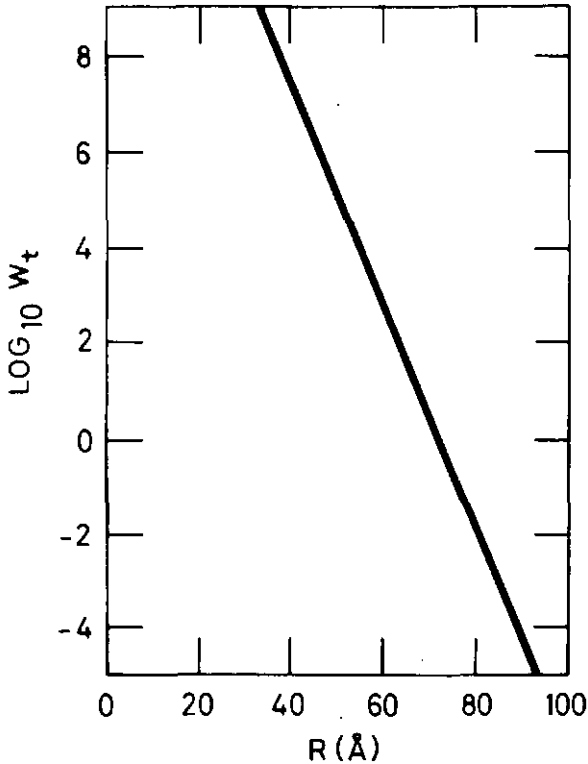
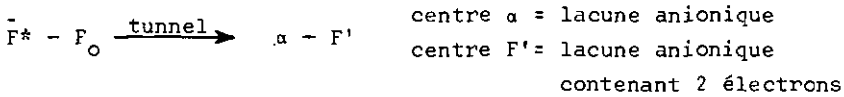


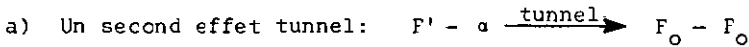
Fig. 2 Probabilité de transition par effet tunnel de l'électron, dans l'état  $\tilde{F}^*$ . (Dexter /19/).

R = distance centre F - centre piège (de type V)

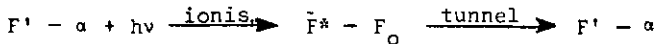
Ce processus a été suggéré par plusieurs expériences. En particulier, les mesures de blanchiment de la bande F suivi d'irradiation dans la bande F' ont été la première évidence expérimentale d'une telle réaction /20/. Par une étude détaillée des phénomènes de transferts électroniques entre  $\bar{F}^*$  et  $F_0$ , Lüty /21/ conclut à l'existence d'un effet tunnel entre deux centres F voisins. Le mécanisme proposé est le suivant:



Deux processus permettent le retour du système à l'état  $F_0 - F_0$ ;



b) Une ionisation du centre F', dû au recouvrement de la bande d'absorption F' et de la bande d'émission F, suivie de la capture de l'électron par la lacune anionique:



et ainsi de suite, jusqu'à désexcitation radiative du centre  $\bar{F}^*$ .

Ces deux mécanismes sont compatibles avec la variation du rendement quantique de la luminescence en fonction de la concentration. Pour cet effet, Miehlisch /22/ a calculé que la séparation maximale  $R_C$ , permettant un effet tunnel de l'électron du centre  $\bar{F}^*$  vers son voisin, est d'environ 13 distances inter-ioniques pour KCl. Cette valeur est bien de l'ordre de grandeur prédit par la figure 2, si l'on pose  $W_t(R_C) = W_r$ ;  $W_t$  et  $W_r$  sont respectivement les probabilités de transfert par effet tunnel et de transition radiative de l'électron dans l'état  $\bar{F}^*$ . Nous nommons "paire" deux centres dont la distance est inférieure à  $R_C$ .

Ce modèle est corroboré par les mesures précises de la durée de vie faites par Bosi, Bussolati et Spinolo /23/. En effet, quelle que soit la concentration en centres F, le déclin de la luminescence est toujours une fonction exponentielle du temps sur trois ordres de grandeur et la valeur de  $\tau_p$  est unique. Ainsi, le nombre de centres pour lesquels les processus radiatif et de transfert par effet tunnel sont compétitifs,  $W_r = W_t$ , est très petit, quel que soit l'intervalle critique  $R_c$ ; ceci implique une variation rapide de  $W_t(R)$ .

Citons encore quelques mesures dont l'explication exige l'existence du transfert par effet tunnel. Chiarotti et Grassano /24/ ont mesuré, à 77 °K, la variation d'absorption produite par une excitation alternative intense dans la bande F. Ils ont observé une diminution des bandes L, K et F mais une augmentation de la bande F', due à la formation de tels centres par effet tunnel.

Les mesures de photoconductivité /25/, de thermoluminescence /26/, et de blanchiment des centres F à basse température /20/ et /27/ montrent également l'intervention de cet effet.

Enfin, mentionnons le fort accroissement de luminescence observé par Porret et Lüty /28/, dû à la polarisation des spins électroniques des centres F par un champ magnétique intense. Cette expérience fait ressortir le fait essentiel que seules les paires  $\tilde{F}^* - F_0$  à spins antiparallèles sont capables d'un transfert d'électron par effet tunnel.

### 3.4 Conclusion

Nous pouvons admettre que, pour les paires  $\tilde{F}^* - F_0$  à spins antiparallèles, la probabilité d'effet tunnel est grande par rapport à la probabilité radiative; ainsi, leur population est plus faible que celle des paires à spins parallèles. En agissant par résonance paramagnétique électronique sur l'un ou l'autre des membres du complexe  $\tilde{F}^* - F_0$ , il est possible d'en

inverser le spin. Cet effet a pour conséquence la transformation de l'une des espèces en l'autre. La différence entre les deux populations favorise la conversion des paires à spins parallèles en paires à spins antiparallèles causant une diminution isotrope de la luminescence quelle que soit sa polarisation /29/.

#### 4. But de ce travail

Le but de ce travail est d'approfondir notre connaissance de l'état excité relaxé du centre F au moyen des mécanismes que nous venons de citer (3.1 et 3.3), et des possibilités d'investigation originales qu'ils nous offrent.

Dans le chapitre II, nous exposons le principe du spectromètre et les détails expérimentaux.

Au chapitre III, les calculs, basés sur un modèle phénoménologique, nous conduisent à une expression pour le rendement quantique de la luminescence d'un système doté de centres F; les deux mécanismes de résonance et de relaxation spin-réseau, régissant le retournement du spin dans l'état excité relaxé et fondamental, interviennent dans cette expression. Nous en tirons le comportement pour une raie de résonance élargie inhomogènement.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le chapitre IV; ils sont suivis d'une interprétation, chapitre V, utilisant le modèle présenté sous III. Les résultats principaux obtenus sont: la détermination des facteurs de Landé pour les états fondamental et excité relaxé ainsi que l'évidence d'un processus d'Orbach pour la relaxation spin-réseau de l'état excité relaxé. Les mesures ont été effectuées pour les halogénures alcalins suivants: NaCl, KF, KCl, KBr, KI, RbBr et RbI.

Le chapitre VI est dévolu à une analyse succincte du phénomène d'augmentation de luminescence par l'application d'un champ magnétique faible, sur un échantillon de KBr.

## II DISPOSITIFS ET METHODES DE MESURE

### 1. Principe du spectromètre RPE/DO (DO: détection optique)

Un cristal d'halogénure alcalin, doté de centres F, est placé dans une cavité microonde permettant l'excitation et la détection lumineuses (Fig. 3). L'ensemble se trouve dans un cryostat à hélium liquide. La température de l'échantillon peut être fixée à une valeur quelconque entre 1,7 et 300 °K.

Sous l'action d'un champ hyperfréquence modulé, on détecte une variation synchrone de l'intensité lumineuse émise par les centres F, lorsque l'on passe par la condition de résonance:  $\hbar\omega = g\mu_B H$ . Le spectromètre se compose ainsi de deux parties bien distinctes: la branche microonde et la branche optique. Dans la figure 4, nous donnons le schéma de principe complet du spectromètre.

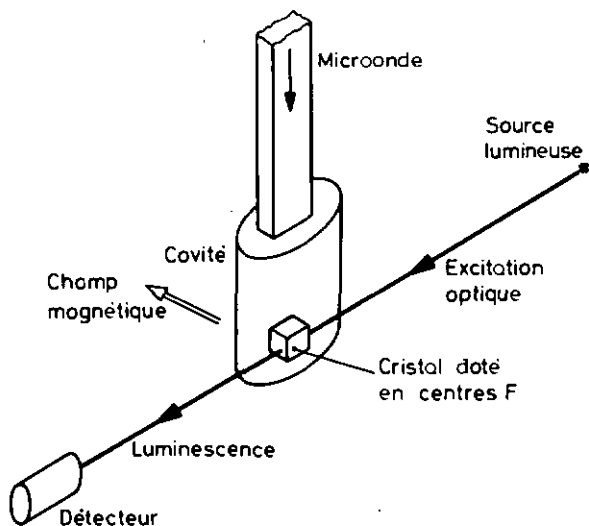


Fig. 3 Principe de la détection optique de la RPE.

## 2. Branche microonde

### 2.1 Dispositif expérimental

Le générateur hyperfréquence est un klystron X-13 de Varian. Selon les caractéristiques du fabricant, il fournit, à 9,6 GHz et dans le mode  $3^{3/4}$ , une puissance de 600 mW à une charge optimale et de 120 mW à une charge adaptée. La condition de charge optimale est réalisée en plaçant un transformateur d'impédance immédiatement après le klystron.

Afin d'utiliser une méthode de détection synchrone, nous modifions la puissance incidente sur la cavité. Deux procédés sont applicables: l'un fait usage d'un ensemble de diodes auxquelles on applique une tension alternative de forme rectangulaire (par exemple: PIN modulator 8735 B de Hewlett Packard), l'autre procédé, utilisé ici, consiste à superposer cette tension à la tension de réflecteur du klystron. On désaccorde alors périodiquement ce dernier et, pourvu que la variation de fréquence soit suffisamment élevée, la puissance transmise à la cavité hors résonance peut être négligée. Dans notre cas, elle est inférieure à 4% de la puissance incidente ( $Q_0 \approx 7.500$ , désaccord = 6,5 MHz).

La fréquence microonde n'est pas stabilisée automatiquement, aussi doit-on contrôler l'accord constamment. Un coupleur directif et une diode de détection nous permettent de mesurer la composante réfléchie par la cavité; nous pouvons ainsi ajuster manuellement la fréquence du klystron à la résonance de la cavité. Dans ce même bras, nous avons introduit une cavité étalonnée, ce qui permet une mesure facile de la fréquence pour le calcul du facteur g. L'ajustement du couplage de la cavité est réalisé en déplaçant un piston de Teflon dans une portion de guide d'onde rétréci (Fig. 5); en l'absence du diélectrique ( $\epsilon = 1$ ), la fréquence de coupure est plus grande que la fréquence incidente et inversement /30/. Ce réglage est contrôlé au moyen d'un millivoltmètre et nous pouvons garantir un cou-

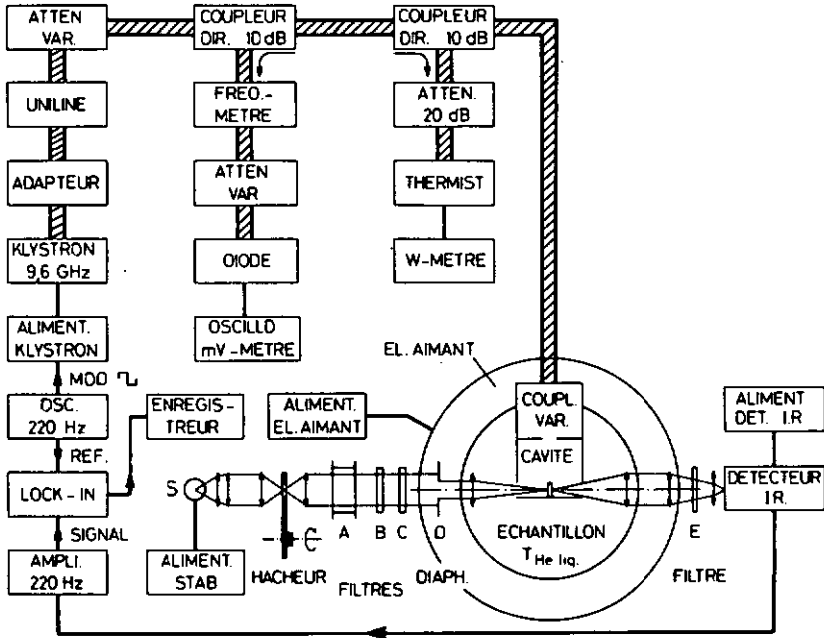


Fig. 4 Schéma du spectromètre de résonance paramagnétique électronique à détection optique.

plage critique dans les limites:  $-0,05 < r < 0,05$ ;  $r$  étant le coefficient de réflexion en tension.

Un second coupleur directif de 10 dB prélève une fraction de la puissance incidente et la transmet à travers un atténuateur fixe de 20 dB à un thermistor. La mesure de la puissance circulant le long du guide d'onde est déterminée par lecture directe du wattmètre (HP 430 CR) associé au thermistor.

## 2.2 Cavité

Les cavités cylindriques oscillant selon le mode TE<sub>111</sub> allient l'avantage d'un encombrement réduit à un facteur de qualité élevé /31/, /32/.

La figure 5 représente la cavité utilisée pour nos mesures. Elle est en cuivre et usinée dans un tube, afin de faciliter l'opération de polissage; le fond de même matière est soudé ultérieurement.

Dans la base, au-dessous de l'échantillon, deux trous borgnes permettent d'introduire un thermocouple et une résistance au carbone. Le contact thermique de ces thermomètres est assuré par une pâte à base de silicone. Deux orifices pratiqués à la base du cylindre permettent d'irradier le cristal par des rayons X (création des centres F) ainsi que l'excitation et la détection lumineuses; ils n'affectent pratiquement pas le facteur de qualité de la cavité.

Le chauffage est constitué par un enroulement bifilaire de fil non magnétique; il a une résistance de 20 à 30  $\Omega$  et permet de stabiliser la température.

La flasque supérieure est fixée par quatre vis à la bride soudée au guide d'onde en acier inoxydable; par ce système, le montage est rapide et peu encombrant; il assure un serrage optimum de la plaque de couplage.

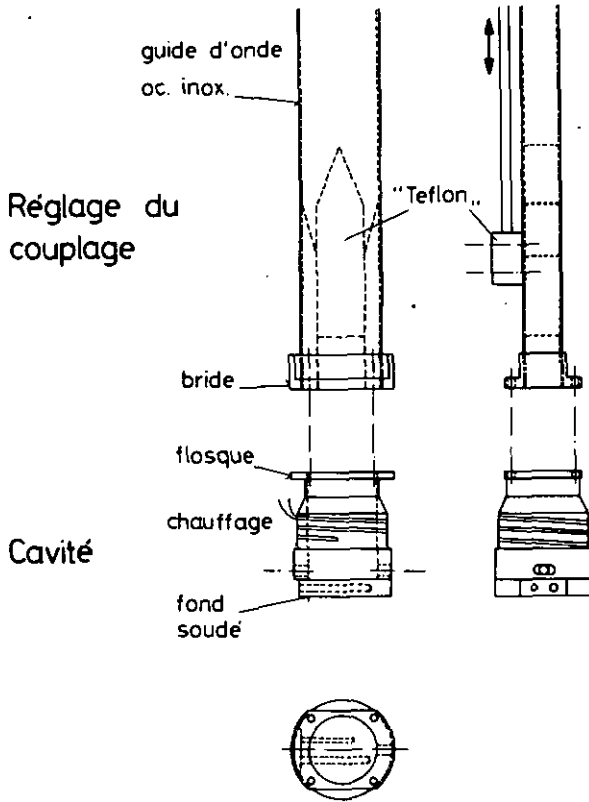


Fig. 5 Cavité résonnante et réglage du couplage.

### 2.3 Calcul du champ magnétique hyperfréquence dans la cavité

L'expression donnant l'amplitude du signal de résonance en fonction de la puissance microonde nécessite la connaissance du champ magnétique hyperfréquence à l'endroit de l'échantillon (voir chapitre III). Il s'agit tout d'abord de déterminer la puissance incidente  $P_i$  fournie à la cavité ainsi que le facteur de qualité en charge nulle  $Q_0$ .

Pour tenir compte des pertes dans la section de guide d'onde située entre le point de mesure de la puissance et la cavité, nous avons mesuré le rapport de la puissance incidente  $P_i$  et de la puissance réfléchie  $P_r$  obtenue en retournant le coupleur directif associé au thermistor. Ceci a été fait pour une fréquence hors de la résonance de la cavité. On écrira  $P_i = kP$  où  $P$  est la puissance mesurée par le wattmètre et  $k = 0,95 \cdot \sqrt{P_r/P_i}$ , le facteur 0,95 tenant compte de l'influence du coupleur.

Nous avons à disposition deux sections de guide d'onde pour introduire la cavité dans le cryostat. L'une est en acier inoxydable doré ( $k = 0,78$ ); l'autre est identique, mais sans traitement de surface ( $k = 0,68$ ).

Le facteur de qualité de la cavité est déterminé de la manière suivante. La fréquence est balayée par la superposition d'une tension en dent de scie à la tension réflecteur du klystron de façon que la fréquence de résonance de la cavité soit au centre du domaine exploré. La tension  $V_D$  apparaissant aux bornes de la diode de détection est proportionnelle à la puissance  $P_r$  réfléchie par la cavité (cette hypothèse, valable pour de faibles puissances incidentes, n'est pas exactement vérifiée dans notre cas; nous avons dû procéder à une correction). Nous appliquons  $V_D$  à la déflexion "y" d'un oscilloscope dont le balayage horizontal est synchrone avec celui de la fréquence du klystron; il apparaît alors sur l'écran l'image représentée dans la figure 6. La cavité étalonnée permet un calibrage de

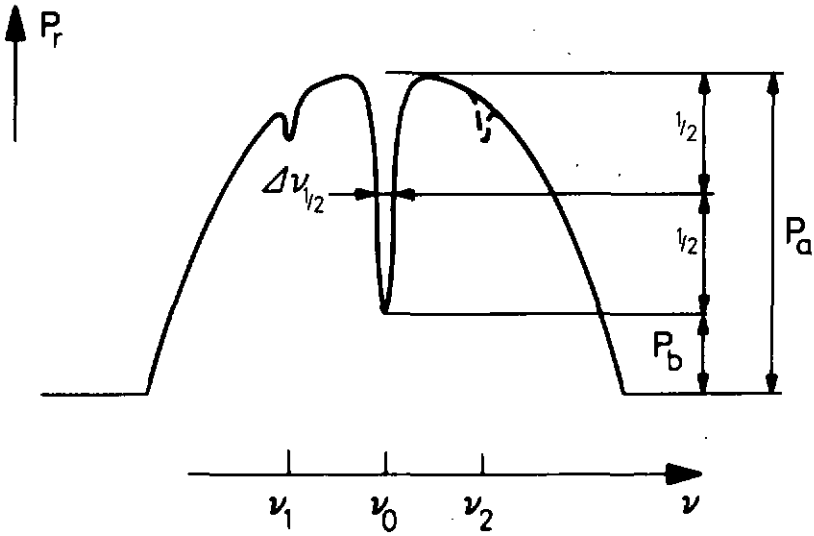


Fig. 6 Mesure du facteur de qualité  $Q_L$

$\nu_1, \nu_2$  fréquence d'étalonnage

$\nu_0$  fréquence de résonance

$P_r$  puissance réfléchiée par la cavité.

l'échelle horizontale. A partir des valeurs mesurées sur l'écran, nous déterminons le facteur de qualité en charge:

$$Q_L = v_o / (\Delta v)_{\frac{1}{2}}$$

et le coefficient de réflexion

$$\Gamma = \sqrt{P_b / P_a}$$

Le facteur de qualité "en charge nulle" est donné par l'expression:

$$Q_o = Q_L (1 + \beta)$$

où 
$$\beta = \frac{1 - \Gamma}{1 + \Gamma}$$

est le coefficient de couplage de la cavité (cas de cavité sous-couplée). Connaissant la puissance incidente  $P_1 = kP$ ; sur la cavité, nous pouvons alors calculer le champ magnétique  $H_1$  en un point quelconque de celle-ci.

L'énergie moyenne  $E_v$  contenue dans un volume où règne un champ électromagnétique sinusoïdal ( $H = H_1 \cdot \sin \omega t$ ) est donné par

$$E_v = \frac{1}{8\pi} \int H_1^2 \cdot dV$$

Le calcul de cette expression sur tout le volume de la cavité donne l'énergie stockée  $E_c$  que l'on obtient d'autre part de la définition de  $Q_o$ :

$$E_c = \omega^{-1} \cdot P_1 \cdot Q_o (1 - \Gamma^2)$$

L'énergie  $E_e$  dans le volume occupé par l'échantillon supposé suffisamment petit pour que  $H_1$  soit homogène est

$$E_e = (8\pi)^{-1} \cdot H_1^2 \cdot V_e \text{ où } V_e \text{ est le volume de l'échantillon.}$$

Le "facteur de remplissage" de la cavité défini par  $\eta_c = E_e/E_c$  permet ainsi d'écrire

$$H_1^2 = \eta_c \frac{Q_0 \cdot P_1}{\omega} \frac{8\pi}{V_e} (1 - \Gamma^2)$$

$\eta_c$  est un facteur géométrique dépendant de la forme et du mode d'oscillation de la cavité ainsi que du volume et de l'emplacement de l'échantillon. On le calcule au moyen des formules donnant la répartition des champs dans la cavité (31/, (32/. Notons que les intégrales de fonctions de Bessel, pour le calcul de  $E_c$  dans une cavité cylindrique, sont évaluées numériquement.

Pour le mode TE 111, le champ magnétique au centre du fond ( $z=0, r=0$ ) n'a qu'une composante perpendiculaire à l'axe de révolution.

Si "L" est la longueur et "a" le diamètre de la cavité, on obtient en unité CGS:

$$H_1^2 = \frac{Q_0 \cdot k \cdot P}{\omega \cdot V_c} \frac{8\pi}{0,246 + 0,335(L/a)^2} (1 - \Gamma^2) \quad (G^2) \quad (II-1)$$

que nous écrivons

$$h_1^2 = \frac{H_1^2}{4} = A \cdot P \quad (II-2)$$

Pour nos mesures, nous avons:  $a = 2,1$  cm;  $L = 3,1$  cm;  
 $\nu = 9,56 \pm 0,05$  GHz et  $\Gamma = 0$  (couplage critique); ainsi:

$$A = 1 \cdot 10^{-4} k \cdot Q_0$$

### 3. Branche optique

#### 3.1 Dispositif expérimental

La source lumineuse est une lampe à incandescence de 150 W, type "quartz-iode" (Philips 7158), alimentée par une source de tension stabilisée, réglable, de 24 V au maximum. Un ensemble de lentilles garantit une excitation optimale du cristal placé dans le cryostat.

La luminescence émise par les centres F est recueillie puis focalisée par une optique de trois lentilles sur un détecteur sensible dans le proche infra-rouge (voir figure 4 et tableau I).

Le hâcheur de lumière placé dans le faisceau d'excitation n'est utilisé que pour le réglage du système optique et pour le contrôle de la luminescence; durant la mesure du signal de résonance, l'excitation est continue.

Le spectre de lumière excitatrice est défini par les filtres A, B et C ainsi que par la source lumineuse (voir tableau I). A et B sont des filtres anticalorifiques; A est constitué par une solution de  $\text{CuSO}_4$  dont l'épaisseur est de 5 cm et la concentration est comprise entre 1/4 et 1/32 de la concentration saturante. B est un filtre anticalorifique interférentiel. Non seulement ces filtres évitent un échauffement du cristal, mais ils éliminent aussi la composante spectrale de l'excitation située dans le domaine de la luminescence; l'intensité résiduelle est de 200 à 1000 fois plus faible que l'intensité de la luminescence. Le filtre C n'a été placé que pour la mesure de KBr, il coupe les composantes à faible longueur d'onde. Le filtre E, placé immédiatement devant le détecteur, ne laisse passer que les longueurs d'ondes plus grandes que 7150 Å

cristal	Filtres				détecteur
	A	B	C	E	
NaCl	CuSO <sub>4</sub> 1/4	-	-	RG715 (3)	XP1005 (4)
KF	CuSO <sub>4</sub> 1/8	-	-	RG715	119CPY (5)
KCl	1 CuSO <sub>4</sub> 1/8	2xB <sub>1</sub> /K <sub>1</sub> (1)	-	RG715	XP1005
	2 CuSO <sub>4</sub> 1/16	1xB <sub>1</sub> /K <sub>1</sub>	74 (2)	RG715	XP1005
KBr	A CuSO <sub>4</sub> 1/32	2xB <sub>1</sub> /K <sub>1</sub>	-	87 (2)	119CPY
	B CuSO <sub>4</sub> 1/8	2xB <sub>1</sub> /K <sub>1</sub>	22 (2)	87	119CPY
C	mentionné dans le texte, voir chapitre IV				
KI	CuSO <sub>4</sub> 1/32	2xB <sub>1</sub> /K <sub>1</sub>	-	87A (2)	119CPY
RbBr	CuSO <sub>4</sub> 1/32	2xB <sub>1</sub> /K <sub>1</sub>	-	87	119CPY
RbI	CuSO <sub>4</sub> 1/32	2xB <sub>1</sub> /K <sub>1</sub>	-	87	119CPY

Tableau 1. Excitation et détection lumineuse, filtres et détecteurs utilisés.

(1) filtre Calflex de Balzers

(2) filtre Wratten de Kodak

(3) filtre Schott

(4) Photomultiplicateur Philips,  
photocathode type S 1

(5) Cellule PbS, Mullard.

Tous les cristaux étudiés, à l'exception de KBr, sont excités pratiquement par toute la partie visible du spectre émis par la lampe afin d'obtenir une luminescence aussi intense que possible (excitation dans les bandes K et F). Ceci est motivé par les deux considérations suivantes.

- 1) Les informations essentielles sont obtenues par l'étude de la variation du signal en fonction de la température d'une part et de la puissance hyperfréquence d'autre part. Il est donc nécessaire de pouvoir modifier ces paramètres dans un large domaine où le signal varie de façon appréciable, tout en restant au-dessus du bruit de fond.
- 2) La détermination du facteur  $g$  est d'autant plus précise que le rapport signal/bruit est grand.

### 3.2 Détecteur infra-rouge et électronique associée

Le spectre de luminescence des centres F, pour les halogénures alcalins étudiés, se situe dans le proche infra-rouge, de  $\lambda_e = 7500 \text{ \AA}$  pour NaF à  $\lambda_e = 15300 \text{ \AA}$  pour RbI. Deux dispositifs ont été utilisés pour détecter cette luminescence: le photomultiplicateur et la photorésistance au sulfure de plomb.

La réponse spectrale d'une photocathode de type S1 ne s'étend que jusqu'à  $11500 \text{ \AA}$  environ; ainsi, le photomultiplicateur nous limite à l'étude d'halogénures alcalins tels que  $\lambda_e$  soit inférieur à  $12500 \text{ \AA}$  (la grande largeur de raie assure un recouvrement partiel de la bande d'émission et de la réponse spectrale de la photocathode). Puisque nos mesures ne nécessitent pas une réponse rapide du détecteur, nous pouvons utiliser sans difficulté une cellule au PbS. Le modèle employé ici (Mullard 119 CPY) a une sensibilité spectrale quasiment constante du visible jusqu'au delà de  $2 \text{ \mu m}$ ; son temps de réponse est de  $0,25 \text{ ms}$ .

Le signal alternatif apparaissant aux bornes du détecteur est envoyé à un amplificateur de précision (P.A.R. 110) suivi d'un "lock-in" (P.A.R. JB 5). Le signal continu issu de ce système est généralement envoyé à un enregistreur (HP 7128 A). Cet arrangement, tout à fait classique, est celui représenté dans la figure 4. Dans certains cas où le rapport signal/bruit est trop faible, avec une constante de temps RC = 1 s pour le filtre de sortie du "lock-in", nous plaçons à la suite de celui-ci un analyseur de signal (HP 5480 A). Cet appareil effectue une addition cohérente des signaux fournis par le "lock-in", lors d'un nombre quelconque de cycles du champ magnétique. L'information ainsi traitée est ensuite reproduite graphiquement sur un enregistreur X-Y. Le schéma de ce système est représenté dans la figure 7.

Par cette méthode, le rapport signal/bruit après  $n$  passages aura augmenté du facteur  $\sqrt{n}$ . Comparée à la méthode de détection de phase, la technique exposée ci-dessus a l'avantage d'être plus efficace lorsque le spectre de bruit varie comme  $1/f$ , /33/. Dans ce cas, il s'agit de reproduire périodiquement la raie de résonance en faisant subir un nombre quelconque de cycles au champ magnétique. Celui-ci est créé au moyen d'un électro-aimant Varian 6" (V3703-1). Son alimentation (V2901) permet un balayage du champ commandé par une tension externe produite dans le "coupleur" (Fig. 7). Une source stabilisée est chargée par deux potentiomètres en cascade; le premier est un potentiomètre de précision (10 tours) qu'entraîne un moteur pas à pas, alors que le second permet de choisir parmi cinq amplitudes de balayage.

La montée du champ magnétique, durant laquelle l'analyseur est actif, est engendrée par les impulsions d'échantillonnage qui commandent l'avance du moteur pas à pas. Dès que la tension sur le curseur du potentiomètre de précision atteint la valeur donnée par un seuil fixe supérieur, le moteur est commuté sur un oscillateur interne lui imprimant un mouvement de retour jusqu'à un seuil inférieur, voisin de zéro. Le moteur est

alors de nouveau commuté sur les impulsions de l'analyseur et, simultanément, envoie sur ce dernier une impulsion de synchronisation. La séparation des deux seuils correspond à 1003 pas; les trois pas supplémentaires sont une sécurité, afin d'éviter tout retour intempestif. L'erreur des seuils est inférieure à l'incrément de tension dû à un pas du moteur. Nous commandons en fait avec précision le courant dans l'électro-aimant; il est donc judicieux de faire quelques cycles préliminaires avant chaque mesure pour assurer la reproductibilité du champ malgré les effets d'hystérésis.

Il est prévu une sortie pour la commande d'un moteur externe supplémentaire; cela permet d'utiliser ce coupleur pour tout système pouvant être entraîné mécaniquement.

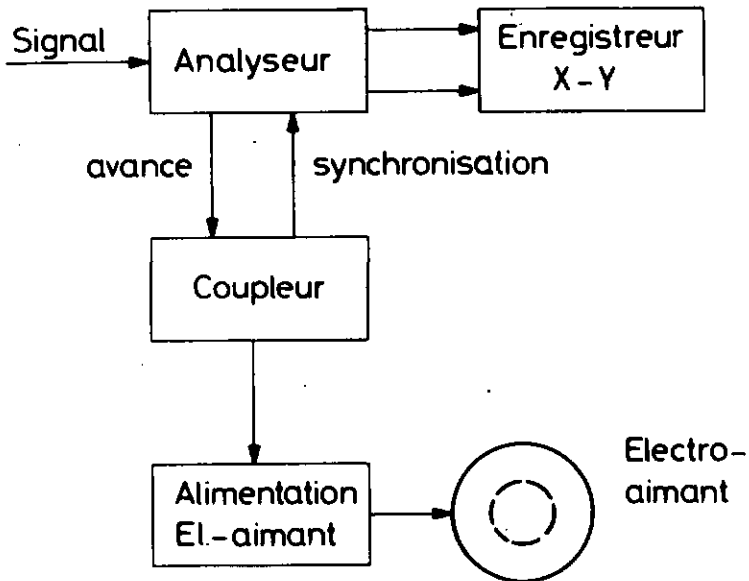


Fig. 7 Schéma de principe du couplage analyseur-champ magnétique.

#### 4. Cryostat

Toutes les mesures ont été effectuées dans un cryostat à hélium liquide (Andonian, modèle MHD-3L-30N) caractérisé par un réservoir d'hélium et une chambre de mesure isolés l'un de l'autre. Un robinet à pointeau réglable de l'extérieur (option O-7M-H) laisse passer l'hélium liquide du réservoir vers l'évaporateur situé au bas de la chambre de mesure à travers un tube capillaire. La cavité est ainsi refroidie par le flux d'hélium gazeux ascendant. L'accès optique nécessite une fenêtre interne froide et une fenêtre externe chaude. La température du système "cavité-échantillon" est stabilisée, selon le principe présenté dans la figure 8.

La f.e.m. aux bornes du thermocouple Au (0,02% Fe) - Chromel, est amplifiée par le microvoltmètre (Keithley 155), puis comparée à une tension de référence réglable; l'écart est ajouté algébriquement à un niveau moyen puis fourni à un amplificateur de puissance. La chaleur moyenne  $P_m$  que nous désirons dissiper dans le chauffage de la cavité, pour un signal d'erreur nul, peut être choisie entre 10 et 200 mW de façon continue puis jusqu'à 10 W en 5 pas. Le domaine de réglage automatique de la puissance est compris entre 0 et  $4 P_m$ . L'utilisation rationnelle de ce dispositif nécessite que  $P_m$  soit au moins égale à la puissance maximale dissipée par le champ hyperfréquence (environ 200 mW). Nous ne l'utilisons de cette manière qu'à des températures supérieures à 25 °K afin d'éviter une trop grande consommation d'hélium. En dessous de 25 °K, l'appareillage est utilisé en réglage semi-automatique, une puissance de 10 à 200 mW étant fournie au chauffage de régulation. Le millivoltmètre (Keithley, modèle 155) peut également être utilisé comme détecteur de zéro dans un pont de Wheastone dont la branche de mesure est constituée par la résistance au carbone placée dans le fond de la cavité et la branche de référence par une décade de résistances; dans ce cas, la source de référence est réglée à zéro.

Le chauffage de l'évaporateur permet d'élever la température du gaz lorsqu'on travaille au-dessus de 30 °K.

Les fluctuations de température enregistrées sont inférieures à 0,5 °K.

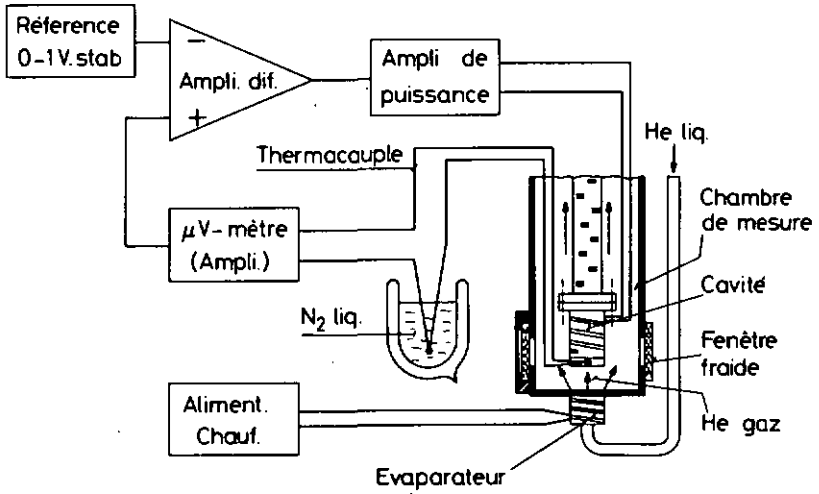


Fig. 8 Cryostat

## 5. Echantillons

Tous les cristaux étudiés proviennent de la maison Korth et sont de la qualité "Ultrapur". Nous les clivons aux dimensions approximatives  $5 \times 5 \times 2$  mm<sup>3</sup> et les plaçons sur la tranche au fond de la cavité; ils y sont maintenus par une fine couche de graisse silicone qui assure également le contact thermique. La cavité est alors fixée au guide d'onde et contrôlée. L'ensemble est purgé au moyen d'hélium gazeux avant sa mise en place dans le cryostat. Pour les cristaux déliquescents (KF), il est nécessaire de prendre certaines précautions afin d'éviter une altération de la surface; le clivage et le montage de ces échantillons sont effectués dans une cuve ouverte vers le haut et remplie de CO<sub>2</sub> préalablement séché.

Le dotage en centres F est réalisé en irradiant les cristaux, à basse température, par des rayons X. Nous disposons d'une station Mueller MG 150 associée à un tube MOD 150 Be; l'irradiation est faite à travers une des paires de fenêtres en quartz "Suprasil" du cryostat; on peut en donner les caractéristiques suivantes:

Anticathode	Tungstène
Tension	120 à 150 kV
Courant	12 à 9 mA
Température de l'échantillon	100 - 200 °K
Durée	30 à 120 min. (KF: 14 h.)
Distance anticathode-cristal	8 cm
Filtres	0,5 mm Al + 5,5 mm SiO <sub>2</sub>

Dans ces conditions, la répartition des centres est homogène dans NaCl, KF, KCl, mais devient de plus en plus inhomogène dans KBr, RbBr, KI et RbI.

Des mesures ont également été faites avec des cristaux dotés additivement (KCl /34/ et KBr). Elles ont conduit aux mêmes résultats que les échantillons considérés ici.

### III MODELE

#### 1. Introduction

Dans une récente publication, Jaccard, Ruedin, Aegerter et Schnegg /35/ exposent une théorie du rendement quantique de la luminescence des centres F. Elle est basée sur l'hypothèse d'une répartition aléatoire homogène de ces défauts dans le cristal et tient compte d'un transfert électronique par effet tunnel entre centres  $\tilde{F}^*$  et  $F_o$ . Ce modèle admet que la probabilité de passage:

$$\tilde{F}^* - F_o \xrightarrow{\text{tunnel}} \alpha - F'$$

est proportionnelle à la composante antisymétrique en spin de la fonction d'onde de la paire  $\tilde{F}^* - F_o$ , (voir chapitre VI).

Notons  $W_r$ , la probabilité de transition radiative de  $\tilde{F}^*$  et  $W_t$ , la probabilité de transfert par effet tunnel dans le cas où les spins électroniques de  $\tilde{F}^*$  et  $F_o$  sont strictement antiparallèles. Par définition, deux centres F forment une paire, si la distance les séparant est inférieure à une distance critique  $R_c$ , déterminée par la condition  $W_t(R_c) = W_r$ .

Le mérite de cette théorie est de rendre compte des variations de rendement quantique luminescent  $\eta$  en fonction de la concentration /22/ et de la polarisation de spin /28/; de plus, elle explique l'augmentation de  $\eta$  en champ magnétique faible et sa perturbation, lors de transitions entre les sous-niveaux Zeeman des états fondamental et excité relaxé. Ce dernier phénomène est l'objet de ce travail; quant au premier il fut également observé lors de nos mesures; nous en discutons les premiers résultats au chapitre VI.

Nous proposons ici un modèle phénoménologique simplifié; il conduit cependant au même résultat que celui de Jaccard et al. /35/ en ce qui concerne les effets dus aux transitions entre les niveaux de spins. Par contre, il ne donne pas l'explication de la variation du rendement quantique luminescent en champ magnétique faible.

Nous faisons deux hypothèses; premièrement, nous admettons que l'ensemble des centres F se décompose en deux catégories, celle des "isolés" et celle des "appariés"; secondement, nous admettons que, pour les paires à spins parallèles, on a  $W_t = 0$  et pour celles à spins antiparallèles, on a  $W_t \gg W_r$ . Cette seconde supposition implique que le spin est un bon nombre quantique. Il est donc nécessaire que les interactions Zeeman soient plus grandes que les interactions de couplage et, en particulier, que les champs magnétiques agissant sur les deux membres de la paire soient parallèles; cette condition est satisfaite, si les champs magnétiques d'origine nucléaire sont petits par rapport au champ appliqué  $H_0$ .

2. Rendement quantique radiatif et résonance paramagnétique

Suivant les considérations de l'Appendice I, nous donnons dans la figure 9 un schéma concis des probabilités de transitions.

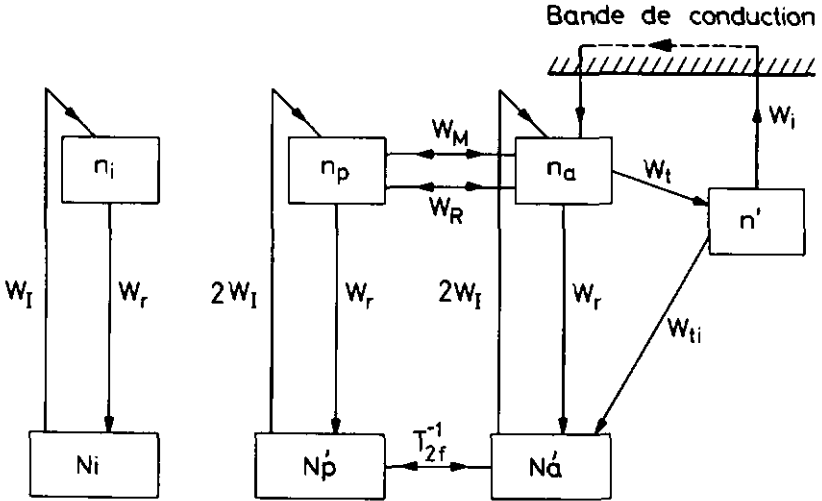


Fig. 9 Schéma bloc des probabilités de transitions électroniques ( $W$ ) pour les centres F isolés et appariés.

$W_I$	excitation optique ( $F_0$ )	$W_M$	microonde ( $\tilde{F}^*$ ou $F_0$ )
$W_r$	désexcitation radiative ( $\tilde{F}^*$ )	$W_t$	tunnel ( $\tilde{F}^* - F_0 \rightarrow \alpha - F'$ )
$T_{2f}^{-1}$	relaxation spin-spin ( $F_0$ )	$W_{ti}$	tunnel ( $\alpha - F' \rightarrow F_0 - F_0$ )
$W_R$	relaxation spin-réseau ( $F^*$ )	$W_i$	ionisation ( $F'$ )

Populations des états fondamental ( $N_k$ ) et excité ( $n_k$ ) des centres F.

$N_i, n_i$	isolés
$N'_p, n_p$	appariés (spins parallèles)
$N'_a, n_a$	appariés (spins antiparallèles)
$n'$	population des centres $F'$

De ce schéma, nous déduisons immédiatement les équations d'évolution pour les populations du système considéré.

$$\frac{dn_i}{dt} = N_i \cdot W_I - n_i \cdot W_R$$

$$\frac{dn_p}{dt} = 2N'_p \cdot W_I - n_p (W_r + W_M + W_R) + n_a (W_M + W_R)$$

(III-1)

$$\frac{dn_a}{dt} = 2N'_a \cdot W_I - n_a (W_r + W_M + W_R + W_t) + n_p (W_M + W_R) + W_i n'$$

$$\frac{dn'_i}{dt} = n_a \cdot W_t - n'_i (W_i + W_{t_i})$$

Dans ces expressions, on tient compte de la conversion de paires en centres F' en écrivant:

$$N'_{a,p} = N_{a,p} \{1 - n' / (N_a + N_p)\}$$

( $N_a$  et  $N_p$  sont respectivement le nombre de paires à spins anti-parallèles et parallèles pour  $n' = 0$  c'est-à-dire lorsque  $W_l \rightarrow 0$ ). Par contre, on néglige les populations  $n_i$ ,  $n_a$  et  $n_p$  par rapport à  $N_i$ ,  $N'_a$  et  $N'_p$ .

Le rendement quantique radiatif étant défini par:

$$\eta = \frac{n_i + n_a + n_p}{N_i + 2N'_a + 2N'_p} \cdot \frac{W_r}{W_I}$$

on obtient à l'état stationnaire:

$$\eta = \frac{1}{N_{tot}} \left\{ N_i + 2(N_a + N_p) \frac{2W_M + 2W_R + W_r + W_t \left( \frac{W_{t_i}}{W_{t_i} + W_i} \cdot \frac{N_p}{N_p + N_a} \right)}{D} \right\} \quad (III-2)$$

avec

$$D = (2W_M + 2W_R) \left( 1 + \frac{W_t}{W_r} \cdot \frac{2W_I + W_{ti}}{W_{ti} + W_i} \right) + W_r + W_t \left( \frac{W_{ti}}{W_{ti} + W_i} \right) \left( 1 + \frac{W_I}{W_{ti}} \cdot \frac{2N_a}{N_a + N_p} \right)$$

(III-3)

et  $N_{tot} = N_i + 2(N'_a + N'_p)$

Le phénomène qui nous intéresse est la variation du rendement lumineux  $n$ , lorsque nous enclenchons le champ hyperfréquence.

Définissons:  $\Delta n = n(W_M) - n(W_M=0)$  (III-4)

Le signal détecté lors de nos mesures est la variation de luminescence causée par  $\Delta n$ ; nous le notons  $S_h(\omega)$ , l'indice "h" caractérisant l'élargissement homogène,  $\omega$  étant la fréquence angulaire microonde et

$$S_h(\omega) = W_I \cdot N_{tot} \cdot \Delta n(\omega)$$

(III-5)

En tenant compte des remarques faites dans l'Appendice II, nous obtenons de (A II-1)

$$S_h(\omega) = - I_p \frac{W_M W_R}{(W_M + W_R + \rho W_R)(W_R + \rho W_R)}$$

(III-6)

Jusqu'ici, nous avons admis que l'ensemble des paires ne contribuait qu'à une seule raie de résonance homogène. Or, dans l'état fondamental du centre F, la résonance de spin est caractérisée par un élargissement inhomogène causé par l'interaction hyperfine de l'électron avec les noyaux voisins /3/, /36/, /37/. Le signal est donc formé d'un ensemble de raies homogènes élémentaires et de largeur plus grande que leur séparation. La distribution des fréquences résonnantes est gaussienne.

Dans notre cas, le phénomène de résonance et les centres F considérés sont identiques à ceux impliqués lors de la résonance classique (détection de  $\chi'$  et  $\chi''$ ). Seule l'influence du partenaire dans la paire peut éventuellement perturber la résonance. Dans l'Appendice III, nous procédons au calcul de la raie résultante de façon tout à fait analogue à Portis /36/, la seule différence est qu'ici, les contributions élémentaires sont les  $S_n(\omega)$  (III-6) au lieu des  $\chi'(\omega)$  ou  $\chi''(\omega)$ .

3. Influence de la température sur  $S(\omega_0)$  et relaxation spin-réseau de l'état excité relaxé  $\bar{F}^*$

Examinons le rôle de la température sur les différents paramètres déterminant la hauteur du pic de résonance inhomogène  $S(\omega_0)$ . Nous écrivons (A III-11) en faisant usage des définitions (A II-6), (A III-4), (A III-7) et (A III-10) et en négligeant dans (A II-6) les termes en

$$\frac{W_I}{W_{ti}} \text{ et } \frac{W_R}{W_t}; (\xi^2 = 1);$$

ainsi

$$S(\omega_0) = - W_I \cdot W_R \cdot N_P (2\pi)^{\frac{1}{2}} \frac{T_2^*}{T_2} T_1^* \frac{\gamma^2 h_1^2 T_1^* T_2}{(1 + \gamma^2 h_1^2 T_1^* T_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III-7})$$

$T_2$  et  $T_2^*$  caractérisent respectivement l'inverse des largeurs de raies élémentaire (lorentzienne) et résultante (gaussienne).

$T_1^*$  est le temps de relaxation effectif des paires excitées  $\bar{F}^* - F_0$ .

$\gamma$  est le rapport gyromagnétique de l'électron résonnant.

$h_1$  désigne l'amplitude rotatoire du champ magnétique hyperfréquence à l'endroit de l'échantillon.

Selon les considérations de l'Appendice IV, toute la dépendance en température de  $S(\omega_0)$  est contenue dans

$$T_1^* = (2\rho W_R + 2W_R)^{-1} = (2\rho \tau_R^{-1} + T_1^{-1})^{-1} \quad (\text{A III-7})$$

C'est-à-dire essentiellement dans le temps de relaxation spin-réseau de l'état excité relaxé du centre F:

$$T_1 = \frac{1}{2W_R}$$

Nous constatons (A III-7) que si le temps de relaxation  $T_1$  devient supérieur à  $\tau_r/2\rho$  (à basse température)  $S(\omega_0)$  tend vers une valeur asymptotique définie par l'ensemble des autres paramètres. Nous pouvons ainsi normaliser le signal  $|S(\omega_0, T)|$  à 1 pour les basses températures, le champ magnétique hyperfréquence,  $h_1$ , et l'excitation optique,  $W_I$ , étant maintenus constants.

$$\text{Ainsi } S_{\text{norm}} = \frac{S(\omega_0, T_1(T))}{S(\omega_0, T_1(T) \gg \tau_r)} \quad (\text{III-8})$$

En admettant

$$\frac{2W_r + \gamma^2 \cdot h_1^2 \cdot T_2}{2W_r + \gamma^2 \cdot h_1^2 \cdot T_2 \cdot \frac{W_r}{W_{r_0}}} = 1$$

on obtient

$$S_{\text{norm}} = \frac{1}{\frac{W_r}{W_{r_0}} \left\{ 1 + \frac{W_R}{\rho W_r} \right\}^{3/2} \left\{ 1 + t_0^{-2} \frac{W_R}{\rho W_r} \right\}^{1/2}} \quad (\text{III-9})$$

où  $W_{r_0}$  et  $t_0^2$  sont les valeurs, pour  $T_1 \gg \tau_r$ , de  $W_r$  et du facteur de saturation.  $t^2$  (A III-10).

La mesure de  $S_{\text{norm}}$  nous permet d'obtenir le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de l'état excité relaxé, en résolvant l'équation (III-9).

#### IV RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### 1. Méthodes de dépouillement

Dans le chapitre III, le phénomène de résonance est exprimé en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$ , le champ magnétique  $H$  étant fixe. Dans la pratique (chapitre II), la fréquence est fixe et le signal de résonance est mesuré en fonction du champ magnétique  $H$ ; les deux variables sont liées par la relation  $g\mu_B H = \hbar\omega$ . Dans la suite, nous utilisons indifféremment les symboles  $H_0$  et  $\omega_0$  pour désigner le centre de la raie de résonance.

La technique de détection, exposée dans le chapitre II, est appliquée à l'étude de neuf halogénures alcalins: NaF, NaCl, KF, KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr et RbI. Parmi ceux-ci, NaF est le seul cristal où aucune résonance n'a pu être détectée. Il est probable que cette absence de signal soit liée au phénomène de désexcitation non radiative, à faible énergie d'activation, observé dans NaF par Podini /38/. Dans tous les autres cas, nous observons un signal de résonance se décomposant en deux pics, de forme gaussienne, plus ou moins bien résolus.

Nous présentons dans les figures 10' à 16 un exemple des enregistrements faits pour chaque cristal et le résultat de la séparation numérique en deux gaussiennes (voir ci-dessous); les mesures concernant RbCl étant incomplètes, nous n'en parlons pas dans ce travail.

Conformément au modèle présenté, ces résonances sont attribuées à l'électron dans l'état fondamental et dans l'état excité relaxé du centre F. Afin d'étudier le comportement particulier des deux pics, il est indispensable d'en connaître les positions, largeurs et hauteurs respectives. Comme dans la plupart des cas le recouvrement des gaussiennes est important,

nous adoptons une méthode d'approximations numériques successives, afin de déterminer avec précision les facteurs  $g$  et les largeurs de pics de résonance pour tous les cristaux. A cet effet, nous utilisons le programme "MINDEF" aimablement mis à notre disposition par son auteur, J. Beiner, du groupe de physique théorique de l'Université de Neuchâtel, et l'ordinateur IBM 7040 de l'EPFL.

La méthode consiste à minimaliser la somme des carrés des écarts entre un échantillonnage des valeurs du signal mesuré  $S_m(H_i)$  et celles calculées par l'expression

$$S(H_i) = A_1 \cdot \exp\left\{\frac{H_1 - H_i}{\Delta H_1}\right\}^2 + A_2 \cdot \exp\left\{\frac{H_2 - H_i}{\Delta H_2}\right\}^2 + D \cdot H_i + E$$

où l'on fait varier les 6 paramètres caractérisant les deux résonances:  $A_1$ ,  $H_1$ ,  $\Delta H_1$ ,  $A_2$ ,  $H_2$ ,  $\Delta H_2$ , ainsi que  $D$  et  $E$ . Le terme  $D \cdot H$  est introduit afin de tenir compte d'une éventuelle dérive lors de l'enregistrement du spectre de résonance alors que  $E$  ajuste l'ordonnée de l'asymptote. La transcription des enregistrements, en données digitales sur cartes perforées, a été accomplie au moyen du coordinatographe digitalisé du groupe de physique corpusculaire de l'Institut de Physique.

Pour les autres mesures, nous ne devons connaître essentiellement que les hauteurs des raies de résonances. Leur détermination est aisée pour KI et RbI, vu la grande différence des facteurs  $g$ ; nous simplifions arbitrairement les cas de KCl et KF, en basant les calculs sur la hauteur du pic résultant. Pour NaCl, KBr et RbBr, la connaissance des facteurs  $g$  et largeurs nous permet d'évaluer les hauteurs des pics graphiquement et de façon suffisamment précise.

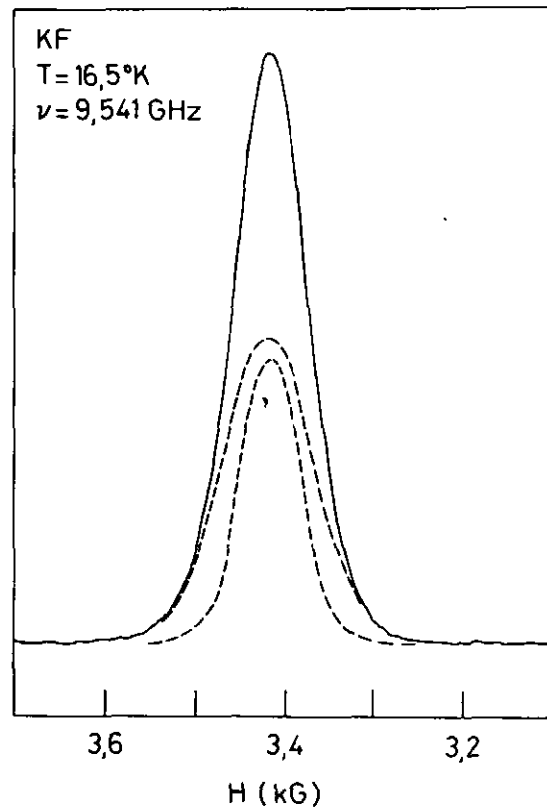
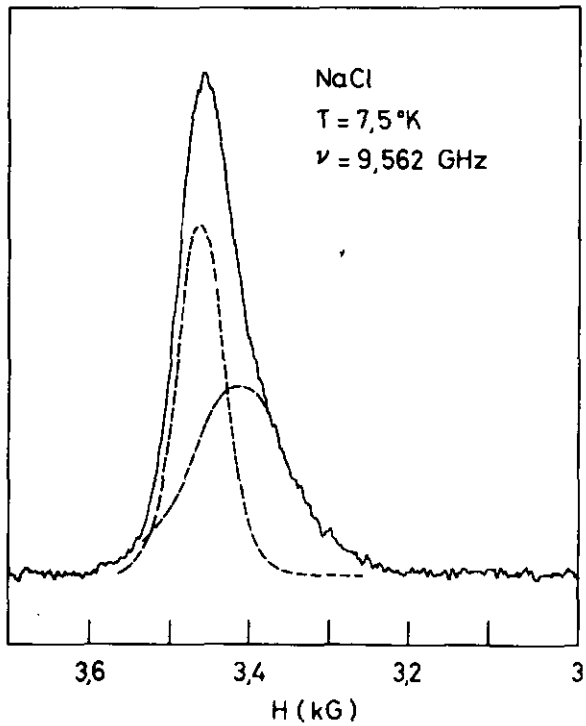


Fig. 10 Signal de résonance mesuré — Décomposition en deux gaussiennes ----- Fig. 11

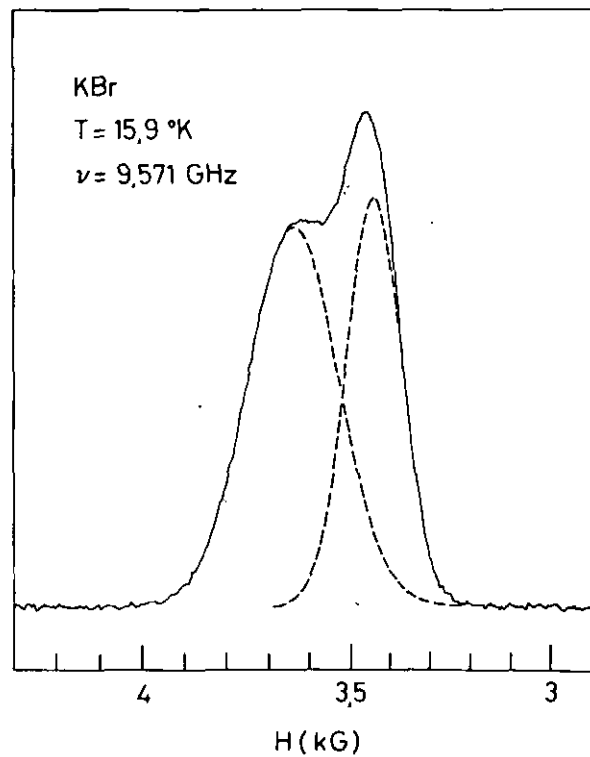
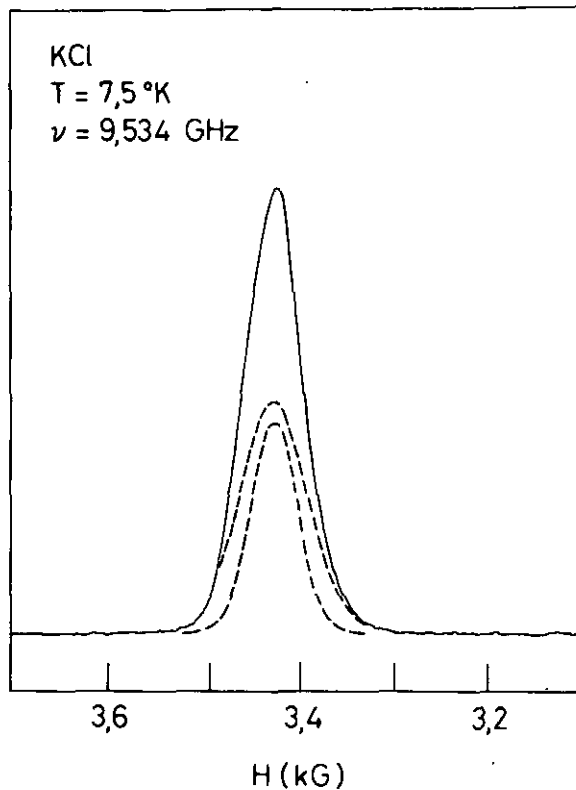


Fig. 12 Signal de résonance mesuré — Décomposition en deux gaussiennes -----

Fig. 13

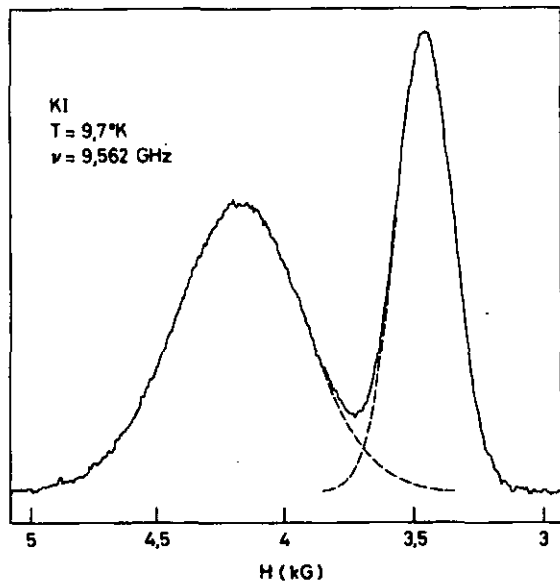
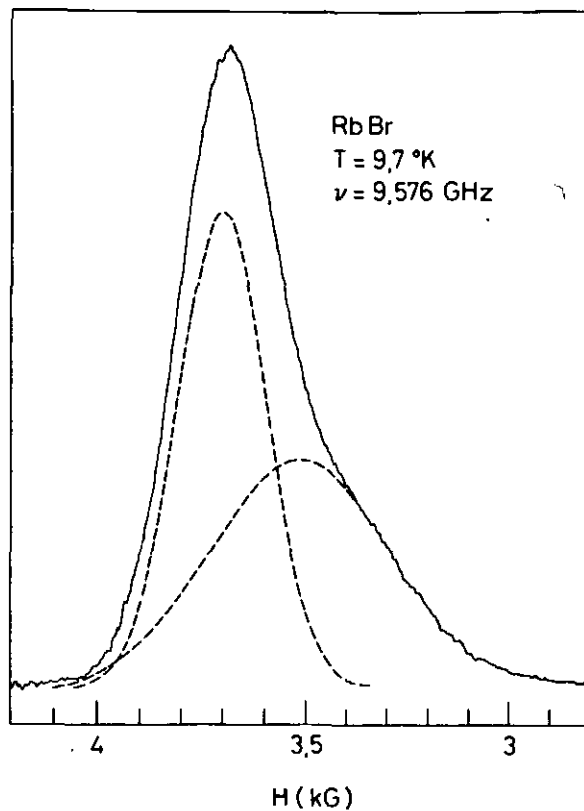


Fig. 14 Signal de résonance mesuré —



— Décomposition en deux gaussiennes ----- Fig. 15

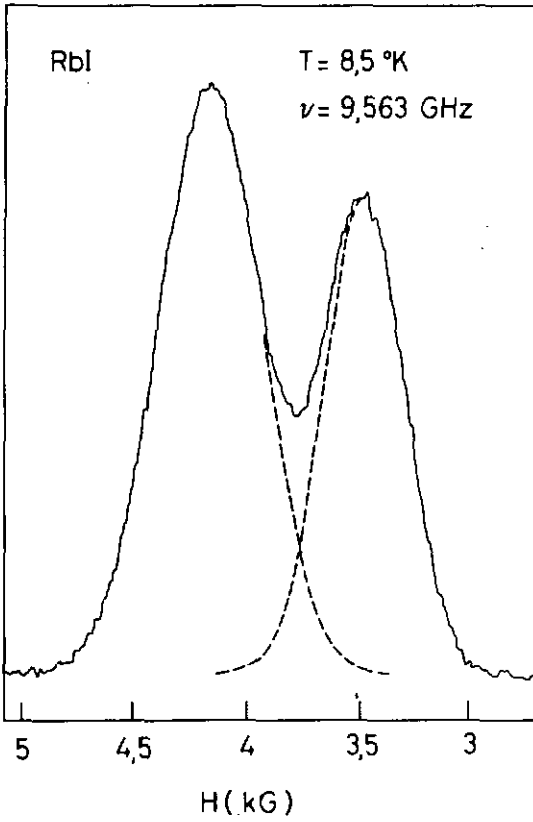


Fig. 16

Signal de résonance mesuré ———  
Décomposition en deux gaussiennes -----

2. Mesure des facteurs g et largeurs à mi-hauteur  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$

Les deux paramètres g et  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$  sont immédiatement accessibles par la mesure; la fréquence microonde nous est donnée par une cavité de référence; une sonde à protons, placée contre l'un des pôles de l'électroaimant, assure un étalonnage précis du champ magnétique H.

Les valeurs mesurées du facteur g

$$g_{\text{mes}} = \frac{\hbar \omega}{\nu_B H_O} \quad \nu_B = \text{magnéton de Bohr}$$

sont corrigées pour tenir compte de l'effet du champ hyperfin; on obtient

$$g = g_{\text{mes}} \left( 1 - \frac{1}{3} \frac{\langle H_N^2 \rangle}{H_O^2} \right) \quad (\text{IV-1})$$

où  $H_N$  désigne le champ magnétique nucléaire; il est distribué de façon gaussienne, ainsi  $\langle H_N^2 \rangle$  est lié à la largeur à mi-hauteur  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$  par

$$\langle H_N^2 \rangle = \frac{3}{8 \cdot \ln 2} (\Delta H_{\frac{1}{2}})^2 \quad (\text{IV-2})$$

Les résultats obtenus à partir des mesures par la méthode numérique (MINDEF) figurent dans le tableau 2. Tous les échantillons étudiés sont orientés selon [100] par rapport au champ H. Pour KBr, une mesure faite avec la direction [110] parallèle au champ magnétique n'a montré aucune différence des facteurs g.

Les erreurs relatives affectant les valeurs de g et  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$  sont,

$$\begin{aligned} g &: 0,15\% \text{ pour NaCl, KBr, KI et RbI} \\ & \quad 0,25\% \text{ pour KF, KCl, RbBr} \\ \Delta H_{\frac{1}{2}} &: 4\% \quad \text{pour tous les cristaux.} \end{aligned}$$

Si l'on compare les valeurs de  $g$  ainsi obtenues pour l'état fondamental avec celles données par Seidel et Wolf /3/, on relève une certaine dispersion, mais pas d'erreur systématique. Pour  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ , l'écart varie entre  $\pm 10$  Gauss sauf, pour NaCl, pour lequel notre valeur est inférieure de 20%. Les trois couples de valeurs  $g$  et  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ , obtenues avec KCl, KBr et KI pour l'état excité relâché correspondent à celles obtenues par Mollenauer /9/ et /10/ pour des centres isolés.

ETAT FONDAMENTAL

Cristal	nos mesures		Seidel et Wolf /3/	
	$g$	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)	$g$	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)
NaCl	1,999	143	1,997	170
KF	1,991	117	1,996	107
KCl	1,985	65	1,995	55
KBr	1,983	157	1,982	147
KI	1,969	258	1,964	265
RbBr	1,961	471	1,967	459
RbI	1,956	438	1,949	447

ETAT EXCITE

Cristal	nos mesures		Mollenauer /9/, /10/	
	$g$	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)	$g$	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)
NaCl	1,973	71		
KF	1,993	79		
KCl	1,981	79	1,976	55
KBr	1,873	256	1,862	270
KI	1,630	570	1,627	575
RbBr	1,845	261		
RbI	1,634	528		

Tableau 2. Facteurs  $g$  et largeurs à mi-hauteur  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$

### 3. Mesures de KBr

Nous avons étudié de façon plus détaillée le comportement des signaux observés dans KBr. Ce choix est motivé par la possibilité de créer une concentration homogène de centres F ( $10^{16}$ - $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>) par irradiation X et par le fait que la résolution des pics est assez bonne pour permettre une séparation raisonnable des deux composantes, même dans les cas de faibles rapports signal/bruit.

#### 3.1 Irradiation X et concentration

Nos investigations ont porté sur trois cristaux de KBr notés A, B et C. Les conditions particulières d'irradiation X sont relevées dans le tableau 3.

éch.	U	I	filtre	durée	T	épais.	densité optique max.	concentr.
	kV	mA	Cu (1)	min (h)	°K	mm	à 77 °K	· 10 <sup>16</sup> /cm <sup>3</sup>
A	125	12	-	50	240	4	non mes.	
B <sub>1</sub>	150	10	1 mm	2 × 7	99	1,5	0,4	1,5
B <sub>2</sub>	blanchi therm.			72 h	110	"	0,14	0,5
B <sub>3</sub>	150	11	0,3 mm	2 × 25	90	"	1,6±0,2	6±1
B <sub>4</sub>	150	10	-	2 × 70	120	"	5,5±2	20±5
C	130	11	-	13 h	150	2	non mes.	

Tableau 3. Conditions d'irradiation X des échantillons de KBr.

Anticathode: tungstène;

distance anticathode - échantillon 8 cm.

(1) + 0,5 mm Al + 5,5 mm SiO<sub>2</sub>

Le cristal B est étudié pour 4 concentrations différentes, obtenues par irradiations X successives sur les 2 faces.

L'irradiation avec les filtres de cuivre 1 mm pour le cristal  $B_1$  et 0,3 mm pour le cristal  $B_3$  garantit une répartition homogène des centres; la concentration indiquée pour le cristal  $B_4$ , irradié sans filtre de cuivre, est par contre une moyenne sur l'épaisseur de l'échantillon.

### 3.2. Mesure de la résonance en fonction de $\lambda$ (émission) et $\lambda$ (excitation)

Dans le cas du cristal C, nous avons contrôlé que le spectre de la luminescence émise ait les caractéristiques du spectre d'émission des centres F et que l'intensité du signal micro-onde détecté en fonction de la longueur d'onde d'émission  $\lambda$  lui corresponde.

Les conditions d'excitations sont:

lampe à vapeur de mercure à haute pression "Osram HBO 200",  
filtres  $\text{CuSO}_4$  (1/8) + 2 "Calflex  $B_1K_1$ "

et celles de détection:

monochromateur "Jarell-Ash" modèle 82 - 400, fente 120  $\mu$   
réseau "blazé" à 1000 nm  
filtre "Wratten 87" et cellule au PbS "Mullard 119 CPY"

Le résultat de ces mesures faites à 8,5 °K est présenté à la figure 17. Les positions et largeurs des spectres d'émission et du signal coïncident dans les limites du bruit; leur position:

$\lambda = 1370$  nm (0,905 eV) et leur largeur à mi-hauteur 345 nm (0,24 eV) sont en accord avec les valeurs caractéristiques de la luminescence des centres F : 0,916 et 0,215 eV, /18/.

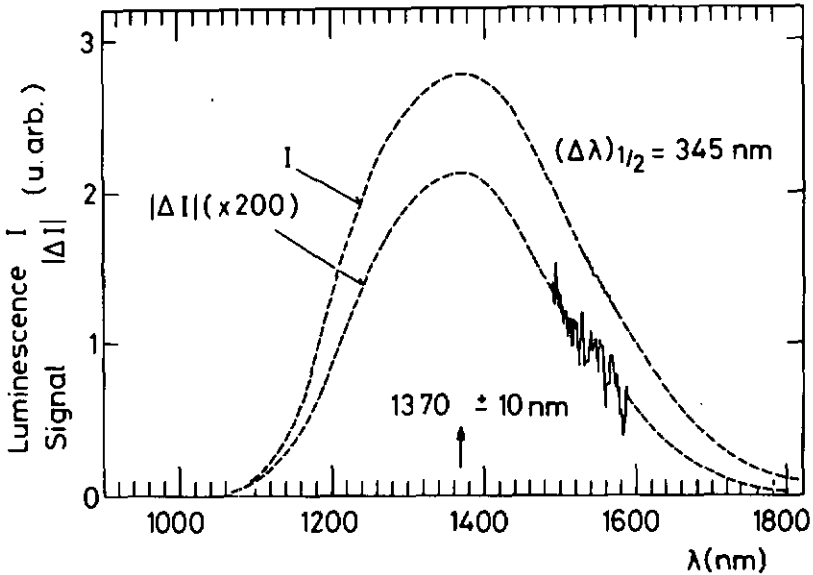


Fig. 17 Intensité de la luminescence  $I$  et du signal de résonance  $|\Delta I|$  en fonction de  $\lambda$  (émission).

Le spectre d'excitation observé montre que le signal de même que la luminescence peuvent être excités dans les bandes K et F. Nous n'avons cependant pas étudié ces spectres de façon détaillée, le rapport signal/bruit étant trop faible.

### 3.3 Influence de la concentration

Pour les quatre concentrations de l'échantillon B, nous mesurons l'intensité du signal de résonance, à même puissance hyperfréquence (0,3 W) et même température (7,6 °K); le facteur de qualité (11.000) est également constant. L'excitation lumineuse ne peut pas être contrôlée avec précision dans chaque cas; nous avons donc normalisé la hauteur des résonances à une même intensité de luminescence, mesurée en champ magnétique nul.

Ceci revient à définir le "signal" par

$$\text{"signal"} \propto \frac{|S(\omega_0)|}{\text{Luminescence totale pour } H = 0}$$

où seul  $I_p$  (A II-6) varie dans l'expression de  $S(\omega_0)$  (A III-11). On peut écrire pour les faibles excitations lumineuses caractérisant cette mesure (voir paragraphe suivant IV 3.4)

$$I_p = W_I \cdot N_p$$

et l'on obtient

$$\text{"signal"} \propto \frac{1}{n} \frac{N_p}{N_{\text{tot}}}$$

D'autre part, la concentration des paires à spins parallèles  $N_p/V$  est proportionnelle en première approximation au carré de la concentration totale des centres F:  $c = N_{\text{tot}}/V$ ; alors

$$\text{"signal"} \propto \frac{c}{n} \quad \text{(IV-3)}$$

Les valeurs du signal mesuré sont reportées en fonction de la concentration dans une représentation doublement logarithmique à la figure 18.

Lors des trois mesures à faible concentration, on peut admettre que  $n$  est voisin de l'unité /22/. Ainsi, conformément à la formule (IV-3), les points représentatifs s'alignent sur une droite de pente 1. Deux causes expliquent la valeur plus élevée de la mesure à  $c = 2 \cdot 10^{17}$  F/cm<sup>3</sup>:

- 1) A la densité optique élevée du cristal  $B_4$ , seuls les centres de la première couche sont excités. Or, dans cette couche la concentration est probablement supérieure à la valeur moyenne considérée; une correction entraînerait un déplacement du point mesuré vers la droite.

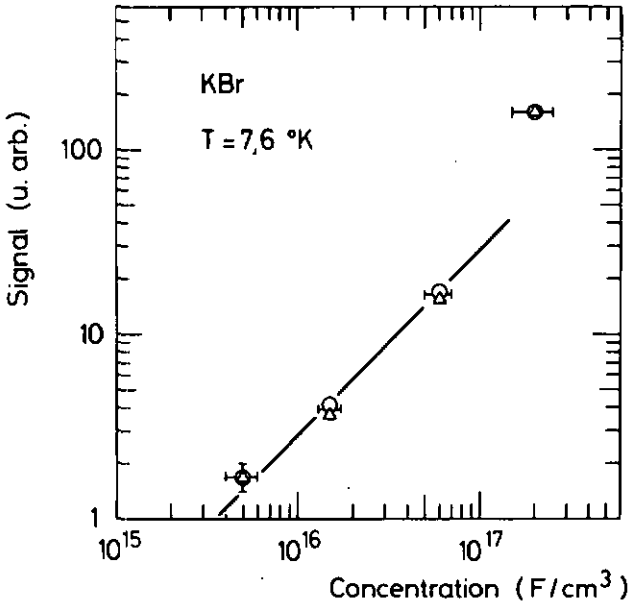


Fig. 18 Intensité du signal normalisé à la luminescence totale en fonction de la concentration en centres F.

- o résonance de l'état excité relaxé
- $\Delta$  résonance de l'état fondamental

- 2) La valeur du rendement quantique radiatif  $\eta$  diminue lorsque la concentration  $c$  augmente /22/ et le signal  $n$  est plus une fonction linéaire de la concentration mais augmente plus rapidement.

Cette expérience prouve que si la distribution des centres dans le cristal est aléatoire, alors le signal détecté est bien dû aux centres F appariés.

### 3.4 Influence de l'intensité de l'excitation lumineuse

Le cristal C est excité par la lampe HBO 200 à travers les filtres de  $\text{CuSO}_4$  (1/8) et 2"Calflex  $\text{B}_1\text{K}_1$ "; la luminescence est focalisée sur la cellule au PbS à travers le filtre "Wratten 87". En intercalant, à la suite des filtres anticalorifiques, une succession de filtres gris, nous faisons varier l'excitation optique sur 4 ordres de grandeur environ. Les trois courbes de la figure 19 représentent:

- 1) L'intensité de la luminescence
- 2) La surface du pic de résonance de l'état fondamental normalisé à la luminescence en un point de faible excitation
- 3) La surface du pic de résonance de l'état excité normalisé par le même facteur.

Le champ magnétique hyperfréquence et la température (7,1 °K) sont constants. Nous constatons que la luminescence est proportionnelle à l'excitation, alors que la surface des deux pics a tendance à se saturer pour les fortes excitations. Ceci est dû à l'influence du facteur

$$\xi^{-2} \left(1 + \frac{2W_I}{W_{ti}}\right) = \left\{1 + \frac{2W_I}{W_{ti}}\right\}^{-1} \quad \text{dans } I_p \quad (\text{A II-6})$$

Pour l'intensité d'excitation maximum, nous évaluons la fréquence de pompage  $W_I$  à environ  $500 \text{ s}^{-1}$ ; de la figure 19, on a

$$1 + \frac{2W_I}{W_{ti}} \approx 1,4$$

ainsi, on obtient pour la probabilité de transition par effet tunnel inverse:  $W_{ti} = 2500 \text{ s}^{-1}$ .

Pour KBr,  $W_I = 500 \text{ s}^{-1}$  est un cas extrême; les conditions d'excitation des cristaux B par exemple conduisent à des  $W_i$  bien inférieurs.

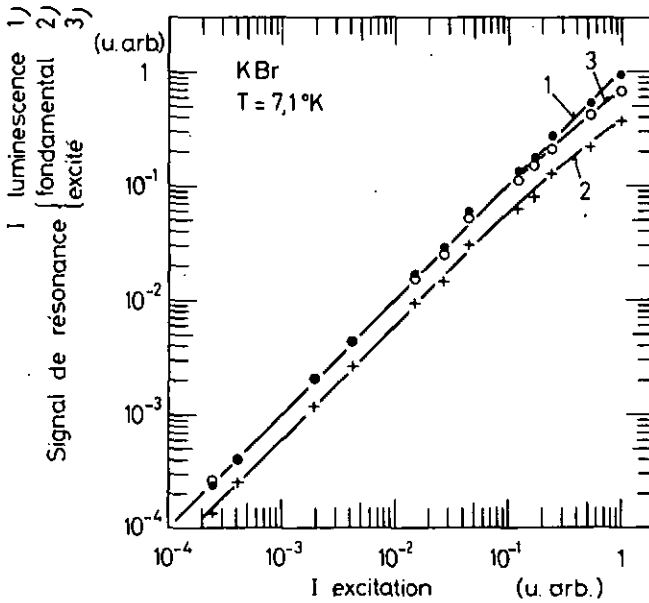


Fig. 19 Luminescence et surface des pics de résonance en fonction de l'intensité d'excitation.

- 1) • luminescence
- 2) + surface du pic fondamental
- 3) o surface du pic excité

### 3.5 Influence de la température sur $g$ et $\Delta H_{\frac{1}{2}}$

Les valeurs relatives de  $g$  et de  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$  mesurées en fonction de  $T$  sont reportées pour les cristaux  $B_1, B_3, B_4$  dans les (Fig. 20 et 21). De ces 4 paramètres, seul le facteur  $g$  de l'état excité relaxé montre une tendance à la diminution pour une augmentation de  $T$ ; elle est estimée à  $0,04\%/^{\circ}\text{K}$ .

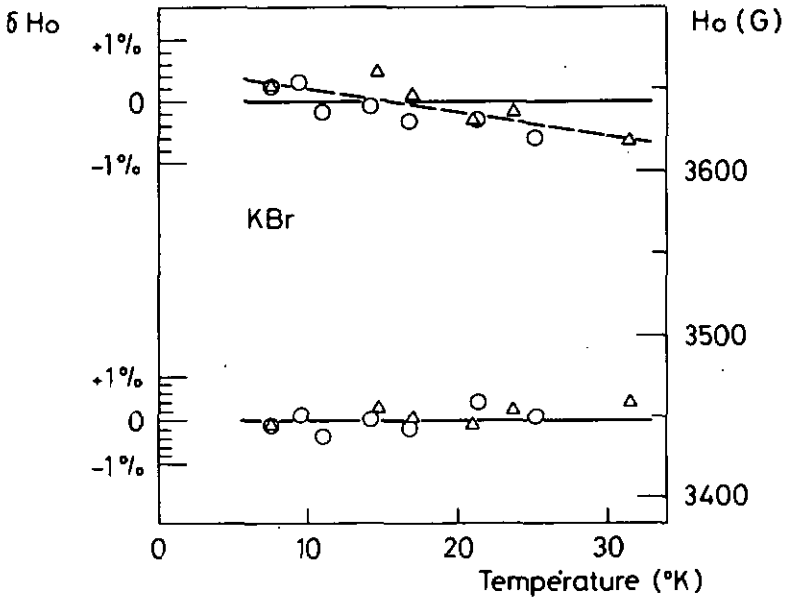


Fig. 20 Influence de la température sur le facteur  $g$  dans KBr ( $H_o$ : position du pic)

Concentration:  $\Delta 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

$\circ 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

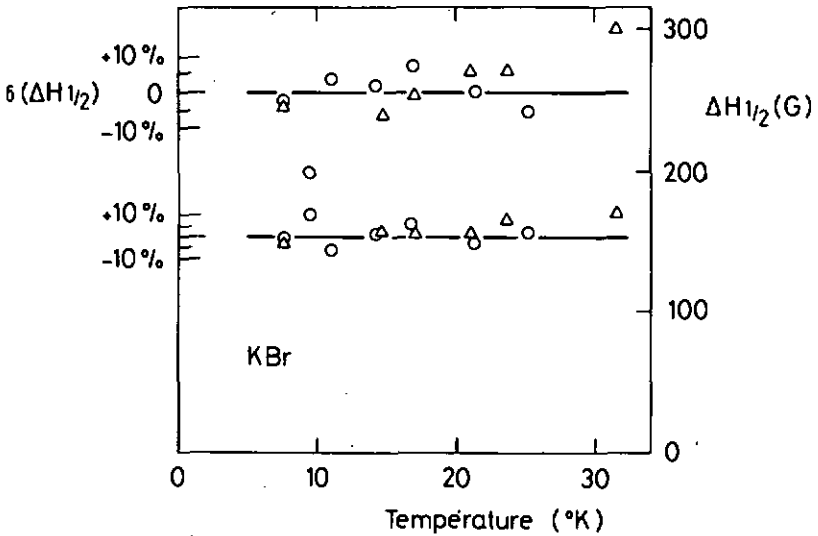


Fig. 21 Influence de la température sur la largeur des pics de résonance dans KBr

Concentration:  $\Delta$   $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$   
 $\circ$   $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

### 3.6 Dépendance de la puissance hyperfréquence

Fixons la température à une valeur  $T < 10^\circ \text{K}$  telle que le temps de relaxation  $T_1^*$  (A III-7) ne soit déterminé que par la durée de vie radiative,  $\tau_r = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  /12/. Il est alors possible de connaître la valeur de  $T_2$  à partir du paramètre de saturation

$$s_o^2 = \gamma^2 \cdot h_1^2 \cdot \frac{\tau_r}{2p} \cdot T_2 \quad (\text{A III-10})$$

Selon (A IV-1), nous mesurons la hauteur des pics en faisant varier la puissance microonde et nous reportons  $P/S^2(\omega_o)$  en fonction de  $P^{-1}$ .

Dans la figure 22, nous présentons les trois séries de mesures faites sur les échantillons  $B_1$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  à  $7,6^\circ\text{K}$ . Pour chaque série, nous reportons les valeurs concernant l'état excité et l'état fondamental. Les paramètres intervenant dans le calcul de  $h_1$  (II-2) sont  $Q_0 = 11000$  et  $k = 0,68$ ; ainsi  $h_1^2 = 0,75 P$ .

Dans le tableau 4, nous donnons les valeurs de

$$A \cdot \gamma^2 \cdot h_1^2 \cdot \frac{\tau_r}{2\rho} \cdot T_2 = \frac{S_0^2}{P}$$

calculées à partir des paramètres des droites. Afin de vérifier que  $T_2$  est indépendant de la concentration des centres excités, nous indiquons également les résultats d'une mesure semblable faite sur le cristal C, pour trois intensités d'excitation différentes  $0,02 I_{\max}$ ;  $0,2 I_{\max}$  et  $I_{\max}$  (fig. 24); les conditions optiques sont semblables à celles décrites dans le paragraphe 3.4. Dans ce cas, on a  $Q_0 = 25000$  et  $k = 0,78$  ce qui entraîne  $h_1^2 = 1,95 P$ .

Notons encore que  $\gamma = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ s G}^{-1}$ .

cristal	concentr. (excit.)	figure	$A\gamma^2 T_2 \frac{\tau_r}{2\rho} (\text{W}^{-1})$		$T_2$ (ns)	
			fond.	exc.	fond.	exc.
KBr $B_1$	$1,5 \cdot 10^{16}$	23 (a)	13,4	11,7	106	104
$B_3$	$6 \cdot 10^{16}$	(b)	13,8	13,8	109	123
$B_4$	$2 \cdot 10^{17}$	(c)	15,8	12	125	107
KBr C	$(0,02 \cdot I_{\max})$	24 (a)	19,8	12,5	59	43
C	$(0,2 \cdot I_{\max})$	(b)	21	10,6	71	40
C	$(I_{\max})$	(c)	18	14	88	77

Tableau 4. Résultats des mesures en fonction de la puissance microonde pour KBr à  $7,6^\circ\text{K}$ .

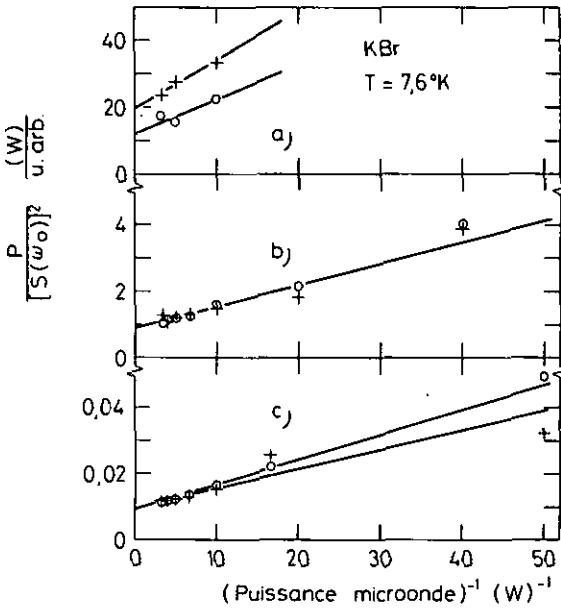


Fig. 22 Détermination du paramètre de saturation  $s^2$  dans KBr à 7,6 °K pour 3 concentrations de centres F:

a)  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

b)  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

c)  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

o résonance de l'état  $F^*$

+ résonance de l'état  $F_0$

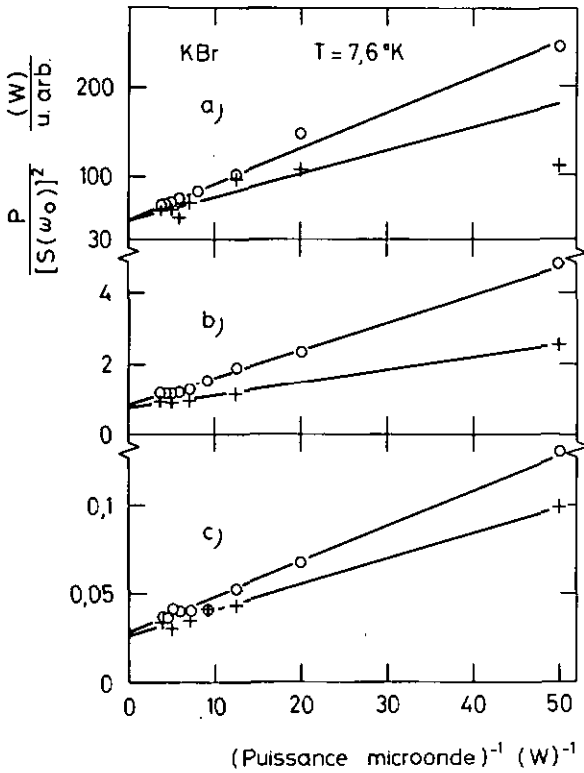


Fig. 23 Détermination du paramètre de saturation  $s^2$  dans KBr à 7,6 °K pour 3 intensités d'excitation lumineuse:

a)  $0,02 \cdot I_{\max}$

b)  $0,2 \cdot I_{\max}$

c)  $I_{\max}$

$I_{\max}$  correspond à  $W_I = 500 \text{ s}^{-1}$

o résonance de l'état  $\tilde{F}^*$

+ résonance de l'état  $F_0$

Discussion: Examinons tout d'abord la détermination du facteur  $A \cdot \gamma^2 \cdot T_1 \cdot T_2$  qui ne dépend que des valeurs relatives de la puissance microonde P. La méthode utilisée pour mesurer P (chapitre III) est peu précise et conduit à des erreurs variant entre 5% et 15 %. Pour les cristaux  $B_1$  et  $B_3$ , le mauvais rapport signal/bruit rend plus difficile la détermination exacte de  $S(\omega_0)$ . Nous estimons ainsi que le facteur de saturation  $s_0^2$  est connu avec une incertitude de  $\pm 20\%$ .

En plus des considérations précédentes, la précision de  $T_2$  est liée à celle de A (II-2), soit essentiellement à celle de  $Q_0$ . Compte tenu des erreurs de mesure entachant  $\Gamma = \sqrt{P_b/P_a}$ ,  $\Delta v_{\frac{1}{2}}$  (fig. 6) et de l'inexactitude de la réponse "quadratique" de la diode, nous estimons l'imprécision relative de  $Q_0$  à  $\pm 30\%$ . La valeur de  $T_2$  indiquée comporte ainsi une erreur de  $\pm 50\%$ . Dans ces limites, on en conclut que la concentration en centres F d'une part et l'intensité de l'excitation (concentration en centres  $\bar{F}^*$ ) d'autre part n'influencent pas la valeur de  $T_2$  (tableau 4).

### 3.7 Mesure en fonction de la température

Lorsque l'on change la température, tout autre paramètre étant maintenu constant, nous observons que le signal de résonance est indépendant de T entre 1,7 et 10 °K puis décroît pour des températures plus élevées. Ce comportement a été mesuré pour les cristaux A,  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_4$ . Dans la figure 24, la hauteur des pics de résonance  $S_{norm}$ , normalisée conformément à la définition (III-8), est reportée en coordonnées semi-logarithmiques en fonction de l'inverse de la température  $T^{-1}$ .

Remarquons que chaque point est représentatif des valeurs mesurées pour les deux résonances; les erreurs affectant les mesures à haute température sont dues au faible rapport signal/bruit; dans les autres cas, l'imprécision est de l'ordre de l'extension des points. Les conditions expérimentales pour cette mesure sont indiquées dans la tableau 6.

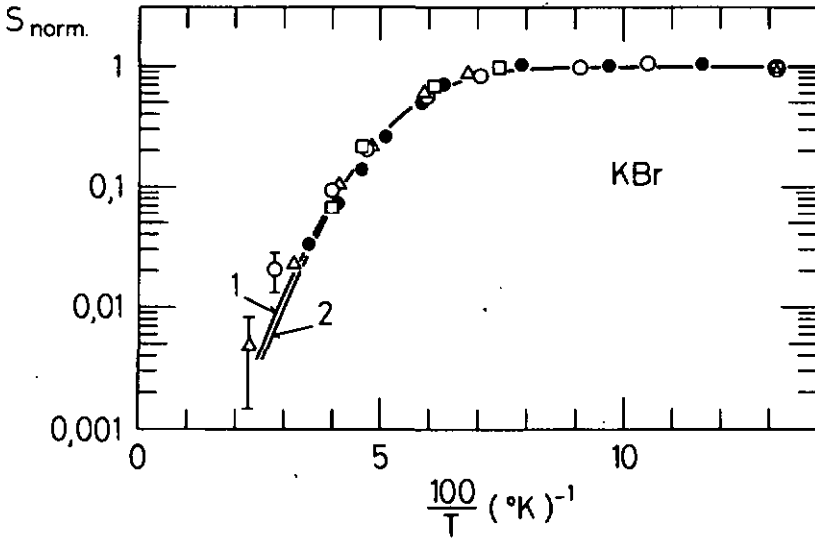


Fig. 24 Mesure de la hauteur des pics de résonance normalisés en fonction de la température.

Les états  $\bar{F}^*$  et  $F_0$  sont représentés par le même point.

• échantillon A

□ échantillon B<sub>1</sub> :  $1,5 \cdot 10^{16}$  centres/cm<sup>3</sup>

○ échantillon B<sub>3</sub> :  $6 \cdot 10^{16}$  centres/cm<sup>3</sup>

△ échantillon B<sub>4</sub> :  $2 \cdot 10^{17}$  centres/cm<sup>3</sup>

1) Courbe calculée (V-3 page 78) (éch. A)  $s_0^2 = 2$

2) Courbe calculée " (éch. B)  $s_0^2 = 4$

4. Mesures concernant NaCl, KF, KCl, KI, RbBr et RbI

Chaque échantillon a été étudié en fonction des deux variables suivantes:

- a) Puissance microonde P (température constante)
- b) Température (puissance microonde constante)

Les remarques faites aux paragraphes 3.6 et 3.7 concernant les mesures semblables dans KBr sont également valables ici. Nous renvoyons au tableau 1 pour les conditions d'excitation et de détection optique. Dans le tableau 5, nous donnons les caractéristiques des mesures en fonction de la puissance P; les numéros des figures où nous avons reporté les résultats ainsi que les valeurs de  $T_2$  qui en découlent y sont également mentionnés.

Les conditions expérimentales et les numéros des figures se rapportant aux mesures en fonction de T sont indiquées dans le tableau 6.

crystal	fig.	pic	$A \gamma \frac{2\tau_r}{2\rho T_2}$	T	$\tau_r$	$Q_0$	$A = 10^{-4} k Q_0$	$T_2$
			(W <sup>-1</sup> )	(°K)	(μs)	10 <sup>3</sup>	(G <sup>2</sup> W <sup>-1</sup> )	(μs)
NaCl	25	fond. exc.	9,9	11	1 (1)			
KF	27-1	fond. exc.	5,8	8,6	0,4 (2)	13,6	1,06	0,09
KCl	26	fond. exc.	6,3	7,2	0,76 (2)	8	0,54	0,1
KBr B	22	fond. exc.	voir tabl. 4	7,6	1,11 (1)	11	0,75	0,11
B								0,11
C	23	fond. exc.		7,6		15	1,95	0,073
C								0,053
KI	28	fond. exc.	35 10	8,1	3,3 (3)	18,6	1,45	0,05 0,02
RbBr	30	fond. exc.	14,2 6,7	8,4	1,8 (3)	7,7	0,53	0,1 0,053
RbI	31	fond. exc.	18,4 1,3	8,6	2,8 (3)	8	0,55	0,077 0,008

Tableau 5. Mesures en fonction de la puissance microonde, conditions expérimentales et détermination de  $T_2$

(1) Swank et Brown /12/

(2) Stiles, Fontana et Fitchen /15/

(3) Fröhlich et Mahr /4/

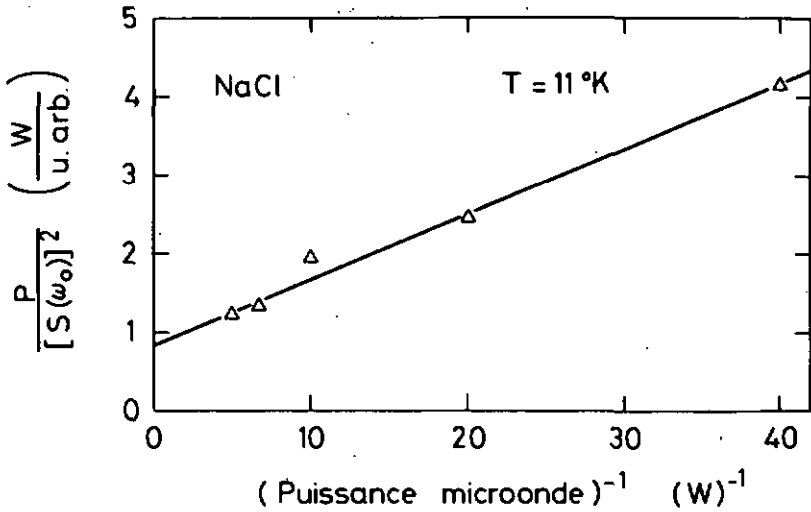


Fig. 25 Détermination du paramètre de saturation  $s^2$ :  
NaCl, T = 11 °K

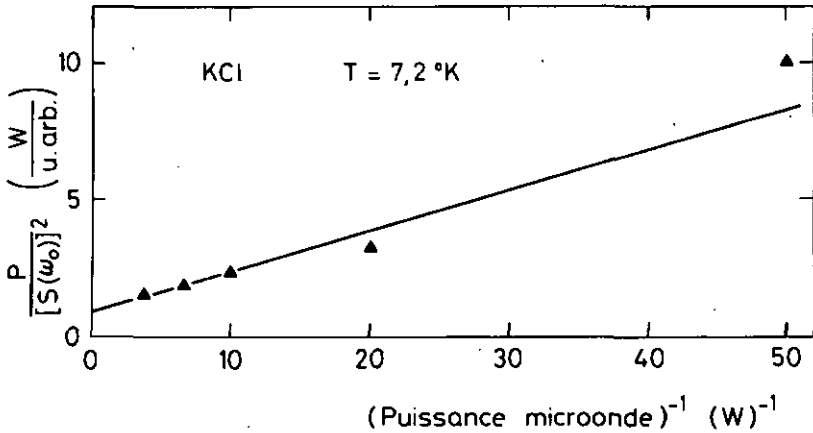


Fig. 26 Détermination du paramètre de saturation  $s^2$ :  
KCl, T = 7,2 °K

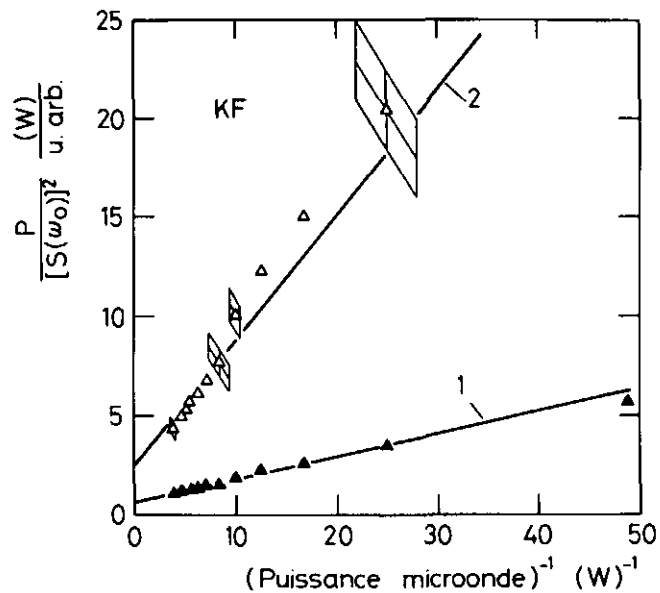


Fig. 27

Détermination du paramètre de saturation  $s^2$ : KF

1 Droite ajustée sur les mesures ▲ à 8,6 °K

2 Droite calculée et △ mesures à 77 °K

▭ Domaine d'erreur

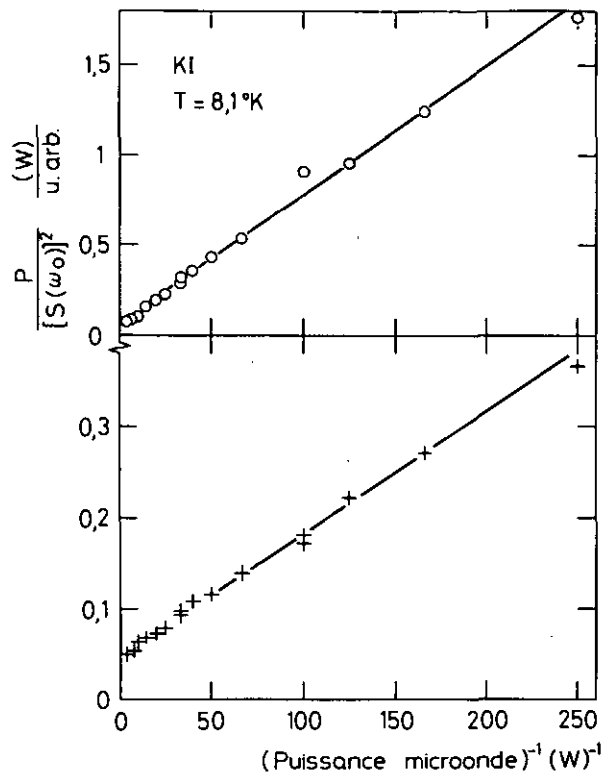


Fig. 28 Détermination de  $s^2$ : KI, T = 8,1 °K

+ état  $F_0$ ;

o état  $F^*$

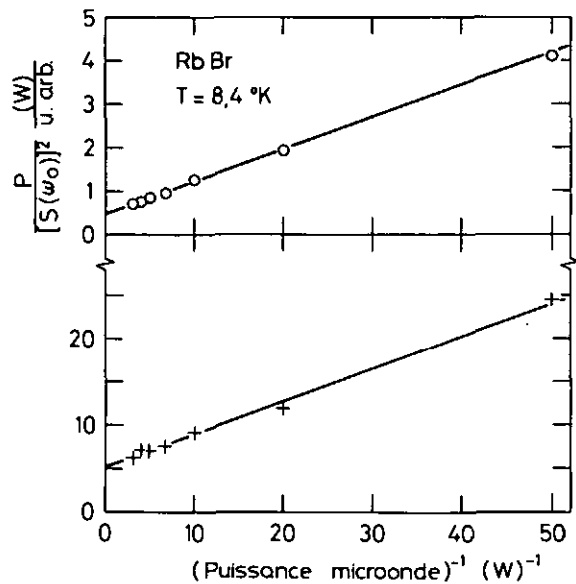


Fig. 29 Détermination de  $s^2$ : RbBr, T = 8,4 °K  
+ état F<sub>0</sub>      o état F̄\*

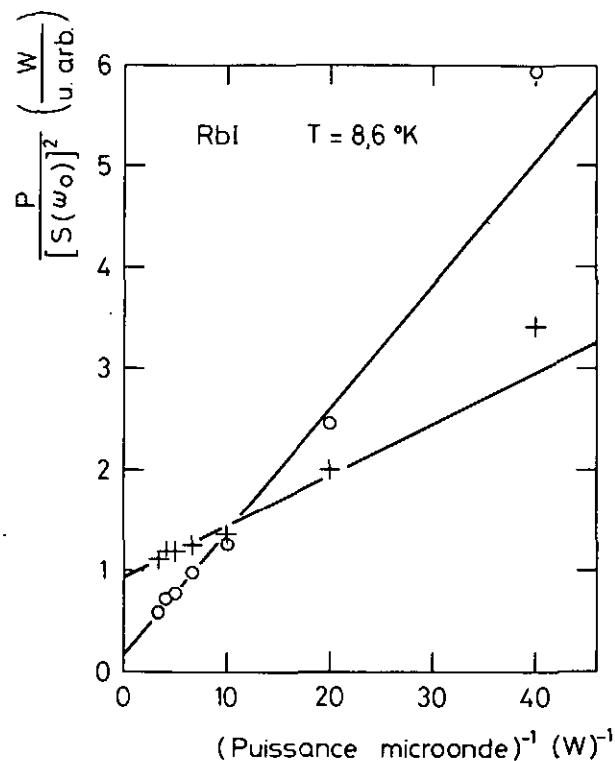


Fig. 30 Détermination de  $s^2$ : RbI, T = 8,6 °K  
+ état F<sub>0</sub>      o état F̄\*

crystal	fig.	pic	P (W)	$s_o^2 = P \cdot A \cdot \gamma^2 \frac{T_r}{2\rho} T_2$
NaCl	31	fond./excité	0,3	3
KF	32	fond./excité	0,26	1,5
KCl	1 32	fond./excité	0,24	1,5
	2 32	fond./excité	0,04	0,2
KBr	A 24	fondamental	0,24	2,1 <sup>(1)</sup>
	A 24	excité		1,9
	B 24	fondamental	0,3	4,3
	B 24	excité	0,3	3,8
KI	33-1	fondamental	0,24	8,4
	33-2	excité		2,4
RbBr	34-1	fondamental	0,24	3,4
	34-2	excité		1,6
RbI	35-1	fondamental	0,24	4,4
	35-2	excité		0,31

Tableau 6. Mesures en fonction de la température;  
conditions expérimentales

<sup>(1)</sup>  $Q_o = 6700$

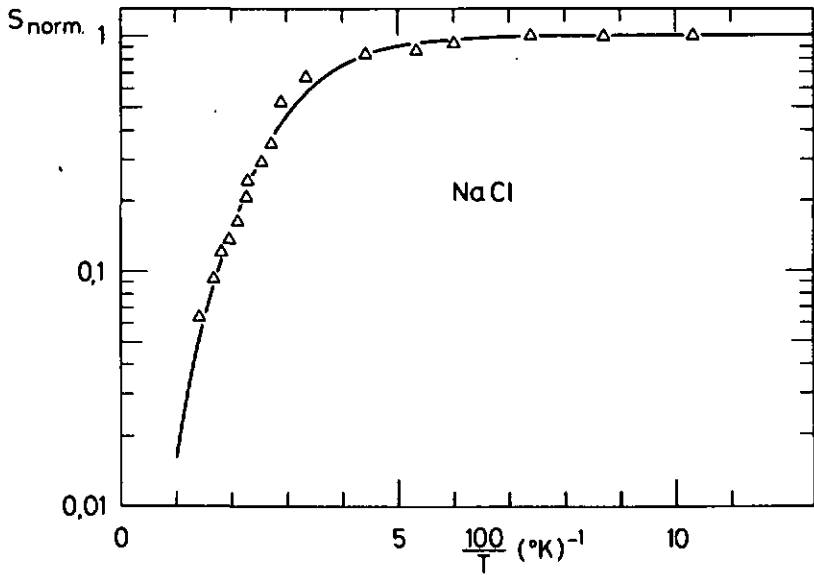


Fig. 31 Hauteur des pics de résonance normalisés, en fonction de  $100/T$ , cristal de NaCl.

$\Delta$  valeurs mesurées

— courbe calculée (V-3 page 78)

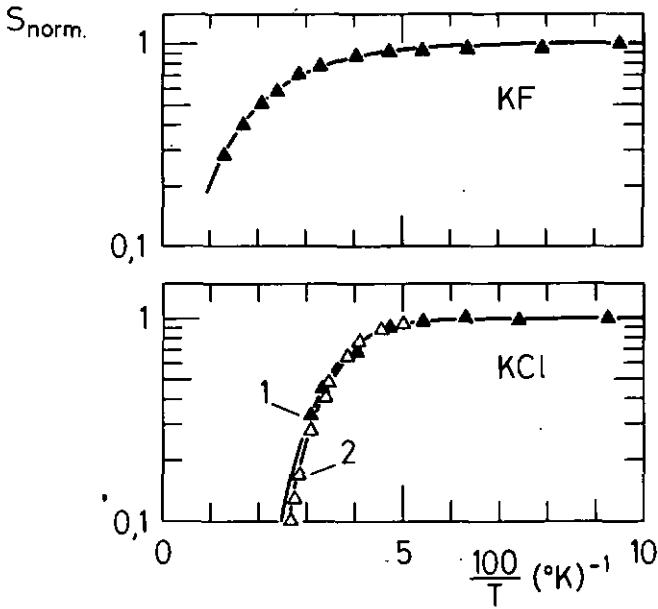


Fig. 32 Hauteur des pics de résonance normalisés, en fonction de  $100/T$ .

En haut: KF, ▲ valeurs mesurées  
— courbe calculée

En bas: KCl, ▲ valeurs mesurées échantillon 1  
△ valeurs mesurées échantillon 2  
1 et 2 courbes calculées (V-3 p. 78)

(échantillon 1 et 2 voir tableau 1 p. 23 et  
tableau 6 p. 65)



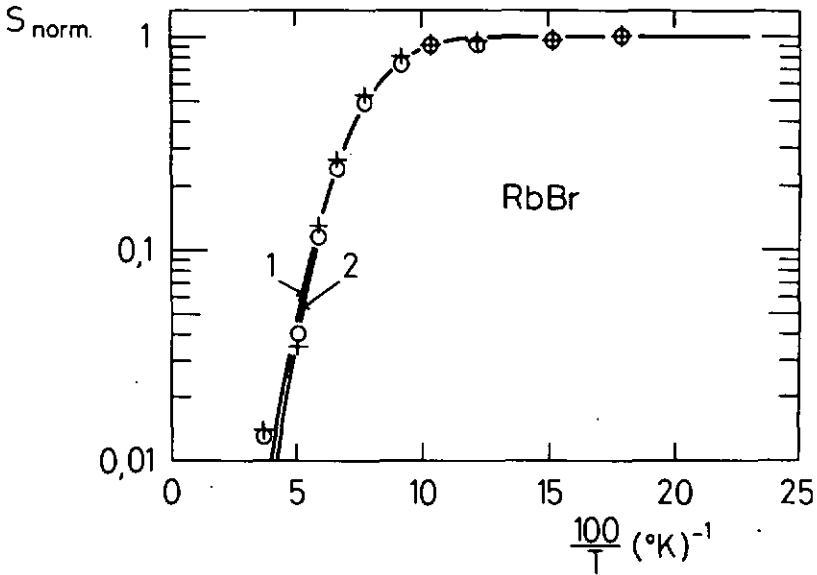


Fig. 34 Hauteur des pics de résonance normalisés, en fonction de  $100/T$ , cristal de RbBr.

Etat fondamental: + valeurs mesurées  
1 courbe calculée (V-3 p. 78)

Etat excité relaxé: o valeurs mesurées  
2 courbe calculée "



V INTERPRETATION

1. Mesure en fonction de la température et relaxation spin-réseau de l'état excité relaxé  $\tilde{F}^*$ .

L'évolution du signal, lorsque l'on fait varier la température, est due à la relaxation spin-réseau en concurrence avec l'effet du champ hyperfréquence sur les spins des paires  $\tilde{F}^* - F_0$ . Le premier de ces processus varie avec la température du cristal; le second en est indépendant, par contre, il est modulé par une action externe. Selon le modèle présenté au chapitre III, l'expression liant  $S_{norm}$  à la probabilité de relaxation spin-réseau  $W_R$  de l'état excité relaxé est une équation du 4<sup>e</sup> degré en  $(W_R/\rho W_R)$  (III-9); elle contient également le facteur de saturation  $t_0$ .

Cette équation est résolue au moyen d'une calculatrice HP 9100 A. On en déduit  $T_1(T)$  en utilisant les valeurs connues de  $\tau_r$  (tableau 5) et en posant  $\rho = 1$  (A II-7).

Dans la figure 36, nous reportons les valeurs de  $\log T_1$  ainsi obtenues en fonction de  $\log T$  pour KI, RbBr et RbI. Les courbes obtenues ne permettent manifestement aucun ajustement par une expression de la forme  $T_1^{-1} = aT^n + bT^m$ , requise pour une relaxation selon des processus direct et indirect.

En revanche, les figures 37 à 40, où nous reportons en coordonnées semi-logarithmiques les valeurs du temps de relaxation  $T_1$  en fonction de l'inverse de la température pour KCl, KBr, RbBr et RbI, montrent qu'il est possible de décrire le comportement de  $\log T_1$  par une fonction linéaire en  $T^{-1}$ . Ceci caractérise un processus d'Orbach /40/:

$$T_1 = T_0 \left( e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1 \right) \quad (V-1)$$

Pour les 4 cas précédents, on a  $\Delta E \gg kT$ ; l'expression (V-1) se simplifie alors en

$$T_1 \approx T_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (V-2)$$

Dans ce processus, le passage d'un électron d'un niveau Zeeman à l'autre est accompagné de l'émission d'un premier phonon d'énergie  $\pm \frac{1}{2}\hbar\omega + \Delta E$  et de l'absorption d'un second phonon d'énergie  $\mp \frac{1}{2}\hbar\omega + \Delta E$ ;  $\Delta E$  est la séparation entre les niveaux Zeeman et un niveau réel situé au dessus.

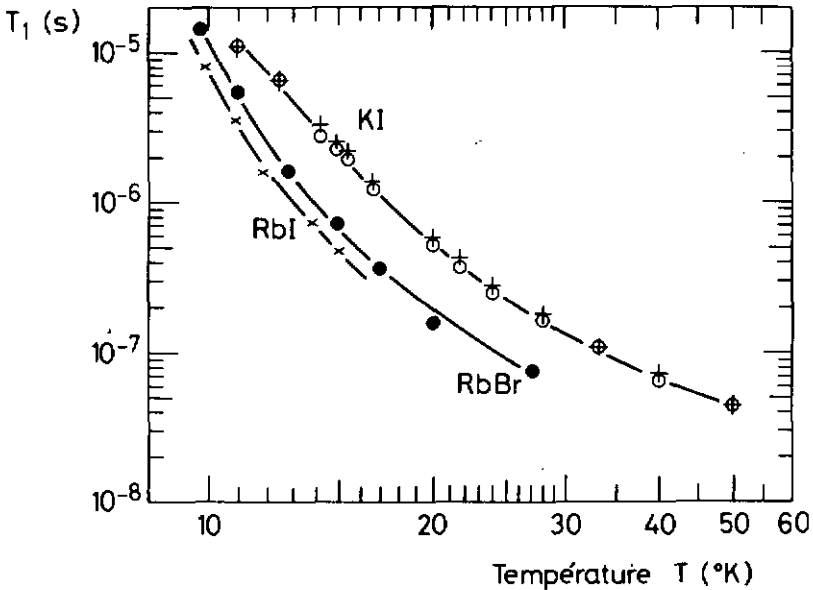


Fig. 36 Représentation doublement logarithmique du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de l'état excité relaxé en fonction de la température  $T$ . (cristaux de KI, RbBr et RbI)

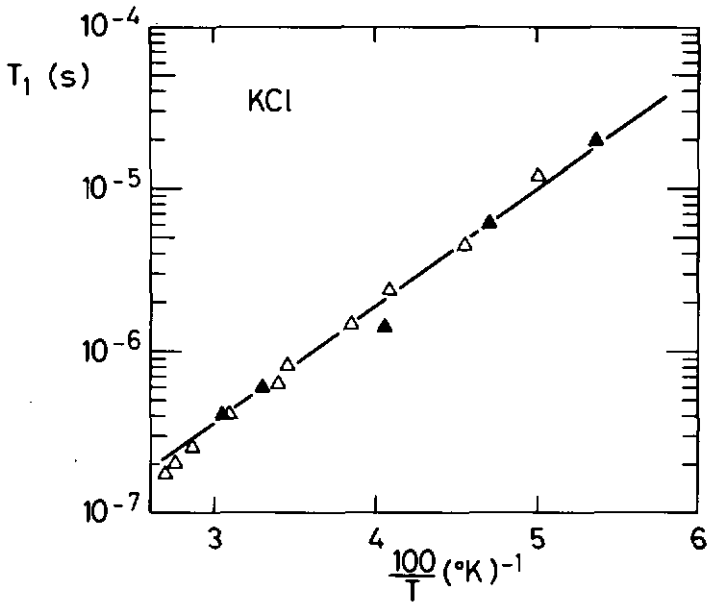


Fig. 37 Temps de relaxation spin-réseau en fonction de  $100/T$ , cristal de KCl.

▲ Echantillon 1

△ Echantillon 2

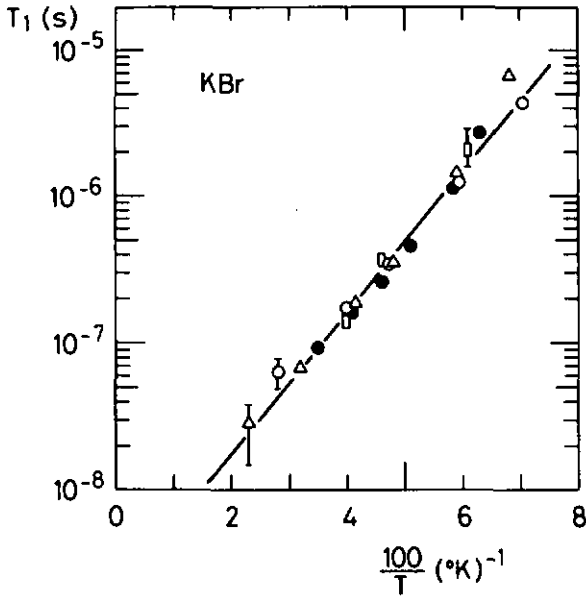


Fig. 38 Temps de relaxation spin-réseau en fonction de  $100/T$ , cristal de KBr.

- Echantillon A
- Echantillon B<sub>1</sub> :  $1,5 \cdot 10^{16}$  centres/cm<sup>3</sup>
- Echantillon B<sub>3</sub> :  $6 \cdot 10^{16}$  centres/cm<sup>3</sup>
- △ Echantillon B<sub>4</sub> :  $2 \cdot 10^{17}$  centres/cm<sup>3</sup>

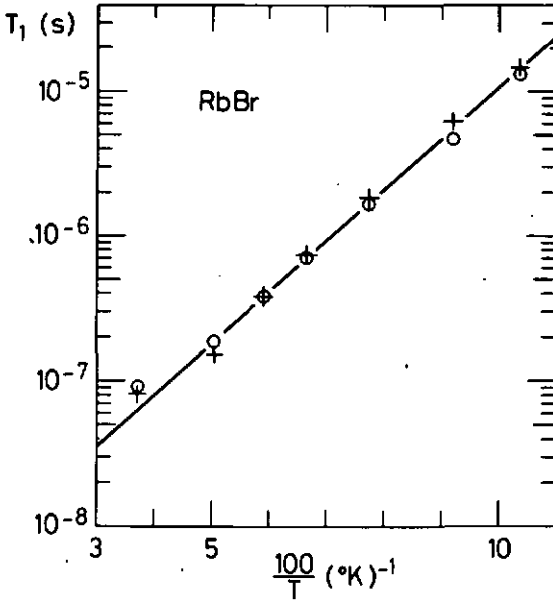


Fig. 39 Temps de relaxation spin-réseau en fonction de  $100/T$ , cristal de RbBr.

- + pic fondamental
- o pic excité

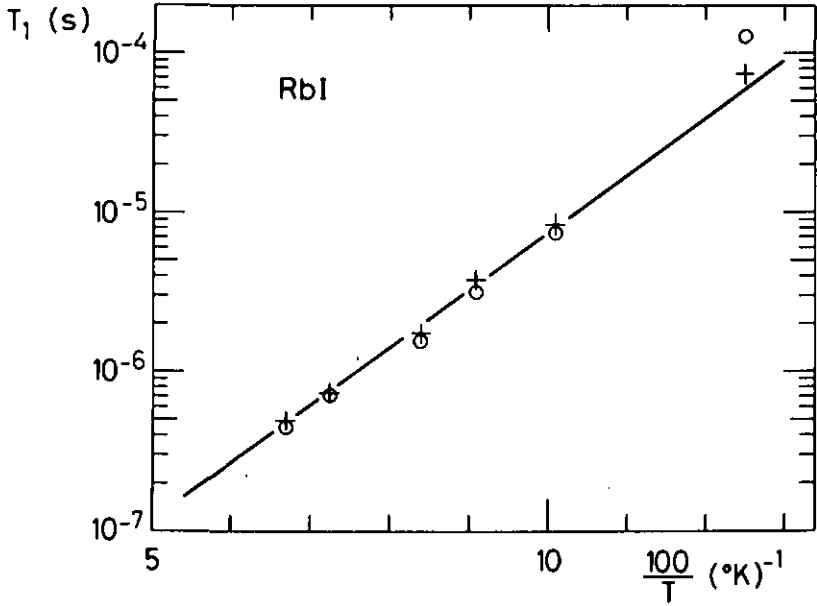


Fig. 40 Temps de relaxation spin-réseau en fonction de  $100/T$ , cristal de RbI.

- + pic fondamental
- o pic excité

Le processus d'Orbach nécessite donc, pour l'état excité relaxé du centre F, la présence de deux niveaux séparés d'une énergie  $\Delta E$ , de l'ordre de quelques meV (voir tableau 7).

Nos mesures sont en accord avec le modèle proposé par Bogan et Fitchen /14/ figure 41 pour l'état excité relaxé du centre F. Il consiste en un état supérieur de type p, mélangé à l'état inférieur de type s, par la modulation du champ cristallin, due aux vibrations de modes impairs du réseau. Cette structure de l'état  $\tilde{F}^*$  permet l'interprétation des mesures d'effet Stark et de durée de vie radiative sous l'action d'un champ électrique de la luminescence des centres F /14/ /15/. Dans notre cas, la résonance est due à l'état inférieur alors que le niveau supérieur est responsable du processus de relaxation d'Orbach. La valeur de  $\Delta E$  que nous déterminons est la séparation moyenne des niveaux s' et p' :

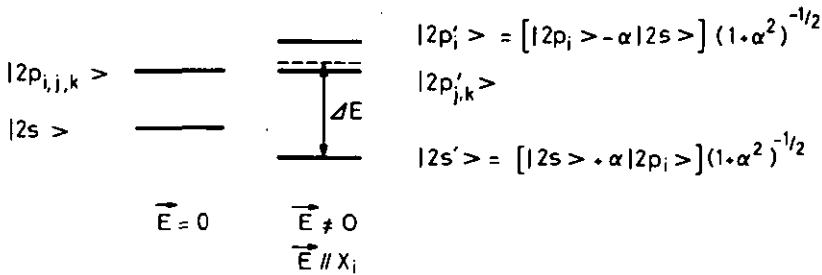


Fig. 41 Schéma de niveaux et fonctions d'onde pour l'état excité relaxé du centre F.

$\alpha$  = coefficient du mélange causé par les vibrations du réseau. (modèle de Bogan et Fitchen /14/)

Le domaine de température dans lequel l'étude de la relaxation est favorable nous oblige dans certains cas à tenir compte de la population de l'état supérieur  $n_{(2p)}$  (NaCl, KF, KI).

Le signal observé est proportionnel à la fraction de population de l'état inférieur (et non à la fraction de luminescence issue de cet état); ainsi l'expression de  $S_{\text{norm}}$  doit être corrigée par le facteur:

$$\frac{n_{(2s)}}{n_{(2s')} + n_{(2p')}} \cong \frac{1}{1 + 3 \exp(-\Delta E/kT)}$$

Le coefficient 3 devant le facteur de Boltzman tient compte de la multiplicité de l'état  $2p'$ . La valeur de  $\Delta E$  n'étant pas connue à priori, nous procédons au calcul de  $T_1(T)$  par approximations successives en nous basant principalement sur les valeurs de  $S_{\text{norm}}$  à basses températures.

Les résultats pour KF, NaCl et KI, figures 42, 43 et 44 ont été corrigés de cette manière. Une difficulté supplémentaire provient du fait qu'à haute température, la simplification de l'expression V-1 en V-2 n'est plus valable, voir en particulier l'exemple de KF (Fig. 43).

Les paramètres caractéristiques du processus d'Orbach  $\Delta E$  et  $T_0$  sont récapitulés dans le tableau 7; les valeurs de  $\Delta E$  déterminées par Bogan et Stiles, par des mesures avec champ électrique dans KF et KCl, y figurent également. L'accord n'est satisfaisant que pour KCl.

Tous les paramètres définissant  $S_{\text{norm}}$  étant connus, nous pouvons calculer sa valeur par l'expression complète, corrigée pour la population  $n_{(2s)}$

$$S_{\text{norm}}(T) = \frac{1}{\left\{ \frac{W_r}{W_{r_0}} \left( 1 + \frac{W_{R1}}{W_r} \right) \right\}^{3/2} \left\{ 1 + t_0^{-2} \frac{W_R}{W_r} \right\}^{1/2} \left\{ 1 + 3 \exp(-\Delta E/kT) \right\}}$$

(V-3)

Les courbes ainsi obtenues sont dessinées pour chaque cristal dans les figures 22 et 31 à 35.

crystal	figure	nos mesures $\Delta E$ (meV)	$T_0$ (ns)	$\Delta E$ (meV) /14/-/15/.
NaCl	42	9,4	40	
KF	43	7,1	300	16
KCl	37	14,2	2,5	17
KBr	38	9,4	2	
KI	44	6,5	15	
RbBr	39	7	3,1	
RbI	40	7,2	1,9	

Tableau 7. Paramètres caractéristiques du processus d'Orbach:

$$T_1 = T_0 \left( \exp \frac{\Delta E}{kT} - 1 \right)$$

erreurs relatives;  $T_0$ :  $\pm 30\%$ ,  $\Delta E$ :  $\pm 10\%$

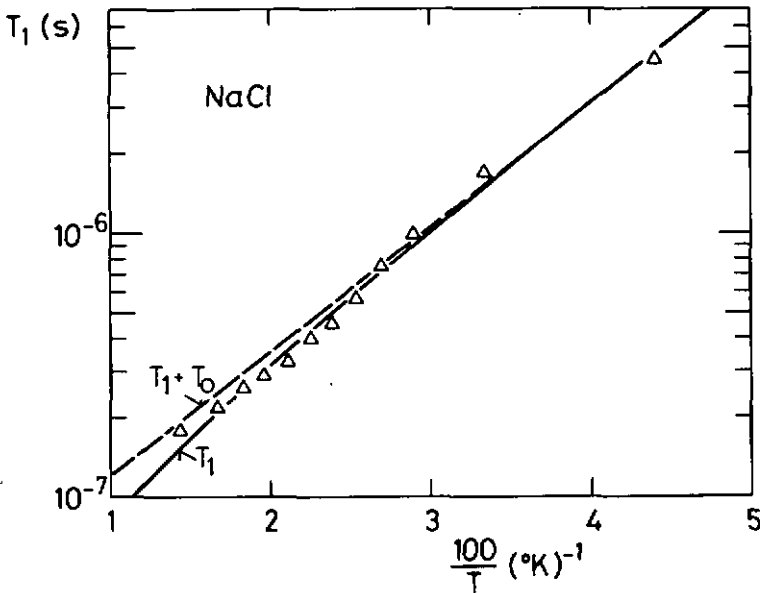


Fig. 42 Temps de relaxation spin-réseau en fonction de  $100/T$  cristal de NaCl.

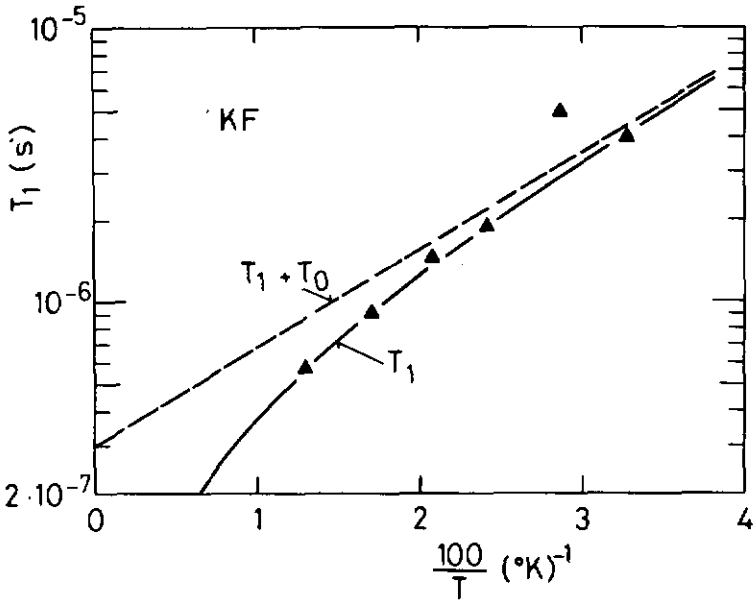
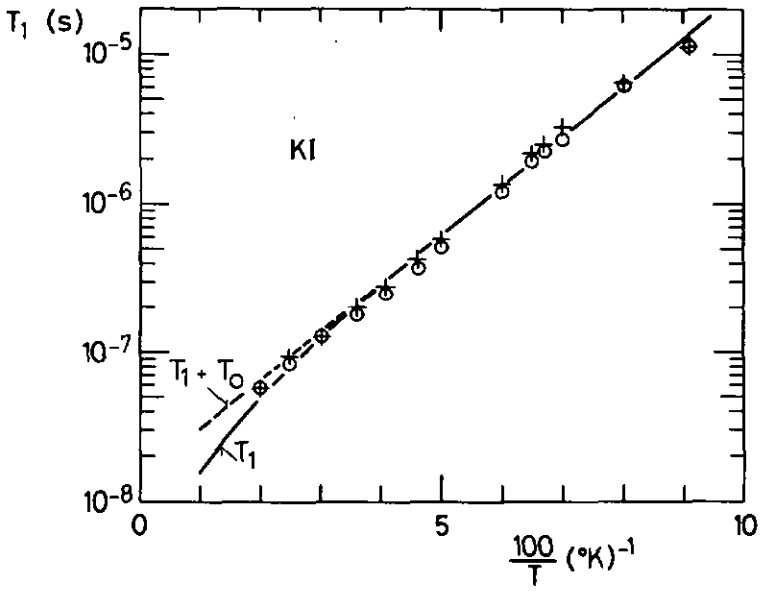


Fig. 43 Cristal de KF (ci-dessus)

Temps de relaxation spin-réseau en fonction de  $100/T$

Fig. 44 Cristal de KI (ci-dessous) + état  $F_0$  o état  $\tilde{F}^*$



2. Mesure en fonction de la puissance microonde à haute température

Nous appelons "haute température" le domaine pour lequel le processus de relaxation n'est plus négligeable par rapport au processus radiatif. Dans la figure 27-2, nous reportons les valeurs mesurées  $P/[S(\omega_0)]^2$  en fonction de  $P^{-1}$  pour KF à 77 °K et dans la figure 45 pour KI à 15,2 °K.

Dans ces mêmes figures, les droites dessinées ont été calculées sur la base des valeurs de  $T_2$  déterminées par des mesures semblables à basse température et des valeurs de  $T_1$  à la température considérée. La correspondance entre mesure et calcul est tout-à-fait bonne.

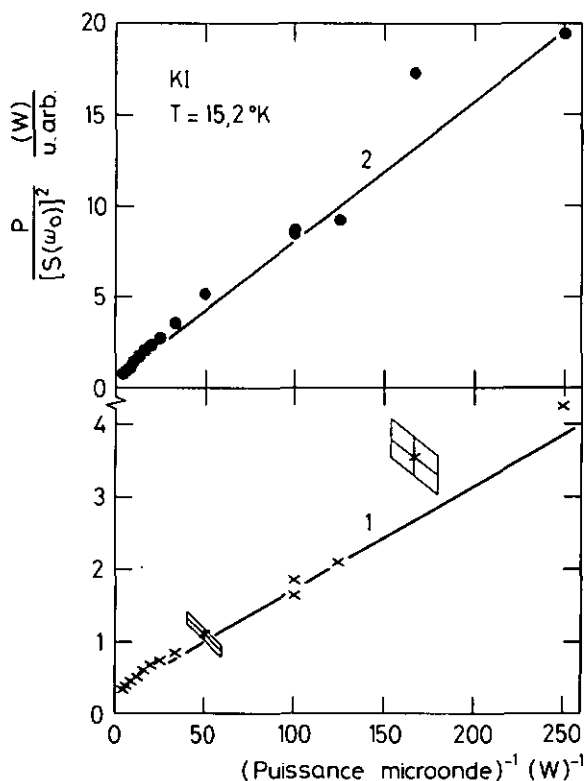


Fig. 45  
Mesures en fonction de la puissance microonde.

cristal: KI  
 $T = 15,2^\circ\text{K}$   
• état  $\tilde{F}^*$   
× état  $F_0$   
1 et 2 droites calculées.

▭ domaine d'erreur.

3. Largeur de la raie de résonance élémentaire  $T_2^{-1}$ .

Lors du dépouillement des mesures, chapitre IV, nous avons admis que l'élargissement élémentaire  $\Delta\omega_L = T_2^{-1}$  n'était dû qu'à la probabilité de transition par effet tunnel. Comparons dans chaque cas la valeur obtenue pour  $T_2$  (tableau 5) avec celle de  $T_1$  pour la plus haute température considérée (Fig. 37 à 40 et 42 à 44); nous observons que l'hypothèse, concernant l'élargissement de la raie homogène, est vérifiée; la seule exception étant KBr où  $T_1$  devient plus petit que  $T_2$ , lorsque la température est supérieure à 25 °K. Cet effet se manifeste par une diminution du facteur  $t_0^{-2}$ , admis constant dans l'expression pour  $W_R/W_T$  (III-9). On peut en tenir compte en calculant  $T_1$  par approximations successives. Une telle correction n'a pas été faite dans les valeurs de  $T_1$  reportées à la figure 38.

D'autre part, nous avons calculé que  $a = (\Delta\omega_L)/(\Delta\omega_G)$  (A III-4) était inférieur à 0,1. Ainsi se trouve vérifié, à posteriori, l'hypothèse de l'élargissement purement inhomogène des raies de résonance.

#### 4. Relaxation spin-réseau et température de Debye

De l'expression du signal de résonance normalisé III-9, on peut calculer la température critique  $T_{\frac{1}{2}}$  pour laquelle  $S_{\text{norm}}$  atteint la valeur particulière de 0,5. Si le facteur de saturation  $s^2$  est petit par rapport à l'unité, alors  $t^2 = 1$ , et l'on obtient

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\frac{\Delta E}{k}}{\ln\left(\frac{\tau_r}{2\rho T_0} \frac{1}{\sqrt{2b-1}} + 1\right)}$$

Dans cette expression  $\Delta E$  et  $T_0$  sont les paramètres du processus de relaxation d'Orbach,  $k$  est la constante de Boltzman et  $\tau_r$  la durée de vie radiative, on pose  $\rho = 1$ . Le coefficient

$$b = \frac{1}{1 + 3e^{-\frac{\Delta E}{kT_{\frac{1}{2}}}}}$$

tient compte de la dépopulation de l'état  $|s\rangle$  à haute température; cette correction n'a été prise en considération que pour le calcul relatif à KF effectué par approximations successives. Dans les autres cas, nous posons  $b = 1$ . Dans la figure 46, nous reportons pour chaque cristal les valeurs de  $T_{\frac{1}{2}}$  en fonction de la température de Debye  $\theta_D$  (20 °K) /41/. La croissance de  $T_{\frac{1}{2}}$  avec  $\theta_D$  n'a pas été analysée; elle montre cependant l'influence du spectre des phonons sur la structure de l'état excité et les différents processus électroniques associés.

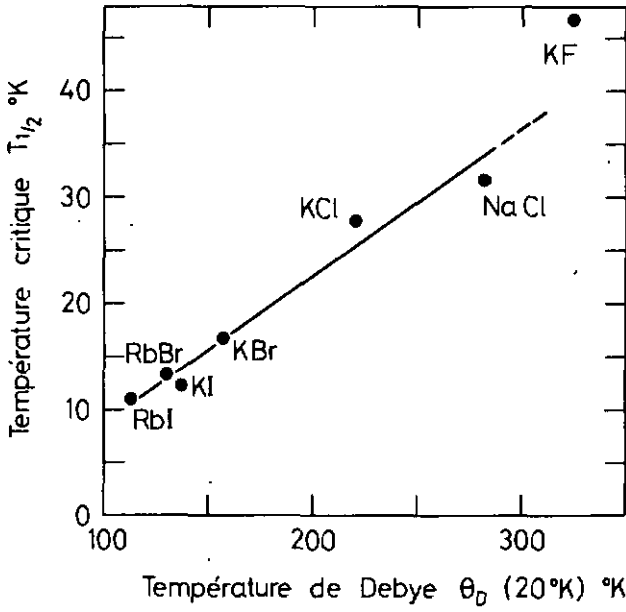


Fig. 46 Température critique  $T_{1/2}$  (telle que  $S_{\text{norm}}(T_{1/2}) = \frac{1}{2}$ ) en fonction de la température de Debye à  $20^{\circ}\text{K}$ .

VI PROBABILITE DE TRANSITION PAR EFFET TUNNEL

1. Augmentation du rendement quantique radiatif en champ magnétique faible et relaxation spin-réseau

Lorsqu'on augmente le champ magnétique appliqué  $H_0$ , on observe, pour tous les cristaux étudiés, un accroissement de l'intensité de la luminescence  $\Delta L = L(H_0) - L(H_0=0)$  pouvant atteindre, selon la concentration des centres F, jusqu'à 30% de la luminescence en champ nul  $L(H_0=0)$ .

Nous donnons ici les premiers résultats observés pour KBr, échantillon C. Les conditions d'excitation lumineuse sont identiques à celles du paragraphe IV 3.4 (sans filtre gris). Dans la figure 48, nous reportons l'inverse de l'accroissement de l'intensité de la luminescence,  $(\Delta L)^{-1}$ , en fonction de l'inverse du champ,  $H_0^{-1}$ .

Les conditions de température: 1,75 à 30 °K, de champ magnétique, inférieur à 6 kG et d'excitation lumineuse indiquent que pour ce phénomène, le facteur de Boltzman n'intervient pas; l'effet est donc différent de celui observé par Porret et Lüty /28/.

Dans notre cas, /35/, les champs magnétiques  $\vec{H}$  et  $\vec{H}^*$ , sommes vectorielles du champ appliqué  $\vec{H}_0$  et des champs nucléaires  $\vec{H}_N$  et  $\vec{H}_N^*$  agissant sur chacun des membres de la paire, sont différents en grandeur et direction (Fig. 47).

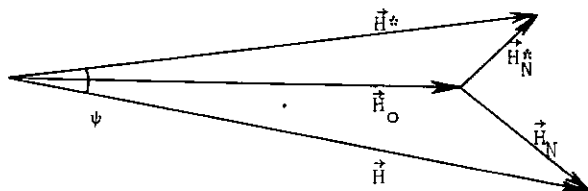


Figure 47. Champs magnétiques agissant sur les centres  $F_0$  et  $F^*$

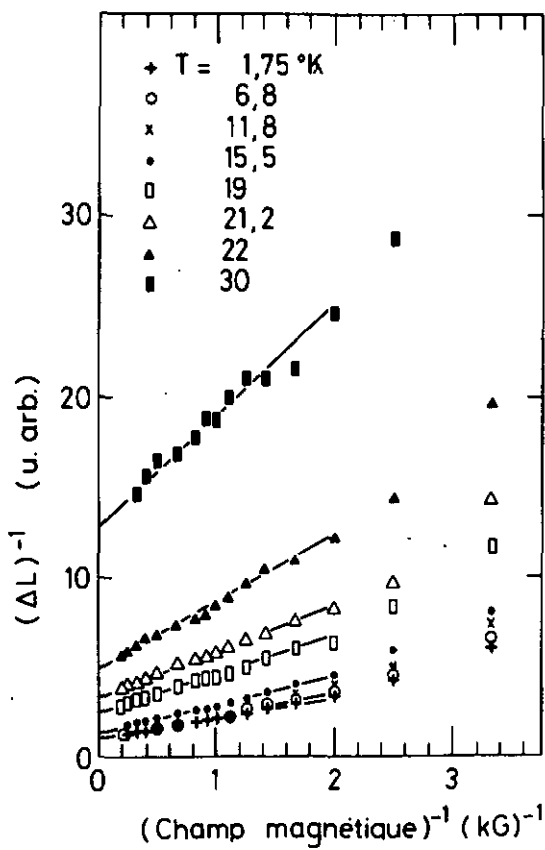


Fig. 48  $\{L(H_O) - L(H_O=0)\}^{-1}$  en fonction de  $H_O^{-1}$

$L(H_O)$  = intensité de la luminescence en fonction du champ magnétique.

L'augmentation du rendement quantique luminescent est dû à la diminution de l'angle  $\psi$  défini par les vecteurs  $\vec{H}$  et  $\vec{H}^*$ . En effet, on montre /35/ que la probabilité de transition  $W_{tj}$ ,  $j=1,2$  par effet tunnel, pour chacun des sous-niveaux Zeeman, varie avec  $\psi$ ; pour les deux sous-niveaux d'énergie maximum et minimum, niveaux de spins parallèles pour  $\vec{H}_0$  tendant vers l'infini, on a

$$W_{t1}(R, \psi) = 2^{-\frac{1}{2}} W_{t0}(R) \sin \frac{\psi}{2} \quad (\text{VI-1})$$

et pour les niveaux intermédiaires conduisant aux états de spins antiparallèles

$$W_{t2}(R, \psi) = 2^{-\frac{1}{2}} W_{t0}(R) \cos \frac{\psi}{2} \quad (\text{VI-2})$$

$W_{t0}(R)$  est la "fréquence tunnel" indépendante du spin, mais rapidement variable avec  $R$  (Fig. 1).

On peut calculer, pour une paire excitée  $\bar{F}^* - F_0$ , la probabilité de tunnel,  $P_t$ , ( $0 \leq P_t \leq 1$ ) moyenne sur les différents états de spin; elle est fonction de la distance  $R$  des centres et de l'angle  $\psi$  formé par les champs  $\vec{H}^*$  et  $\vec{H}$ . Dans le cas d'un pompage optique identique dans les deux groupes de sous-niveaux, on obtient:

$$P_t(R, \psi, T) = \frac{W_{t1} \cdot W_{t2} + (W_{t1} + W_{t2}) \left( \frac{W_r}{2} + W_R \right)}{W_{t1} \cdot W_{t2} + (W_{t1} + W_{t2}) (W_r + W_R) + W_r (W_r + 2W_R)} \quad (\text{VI-3})$$

$W_r$  et  $W_R$  sont, respectivement, les probabilités de transition radiatives et de relaxation spin-réseau; la dépendance en température est essentiellement contenue dans  $W_R$ .

Nous analysons les mesures de luminescence en fonction de  $H_0$  pour la limite  $H_0 \rightarrow \infty$ , (extrapolation à l'origine dans la figure 48). Cette limite doit être considérée ici dans le sens où  $\psi \rightarrow 0$ , le système de spin étant non polarisé.

Ainsi, en posant  $\psi = 0$

et en définissant  $P_{t\infty} = P_t(R, \psi=0, T)$

(VI-1 et VI-2) s'écrivent  $W_{t1} = 0$   $W_{t2}(R, \psi=0) = W_{t\infty}(R)$

N.B.  $W_{t\infty}(R) = 2^{-\frac{1}{2}}$  {fréquence de tunnel =  $W_{t0}(R)$ }

On aura de (VI-3)

$$P_{t\infty}(R, T) = \frac{W_{t\infty} \left( \frac{W_r}{2} + W_R \right)}{W_{t\infty} (W_r + W_R) + (W_r + 2W_R) W_r} \quad (\text{VI-4})$$

En résolvant cette expression pour  $2 \frac{W_R}{W_r} = \frac{T}{T_1}$

on obtient:

$$2 \frac{W_R}{W_r} = \frac{2 P_{t\infty} (W_{t\infty} + W_r) - W_{t\infty}}{- P_{t\infty} (W_{t\infty} + 2W_r) + W_{t\infty}} \quad (\text{VI-5})$$

D'autre part, la probabilité moyenne  $\langle P_t(R, \psi, T) \rangle$  calculée sur  $R$  et  $\psi$ , est liée au rendement quantique radiatif par

$$N \cdot \langle P_t \rangle_{\substack{R < R_c \\ \psi}} = - \ln \eta \quad (\text{VI-6})$$

$N$  est le nombre moyen de centres contenus dans la sphère de rayon critique  $R_c$  défini tel que  $W_{t2}(R_c, \psi=0) = W_r$ .

On détermine ce nombre, ainsi que la valeur  $\tilde{L}$  de la luminescence correspondant à  $n = 1$  en résolvant le système

$$N \langle P_{t\infty} \rangle_{R,\psi} = - \ln \frac{L_\infty}{\tilde{L}} \quad (\text{VI-7})$$

$$N \langle P_{t0} \rangle_{R,\psi} = - \ln \frac{L_0}{\tilde{L}}$$

dans le cas où la relaxation spin-réseau est négligeable par rapport à  $W_r$  (basse température).

Dans ces expressions  $L$  désigne l'intensité de la luminescence et les indices 0 et  $\infty$  se rapportent à la valeur du champ magnétique zéro et infini.

$P_{t0}(R)$  est obtenu en faisant la moyenne de  $P_t(R,\psi,T)$  en champ  $H_0$  nul, donc sur tous les angles  $\psi$ ; on obtient /35/

$$P_{t0} = \langle P_{t0}(R,\psi) \rangle_\psi = 1 - 2 \frac{W_r}{W_{t\infty}} + 2 \left( \frac{W_r}{W_{t\infty}} \right)^2 \ln \left( 1 + \frac{W_{t\infty}}{W_r} \right) \quad (\text{VI-8})$$

Dans tout ce qui précède  $W_{t\infty}$  est une fonction rapidement variable de la distance  $R$  des centres  $\tilde{F}^*$  et  $F_0$ . Dans ces conditions pour les paires telles que  $R < R_c$ , nous négligeons le rapport  $(W_r/W_{t\infty})$  par rapport à 1 dans les expressions (VI-4) et (VI-8) et obtenons

$$\langle P_{t0}(R,\psi) \rangle_\psi = P_{t0}(R) = 1 \quad \text{et} \quad P_{t\infty}(R) = 0,5$$

Avec les résultats de nos mesures à basses températures ( $T < 11$  °K) et en unité cohérente avec la figure 48, nous déterminons:  $L_0 = 127$  et  $L_\infty = 205$ , il s'ensuit de VI-7,  $\tilde{L} = 330$  et  $N = 0,95$ .

Les valeurs de la luminescence à champ infini, obtenues par extrapolation de  $\Delta L^{-1}$  dans la figure 48, nous permettent de calculer les valeurs de  $\langle P_{t\infty} \rangle$  pour les différentes températures de mesure, au moyen de (VI-6).

En négligeant toujours les termes en  $(W_r/W_{t\infty})$  dans VI-4 donc dans VI-5, on peut remplacer  $P_{t\infty}$  par sa moyenne  $\langle P_{t\infty} \rangle$  et calculer les valeurs de  $T_1$ . Nous les avons reportées en coordonnées semi-logarithmiques (Fig. 49) où nous les comparons avec la droite  $T_1(T)$  ajustée sur les mesures de  $T_1$  obtenues par résonance paramagnétique (Fig. 38).

Compte tenu des erreurs de mesure et des approximations que nous avons faites dans les calculs, la concordance entre les deux ensembles de mesures est tout à fait bonne.

Ces effets du champ magnétique sur la luminescence des centres F font actuellement l'objet d'une étude plus approfondie dans le groupe de physique du solide. Dans ce paragraphe, nous avons voulu mettre en évidence l'accord entre les résultats issus de deux méthodes fondamentalement différentes, l'une de résonance paramagnétique et l'autre de luminescence.

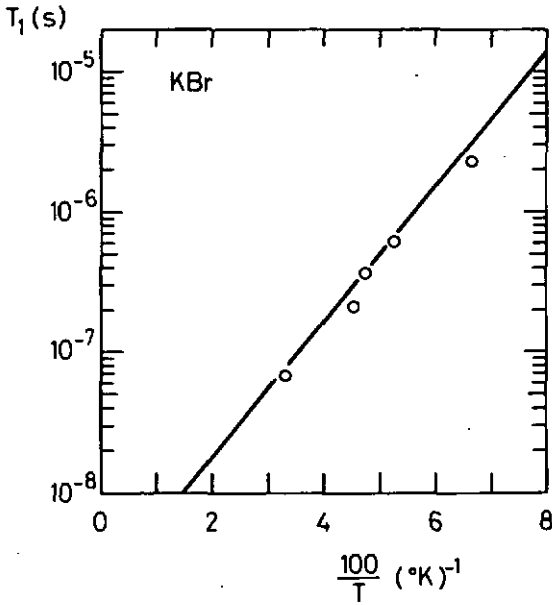


Fig. 49 Temps de relaxation spin-réseau; cristal de KBr.

— droite ajustant les valeurs de  $T_1(T)$  obtenues par RPE (Fig. 38)

o valeurs issues de la méthode non résonnante de l'augmentation de l'intensité de la luminescence en fonction du champ magnétique à différentes températures.

2. Largeur de la raie homogène et probabilité de transition par effet tunnel

Dans tous les calculs du signal de résonance, nous avons introduit la probabilité d'effet tunnel  $W_t$  avec la seule hypothèse que  $W_t$  est beaucoup plus grand que  $W_r$ . Nous déterminons d'autre part le temps  $T_2$  caractérisant la largeur de la raie de résonance élémentaire d'élargissement homogène. De plus, nous mentionnons que cette largeur ne peut être que la largeur naturelle des sous-niveaux Zeeman, déterminée en première approximation par la durée de vie la plus courte, soit  $W_t^{-1}$ . En nous basant sur la discussion et les notations du paragraphe précédent et en nous limitant aux basses températures,  $W_R = 0$ , nous écrivons plus précisément:

$$T_2^{-1} = \langle W_{t2}(R, \psi) \rangle_{\substack{R'_C < R < R_C \\ \psi}} \quad (\text{VI-9})$$

La moyenne sur  $R$  s'étend à toutes les paires à spins presque parallèles se désexcitant radiativement, car ce sont les seules qui contribuent au phénomène de résonance observé;  $R'_C$  est défini par (VI-10). La moyenne sur  $\psi$  tient compte de la distribution des champs magnétiques  $\vec{H}_O + \vec{H}_N$  et  $\vec{H}_O + \vec{H}_N^*$  (Fig. 47).

Dans la figure 50 a), nous illustrons en coordonnées semi-logarithmiques et pour un champ magnétique infini ( $\psi = 0$ ) la probabilité de transition par effet tunnel des paires à spins antiparallèles (en unité  $W_r$  et en fonction de  $R$ ).

$$\frac{W_{t2}}{W_r} = 2^{-\frac{1}{2}} \frac{W_{t0}(R)}{W_r} \cos \frac{\psi}{2}$$

Dans la figure 50 b), nous montrons les probabilités relatives d'effet tunnel

$$P_{tj} = \frac{W_{tj}(R)}{W_{tj}(R) + W_r} \quad (j = 1, 2)$$

correspondant aux deux configurations des spins.

Si le champ appliqué n'est pas infini mais détermine un angle  $\psi$  plus petit que 0,1 radian, les paires à spins antiparallèles ne seront pas affectés car,  $\cos 0,1 \approx 1$ . Pour les paires à spins parallèles, on peut représenter la probabilité de transition non radiative en unité  $W_r$  et en fonction de R (Fig. 50 a)

$$\frac{W_{t1}}{W_r} = 2^{-\frac{1}{2}} \frac{W_{t0}(R)}{W_r} \sin \frac{\psi}{2}$$

Ceci nous permet de montrer dans la figure 50 c) qu'une fraction des centres à spins "parallèles" peut alors transiter par effet tunnel.

La condition:

$$2^{-\frac{1}{2}} W_{t0}(R'_C) \sin \frac{\psi}{2} = W_r \quad (\text{VI-10})$$

définit la distance supérieure  $R'_C$  jusqu'à laquelle ces centres se désexcitent non radiativement.

Nous constatons ainsi que plus le champ magnétique est faible plus le nombre de centres susceptibles de contribuer au signal de résonance est petit. D'autre part, la moyenne VI-9, calculée sur ces centres, diminue également. Cela signifie que  $T_2$  est fonction du champ magnétique.

Ce phénomène est particulièrement marqué dans les mesures des cristaux de KI, RbBr et RbI (voir tableau 5) car ils présentent une grande différence des facteurs  $g$  pour les états fondamentaux et excités associée à des valeurs de  $|\vec{H}_N|$  et  $|\vec{H}_N^*|$  élevées.

Une prédiction quantitative de ces effets exige le calcul de  $W_{to}(R)$  donc la connaissance du potentiel séparant les centres. Ce sujet sort du cadre de ce travail.

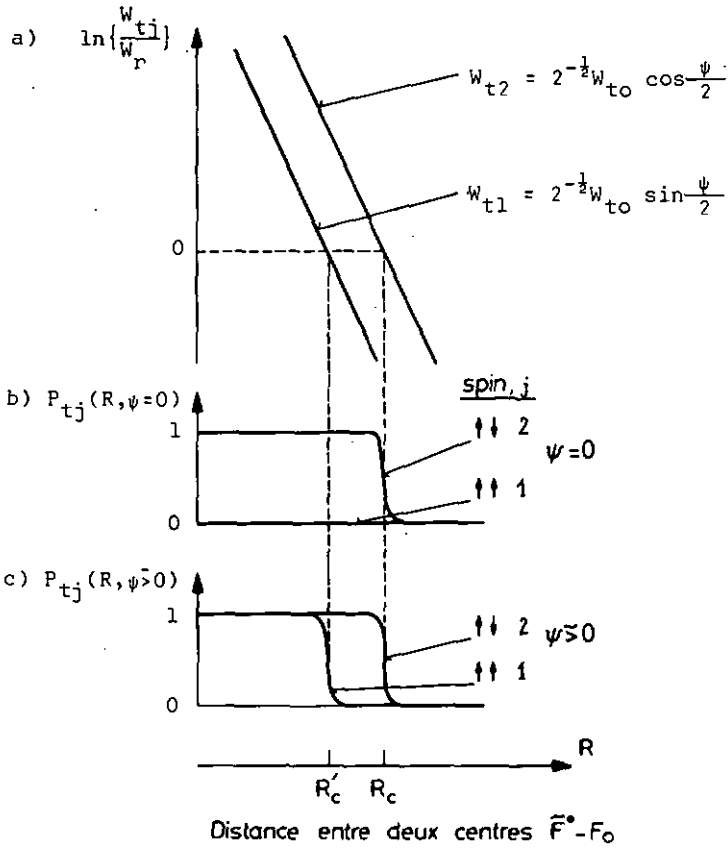


Fig. 50 a) Probabilités de transition par effet tunnel  $\frac{W_{tj}(R)}{W_r}$   
 b) et c) Probabilités relatives d'effet tunnel  $P_{tj}(R)$

## VII CONCLUSIONS

En appliquant une méthode optique originale, pour détecter la résonance paramagnétique électronique des centres F dans les halogénures alcalins, nous observons deux raies de résonance. Elles sont attribuées à l'état excité relaxé du centre F et à l'état fondamental, conformément aux calculs basés sur un modèle de paires de centres F:  $\tilde{F}^* - F_O$ . En effet, celles-ci se distinguent des centres isolés par la possibilité qu'a l'électron dans l'état excité relaxé de traverser la barrière de potentiel le séparant d'un centre F voisin pour former un centre F'. Ce transfert électronique est toutefois interdit pour les paires dont les spins sont strictement parallèles /28/.

Deux possibilités sont envisagées pour expliquer le retour du système F' + lacune anionique vers l'état fondamental  $F_O - F_O$ .

1. Le retour non radiatif par un second effet tunnel.
2. L'ionisation du centre F' par absorption d'un photon de luminescence F.

L'indépendance de l'amplitude des signaux de résonance, en fonction de la température au-dessous de 10 °K, est en accord avec le premier processus. Nous rejetons le second qui prédit un signal proportionnel à la polarisation du système de spin.

La mesure de la résonance, en fonction de la puissance micro-onde à basse température, nous permet de calculer la valeur du facteur de saturation à l'aide d'une théorie semblable à celle développée par Portis /36/. Connaissant le champ magnétique hyperfréquence agissant sur l'échantillon, nous déterminons la largeur de la raie de résonance élémentaire  $\Delta\omega_L$ ; elle est définie par la probabilité moyenne de transition par effet tunnel.

La variation de l'intensité du signal de résonance, en fonction de la température, est analysée sur la base des prévisions du modèle. Elle permet de préciser que le type de relaxation spin-réseau de l'état résonnant est un processus d'Orbach; le niveau supérieur qui lui est associé étant situé à quelques meV. Nos résultats s'accordent ainsi avec ceux obtenus par l'analyse de l'effet Stark sur la luminescence des centres F /14/ et de l'influence du champ électrique sur la durée de vie radiative de ces mêmes centres /15/.

Des mesures approfondies ont été effectuées sur le KBr:

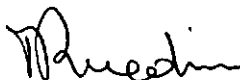
1. La dépendance de l'amplitude du signal, en fonction de la longueur d'onde d'émission, est identique à celle de la luminescence.
2. L'influence de la concentration nous assure que le phénomène observé est causé par des paires de centres F.
3. La variation relative du signal de résonance, en fonction de l'intensité de l'excitation lumineuse, présente d'autre part un début de saturation; ceci nous permet d'estimer la probabilité de transition par effet tunnel inverse pour le retour du système à l'état fondamental  $F_0 - F_0$ .
4. L'augmentation de luminescence, observée lorsque l'on fait croître le champ magnétique de 0 à 6 kG et pour une température fixe  $> 4^\circ\text{K}$ , permet également de déterminer le temps de relaxation spin-réseau /35/; la confrontation avec les valeurs de  $T_1$  obtenues de la résonance montrent une bonne cohérence.

L'accord observé entre les valeurs des facteurs g mesurés dans ce travail et ceux obtenus avec les centres F isolés /3/ et /9/ indique que la résonance, sur l'un des centres de la paire  $\tilde{F}^* - F_0$ , n'est pas influencée par la présence du partenaire. Nous avons tenté un calcul du facteur g de  $\tilde{F}^*$  sur la

base du modèle proposée par Bogan (Fig. 41). En introduisant un couplage spin-orbite dans l'état  $|2p'\rangle$ , on peut obtenir une expression pour le facteur  $g$  de l'état  $|2s'\rangle$  qui tient compte du mélange des deux fonctions d'onde causé par le champ électrique cristallin. Le calcul de perturbation au deuxième ordre est cependant insuffisant vu la faible valeur de  $g$  orbital constatée dans KCl et KF /42/ et /43/.

Le phénomène d'effet tunnel fait actuellement l'objet d'études plus approfondies, en particulier par des mesures précises de l'augmentation de la luminescence avec le champ magnétique et par la confrontation des résultats obtenus dans des cristaux dotés par différentes méthodes. On peut ainsi espérer obtenir des renseignements intéressants sur la distribution des centres dans le cristal.

Par les résultats inédits présentés dans ce travail, nous souhaitons avoir contribué à une connaissance plus approfondie des mécanismes électroniques liés à l'état excité relaxé du centre F ainsi qu'aux phénomènes de transfert d'électrons par effet tunnel entre centres voisins.



Neuchâtel, le 22 novembre 1971.

## REMERCIEMENTS

Je remercie sincèrement le professeur C. Jaccard pour tous les conseils qu'il m'a prodigués, toutes les discussions qu'il m'a accordées et tout le savoir dont il m'a fait bénéficier.

J'exprime ma gratitude au professeur J. Rossel, directeur de l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, qui m'a permis d'effectuer ce travail et pour l'intérêt qu'il y a porté.

J'exprime ma reconnaissance au professeur M. Aegerter dont les conseils et les discussions furent très appréciés.

J'adresse mes remerciements particuliers au professeur F. Lüty de l'Université de Salt Lake City (USA) pour ses suggestions et les discussions qu'il m'a accordées, lors de ses passages à Neuchâtel, au Dr F. Porret qui m'a initié au domaine de la RPE et à M. P.-A. Schnegg dont la collaboration me fut précieuse et fructueuse.

Je remercie le professeur E. Jeannet qui a mis à ma disposition le coordinatographe digitalisé du groupe de physique corpusculaire et le Dr J. Beiner auteur du programme MINDEF. Ils m'ont tous deux facilité grandement la tâche de dépouillement.

J'exprime à tous mes collègues du groupe de physique du solide en particulier, et de l'Institut en général, mes remerciements pour leur collaboration et leur esprit de camaraderie.

Je tiens à remercier également tout le personnel technique par leurs chefs respectifs, le Dr Graf, MM. Margot, Robert-Grandpierre et Grandjean ainsi que le personnel administratif par M. J.-P. Wagner, administrateur de l'Institut de Physique.

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

Appendice I

Schéma détaillé des niveaux et des transitions

La figure 51 illustre les différentes transitions électroniques intervenant pour une paire de centres F, lors d'un cycle de pompage optique.

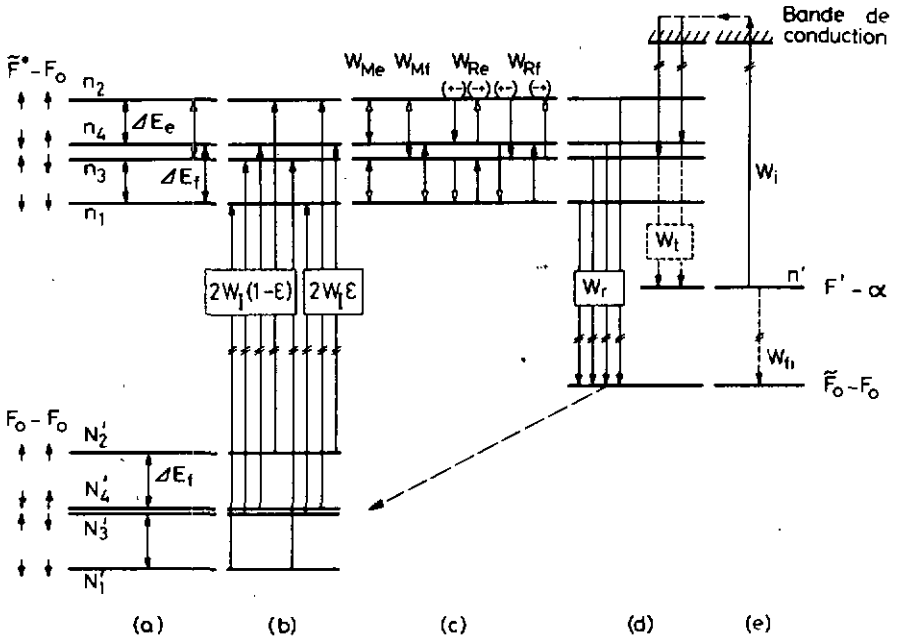


Fig. 51 Paires de centres F. Schéma de niveaux et transitions électroniques.

Fig. 51 a) Niveaux Zeeman et populations:

Les populations ( $N_k^i$ ) des sous-niveaux de l'état fondamental de la paire et ( $n_k$ ) de l'état excité relaxé correspondent aux différentes combinaisons des spins; les indices 1 et 2 se rapportent aux populations de spins parallèles et les indices 3 et 4 à celles des spins antiparallèles. Remarquons que le nombre total de centres F dans le cristal est

$N_{\text{tot}} = N_i + 2(N_1^i + N_2^i + N_3^i + N_4^i)$  où  $N_i$  est la population des centres isolés.

La séparation des sous-niveaux

$$\Delta E_e = g_e \mu_B H$$

$$\Delta E_f = g_f \mu_B H$$

correspondent respectivement aux séparations Zeeman de l'état excité et de l'état fondamental.

Fig. 51 b) Excitation optique:

La probabilité d'excitation d'un centre F est donnée par  $W_I = \bar{\sigma} I_{\text{tot}}$ , où  $I_{\text{tot}}$  est le nombre total de photons tombant sur le cristal par seconde et par  $\text{cm}^2$  et  $\bar{\sigma}$  est la section efficace d'absorption d'un centre F, moyennée sur le spectre de la lumière excitatrice  $I(\lambda)$ .

Le facteur  $\epsilon$  définit la probabilité de retournement d'un spin, lors du pompage optique /9/, /28/, /44/.

Ainsi  $0 < \epsilon \leq \frac{1}{2}$

Si  $\epsilon = 0$  le spin est conservé

Si  $\epsilon = \frac{1}{2}$  l'électron a "oublié" la valeur de son spin initial.

Fig. 51 c) Transitions entre les niveaux de spin de la paire  $\tilde{F}^* - F_0$ :

Dans cette figure, les flèches blanches indiquent la conversion d'une paire à spins antiparallèles en une paire à spins parallèles, les flèches noires, la conversion inverse.

Les probabilités de transition entre ces états sont notées comme suit:

$W_{Me}$  : transition microonde dans l'état  $\tilde{F}^*$

$W_{Mf}$  : transition microonde dans l'état  $F_0$

$W_{Re}^{+-}, W_{Re}^{-+}$  relaxation spin réseau dans l'état  $\tilde{F}^*$

$W_{Rf}^{+-}, W_{Rf}^{-+}$  relaxation spin réseau dans l'état  $F_0$   
(négligeable par rapport à  $W_r$  /3/)

avec  $W_{Rj}^{+-} = W_{Rj}^{-+} \cdot \exp(\Delta E_j/kT)$

Nous négligeons d'éventuels effets de relaxation spin-spin.

Fig. 51 d) Désexcitation:

Deux possibilités se présentent pour la désexcitation de la paire:

$W_r$  = probabilité de désexcitation radiative

$W_t$  = probabilité de transfert par effet tunnel.

Fig. 51 e) Processus affectant le centre  $F'$ :

Nous envisageons deux possibilités pour le retour à l'état fondamental:



- 1) Un des électrons traverse la barrière de potentiel séparant le centre F' de la lacune anionique, centre  $\alpha$ , par un second effet tunnel, de probabilité  $W_{ti}$ , suivi d'une relaxation du réseau.
- 2) Le recouvrement des bandes d'émission F et d'absorption F' permet à un électron du centre F' d'être ionisé par l'absorption d'un photon de luminescence émis par un centre F isolé excité (nous négligeons, pour simplifier, la luminescence des paires à spins parallèles).

$\Omega$  étant l'angle solide efficace moyen sous lequel un centre F\* "voit" un centre F', la probabilité pour un tel processus s'écrit:  $W_i = \Omega \cdot n_i \cdot W_p$ .

#### Discussion:

Quelle que soit la mémoire des spins, lors des processus de désexcitation, et pour autant que la fréquence de relaxation spin-spin ( $T_{2f}^{-1}$ ) du système dans l'état fondamental soit supérieure à  $W_I$ , les rapports des populations  $N_1^i, N_2^i, N_3^i, N_4^i$ , sont décrits par une température de spin  $T_s$ .

Cette condition est remplie pour KCl, car  $T_{2f} \approx 10^{-6}$  s /3/ et nous admettons qu'il en est de même pour les autres halogénures alcalins. Cette température  $T_s$  est définie par les valeurs relatives de  $W_{Rf}, W_{Mf}$  et  $W_I$ ; elle peut varier entre la température du réseau si  $W_I < W_{Rf}$  et  $W_{Mf} < W_{Rf}$  et l'infini lorsque  $W_{Rf} < W_I$  ou  $W_{Rf} < W_{Mf}$ . Nous vérifions dans l'appendice II que  $\epsilon$  et  $T_s$  n'ont pas d'influence sur les résultats; nous posons donc  $\epsilon = 0$ .

Lors des mesures de résonance faites à des températures supérieures à 6 °K, avec une fréquence microonde de 10 GHz et pour un facteur  $g \approx 2$ , nous pouvons écrire

$$W_{Re}^{+-} = W_{Re}^{-+} = \frac{W_{Re}^{+-} + W_{Re}^{-+}}{2} = \frac{1}{2T_1} = W_R$$

Aux températures inférieures à 6 °K, nous verrons que  $W_R$  devient négligeable vis-à-vis de  $W_r$ ; ainsi, malgré l'approximation précédente, les calculs resteront valables.

Nous appelons  $W_M$  la probabilité de transition microonde, en admettant pour l'instant que tous les centres contribuent à une même raie d'élargissement homogène.

Il est encore possible de simplifier les notations en définissant:

Population des paires à spins antiparallèles  $N'_a = N'_3 + N'_4$

$$n_a = n_3 + n_4$$

Population des paires à spins parallèles  $N'_p = N'_1 + N'_2$

$$n_p = n_1 + n_2$$

Population des centres isolés  $N_i, n_i$

Population des centres F'  $n'$

$$\begin{aligned} \text{Population totale des centres F} \quad N_{\text{tot}} &= N_i + 2(N'_a + N'_p) \\ &= N_i + 2(N_a + N_p) - n' \end{aligned}$$

$N_a + N_p$  est le nombre total de paires lorsque l'excitation lumineuse,  $W_I$ , tend vers zéro;  $n'$  est alors négligeable par rapport à  $N_a + N_p$ .

Appendice II

Influence sur  $\Delta n$  du mécanisme de retour du complexe  $F' - a$   
à l'état  $F_0 - F_0$

Nous considérons trois cas particuliers pour le calcul de  $\Delta n$  (III-4) à partir de (III-2) et (III-3). Afin de simplifier les calculs, nous posons dans tous les cas  $N_{tot} = N_i + 2(N_a + N_p)$ , négligeant ainsi  $n'$  par rapport au nombre total de centres dans l'état fondamental (voir Appendice I). Cette simplification est justifiée quel que soit  $N_i$  si

$$\frac{W_I}{W_{ti} + W_i} \ll 1 \text{ ou quel que soit } W_I \text{ si } N_i \gg 2N_a.$$

1) Le mécanisme responsable du déclin des centres  $F'$  est un effet tunnel tel que  $F' - a \rightarrow F_0 - F_0$ ; en posant  $W_i = 0$ , il s'ensuit:

$$\Delta n = - \frac{W_M \cdot W_r}{N_{tot} \cdot \epsilon^2} \frac{N_p (1 + \frac{2W_I}{W_{ti}}) + (N_p - N_a) (1 + \frac{2W_I}{W_{ti}}) \frac{W_r}{W_t}}{\{W_M + W_R + W_r (1 - \zeta \epsilon^{-1})\} \{W_R + W_r (1 - \zeta \epsilon^{-1})\}} \quad (AII-1)$$

où 
$$\epsilon = 1 + \frac{2W_r}{W_t} + \frac{2W_I}{W_{ti}} \quad (AII-2)$$

et 
$$\zeta = \frac{W_r}{W_t} + \frac{2W_I}{W_{ti}} \frac{N_p}{N_a + N_p}$$

2) Les probabilités  $W_i$  et  $W_{ti}$  sont comparables mais les rapports  $W_I/W_{ti}$  et  $W_I/W_i$  sont beaucoup plus petits que l'unité. Dans ce cas, l'expression (AII-1) pour  $\Delta n$  est encore valable, à condition de remplacer  $W_t$  par

$$W'_t = W_t \frac{W_{ti}}{W_{ti} + W_i}$$

3) Le processus d'ionisation est prépondérant et l'on pose

$$W_{ti} = 0$$

$$\Delta n = - \frac{W_M W_r}{N_{tot} \cdot \chi^2} \frac{(N_p - N_a) \frac{W_r}{2W_t} \cdot N_i \cdot \Omega}{\left\{ W_R + W_M + \frac{W_r}{2} \left( 1 - \frac{N_p - N_a}{\chi(N_p + N_a)} \right) \right\} \left\{ W_R + \frac{W_r}{2} \left( 1 - \frac{N_p - N_a}{\chi(N_p + N_a)} \right) \right\}}$$

(AII-3)

où  $\chi = 1 + \frac{W_r}{W_t} \cdot N_i \cdot \Omega$

Dans les cas 1) et 2), la diminution de  $n$  engendrée par les transitions hyperfréquences est due principalement au terme  $N_p$  (AII-1). En effet, considérant le schéma de niveaux (Fig. 51),

on trouve  $N_p - N_a = (N_a + N_p) \left( \text{Th} \frac{a}{2} \right)^2$  (AII-4)

et  $N_p = \frac{N_a + N_p}{1 + (\text{Coth} a)^{-1}}$  (AII-5)

avec  $a = \frac{g_f \mu_B H}{k T_s}$

où  $T_s$  est la température de spin de l'état fondamental. Ainsi, avec un champ  $H = 4$  kG et  $g = 2$ , on obtient pour les valeurs extrêmes:

$T_s = 1,7$  °K = température minimale atteinte lors de nos mesures.

$$N_p - N_a = 0,025(N_a + N_p) \qquad N_p = 0,513(N_a + N_p)$$

$T_s = \infty$  saturation complète des niveaux de spin du fondamental (optique ou hyperfréquence)

$$N_p - N_a = 0 \qquad N_p = 0,5(N_a + N_p)$$

Dans AII-1,  $(N_p - N_a)$  est multiplié par le facteur  $w_r/w_t$  inférieur à 1 par définition, on peut alors négliger ce terme par rapport à  $N_p$ ; ainsi  $\Delta n$  est pratiquement indépendant de  $T_s$ .

Dans AII-3,  $\Delta n$  varie comme  $(N_p - N_a)$ , il est donc fortement dépendant de  $T_s$  défini par  $w_{Rf}$ ,  $w_{Mf}$  et  $w_I$ .

Selon les résultats obtenus pour tous les cristaux étudiés, nous constatons que le signal mesuré est indépendant de la température pour  $T \lesssim 8$  °K. Comme  $w_{Rf}$  varie rapidement dans ce domaine /3/, on en conclut que la condition 3) n'est pas satisfaite dans nos mesures. Nous basons ainsi notre analyse sur l'expression issue de l'hypothèse 1).

A partir de cette conclusion et en considérant la quasi égalité de  $N_a$  et  $N_p$ , il s'ensuit trivialement qu'une perte quelconque de mémoire du spin dans l'excitation optique est sans influence sur les résultats obtenus.

Afin d'alléger les notations du chapitre III, nous introduisons, les paramètres

$$I_p = \frac{w_I \cdot N_p (1 + \frac{2w_I}{w_{ti}})}{\xi^2} \quad (\text{AII-6})$$

$$\rho = 1 - \zeta \xi^{-1} \quad (\text{AII-7})$$

Appendice III

Elargissement inhomogène de la raie de résonance paramagnétique.

Dans le cas d'un doublet de spin, la probabilité de transition d'un état à l'autre, sous l'action d'un champ électromagnétique, est donnée par

$$W_M = \frac{\pi}{2} \gamma^2 h_1^2 g(\omega - \omega_0) \quad (\text{AIII-1})$$

où  $g(\omega - \omega_0)$  est le facteur de forme lorentzien normalisé:

$$g(\omega - \omega_0) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 \cdot (\omega - \omega_0)^2} \quad (\text{AIII-2})$$

$\omega_0$  caractérise le centre de la raie de résonance,  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique;  $H_1 = 2h_1$  est l'amplitude du champ magnétique microonde sinusoïdal agissant sur l'échantillon.

$(T_2)^{-1} = \Delta\omega_L$  est la demi-largeur à mi-hauteur de  $g(\omega - \omega_0)$ .

L'enveloppe des contributions lorentziennes est donnée par le facteur de forme gaussien:

$$h(\omega' - \omega_0) = \frac{1}{\Delta\omega_G \cdot \pi^{\frac{1}{2}}} e^{-\left(\frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_G}\right)^2} \quad (\text{AIII-3})$$

Ce facteur est également normalisé.

Nous définissons:

$$a = \frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega_G} = \frac{T_2^*}{T_2 \cdot 2^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{AIII-4})$$

$(T_2^*)^{-1}$  étant la demi-largeur  $\Delta\omega_1$  aux points d'inflexion de la gaussienne, liée à la demi-largeur à mi-hauteur par:

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = (2 \cdot \ln 2)^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta\omega_1 = 1,18 \cdot \Delta\omega_1$$

Ecrivons l'expression (III-6) pour  $S_h(\omega)$  sous la forme

$$S_h(\omega) = - I_p \frac{W_r}{W^2} \frac{W_M}{1 + \frac{W_M}{W}} \quad (\text{AIII-5})$$

où par définition

$$W = W_R + \rho W_r = \frac{1}{2T_1} + \frac{\rho}{\tau_r} = \frac{1}{2T_1^*} \quad (\text{AIII-7})$$

$T_1$  et  $\tau_r$  sont respectivement le temps de relaxation spin-réseau et la durée de vie radiative de l'état excité relaxé du centre F.  $T_1^*$  est alors le temps de relaxation effectif de la paire  $F_2^* - F_0$ .

En sommant les contributions (AIII-5), selon la distribution (AIII-3) et en tenant compte de (AII-6), (AII-7) et (AIII-7), on obtient pour l'expression du signal avec élargissement inhomogène  $S(\omega)$ :

$$S(\omega) = - I_p \frac{W_r}{W} \gamma^2 \cdot h_1^2 \cdot T_1^* \int_0^{\infty} \frac{g(\omega' - \omega)}{1 + \gamma^2 \cdot h_1^2 \cdot T_1^* \cdot \pi \cdot g(\omega' - \omega)} h(\omega' - \omega_0) d\omega' \quad (\text{AIII-8})$$

En admettant que  $h(\omega' - \omega_0)$  varie lentement comparativement à  $g(\omega' - \omega)$  ( $a \ll 1$ ) on sort  $h(\omega' - \omega_0)$  de l'intégrale et l'on obtient:

$$S(\omega) = - I_p \frac{W_r}{W} \frac{\pi}{T_2} \frac{s^2}{t} h(\omega - \omega_0) \quad (\text{AIII-9})$$

avec  $t^2 = 1 + s^2 = 1 + \gamma^2 \cdot h_1^2 \cdot T_1^* \cdot T_2$  (AIII-10)

cette notation étant celle utilisée par Castner /45/.

La hauteur du pic de résonance s'écrit alors, avec (AIII-4)

$$S(\omega_0) = - I_p \frac{W_r}{W} a \pi^{\frac{1}{2}} \frac{s^2}{t} \quad (\text{AIII-11})$$

Si le facteur "a" n'est pas très petit, l'hypothèse simplificatrice faite pour le calcul de S( $\omega$ ) (AIII-8) n'est plus justifiée. Il est cependant possible d'évaluer cette expression analytiquement dans le cas où  $\omega = \omega_0$ . Le calcul est semblable à celui fait par Castner /45/ et nous obtenons:

$$S(\omega_0) \approx - I_p \frac{W_r}{W} a \pi^{\frac{1}{2}} \frac{s^2}{t} e^{a^2 t^2} (1 - \text{erf}(at))$$

On vérifie que pour  $at < 0,1$ ;  $(1 - \text{erf}(at))e^{a^2 t^2} \approx 1$ , on retrouve alors l'expression (AIII-11), élargissement purement inhomogène. Pour  $at = 0,1$  l'erreur commise sur S( $\omega_0$ ) est d'environ 10%.

Appendice IV

Influence de la température et de la puissance hyperfréquence sur le signal de RPE.

Dans l'expression pour  $S(\omega_0)$  (III-7), les seuls paramètres inconnus ou non contrôlables par les conditions expérimentales sont  $N_p$ ,  $T_1^2$ ,  $T_2$ . En effet,  $W_I$  et  $h_1^2$  peuvent être maintenus constants; pour  $\gamma$  et  $T_2^2$  qui sont liés à la position et à la largeur de la gaussienne, il est vérifié expérimentalement qu'ils ne dépendent pas de  $T$ , quant à  $W_r$ , sa variation est connue et faible (environ 20% entre 4 et 77 °K) /4/ /12/ /13/.

Dans l'appendice II nous avons vérifié que l'influence de la température de spin  $T_s$  sur  $N_p$  est négligeable et que  $N_p$  est égal à la moitié de la population totale des paires contenues dans le cristal.  $N_p$  est donc indépendant de  $T$  à condition que le rayon critique  $R_c$ , défini tel que  $W_t(R_c) = W_r$ , le soit également. Afin d'estimer dans quelle mesure cette condition est remplie, considérons le rendement quantique luminescent absolu en champ magnétique nul (pour une discussion plus détaillée, voir chapitre VI). Il est donné par

$$\eta = \frac{N_i + 2(N_a + N_p) \frac{W_r}{W_t + W_r}}{N_i + 2(N_a + N_p)} = \frac{1}{1 + 2 \frac{N_a + N_p}{N_i}}$$

Les variations relatives de  $\eta$  et de  $\mu = 2 \frac{N_a + N_p}{N_i}$

sont alors liées par  $\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{\Delta \mu}{\mu} \frac{\mu}{1 + \mu}$

Pour un cristal de KCl contenant  $3 \cdot 10^{16}$  centres/cm<sup>3</sup>, Stiles, Fontana et Fitchen /15/ mesurent un rendement quantique luminescent relatif constant entre 4 et 90 °K. De ces mesures, nous estimons une variation éventuelle de  $\eta$  inférieure à 2%.

D'autre part, Miehlisch /22/ obtient, dans KCl et pour la même concentration, un rendement quantique absolu de 0,9 à 90 °K. La variation relative de  $\mu$  donc du nombre de paires est alors inférieure à 20% entre 4 et 90 °K.

Des mesures de  $n$  en fonction de la température, similaires à celles de Stiles et al. /15/ mais à plus fortes concentrations, permettraient de tirer des conclusions plus précises de l'influence de la température sur le rapport  $(N_a + N_p)/N_i$  donc sur  $W_t$ . Dans ce qui suit, nous admettons  $N_p$  indépendant de la température pour tous les cristaux étudiés.

$T_2^{-1}$  caractérise la largeur de la raie homogène élémentaire; elle est déterminée par la durée de vie de l'état excité antisymétrique en spin de la paire:

$$\Delta\omega_L = T_2^{-1} = \tau_r^{-1} + W_t + W_R \approx W_t + W_R$$

De l'argumentation précédente, on conclut que  $T_2$  est constant, si  $W_R$  est négligeable par rapport à  $W_t$  ( voir paragraphe V-3). Nous insistons sur le fait que  $\Delta\omega_L$  ne saurait être dû à une probabilité de relaxation spin-spin, car dans ce cas, aucun signal ne pourrait être observé.

En conclusion, toute la dépendance en température est contenue dans  $T_1^\ddagger$ .

D'autre part, la formule (III-7) peut être mise sous la forme:

$$\frac{P}{S^2(\omega_0)} = \frac{1}{C^2} \frac{1}{2\pi \cdot A \cdot \gamma^2} \frac{T_2}{(T_1^\ddagger)^3} \left\{ 1 + \frac{1}{\gamma^2 \cdot T_1^\ddagger \cdot T_2 \cdot A \cdot P} \right\} \quad (\text{AIV-1})$$

où  $h_1^2 = A \cdot P$  est donné par (II-2).

et  $C = N_p T_2^\ddagger W_I W_R$

Ainsi, la mesure de  $S(\omega_0)$  en fonction de la puissance micro-  
onde  $P$  permet de déterminer le paramètre de saturation  
 $s^2 = \gamma^2 h_1^2 T_1^* T_2$ , au moyen des paramètres de la droite obtenue  
en reportant

$$\frac{P}{S^2(\omega_0)} \text{ en fonction de } \frac{1}{P} :$$

$$s^2 = \frac{\text{ordonnée à l'origine}}{\text{pente}} P \quad (\text{AIV-2})$$

Remarquons que pour déterminer la valeur de  $s^2$ , la connaissance  
de  $A$  n'est pas nécessaire; seules les valeurs relatives de  $P$   
doivent être connues.  $h_1^2 = A \cdot P$  doit cependant être calculé pour  
déterminer  $T_1^* \cdot T_2$ .

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ C.A., Hutchinson : Phys. Rev. 75, 1769 (1949)
- /2/ G. Feher : Phys. Rev. 105, 1122 (1957)
- /3/ H. Seidel et H.C. Wolf : Physics of Color Centers  
(W.B. Fowler : ed. Academic Press 1968)
- /4/ D. Fröhlich et H. Mahr : Phys. Rev. 140, A 656 (1965)
- /5/ F. Varsanyi, D.L. Wood, et A.L. Schawlow :  
Phys. Rev. Letters 3, 544 (1959)
- /6/ S. Geschwind, R.J. Collins, et A.L. Schawlow :  
Phys. Rev. Letters 3, 545 (1959)
- /7/ J. Brossel, S. Geschwind, et A.L. Schawlow :  
Phys. Rev. Letters 3, 548 (1959)
- /8/ S. Geschwind, G.E. Devlin, R.L. Cohen, et S.R. Chinn :  
Phys. Rev. 137, A 1087 (1965)
- /9/ L.F. Mollenauer, S. Pan, et S. Yngvesson :  
Phys. Rev. Letters 23, 683 (1969)
- /10/ L.F. Mollenauer, S. Pan, et A. Winnacker :  
Phys. Rev. Letters 26, 1643 (1971)
- /11/ W.B. Fowler et D.L. Dexter : Phys. Rev. 128, 2154 (1962)
- /12/ R.K. Swank et F.C. Brown : Phys. Rev. 130, 34 (1963)
- /13/ L. Bosi, P. Podini, et G. Spinolo : Phys. Rev. 175,  
1133 (1968)
- /14/ L.D. Bogan et D.B. Fitchen : Phys. Rev. B, 1, 4122 (1970)  
L.D. Bogan (1968). Thèse, Cornell University
- /15/ L.F. Stiles, M.P. Fontana et D.B. Fitchen :  
Phys. Rev. B, 2, 2077 (1970)  
L.F. Stiles (1970). Thèse, Cornell University
- /16/ A.M. Lemos : Bull. Am. Phys. Soc. 16, 31 (1971)
- /17/ A.M. Lemos : Bull. Am. Phys. Soc. 16, 422 (1971)
- /18/ W.B. Fowler : Physics of Color Centers  
(W.B. Fowler : ed. Academic Press 1968)
- /19/ D.L. Dexter : Phys. Rev. 93, 985 (1954)
- /20/ J.J. Markham, R.T. Platt et I.L. Mador :  
Phys. Rev. 92, 957 (1953)

BIBLIOGRAPHIE (Suite)

- /21/ F. Lüty : Halbleiterprobleme Vol. VI, 238 (1961)  
(éd. F. Vieweg, Braunschweig)
- /22/ A. Miehlisch : Z.f. Physik, 176, 168 (1963)
- /23/ L. Bosi, C. Bussolati et G. Spinolo : Phys. Rev. B, 1, 891 (1970)
- /24/ G. Chiarotti et V.M. Grassano : Nuovo Cimento X46, 78 (1966)
- /25/ T. Ishii et T. Endo : Phys. Soc. Japan 24, 524 (1968)
- /26/ P.R. Crippa, C. Paracchini et J. Felszerfalvi :  
J. Phys. Soc. Japan 24, 92 (1968)
- /27/ N. Itoh et T. Suita : J. Phys. Soc. Japan 18 (Suppl. III), 340 (1963)
- /28/ F. Porret et F. Lüty : Phys. Rev. Letters 26, 843 (1971)
- /29/ Y. Ruedin et F. Porret : Helv. Phys. Acta 41, 1294 (1968)
- /30/ J.P. Gordon : Rev. Sci. Instr. 32, 658 (1961)
- /31/ J.P. Kinzer et I.G. Wilson : Bell Syst. Techn. Journ. 26, 31 (1947)
- /32/ J.P. Kinzer et I.G. Wilson : Bell Syst. Techn. Journ. 26, 410 (1947)
- /33/ M.P. Klein et G.W. Barton : Rev. Sci. Instr. 34, 754 (1963)
- /34/ P.-A. Schnegg : Travail de diplôme 1969 (non publié)
- /35/ C. Jaccard, Y. Ruedin, M. Aegerter et P.-A. Schnegg  
Phys. Status Solidi (b) 50, (1972)
- /36/ A.M. Portis : Phys. Rev. 91, 1071 (1953)
- /37/ J.J. Markham : F-Centers in Alkali Halides, Solid State  
Physics Suppl. 8 (Academic Press 1966)
- /38/ P. Podini : Phys. Rev. 141, 572 (1966)
- /39/ L.F. Stiles, M.P. Fontana et D.B. Fitchen : Solid State  
Commun 7, 681 (1969)
- /40/ R. Orbach : Proc. Roy. Soc. A264, 458 (1961)  
Pour une revue générale de la relaxation spin-réseau voir:  
K.J. Standley et R.A. Vaughan : Electron Spin Relaxation  
Phenomena in Solids, Londres 1969 (Adam Hilger LTD)

BIBLIOGRAPHIE (Suite)

- /41/ G. Leibfried : Handbuch der Physik Band VII Teil 1  
(S. Flügge : éd. Springer, Berlin 1955)
- /42/ M.P. Fontana et D.B. Fitcher : Phys. Rev. Letters  
23, 1497 (1969) .
- /43/ M.P. Fontana : Phys. Rev. B, 2, 4304 (1970)
- /44/ D. Schmid et V. Zimmermann : Phys. Letters 27A, 459  
(1968)
- /45/ T.G. Castner : Phys. Rev. 115, 1506 (1959)

CURRICULUM VITAE

Je suis né le 3 juin 1936 à Cressier (NE), commune dont je suis originaire.

Après avoir suivi les classes primaires à Cressier et secondaires à Neuchâtel, je fais un apprentissage de monteur d'appareils à courant faible.

En 1956, j'entre au Technicum Cantonal de Bienne et obtiens en 1959 le diplôme d'ingénieur ETS. Mes études se poursuivent à l'Université de Neuchâtel où j'obtiens en 1965 le diplôme de physicien. Dès lors, je travaille comme assistant du professeur J. Rossel à l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel où j'entreprends des recherches dont le présent travail est l'aboutissement.