INSTITUT DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ
DE NEUCHÂTEL

ÉTUDE DES PAIRES «COURTES» DE CENTRES F DANS KCl: LUMINESCENCE ET DÉTECTION OPTIQUE DES RÉSONANCES MAGNÉTIQUES

THÈSE

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

par

PIERRE-ANDRÉ SCHNEGG

Physicien diplômé

Mai 1974
Lang Druck SA, Liebefeld/Berne

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etude des paires "courtes" de centres F dans KCl: luminescence et détection optique des résonances magnétiques

de M. Pierre-André Schnegg

UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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 y sont contenues.

Neuchâtel, le 2 mai 1974

Le doyen : Willy Form

Willy Form

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION

1.1. Généralités 1
1.2. Rappel sur le centre F 2
1.3. Propriétés optiques 3
1.4. Détection optique de la résonance paramagnétique 5
1.5. Rappel des résultats sur les paires "longues" 6
1.6. Paires "courtes" de centres F 9
1.7. But de ce travail 10

2. CONSIDERATIONS THEORIQUES ET MODELE D'UNE PAIRE "COURTE"

2.1. Hamiltonien de la paire dans un champ magnétique extérieur 11
2.2. Désexcitation non-radiative 14
2.3. Rendement quantique luminescent d'une paire "courte" 14
2.4. Transitions optiques et hyperfréquence 15
2.5. Modèle phénoménologique 17

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Echantillons 20
3.2. Blanchiment des centres F 21
3.3. Dispositif de mesure 21

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. Luminescence du cristal en fonction du champ magnétique 30
4.2. Evolution transitoire des populations et de la luminescence des paires "courtes" 37

4.3. Relaxation spin-réseau des paires "courtes" 44
4.4. Peuplement des niveaux en fonction du champ magnétique 47
4.5. Détection optique de la résonance paramagnétique 47
4.6. Spectre de résonance paramagnétique 48
4.7. Saturation de la résonance paramagnétique 53
4.8. Effet d'une trempe rapide à basse température 54

5. RESONANCE NUCLEAIRE ET DOUBLE RESONANCE

5.1. Introduction 62
5.2. Détection optique de l'ENDOR 63
5.3. Résonance magnétique nucléaire détectée optiquement 65

6. DISCUSSION ET CONCLUSION

6.1. Comparaison entre paires "longues" et paires "courtes" 71
6.2. Dimension des paires "courtes" 72
6.3. Durée de vie des centres F' associés 73
6.4. Etat de la recherche sur les paires de centres F. Quelques suggestions 74

REMERCIEMENTS 78

BIBLIOGRAPHIE 79

CURRICULUM VITAE 81

1. INTRODUCTION

1.1. Généralités

La résonance paramagnétique électronique (RPE) et son dérivé l'ENDOR (Electron Nuclear DOuble Resonance) sont des techniques de valeur inestimable pour l'étude des défauts paramagnétiques dans les cristaux ioniques. Cependant, leur utilisation traditionnelle (absorption de radio-fréquence) ne permet pas toujours d'isoler certains centres paramagnétiques généralement en faible concentration et dont l'intérêt théorique est évident: Isotopes rares, agrégats, etc. Si ces centres diffèrent des autres par quelque propriété physique (constante d'absorption optique, luminescence, polarisation, etc), et que l'application de la résonance paramagnétique influence cette propriété, il suffit alors d'étudier cette dernière en fonction de la résonance. On parvient ainsi à mesurer sélectivement les centres intéressants.

Dans ce travail, un tel biais est appliqué à l'étude de centres colorés qu'on peut obtenir en faible concentration dans le chlorure de potassium: Les paires de centres F proches, ou paires "courtes". Leur détection est basée sur l'observation de la luminescence sous l'action des résonances paramagnétiques électronique et nucléaire.

1.2. Rappel sur le centre F

Dans les cristaux d'halogénures alcalins, le centre F est constitué d'un électron piégé dans le potentiel de Coulomb d'une lacune anionique. Ce défaut de structure, de charge électrique nulle, représente le centre coloré le plus simple. La présence de ce centre en concentration suffisante, confère au cristal hôte une coloration caractéristique de sa nature chimique.

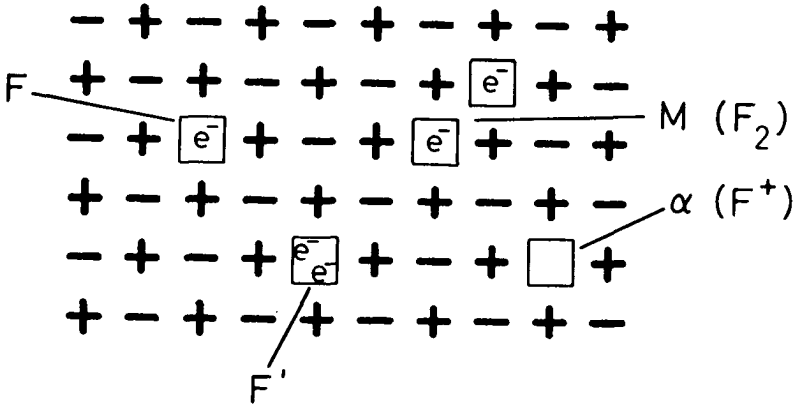

Fig. 1 Modèles des centres F, F', M et α.

Le centre F possède un moment magnétique propre, associé au spin de l'électron. Son influence sur certaines propriétés optiques du centre est très importante, en particulier lorsque les centres sont suffisament rapprochés.

Depuis 1937, année où de Boer /1/ proposa un modèle correct pour ce centre coloré, un nombre impressionnant de

travaux ont été publiés /2/, utilisant presque toutes les techniques de physique du solide, et parfois même, certaines techniques nucléaires /3/, si bien que son état fondamental est relativement bien connu qualitativement. Ce centre jouit auprès des physiciens de la matière condensée d'une réputation de simplicité analogue à celle de l'atome d'hydrogène en physique atomique.

1.3. Propriétés optiques

Pour un centre F isolé, le processus qui succède à l'absorption d'un photon de lumière est bien connu: Le réseau se relaxe, et le centre passe de l'état excité à l'état excité relaxé. Ensuite 2 voies sont possibles:

1)Le déclin radiatif (constante de temps de l'ordre de la microseconde), par émission I.R. /4/

2)L'ionisation thermique (transfert de l'électron dans la bande de conduction), suivie de la capture de l'électron par un autre centre F (formation d'un centre F': 2 électrons piégés sur une lacune anionique) ou par une lacune anionique (formation d'un centre F). Aux températures inférieures à 100 ^{o}K, ce processus est cependant négligeable pour KCl. Dès lors le rendement quantique défini par le rapport du nombre de photons émis au nombre de photons absorbés, atteint à basse température la valeur unité.

Lorsque la concentration des centres F est supérieure à environ 10^{16} cm^{-3}, une autre voie de désexcitation non-radiative apparaît, indépendamment de la température /5/. Le rendement quantique de la luminescence est alors fonction de la concentration. Pour une concentration de $10^{17} cm^{-3}$

par exemple, le rendement quentique n'atteint plus que 0,7, et à une concentration 20 fois plus élevée, il est extrêmement petit.

Le mécanisme mis en jeu ici est encore mal connu.

On l'attribue à un transfert non-radiatif de l'électron du centre F excité vers un autre centre F voisin (dans l'état fondamental) conduisant à la formation d'une paire F' + lacune anionique, suivi d'un transfert inverse qui restaure les 2 centres F dans l'état fondamental (Fig. 2)

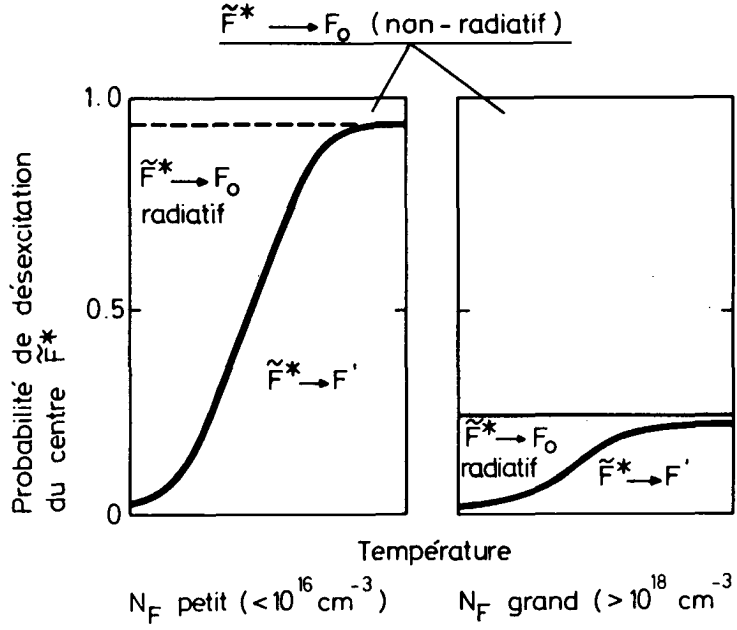

Fig. 2 Processus de désexcitation de $\tilde{F}^*$ dans le domaine de températures comprie entre -180° et -100°C pour une faible et une forte concentration de centres.

Nos propres mesures nous ont montré que, s'il existe, ce mécanisme doit être très bref, probablement inférieur à la milliseconde. Il est aussi possible d'envisager un autre processus de désexcitation non-radiative qui amène alors directement le centre $\tilde{F}^*$ dans son état fondamental /6/.

On remarquera que ces nouvelles voies de désexcitation ne sont efficaces que pour un centre possédant un voisin suffisament proche. Cette condition permet de ranger tous les centres F dans 2 catégories: Les centres isolés et les paires. Ce sont ces dernières qui vont nous intéresser dans ce travail.

1.4. Détection optique de la résonance paramagnétique

Si on ne connaît pas encore bien le mécanisme mis en jeu dans une désexcitation non-radiative, on sait en revanche qu'il dépend fortement de l'état de spin de la paire de centres F. Il a été montré /7/ que les 2 électrons du centre F' possèdent des spins antiparallèles (état singulet), l'état triplet de ce centre n'ayant jamais été observé /8/. Par conséquent, si ce centre constitue une étape intermédiaire dans la désexcitation non-radiative, il ne pourrait être créé qu'à partir de paires de centres F antisymétriques en spin, et seules de telles paires emprunteraient cette voie de désexcitation. L'expérience confirme entièrement cette conjecture. En effet, comme l'ont montré P o r r e t et L ü t y /9/, la polarisation des moments magnétiques des centres créée par un fort champ extérieur augmente considérablement le rendement quantique de la luminescence. Quelque soit la concentration des centres, une polarisation complète des électrons conduit au rendement quantique maximum de 1.

Cette liaison directe existant entre le spin et la luminescence du centre F permet d'envisager de détecter optiquement la résonance paramagnétique. En effet, lors de la résonance, les spins pointent alternativement dans la direction du champ magnétique statique et dans la direction opposée, modifiant la symétrie magnétique des paires. Cette modification se traduit directement par une variation de l'intensité de la luminescence du cristal, et permet une détection optique de la résonance.

1.5. Rappel des résultats sur les paires "longues" *

Les premiers résultats de détection optique sur les centres F furent obtenus par R u e d i n et al. sur des paires "longues" /10/. Dans un cristal contenant une concentration de centres F moyenne (environ $10^{17} cm^{-3}$), ces paires forment déjà quelques pourcents du nombre total de centres. Si on examine la luminescence d'un tel cristal en fonction du champ magnétique, à une température n'excédant pas 20 ^{o}K, on obtient la courbe de la Fig. 3a. Si, de plus, le cristal est soumis à un champ micro-onde à l'intérieur d'une cavité électro-magnétique, on observe une diminution de la luminescence à l'endroit de la résonance des centres F dans l'état fondamental et dans l'état excité relaxé (dans KCl, les deux raies sont superposées): L'augmentation de la luminescence avec le champ magnétique n'est pas celle qui est décrite au paragraphe précédent (le facteur de Boltzmann est en effet très voisin de 1 dans ce cas). Son explication est la suivante: Dans un milieu sans spins nucléaires, l'état électronique d'une paire de centres F est soit un singulet de spin, soit un triplet. Le champ magnétique extérieur n'a donc aucune influence sur la luminescence, et le rendement quantique des paires vaut dans ce cas 3/4.

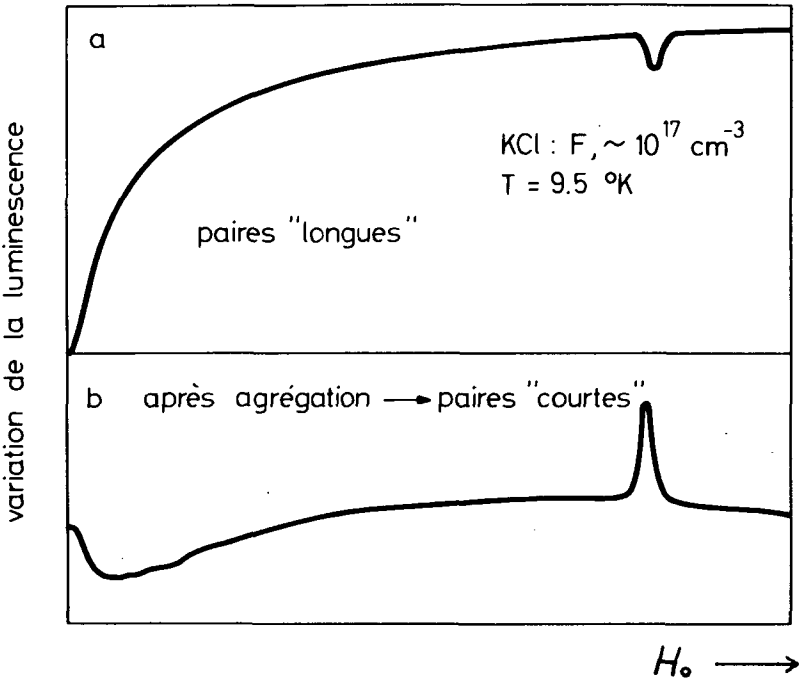

Fig. 3 Variation de la luminescence d'un cristal en fonction du champ magnétique. a) Distribution homogène des centres (paires "longues"). b) Après agrégation (paires "courtes").

Si les spins nucléaires sont présents, ils créent des champs magnétiques différents à l'endroit des 2 centres. Dès lors, on n'a plus affaire à des états singulet et triplets purs, mais à un mélange des deux. Le processus non-radiatif étant plus rapide que le déclin radiatif, on observe toujours, pour des champs magnétiques faibles, un rendement quantique inférieur à $\frac{1}{2}$. En revanche, si le champ appliqué est suffisant, (environ 5 kG), le mélange est très faible, et le rendement

atteint à nouveau la valeur $\frac{1}{2}$. La forme de la courbe mesurée reflète la compétition entre le champ appliqué et les champs désordonnés créés par les noyaux à l'endroit des centres F.

Quant à l'effet de la résonance (transfert de populations entre états), il s'oppose toujours à l'action du champ magnétique appliqué. A cause de leur durée de vie plus courte, les paires non-luminescentes sont moins nombreuses dans l'état excité relaxé de l'un des membres que les paires luminescentes; le nombre de paires transformées par la résonance est donc plus grand dans le sens luminescent-non-luminescent qu'en sens inverse. Il s'ensuit une diminution globale de la luminescence. La résonance pouvant se faire sur l'un ou l'autre membre de la paire, il est possible d'observer deux pics: Celui des centres F_o (état fondamental), et celui des $\tilde{F}^*$ (état excité relaxé).

L'étude de la relaxation spin-réseau des paires "longues" montre que le mécanisme dominant a lieu sur le membre excité relaxé de la paire et qu'il est caractérisé par un processus d'Orbach /11/.

Des mesures précises ont été faites pour tenter de détecter l'accroissement du nombre de centres F' et la diminution simultanée de celui des centres F à l'enclenchement des microondes, mais en vain. Si la désexcitation non-radiative par transfert $F \rightarrow F' \rightarrow F$ existe réellement, il est nécessaire, pour expliquer le résultat négatif de la mesure, que le retour $F' \rightarrow F$ soit inférieur à la milliseconde*. Un mécanisme d'un autre type, ne faisant pas intervenir de centres F', a été proposé récemment /6/.

* résolution de notre appareil

Note: Sans pouvoir encore fixer des limites précises, nous distinguons, selon leurs propriétés optiques 3 sortes de paires de centres F: Des paires longues, intermédiaires et courtes. Leurs différents comportements sont liés à la distance entre les 2 centres. La classification en trois sortes de paires est assez grossière, puisqu'il faudrait distinguer en fait autant de cas qu'il y a de possibilités de placer un centre F à une distance inférieure à R_c d'un centre voisin, sur des sites compatibles avec la structure du cristal (R_c = rayon tel que les désexcitations radiatives et non-radiatives soient équiprobables: environ 13 distances interioniques dans KCl). Une telle résolution n'est pas possible sauf, comme nous le verrons, aux très faibles distances (inférieures à 4 distances interioniques).

Nous admettrons encore que les associations de plus de 2 centres F peuvent se réduire en groupes de paires sans interactions mutuelles, une paire étant formée par définition d'un centre F et de son voisin le plus proche.

1.6. Paires "courtes" de centres F

La recherche d'effets similaires sur les centres M, agrégats formés de 2 centres F proches voisins, nous a conduit à découvrir l'existence d'un autre type de paires, les paires "courtes".

A température ambiante, lorsqu'on rend mobiles les centres F, on s'aperçoit que, bien avant la formation de centres M, les propriétés luminescentes et paramagnétiques du cristal se modifient complétement. En effet, au lieu d'augmenter avec le champ magnétique, la luminescence diminue, et le pic de résonance s'inverse (augmentation de la luminescence).

Nos résultats montrent que les centres responsables de ce comportement sont des paires de centres F dont les 2 constituants sont très proches. Dans cette configuration, les 2 centres F sont en interaction d'échange, même dans leur état fondamental, ce qui modifie de façon très sensible les propriétés non-radiatives des paires (Fig. 3b).

1.7. But de ce travail

Le but de ce travail est l'étude des paires "courtes" de centres F.

Au Chap. 2, nous ferons quelques considérations théoriques et établirons les équations qui gouvernent la cinétique du système de spins.

Le Chap. 3 sera consacré à la description du dispositif expérimental et au déroulement des mesures.

Les résultats expérimentaux figureront aux Chap. 4 & 5, et finalement, une discussion des résultats concluera ce travail.

---

2. CONSIDERATIONS THEORIQUES ET MODELE D'UNE PAIRE "COURTE"

2.1. Hamiltonien de la paire dans un champ magnétique extérieur

Dans tous les halogénures alcalins, un centre F est soumis au champ magnétique interne produit par les noyaux des ions voisins. Ce champ magnétique, de l'ordre de 100 G dans KCl, ne présente aucune cohérence spaciale. Ainsi, chaque centre ressent un champ différent, conduisant à une raie de résonance paramagnétique passablement élargie. L'influence des noyaux se fait sentir assez loin aux alentours du centre F. Les mesures de double-résonance (ENDOR) ont montré que le module de la fonction d'onde électronique du centre F dans son état fondamental était encore mesurable au-delà de la 4-ième couche d'ions halogènes /12/. Dans l'état excité relaxé, l'extension est encore plus grande /13/, mais le contribution essentielle à la largeur de raie RPE est due, tout comme dans l'état fondamental, aux 6 ions de potassium et aux 12 ions de chlore des 2 premières couches.

Si, de plus, on applique au cristal un champ magnétique externe $\vec{H}_o$, les champs totaux ressentis par les 2 membres de la paire F - F* sont

$$\vec{H} = \vec{H}_o + \vec{H}_N \quad \text{pour le centre dans l'état fondamental et}$$
$$\vec{H}^* = \vec{H}_o + \vec{H}^*_N \quad \text{pour le centre dans l'état excité relaxé.} \qquad \text{(II.1)}$$

On constate (Fig. 4) que ces 2 champs résultants ne sont pas parallèles en général, mais qu'ils forment entre eux

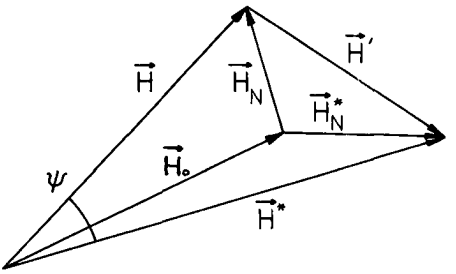

Fig. 4 Champs magnétiques agissant sur les centres F. $\vec{H}_o$ est le champ appliqué, $\vec{H}_N$ et $\vec{H}_N^*$ sont les champs hyperfins locaux.

un certain angle Ψ . Dans un tel champ magnétique, l'hamiltonien de la paire est décrit par

$$\mathcal{H} = g^* \mu_B \vec{H}^* \cdot \vec{S}_i + g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_j \qquad (II.2)$$

où g et g* sont respectivement les facteurs de Landé des centres F dans l'état fnndamental et dans l'état excité relaxé, et $\vec{S}_i$, $\vec{S}_j$ les opérateurs de spin correspondants. La diagonalisation de cet opérateur conduit aux solutions exactes /14/:

$$\begin{aligned}
\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\Psi/2)\ (\phi_s \alpha + \phi_a \sigma_o) + \cos(\Psi/2)\, \phi_a \sigma_{+1} \\
\Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\Psi/2)\ (\phi_s \alpha + \phi_a \sigma_o) - \sin(\Psi/2)\, \phi_a \sigma_{+1} \\
\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\Psi/2)\ (\phi_s \alpha - \phi_a \sigma_o) - \sin(\Psi/2)\, \phi_a \sigma_{-1} \\
\Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\Psi/2)\ (\phi_s \alpha - \phi_a \sigma_o) + \cos(\Psi/2)\, \phi_a \sigma_{-1}
\end{aligned} \qquad (II.3)$$

où ϕ_s et ϕ_a sont des fnnctions d'onde orbitales purement symétriques et antisymétriques, associées aux fonctions de spin $\sigma_{o,\pm 1}$ et α , de parité inverse. Les valeurs propres correspondantes sont

$$\begin{aligned}
E_{1,4} &= \pm \left(\tfrac{1}{2} g^* \mu_B H^* + \tfrac{1}{2} g \mu_B H \right) \\
E_{2,3} &= \pm \left(\tfrac{1}{2} g^* \mu_B H^* - \tfrac{1}{2} g \mu_B H \right)
\end{aligned} \qquad (II.4)$$

Ci-dessus, nous avons obtenu la solution pour les paires "longues". Dans ce cas, comme on le voit, l'énergie est indépendante de la distance entre les 2 centres. Lorsqu'on rapproche les 2 membres de chaque paire, on suppose que l'interaction entre les 2 électrons peut être représentée par un terme d'échange dans l'hamiltonien, qui dépend de la distance entre les 2 centres:

$$- J(d)\ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j , \qquad J > 0 \tag{II.5}$$

En calculant les nouveaux états propres sous la forme de combinaisons linéaires des anciens:

$$\tilde{\Psi}_j = \sum_1^4 c_{ji}\ \Psi_i \ , \quad \Sigma\, |c_{ji}|^2 = 1 \tag{II.6}$$

on aboutit à une équation implicite entre les nouvelles valeurs propres E'_j et la constante d'échange J.

$$\tilde{E}_j \equiv J/4 - E'_j$$

$$J = \frac{(E'^2_j - E_1^2)\,(E'^2_j - E_2^2)}{E'_j\left[(E'^2_j - E_1^2)\cos^2(\Psi/2) + (E'^2_j - E_2^2)\sin^2(\Psi/2)\right]} \tag{II.7}$$

La donnée de l'angle Ψ et des E_i permet, par un calcul numérique, de trouver les valeurs propres E'_j ($j = 1,\ldots,4$). Quant aux coefficients de mélange, le calcul donne

$$c_{j\,1,4} = D_j\,(E'_j \pm E_1)(E'^2_j - E_2^2)\sin(\Psi/2)$$

$$c_{j\,2,3} = D_j\,(E'_j \pm E_2)(E'^2_j - E_1^2)\cos(\Psi/2) \tag{II.8}$$

$$2D_j^{-2} = (E'^2_j + E_1^2)(E'^2_j - E_2^2)^2\sin^2(\Psi/2) + (E'^2_j + E_2^2)(E'^2_j - E_1^2)^2\cos^2(\Psi/2).$$

2.2. Désexcitation non-radiative

Sans préjuger du mécanisme de désexcitation non-radiative (formation transitoire d'une paire F' + lacune anionique ou simple émission de phonons, on sait que, dans ce cas, la fonction d'onde de la paire doit posséder une certaine composante d'état antisymétrique en spin $\phi_s \alpha$. La fréquence de désexcitation non-radiative est ainsi donnée par

$$w_t = w_{t_o}(d) |\tilde{\alpha}_j| \qquad (II.9)$$

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

$$\tilde{\alpha}_j = \langle \phi_s \alpha \mid \tilde{\Psi}_j \rangle$$
$$= \sqrt{2}\, D_j\, E'_j \left[(E'^2_j - E_2^2)\sin^2(\Psi/2) + (E'^2_j - E_1^2)\cos^2(\Psi/2) \right]. \qquad (II.10)$$

Il est évident que w_{t_o} est une fonction de la distance séparant les 2 centres F, puisqu'à faible concentration aucun processus non-radiatif n'est observé. L'allure de cette fonction n'est pas connue actuellement.

2.3. Rendement quantique luminescent d'une paire "courte"

Sous les conditions expérimentales utilisées ($T > 4\ ^oK$, $H_o < 5$ kG), les 4 états sont pratiquement équipeuplés. Donc, la probabilité pour une paire de se trouver dans l'état j est $\nu_j = 1/4$.

Dans notre type de détection optique, la grandeur directement accessible à l'expérimentateur est l'intensité de la luminescence. Elle est directement proportionnelle au

rendement quantique, qui est en fait la moyenne des rendements de chaque paire du cristal. Pour une paire quelconque, il est donné par

$$P_{lum} = \sum_j \nu_j \ (1 + W_t|\tilde{\alpha}_j| \ )^{-1} \qquad (II.11)$$

où $W_t = w_{t_o} / \ w_r$, w_r étant la fréquence de désexcitation radiative ($\sim 2 \ . \ 10^6$ seconde^{-1})

2.4. Transitions optiques et hyperfréquence

Les états électroniques et les transitions optiques et hyperfréquence des paires "courtes" de centres F soumises à un champ magnétique extérieur sont donnés sur la Fig. 5a. La partie supérieure représente les 4 états de la paire $F_o - \tilde{F}^*$ et la partie inférieure ceux de la paire $F_o - F_o$ (état fondamental). W_p est le taux de pompage de la lumière d'excitation, intégré sur toute la bande d'absorption. A droite, les deux voies de désexcitation sont: La voie non-radiative, dont le taux dépend fortement de l'état de spin, et la voie radiative, avec le même taux w_r pour chaque sous-niveau. A titre d'exemple, les valeurs de $\tilde{\alpha}_j$ sont données pour un cas typique (H_o = 3400 G, $H_N = H_N^*$ =15G, W_t = 1). Elles ne sont pas très sensibles aux variations de W_t.
Après passage par l'état F' + lacune, la paire retourne à l'état fondamental avec un taux W_B. Nous admettons ici que cette recombinaison amène toutes les paires qui suivent la voie non-radiative sur le niveau singulet de l'état fondamental.

En plus des transitions optiques, il existe des transitions entre les différents sous-niveaux du fondamental. La relaxation spin-spin par exemple (taux T_2^{-1}), établit un contact très fort entre les 3 états du triplet, par retournement simultané du spin de la paire et de celui d'un centre

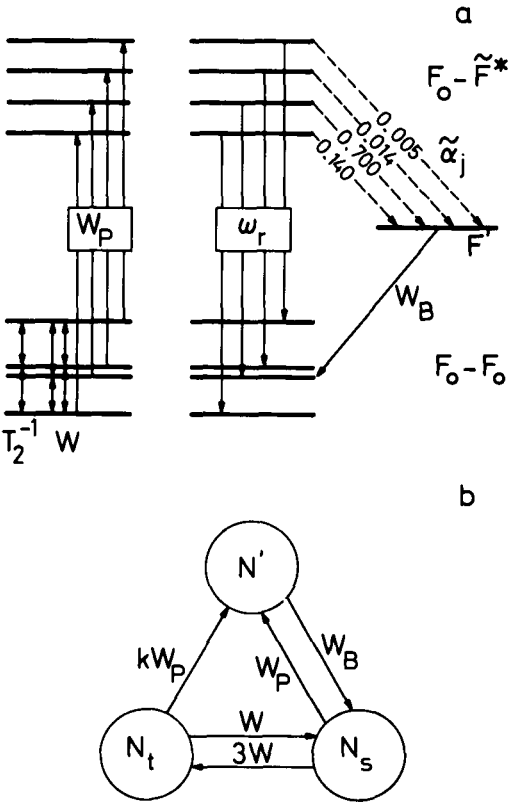

Fig. 5 a) Schéma de niveaux d'une paire "courte" et transitions.

b) Modèle simplifié d'une paire "courte"

F voisin (T_2 = 1,5 X 10^{-6} s /2/). Ce type de relaxation est inopérant entre l'un des états triplets et l'état singulet, puisque ce dernier possède un spin total nul.

La relaxation spin-réseau peut faire passer les paires de chaque sous-niveau à chaque autre. Sur la Fig. 5a, W représente l'effet cumulatif de la relaxation et de la résonance paramagnétique. Cette dernière peut se faire presque sans restriction entre les états singulet et triplets, malgré la règle de sélection $\Delta S = 0$, puisque les états ne sont pas purs.

2.5. Modèle phénoménologique

Moyennant certaines approximations, on peut ramener l'étude du système de la Fig. 5a à celle de la Fig. 5b. Ces approximations sont les suivantes:

1) On peut négliger la population de l'état excité relaxé vis-à-vis de celle de l'état fondamental et de l'état F' + lacune, vu la faible durée de vie de cet état excité ($< 10^{-6}$ s).

2) Grâce à l'échange de populations très grand entre les trois sous-niveaux du triplet par la relaxation spin-spin, les populations de ces sous-niveaux sont toujours sensiblement identiques, et on peut les grouper dans une population globale du triplet N_t.

Sur la Fig. 5b, nous avons donc représenté les ensembles de populations qu'on ne peut pas négliger, ainsi que les transitions électroniques qui les connectent. Pratiquement, toutes les paires de l'état singulet passent dans l'état F' + lacune après le cycle optique, alors que seule

une fraction ($0 < k < 1$) des paires dans l'état triplet suivent ce chemin. Les équations différentielles qui régissent ce système sont les suivantes:

$$\dot{N}_t = -(W + kW_P)N_t + 3WN_s$$
$$\dot{N}_s = (W - W_B)N_t - (3W + W_P + W_B)N_s + W_B N \qquad (II.12)$$

N_t, N_s = populations du triplet et du singulet
$N = N_t + N_s + N'$ = nb. total de paires "courtes" par cm^3 = Cte.
$W = W_R + W_{RF}$ relaxation spin-réseau et effet de la radio-fréquence
$k = \bar{w}_t(\bar{w}_t + w_r)^{-1}$

$$\bar{w}_t = \sum_j w_{t_j} / 4$$

Ce système admet les 2 temps de relaxation

$$\tau_f = (W_P + W_B)^{-1} \quad \text{et} \quad \tau_s = (4W + kW_P)^{-1} \qquad (II.13)$$

A l'état stationnaire ($\dot{N}_t = \dot{N}_s = 0$), la solution s'écrit

$$N_{t_o} = 3\beta N / \left[4\beta + \alpha + k(3\alpha + \alpha^2 + \alpha\beta)\right]$$
$$N_{s_o} = N_{t_o}(1 + k\alpha) / 3 \qquad (II.14)$$

où $\alpha = W_P / W$ et $\beta = W_B / W$.

Le modèle phénoménologique que nous avons développé ci-dessus nous donne par les formules II.13 les 2 temps de relaxation caractéristiques du syetème. Le premier, τ_f, est rapide puisqu'il contient le taux de retour W_B, dont l'inverse exprime la durée de vie du complexe F' + lacune. Pour les paires "courtes", les mesures

d'absorption n'ont pas permis de mettre en évidence les centres F'. Par conséquent, nous pensons que leur trop brève durée de vie empêche un peuplement suffisant de cet état. Pratiquement, cela signifie que seul le second temps de relaxation τ_s est observable. Nous l'assimilons donc ici au temps que nous mesurons

$$\tau = \tau_s = 1/W(4 + k\alpha). \qquad \text{II.15}$$

---

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Echantillons

La plupart des cristaux de KCl (K. Korth "Ultrapur") utilisés dans ce travail ont été colorés par irradiation aux rayons X dans l'heure qui précède l'expérience. Des mesures de vérification faites sur des cristaux colorés additivement ont donné les mêmes résultats.

Voici les caractéristiques de l'irradiation:

durée	env. 1 heure
température	20 °C
tension	150 kV
courant	10 mA
distance à l'anticathode	3 cm
anticathode	W
filtre	2 mm Al

Dans le but d'obtenir une intensité lumineuse excitatrice aussi homogène que possible à l'intérieur du cristal, nous clivons celui-ci à une épaisseur inférieure à 0,3 mm, de sorte que la densité optique au sommet de la bande F, mesurée à la température de l'hélium liquide, n'excède jamais 0,3 . Dans les expériences qui ne nécessitent pas l'utilisation d'une cavité électro-magnétique, nous évaporons une fine couche d'aluminium sur la face de l'échantillon opposée à l'excitation, de manière à réfléchir la lumière transmise. L'homogénéité de l'excitation s'en trouve considérablement accrue.

3.2. Blanchiment des centres F

Un cristal ayant subi le traitement décrit ci-dessus ne possède pratiquement que des centres F isolés et des paires "longues". Pour obtenir des paires "courtes", il est nécessaire de le blanchir optiquement. Cette opération est effectuée à température ambiante avec le dispositif suivant: La lumière d'une lampe à halogène (250 W) est filtrée par 2 filtres Schott: KG 3, 3 mm et OG 570, 3 mm, de manière à ne conserver qu'une radiation de longueur d'onde faiblement absorbée par la bande F; on obtient ainsi un blanchiment homogène en profondeur. Un jeu de lentilles focalise cette lumière sur le cristal. On intercale dans le faisceau lumineux un filtre gris approprié, de densité optique comprise entre 0,15 et 2,6, de façon à doser convenablement la lumière. La durée de l'exposition est de 15 secondes environ.

Le flux absorbé peut être mesuré à l'aide d'une thermopile calibrée (Kipp, type E 20), délivrant 0,28 mV par mW de puissance lumineuse. On mesure ainsi, suivant le filtre gris utilisé, un flux lumineux incident compris entre 10^{15} et 10^{17} photons / $s \cdot cm^2$ pour la bande F.

3.3. Dispositif de mesure

Le dispositif de mesure est analogue à celui qui fut utilisé dans un précédent travail /15/. Nous n'y revenons donc pas en détail. Rappelons cependant brièvement comment il se présente:

Le cristal de KCl, clivé aux dimensions de 6 x 6 x 0,3 mm^3

et préalablement irradié et blanchi, est placé aur le fond d'une cavité microonde cylindrique en cuivre, oscillant sur le mode TE 111 dans la bande X. La cavité est munie, à la hauteur du cristal, de deux ou trois fenêtres circulaires d'axes perpendiculaires entre eux, permettant l'accès optique au cristal. Le tout est introduit à l'intérieur d'un cryostat à hélium liquide (Andonian MHD-3L-30N) possédant 3 fenêtres en quartz, entre les pôles percés d'un électroaimant (Varian 3700). La température de l'échantillon peut être stabilisée à mieux que 0,5 ^{o}K entre 1,7 et 300 ^{o}K.

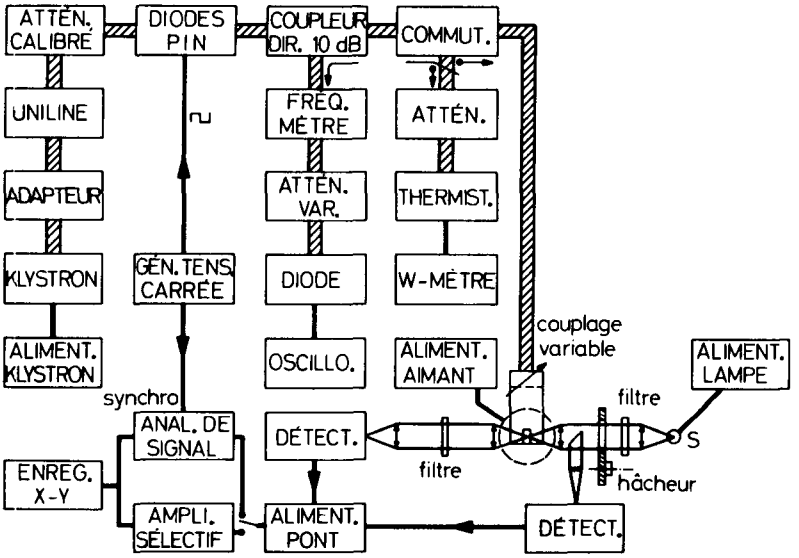

Fig. 6 Schéma du spectromètre de résonance paramagnétique à détection optique.

L'excitation de la luminescence est assurée par une lampe à halogène de 24 V, 250 W (Philips 7748) alimentée en courant continu stabilisé. La radiation infra-rouge incidente est absorbée par une solution de sulfate de cuivre de concentration M/30, suivie d'un filtre Schott KG 3 de 3 mm. Pour des raisons d'intensité lumineuse, nous n'utilisons aucun filtre passe-bande supplémentaire. Un système de lentilles focalise la lumière à l'intérieur de la cavité microonde.

La détection de la luminescence du cristal se fait perpendiculairement à l'excitation. On bénéficie ainsi de deux avantages. Le premier est qu'une fraction très faible de lumière excitatrice parvient au détecteur, et le second, que le cristal fait office de guide de lumière pour sa propre luminescence. A cet effet, les pôles de l'électro-aimant sont percés de 2 trous de 12 mm sur lesquels sont fixées 2 lentilles. La luminescence, filtrée du résidu de lumière d'excitation par un filtre Wratten No 87, est focalisée sur une cellule photo-résistante au sulfure de plomb (Mullard 119 CPY).

Dans les expériences mettant en jeu la résonance paramagnétique, la cavité, munie d'un couplage variable, est alimentée en microondes par un oscillateur klystron (Varian X - 13) délivrant une puissance maximale de 300 mW. Cette puissance peut être mesurée par un Wattmètre (HP 430 CR) muni d'un thermistor (HPX 487 B), puis réduite de façon connue par un atténuateur calibré (Silver Lab PM 7101 X) et enfin, modulée en amplitude par une série de diodes PIN (HP 8735 B) à une profondeur de - 80 dB. Cette grande atténuation de la puissance microonde est nécessaire, car la résonance des paires "courtes" à basse température est très rapidement saturée et nécessite donc un hâchage très propre des microondes.

Avec le dispositif ci-dessus, on peut réaliser des mesures de différents types, moyennant l'adjonction de certains éléments. Voici la liste des mesures effectuées, accompagnée des dispositifs utilisés.

1) Mesure de la luminescence totale du cristal en fonction du champ H_o

Comme la variation de luminescence recherchée est faible (typiquement 5 % de la luminescence totale), nous devons nous assurer que la mesure n'est pas perturbée par une variation intempestive de la lumière incidente. A cet effet, nous utilisons un système de pont électrique composé de 2 cellules détectrices (Fig. 7)

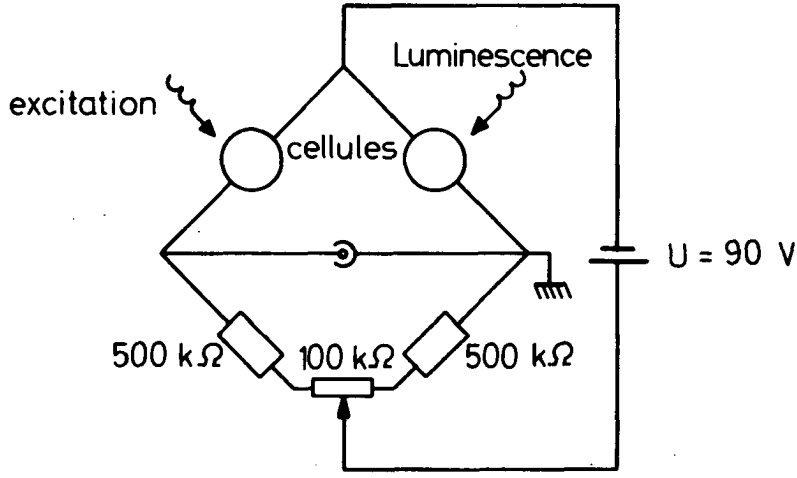

Fig. 7 Système de détection de la luminescence.

La première cellule reçoit une fraction de la lumière incidente prélevée par une lame de verre placée à 45 degrés dans le faisceau; la seconde cellule détecte la luminescence.

Un hâcheur, constitué d'un disque tournant, module l'amplitude de la lumière excitatrice à la sortie de la lampe. Le signal électrique recueilli aux bornes du pont est amplifié sélectivement (amplificateur P.A.R. 110). Une tension continue, proportionnelle à la tension de sortie de l'amplificateur, est envoyée sur l'entrée Y d'un enregistreur X-Y (HP 7004 B) dont l'entrée X reçoit une tension continue, proportionnelle au champ magnétique.

Après avoir mesuré la luminescence à champ magnétique nul, on équilibre le pont en ajustant l'intensité lumineuse tombant sur la première cellule. Le gain de l'amplificateur peut alors être augmenté, ce qui permet une mesure très sensible d'une quelconque variation de luminescence sur la seconde cellule, provoquant le déséquilibre du pont. Si la cavité est alimentée de façon continue en microondes, on voit apparaître sur la même courbe le pic de résonance paramagnétique.

2) Enregistrement du spectre de résonance

La méthode décrite ci-dessus n'est pas très sensible pour détecter la résonance. Nous avons préféré exciter le cristal de façon continue avec la lumière et hâcher les microondes à une fréquence compatible avec le temps de relaxation spin-réseau et le temps de réponse du détecteur (< 50 Hz pour les paires "courtes" et < 800 Hz pour les paires "longues"). Les variations d'intensité luminescente sont alors détectées à la fréquence de hâchage des microondes.

Pour les fréquences supérieures à 50 Hz, le rapport signal-bruit peut être avantageusement amélioré par l'utilisation d'un amplificateur "lock-in". En-dessous de 50 Hz, il vaut mieux se limiter à l'utilisation d'un amplificateur sélectif, muni d'une bande passante très étroite (Q = 100).

3) Mesure de l'évolution temporelle de la luminescence

A l'enclenchement de l'excitation lumineuse, la luminescence atteint instantanément ($\tau < 10^{-6}$ s) une valeur donnée, puis diminue exponentiellement de quelques % en $\sim 10^{-1}$ s. Cette évolution reflète l'état des populations des paires luminescentes et non-luminescentes. Sa mesure est essentielle pour tester le modèle. A cet effet, on enclenche périodiquement l'excitation lumineuse au moyen d'un hâcheur à basse fréquence, constitué d'une lame légère, mue au moyen d'un électro-aimant qu'on alimente par une tension rectangulaire (0 - 10 V). Le signal mesuré aux bornes du pont est recueilli sur un analyseur de signal (HP 5080 A), synchronisé avec le hâcheur. Cet appareil fait une addition cohérente des signaux fournis par le pont, et permet, par un procédé digital, d'améliorer le rapport signal-bruit de façon appréciable: Pour N passages, augmentation du rapport signal-bruit d'un facteur $\sqrt{N}$. Après un nombre de passages suffisant, le contenu de la mémoire de l'analyseur est recueilli sur l'enregistreur X-Y.

Des informations précieuses pour la vérification du modèle sont lues sur l'enregistrement: Le facteur préexponentiel, qui donne la hauteur du signal, et le temps de déclin, duquel on tire le temps de relaxation des populations. N'étant pas soumise à l'utilisation de microondas, cette technique permet de suivre l'évolution des grandeurs en fonction du champ magnétique.

Une autre méthode, dérivée de la précédente, consiste à fixer le champ magnétique sur la résonance et, tout en gardant l'intensité lumineuse constante, à hâcher à faible fréquence la puissance microonde. On observe alors sur l'analyseur de signal les temps de montée et de déclin et la hauteur du pic de résonance.

4) Mesures en lumière transmise

Dans certaines conditions, l'évolution de la population des différents centres peut être analysée en mesurant le spectre d'absorption optique du cristal. En effet, lorsque le passage à la résonance modifie le nombre de centres d'un type donné, il suffit d'enregistrer la variation de leur bande d'absorption en corrélation avec le hâchage des microondes. Dans ce but, le cristal est pompé optiquement dans la bande F par une lampe puissante. Un faisceau lumineux auxiliaire, filtré par un monochromateur, est envoyé perpendiculairement au premier et la lumière transmise mesurée. La variation de transmission synchrone avec la modulation des microondes est mesurée en fonction de la longueur d'onde.

5) Expériences d'ENDOR et de RMN par détection optique

Donnons finalement quelques informations sur le dispositif utilisé pour l'observation par détection optique des résonances nucléaires; pour l'ENDOR la difficulté principale consiste à introduire une bobine métallique en contact avec le cristal sans trop perturber le facteur de qualité de la cavité microonde. Une solution satisfaisante consiste à fixer un enroulement de 4 spires de fil de cuivre (2/10 mm) sur une grande face du cristal, parallélement au champ magnétique. Les fils d'amenée sortent directement par le fond de la cavité (Fig. 8).

Dans le cas de la RMN, la cavité microonde pouvant être supprimée, nous avons utilisé un simple porte-cristal muni d'un enroulement de cuivre d'impédence 50 Ω à 5 MHz (Fig. 9). La détection optique du signal est traditionnelle. On hâche la puissance radio-fréquence à environ 36 Hz

(oscillateur Wavetek 114, ampli de puissance R.F. Power Lab FK 110-20) et on détecte les variations de luminescence à la même fréquence. Dans le cas de l'ENDOR (double-résonance), il est nécessaire de fixer le champ magnétique sur la résonance, puisque la fréquence propre de la cavité n'est pas variable. On étudie donc le spectre en variant la fréquence de l'oscillateur RF. L'alternative suivante s'offre pour la RMN: Garder le champ fixe et varier la fréquence, ou vice-versa.

En plus de la mesure du spectre, on peut, grâce à l'analyseur de signal, étudier les temps de relaxation de ces 2 types de résonances magnétiques.

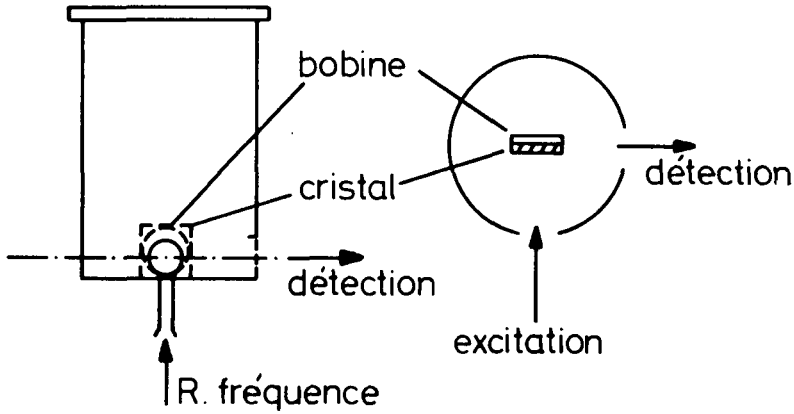

Fig. 8 Cavité microonde munie d'une bobine pour la détection optique de la double-résonance ENDOR.

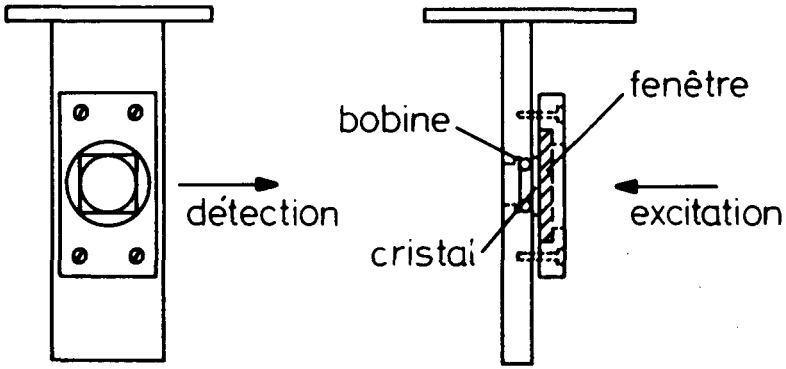

Fig. 9 Porte-échantillon pour la mesure de la résonance paramagnétique nucléaire par détection optique.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour justifier dans ce travail le choix de KCl parmi tous les halogénures alcalins, signalons les avantages essentiels et uniques que cette substance présente:
1) La plupart des propriétés des centres F y sont mieux connues que dans toute autre substance.
2) Le champ magnétique d'origine nucléaire y est le plus faible. Par conséquent, les raies de résonance sont relativement fines et permettent l'étude de certains détails. De plus, l'effet d'un champ magnétique externe y est plus important qu'ailleurs, puisque l'angle ψ entre les champs totaux ressentis par les 2 membres de la paire devient rapidement très petit.

En revanche, l'un des inconvénients de KCl est la quasi-identité des facteurs g de l'état fondamental et de l'état excité relaxé des paires "longues" /16/. Il est impossible, dans ces conditions, d'étudier chaque résonance isolément. Ce handicap n'apparaît pas dans ce travail, puisque seule la résonance du fondamental est observable.

4.1. Luminescence du cristal en fonction du champ magnétique

L'évolution de la luminescence d'un cristal de KCl doté en centres F par irradiation X a été observée en fonction du champ magnétique pour différents blanchiments optiques. Les résultats sont reportés sur la Fig. 10. C'est pour les paires "longues" (cristal non-blanchi, ou "quenché") que la variation de luminescence en fonction du champ magnétique est la plus importante. Pour une concentration de 10^{17} cm^{-3}, elle atteind 10 % entre 0 et 5 kG. Dans ce cas, la contribution essentielle à la luminescence provient de centres F isolés; elle est indépendante de H_o. Pour la variation de luminescence, 2 faits sont à noter:
1) L'allure de la courbe se modifie. En fonction du champ magnétique, on observe le passage d'une augmentation de luminescence pour le cristal non-blanchi, à une diminution

pour le cristal blanchi.
2) Sur toute l'étendue du champ, le rendement quantique augmente avec le blanchiment.

On peut prévoir l'évolution de la luminescence en fonction de H_o et du blanchiment en calculant le rendement quantique des paires au moyen de l'expression II.11. Un tel calcul a été réalisé avec succès pour les paires "longues" (J = 0) /14/, à l'aide d'une méthode de Monte-Carlo, aussi l'utilisons-nous dans ce travail pour l'étude des paires "courtes". Dans cette méthode, les composantes des champs magnétiques d'origine nucléaire à l'endroit des 2 centres F de la paire sont tirées aux hasard dans un certain intervalle, de sorte que les projections H_{Nz} et H^*_{Nz} dans la direction du champ appliqué aient chacune des distributions gaussiennes telles que leurs variances respectives correspondent aux largeurs expérimentales des raies de résonance de l'état fondamental et de l'état excité relaxé. On calcule alors successivement l'angle Ψ , les énergies E_j et E'_j (numériquement), les probabilités $\tilde{\alpha}_j$, et enfin, le rendement quantique des paires P_{lum}. L'opération est exécutée quelques dizaines de fois pour chaque valeur du champ magnétique appliqué, et la moyenne arithmétique est prise.

Lorsqu'on fait un tel calcul pour une valeur donnée de l'énergie d'échange J, on trouve en fonction du champ magnétique, les courbes de la Fig. 11. On observe une diminution rapide du rendement quantique au voisinage de $H_o = 0$, puis un large pic négatif pour un champ $H_o \cong J/g\beta$, correspondant à l'intersection de 2 des niveaux de la paire (voir Fig. 12). Expérimentalement, un tel pic n'est jamais observé puisque la grandeur J ne prend pas de valeur unique pour toutes les paires du cristal. La répartition des centres

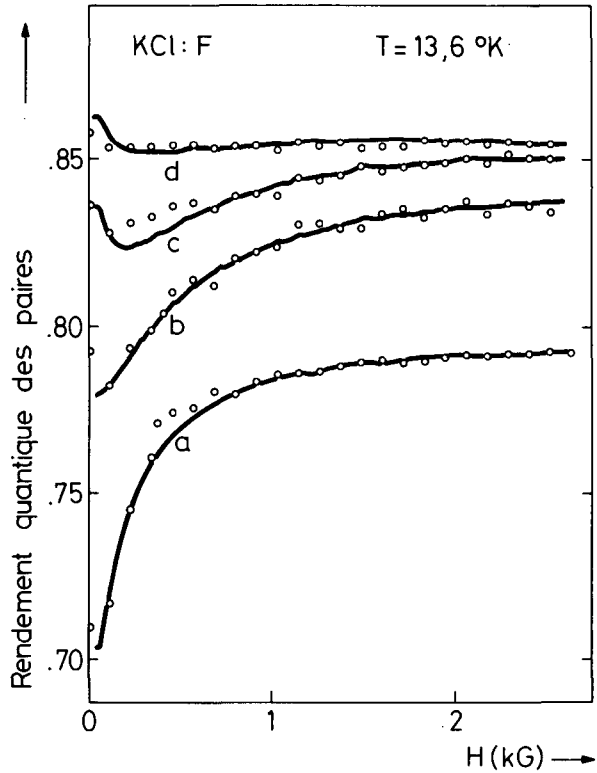

Fig. 10 Rendement quantique des paires en fonction du champ magnétique pour différents blanchiments (concentration initiale: 10^{17} cm^{-3}). Les courbes continues sont expérimentales et les points sont les valeurs calculées en supposant une distribution exponentielle de l'énergie d'échange, et $W_t = 1$. a) à d) $J/g\beta$ = 0; 342; 1142; ∞ G. correspondant à un blanchiment avec b) 1,2 x 10^{15}; c) 2,4 x 10^{15}; d) 1,2 x 10^{16} photons/cm^2

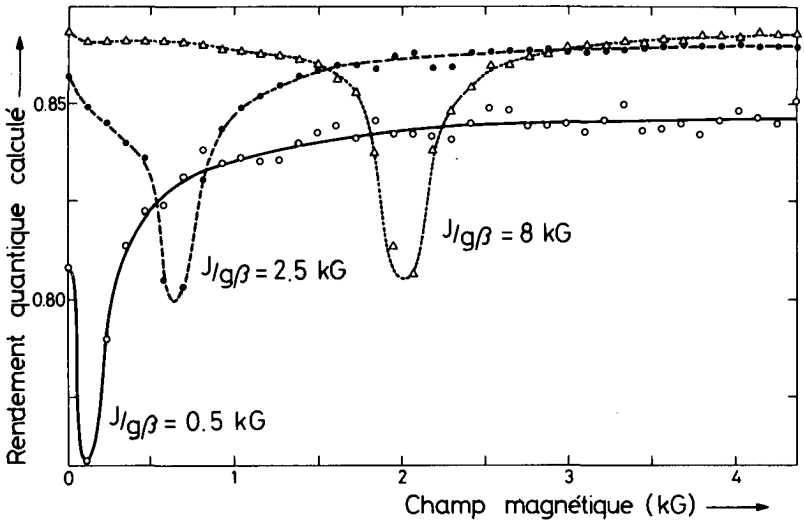

Fig. 11 Rendement quantique calculé en fonction du champ magnétique pour diverses valeurs de $J/g\beta$ et $W_t = 1$.

n'est pas connue, et afin de surmonter cette difficulté, nous supposons en première approximation que la distribution des J suit une loi exponentielle décroissante du type

$$p(J)\,dJ = \exp(-J/\bar{J})\,dJ/\bar{J}$$

où $\bar{J}$ caractérise l'effet du blanchiment. La moyenne d'une vingtaine de courbes calculées pour des J différents, est pondérée par la distribution p(J) de ceux-ci. Elle est alors comparée aux valeurs expérimentales (Fig. 10). Il faut noter que la mesure ne permet pas de déterminer directement

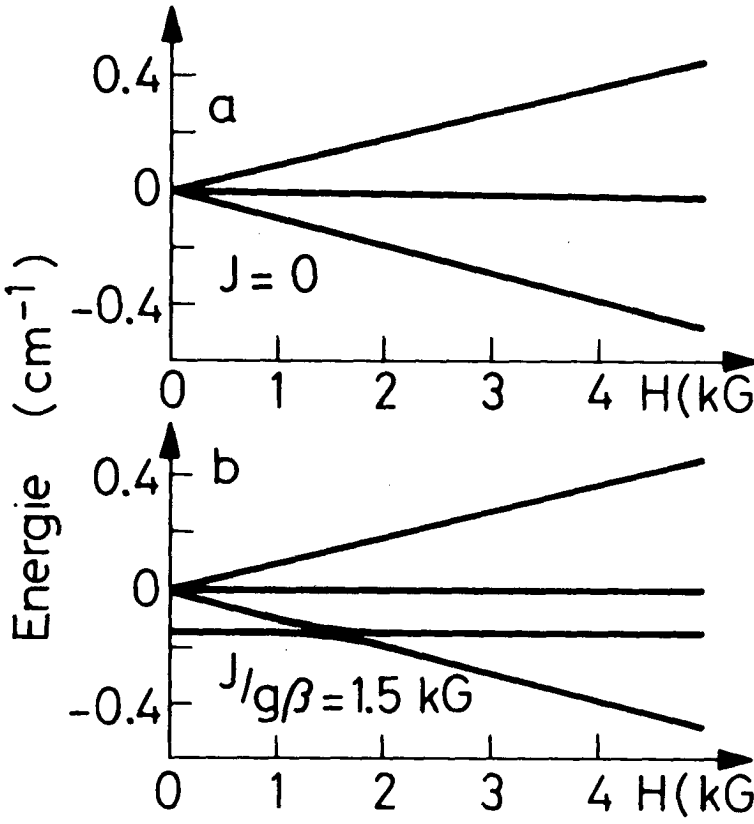

Fig. 12 Niveaux d'énergie des paires "longues" (J = 0) et "courtes" ($J/g\beta$ = 1,5 kG) en fonction du champ appliqué.

le rendement quantique des paires, mais seulement la luminescence du cristal, qui contient une contribution des centres isolés impossible à estimer.

L'expérience confirme cependant l'augmentation moyenne de la luminescence avec le blanchiment, ainsi que la forme de sa variation en fonction du champ magnétique. Les discontinuités des valeurs calculées proviennent de la faible statistique utilisée. A chaque courbe correspond une valeur de $\bar{J}$ croissante, proportionnelle au blanchiment.

Le blanchiment optique du cristal rend les centres F mobiles. Si ces centres n'interagissaient pas mutuellement, aucune modification de leur distribution relative ne serait observée. Ce n'est pas le cas, puisqu'en moyenne leur distance diminue. Une force attractive, de nature covalente, tend en effet à former des agrégats de centres dans le cristal: apparition de centres M (F_2) et R(F_3) lors de blanchiments prolongés.

D'une manière plus qualitative, on peut voir (Fig. 13) qu'une toute autre distribution de centres est obtenue par irradiation X à la température de l'hélium liquide d'un cristal préalablement doté en centres F par la méthode additive. Dans ces conditions, il semble qu'il se crée un nombre assez important de paires "courtes" de J petit, puisqu'on observe l'apparition d'un pic de diminution de luminescence très bien marqué à champ faible.

L'adaptation aux courbes expérimentales des valeurs calculées n'a pas un caractère définitif, puisque nous avons choisi une valeur quelconque (mais raisonnable) pour W_t. Remarquons aussi que la fréquence de désexcitation non-radiative n'est pas fixe, mais qu'elle dépend fortement de la distance entre les 2 centres F, ce dont nous n'avons pas tenu compte. L'intérêt de ce calcul réside donc plutôt dans le bon accord qualitatif obtenu en tenant compte de l'interaction d'échange entre les 2 centres, notamment en ce qui concerne la forme générale de la courbe et l'inversion du signe de sa dérivée au voisinage de H = 0 lorsque $\bar{J}$ augmente.

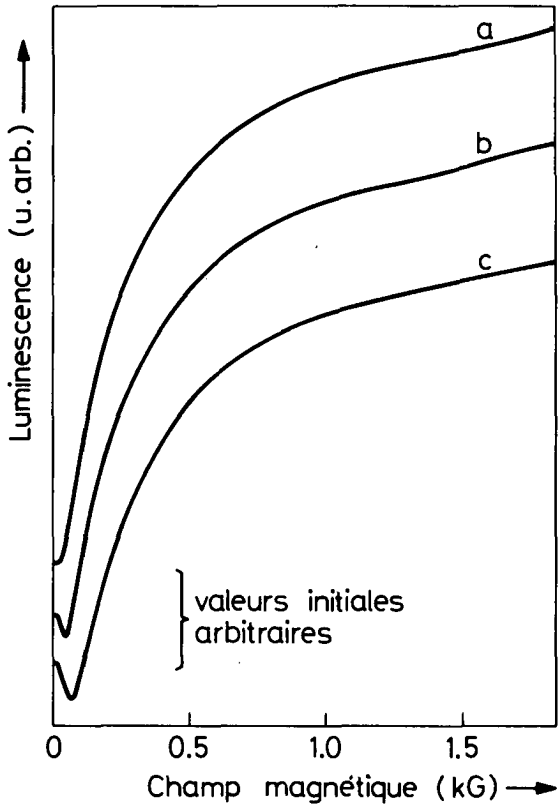

Fig. 13 Variation de la luminescence en fonction de H pour un cristal coloré additivement, puis irradié aux rayons X à 8 ^{o}K pendant
a) 15 secondes b) 1 minute c) 30 minutes
Mesure à 8 ^{o}K.

Pour un calcul quantitatif plus rigoureux, il faudrait tenir compte également du dépeuplement des états luminescents au profit des états non-luminescents. Cet effet sera étudié dans le chapitre suivant.

4.2. Evolution transitoire des populations et de la luminescence des paires "courtes"

L'observation de la variation de luminescence à l'enclenchement de l'excitation optique est intéressante à plus d'un titre pour l'étude des paires "courtes". Le fait de pouvoir perturber et observer les populations des 4 états de la paire, non seulement par la résonance, mais également par la lumière absorbée et émise par les centres F, permet d'éviter l'emploi d'une cavité microonde, et, par conséquent, autorise la mesure pour des champs magnétiques quelconques. Dès lors, 2 grandeurs peuvent être étudiées en fonction de H:
1) La variation des populations induite par le pompage optique.
2) Le temps de relaxation spin-réseau (après extrapolation à intensité de pompage nul).

La Fig. 14 est le résultat de mesures de ce type. Environ 100 passages sur l'analyseur de signal sont nécessaires pour obtenir un rapport signal-bruit acceptable. Sur la Fig. 14a on voit l'évolution de la luminescence des paires "courtes" après l'enclenchement de l'excitation. Il faut noter que, pour des raisons pratiques, une grande partie du niveau continu de la luminescence est soustraite par le pont de détection avant d'être enregistrée. Le niveau continu visible sur cette Fig. n'a donc aucune signification particulière. La luminescence prend ici la forme

$$L(t) = L_o - \Delta L \, (1 - e^{-t/\tau}). \qquad (IV.1)$$

Sur la Fig. 14b, on voit à titre de comparaison la luminescence d'un cristal non-blanchi. Ici, aucune variation n'est détectable après l'enclenchement, puisque les populations restent pratiquement inchangées. Sur les paires "courtes", l'effet du pompage optique consiste à redistribuer les populations initialement égales des 4 niveaux d'énergie, de façon à vider les états luminescents au profit des autres. Il s'ensuit une diminution de luminescence qu'on peut décrire par la formule IV.1.

Pour exécuter une mesure correcte de τ, il est nécessaire que chaque centre reçoive le même flux lumineux. Comme on ne peut pas réduire indéfiniment l'épaisseur du cristal (en-dessous de 2/10 de mm, celui-ci devient trop fragile), l'homogénéité de l'excitation est forcément assez faible. Sur la Fig. 15a on voit que la luminescence d'un échantillon trop coloré n'est plus une fonction exponentielle du temps, mais vraisemblablement la somme d'une infinité d'exponentielles. La difficulté peut être surmontée (Fig. 15b) par le dépôt d'une fine couche d'aluminium servant de miroir pour la lumière d'excitation, sur la face arrière du cristal.

La Fig. 16 donne la variation expérimentale de τ avec l'intensité de pompage optique $k\alpha$. L'accord avec l'expression II; 15 est satisfaisant, particulièrement à faible intensité. A plus forte intensité, nous observons une déviation que nous attribuons à l'inhomogénéité de l'excitation. En effet, les paires proches de la surface sont saturées et même, momentanément blanchies. Ce sont alors les paires localisées à l'intérieur du cristal qu'on observe. Comme elles reçoivent un flux lumineux plus faible, leur taux de relaxation est plus petit.

L'intersection de la droite de la Fig. 16 avec l'axe des ordonnées est particulièrement intéressante, puisqu'elle donne la relaxation intrinsèque du système de spins avec le réseau, indépendamment de l'intensité lumineuse. Cette valeur peut

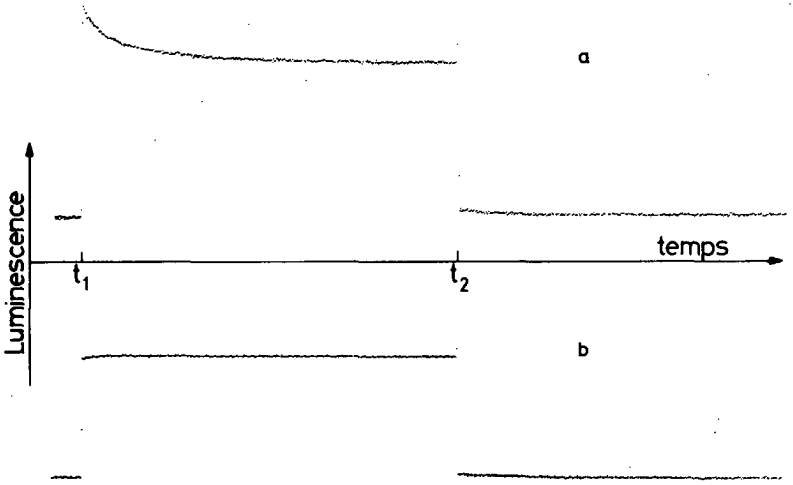

Fig. 14 Evolution de la luminescence à l'enclenchement (t_1) et au déclenchement (t_2) de la lumière de pompage. Température: 13,6 °K Concentration: 10^{17} cm^{-3} Champ appliqué: 3500 G. $t_2 - t_1$ = 1 seconde a) Paires "courtes" b) Paires "longues"

être mesurée en fonction de la température, ce qui permet d'établir la dépendance du temps de relaxation spin-réseau avec T. Cependant, la mesure est limitée aux basses températures à T ≈ 10°K. En-dessous de cette température en effet, le temps de relaxation T_1 devient supérieur à la seconde, et pour le mesurer correctement, il faut exciter le cristal avec une intensité lumineuse toujours plus faible, faute de quoi l'erreur sur l'intensité masque complétement la mesure de T_1.

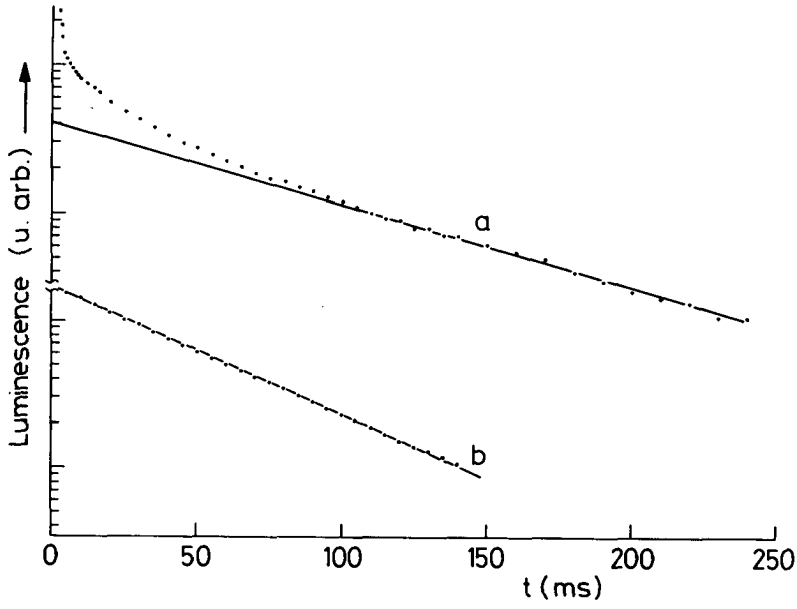

Fig. 15 Représentation semi-logarithmique de la luminescence d'un cristal à l'enclenchement de la lumière en fonction du temps. a) Densité optique voisine de 1. b) Densité optique inférieure à 0,2. Dans la mesure b, on a déposé une couche métallique sur la face postérieure du cristal.

La deuxième grandeur mesurée à l'enclenchement de l'excitation lumineuse est la variation de luminescence ΔL. Si n est le nombre de centres F par cm^3, L la luminescence totale, et

$$\Delta N_{t_o} = N_{t_o} (\alpha = 0) - N_{t_o} (\alpha \neq 0) \qquad (IV.2)$$

la différence de population luminescente produite par la lumière, les formules II.14 donnent alors

$$L/\Delta L = n/\Delta N_{t_o} (1 - k) = \left[4n/3N(1 - k)\right](1 + 4/k\alpha) \qquad (IV.3)$$

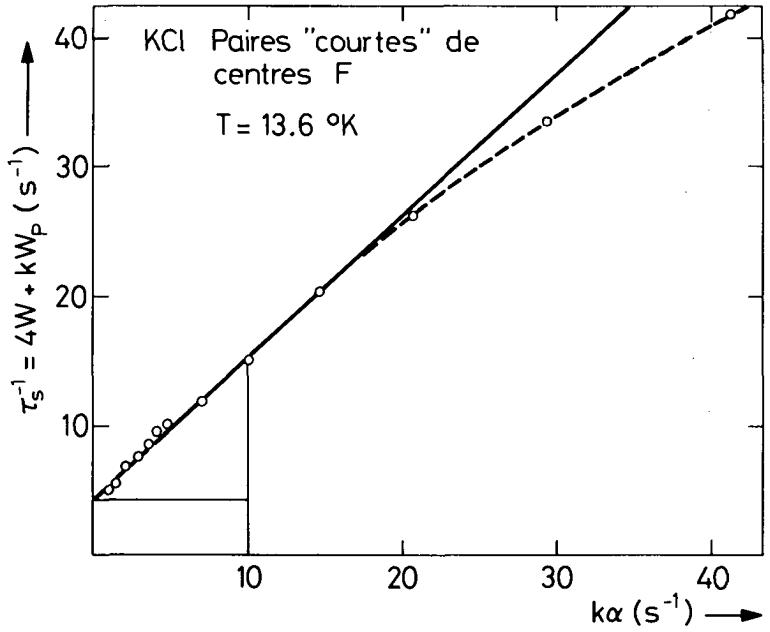

Fig. 16 Fréquence de relaxation τ_s^{-1} en fonction de l'intensité de la lumière de pompage $k\alpha$. Concentration des centres F: 2×10^{17} cm^{-3}.

On voit donc que $L/\Delta L$ doit être linéaire en $(k\alpha)^{-1}$. A nouveau le calcul est en bon accord avec l'expérience (Fig. 17), du moins à faible intensité lumineuse. A haute intensité, ΔL diminue quelque peu, traduisant une diminution du nombre de paires N, probablement par ionisation. Il faut remarquer ici que k n'est pas connu en général. A l'aide de la mesure de τ et de la formule IV.2, Il est cependant possible de voir à quelle intensité lumineuse expérimentale correspond la valeur de $k\alpha$ unité. On remarque également que la grandeur

$$(L/\Delta L)\cdot k \propto \tau_s \qquad \text{(IV.5)}$$

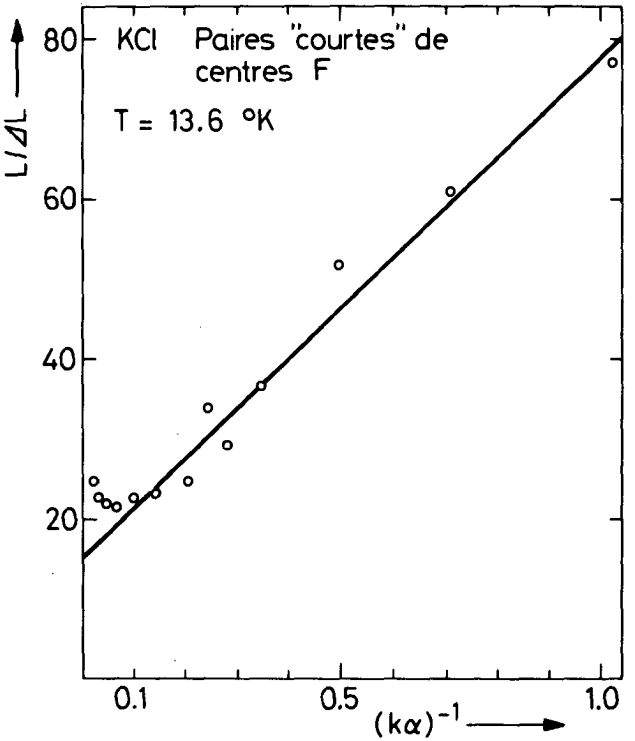

Fig. 17 Inverse de la variation relative de luminescence à l'enclenchement de l'excitation en fonction de l'inverse de l'intensité lumineuse de pompage $(k\alpha)^{-1}$
Concentration des centres F: 2×10^{17} cm^{-3}

est indépendante de l'intensité de pompage. L'expérience (Fig. 18) montre que c'est bien le cas. L'accord est satisfaisant, sauf à haute intensité lumineuse, pour les mêmes raisons que précédemment.

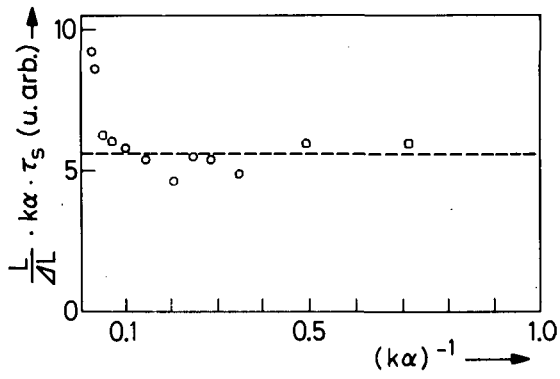

Fig. 18 Vérification de la cohérence du modèle.

A la limite des grandes intensités ($\alpha \to \infty$), l'expression IV.4 devient

$$(L/\Delta L)_{lim} = 4n/3N\ (1 - k).$$

Compte tenu de l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée de la Fig. 17

$$(L/\Delta L)_{lim} = 15,2$$

et d'une concentration relative des paires de 10% environ, on peut trouver une valeur approximative pour la constante k

$$k \cong 0,1$$

ce qui signifie que la fréquence de désexcitation radiative est en moyenne 10 fois supérieure à la fréquence non-radiative pour les paires "courtes" dans l'état triplet.

4.3. Relaxation spin-réseau des paires "courtes"

La mesure directe du temps de relaxation spin-réseau des paires "courtes" est très aisée. Comme le fait apparaître la formule II.15, il suffit d'extrapoler à intensité lumineuse nulle les mesures de τ en fonction de la puissance de pompage optique. La pente des droites expérimentales étant constante en fonction de la température, on peut se limiter à mesurer τ en fonction de T à une ou deux intensités lumineuses seulement. On trouve alors, pour le temps de relaxation spin-réseau, les valeurs reportées sur la Fig. 19. Si nous comparons nos mesures à celles qui ont été réalisées par des méthodes différentes sur des centres F isolés /17/, nous voyons que l'allure des 2 courbes est presque identique, avec cependant des fréquences de relaxation légèrement plus grandes pour les paires. Nous en concluons donc en 1ère approximation que ces dernières se comportent de la même manière que des centres isolés: Chaque membre se relaxe indépendamment de son partenaire. La petite différence observée peut être attribuée à un mécanisme de relaxation caractéristique de la paire, qui vient s'ajouter au mécanisme de base. Nous supposons qu'il s'agit ici d'une relaxation due à la modulation de l'interaction d'échange par des phonons acoustiques. Comme chacun des 4 états de la paire est un mélange de fonctions d'onde symétriques et antisymétriques, un terme d'interaction du type

$$\Delta J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

possède des éléments de matrice non-nuls entre chaque état et permet ce type de relaxation avec une fréquence d'autant plus grande que les composantes antisymétriques sont grandes. La mesure du temps de relaxation en fonction du champ magnétique confirme cette hypothèse (Fig. 20): Lorsque le champ magnétique diminue, pour atteindre finalement une valeur nulle, la fréquence de relaxation augmente très rapidement. Cela provient du fait qu'en diminuant le champ, on augmente les composantes

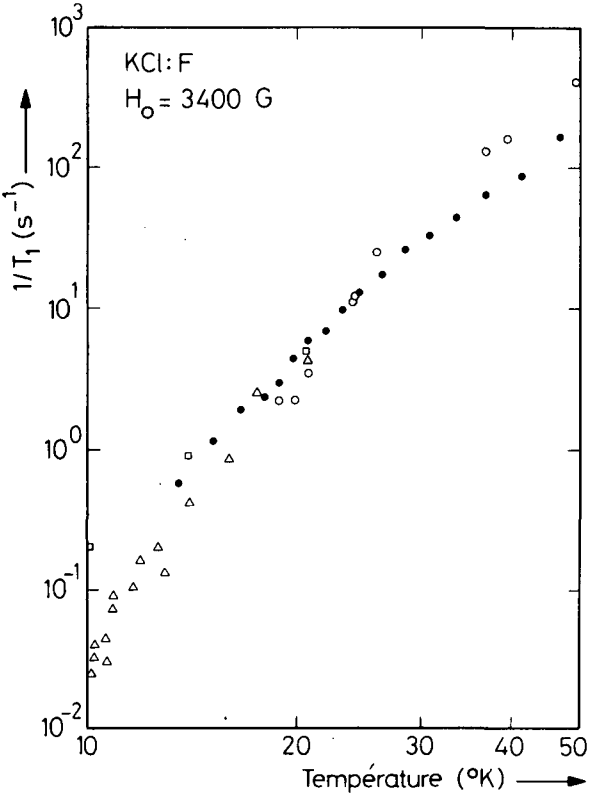

Fig. 19 Fréquence de relaxation spin-réseau en fonction de T. H = 3400 G. Conc. = 2 x 10^{17} cm^{-3}. W_p = 0. (●) nos mesures. (△,□) Feldman et al. /17/: centres créés électrolytiquement et (○) additivement.

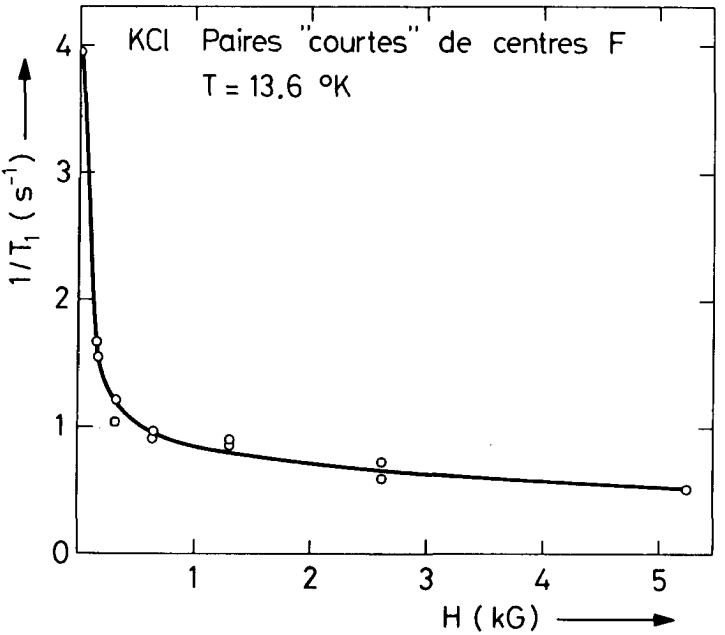

Fig. 20 Dépendance en champ magnétique de la fréquence de relaxation spin-réseau du fondamental. T = 13,6 °K. extrapolée à $W_p = 0$.

antisymétriques du triplet, puisque l'angle Ψ qui gouverne le mélange augmente (voir Form. II.10). Cette propriété particulière des paires a toujours été très gênante pour la mesure du temps de relaxation propre des centres F /17/, car à basse température, elle est déjà prédominante, même dans les cristaux peu dotés. La méthode optique que nous utilisons ici est très appropriée, puisqu'elle permet une mesure sélective de la relaxation des paires. Les centres isolés, en effet,

ne perturbent pas l'expérience, puisque leur luminescence demeure constante à l'enclenchement de l'excitatinn lumineuse.

Le calcul du temps de relaxation en fonction du champ magnétique pour des centres F voisins, basé sur la modulation de l'énergie d'échange, montre une dépendance avec H similaire à celle que nous observons expérimentalement /18/.

4.4. Peuplement des niveaux en fonction du champ magnétique

La conversion totale des paires "longues" en paires "courtes" n'a jamais été réalisée; on obtient toujours un mélange de paires diverses. Cependant, la lenteur relative des phénomènes transitoires observés sur les paires "courtes" permet de suivre isolément l'évolution de leurs populations en fonction du champ magnétique (Fig. 21). Pour réaliser cette mesure, nous avons enregistré la diminution de luminescence ΔL à l'enclenchement de la lumière d'excitation et reporté cette valeur en fonction du champ magnétique. On voit que le signal minimum, correspondant à la plus petite variation de population, est obtenu en champ nul. Cet effet s'explique aisément: A champ nul, la fréquence de relaxation spin-réseau atteint sa valeur maximale, et les populations des 4 niveaux de la paire tendent à s'égaliser, puisque cette relaxation entre en compétition avec le pompage optique. La différence de population, donc de luminescence, avec et sans pompage, est alors minimale.

4.5. Détection optique de la résonance paramagnétique

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 2, la résonance se fait non seulement entre les niveaux du triplet, mais également entre le triplet et le singulet. Son effet global, tout comme celui de la relaxation spin-réseau, est de restituer aux 4 niveaux de la paire les populations qu'ils possédaient à l'enclenchement du pompage optique, c'est-à-dire, un quart

de la population totale. La saturation de la résonance est caractérisée par l'équipeuplement des niveaux. Comme les états luminescents se repeuplent au détriment des autres, il s'ensuit une augmentation de luminescence; Si on étudie l'émission du cristal en fonction du champ magnétique, on observe sur celle-ci un pic d'augmentation à l'endroit correspondant à la résonance (voir Fig. 3). Lorsqu'on atteint la saturation, la hauteur de ce pic est sensiblement égale à la variation de luminescence ΔL détectée à l'enclenchement de l'excitation lumineuse. Comme les 4 niveaux sont des mélanges d'états, la résonance n'observe pas la règle de sélection $\Delta S = 0$. Les transitions entre le singulet et le triplet sont donc permises.

Il est possible de vérifier que la résonance paramagnétique des paires "courtes" a lieu dans l'état fondamental des 2 centres; A cet effet, on hâche la lumière d'excitation à une fréquence intermédiaire voisine de 100 Hz. On sait que, moins d'une milliseconde après le début de la demi-période obscure, tous les centres ont regagné l'état fondamental. Si on soumet le cristal à une courte, mais puissante impulsion de microondes (de largeur inférieure à 1 ms), soit pendant la demi-période obscure, soit pendant la demi-période lumineuse de l'excitation, on constate que le résultat est le même, conduisant dans les 2 cas à un accroissement de luminescence. Si la résonance n'avait pas lieu dans l'état fondamental de la paire, comme c'est le cas pour les paires "longues", l'impulsion agissant dans la demi-période obscure n'aurait aucun effet sur la luminescence.

4.6. Spectre de résonance paramagnétique

Le spectre de résonance paramagnétique des paires "courtes"

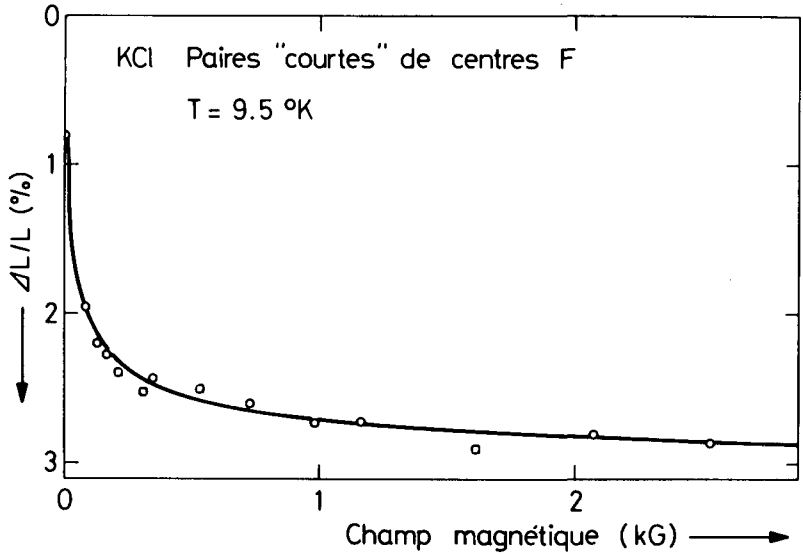

Fig. 21 Diminution relative de la luminescence à l'enclenchement de l'excitation en fonction du champ appliqué

se compose d'une seule ligne dont la largeur à mi-hauteur $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ atteint 52 ± 1 Gauss (Fig.22). Le facteur g est isotrope, mais dépend légèrement de la température (Fig. 23). Il tend asymptotiquement vers la valeur

$$g = 1,998 \pm 0,001$$

lorsque T augmente. Cette variation de g n'est pas observée sur l'état fondamental avec les paires "longues". Nous pensons que le déplacement du pic est une particularité du cycle de pompage optique, pompage qui induit vraisemblablement una polarisation nucléaire. En effet, si les noyaux sont polarisés, le champ magnétique qu'ils créent au voisinage des centres F s'additionne au champ appliqué, et la condition de résonance se trouve déplacée vers les champs faibles. L'agitation thermique tend à détruire cette polarisation, d'où l'observation

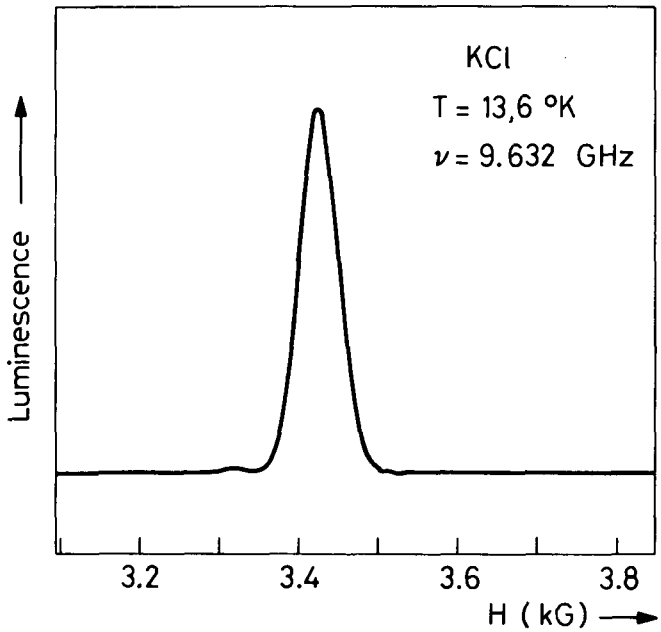

Fig. 22 Signal de résonance des paires "courtes".

d'un déplacement avec la température. Comme on le voit sur la Fig. 23, le déplacement du pic de résonance est de 8 G entre 5 et 40 °K, soit près d'un-sixième de la largeur de raie à mi-hauteur. Calculons la polarisation nucléaire responsable d'un tel effet:

Les mesures d'ENDOR sur l'état fondamental du centre F /12/

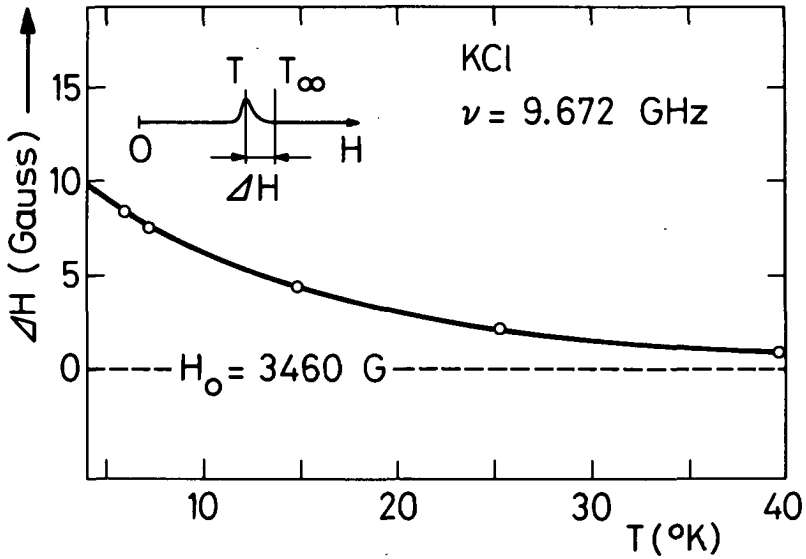

Fig. 23 Position du sommet du signal de résonance des paires "courtes" en fonction de la température.

montrent que seules les 2 premières couches K^I et Cl^{II} de potassium et de chlore contribuent de manière appréciable à la largeur de raie RPE. On trouve 6 ions K^+ dans la couche I et 12 ions Cl^- dans la couche II. La résonance électronique a lieu avec la condition

$$h\nu_e = g_e \mu_\beta H_o + m_I W_{hfs}$$

où $m_I W_{hfs}$ est un terme de structure hyperfine. Ce terme correspond à un champ magnétique nucléaire fictif

$$H_N = m_I W_{hfs} / g_e \mu_\beta$$

L'effet total produit par les 6 + 12 ions de spin I = 3/2 est

$$H_{N_{tot}} = \gamma \sum_{k=-3/2}^{3/2} k \, (6\nu_K + 12\nu_{Cl}) \, p_k$$

où $\gamma = h/g_e \mu_B$

$\nu_K = 20,7$ MHz
$\nu_{Cl} = 6,9$ MHz
} valeurs mesurées par la méthode ENDOR /12/

et p_k = population du sous-niveau k.

Donc,

$$H_{N_{tot}} = 73,5 \sum_{m_{I_k}=-3/2}^{3/2} m_{I_k} p_k$$

Or, à l'équilibre thermique, $p_k = Cte \exp(-g_N \mu_N H \, k / kT)$, où $H = H_o + H_e \simeq 2 H_o$, H_e étant le champ produit par l'électron à l'endroit d'un noyau. Pour $H_{N_{tot}}$ mesuré de 8 Gauss, on trouve

$$p_{k+1} / p_k = 0,916,$$

soit une polarisation nucléaire

$$P = \sum_k m_{Ik} \, p_k \Big/ 3/2 \sum_k p_k = 0,07$$

correspondant à une température de spin nucléaire de

$$T_{spin} = 0,8 \text{ mK.}$$

Une polarisation totale des noyaux déplacerait la ligne de résonance d'environ 110 Gauss.

L'origine de cette polarisation nucléaire est à chercher dans la conservation du moment cinétique lors de la relaxation spin-réseau du système électronique /19/. On peut envisager la présence d'opérateurs I^+S^- et I^-S^+ dans l'hamiltonien de la relaxation, induisant des transitions $\Delta M_I = -\Delta M_S =$

$= \pm 1$, la relaxation électronique se faisant à sens unique (singulet ⟶ triplet) à cause de la présence de toutes les paires dans l'état singulet, il apparaît très rapidement une polarisation des noyaux en contact avec les centres F. Cette polarisation se transmet en peu de temps à tout le cristal, par diffusion de spin.

4.7. Saturation de la résonance paramagnétique

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'effet de la résonance et celui de la relaxation peuvent se grouper sous le même terme

$$W = W_{RF} + W_R$$

Par conséquent, si l'on veut étudier le phénomène de saturation au moyen du modèle phénoménologique du Chap. 2, il faut remplacer dans les diverses expressions W par $W_{RF} + W_R$. L'effet de la résonance sur la luminescence des paires "courtes" peut alors s'écrire

$$(L / \Delta L)_{\gamma} - (L / \Delta L)_{\gamma \to \infty} = A \gamma^{-1}$$

où $A = n (4 + k\alpha)^2 / 3N (1 - k) k\alpha$

et $\gamma = W_{RF} / W_R$

$\alpha = W_P / W_R$.

Cette loi de saturation est bien vérifiée expérimentalement (Fig. 24), moyennant une condition: Toutes les paires "courtes" doivent entrer en résonance simultanément, ou dans un temps court par rapport au temps de relaxation spin-réseau. Ceci n'est généralement pas possible, puisqu'on sait /20/ que la ligne de RPE est inhomogénement élargie, c'est-à-dire qu'elle

est composée d'un grand nombre de raies élémentaires, de largeurs petites par rapport à la largeur globale, et distribuées suivant une gaussienne. L'application de la puissance microonde à une valeur fixe du champ ne permet de saturer que quelques raies élémentaires seulement. Ainsi, seule une fraction des paires est perturbée par la résonance.

Pour surmonter cette difficulté, nous modulons le champ magnétique sur une profondeur d'environ 30 G autour du pic de résonance, à une fréquence voisine de 30 kHz, amenant ainsi tous les centres F en résonance dans un temps court vis-à-vis du temps de relaxation spin-réseau. De cette manière, on atteint la saturation avec une puissance radio-fréquence de 10 mW déjà (Fig. 25a), alors que sans modulation, 170 mW suffisent à peine à obtenir le tiers du signal à saturation (Fig. 25b).

La saturation d'un paquet de spins est suivie d'une diffusion de la polarisation à travers toute la ligne de RPE. Cette diffusion n'étant pas très rapide, il est possible de voir son influence sur la luminescence à l'enclenchement des microondes: Alors qu'avec une modulation du champ magnétique, la forme de la luminescence à l'enclenchement de la radio-fréquence est une pure fonction exponentielle du temps, celle qu'on obtient sans modulation revêt une forme plus compliquée, à cause de la diffusion de spin (Fig. 26). En revanche, même dans ce cas, le déclin de la luminescence à l'interruption des microondes est purement exponentiel, puisque les mêmes conditions sont appliquées à toutes les paires.

4.8. Effet d'une trempe rapide à basse température

Comme le montre la Fig. 22, le spectre de résonance des paires de centres F ne présente aucune structure fine résolue, et ressemble beaucoup à celui des centres isolés.

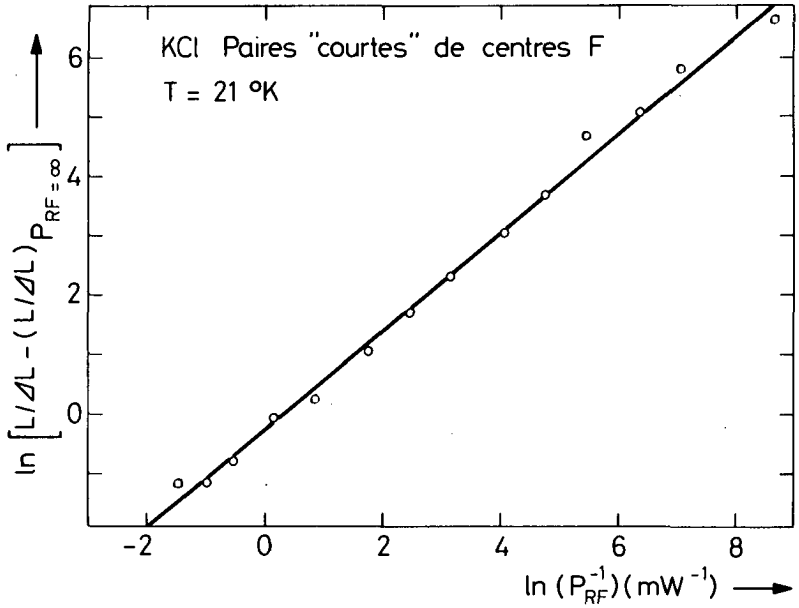

Fig. 24 Loi de saturation du signal de résonance avec la puissance microonde. Le champ magnétique est modulé sur 30 G autour du sommet du signal à la fréquence de 30 kHz. Concentration: 2×10^{17} cm^{-3}. Facteur de qualité de la cavité Q = 5000.

Ce n'est pas étonnant, si on examine l'hamiltonien de spin de la paire dans l'état fondamental. Dans cet état, à cause du faible recouvrement des fonctions d'onde orbitales de chaque centre, la constante d'échange J est relativement petite. Elle est du même ordre de grandeur que l'énergie hyperfine. Si on parvient à la rendre plus grande (par exemple en diminuant la distance entre les centres), on peut s'attendre à observer la division de la ligne en 2 pics symétriques, correspondant aux transitions a et b de la Fig. 27. C'est ce que nous avons tenté de faire par un traitement thermique et optique adéquat.

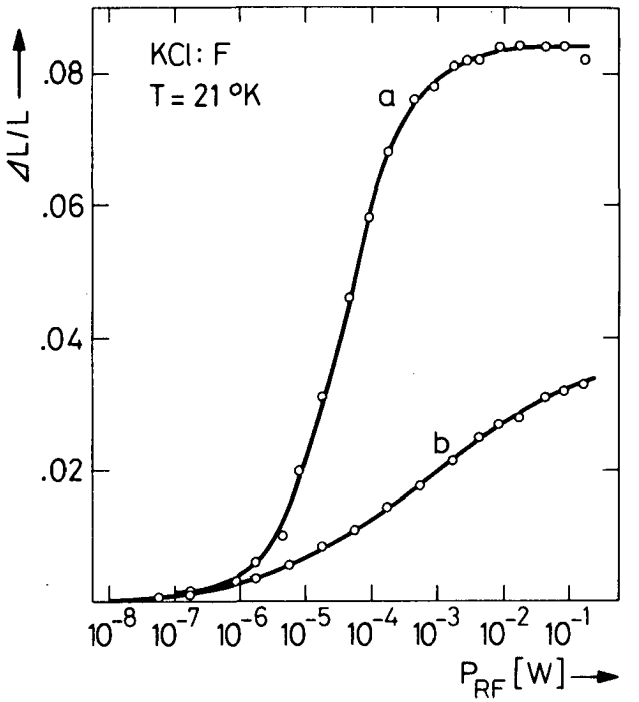

Fig. 25 Signal de résonance des paires "courtes" en fonction de la puissance microonde.

a) Champ magnétique modulé

b) Champ non-modulé

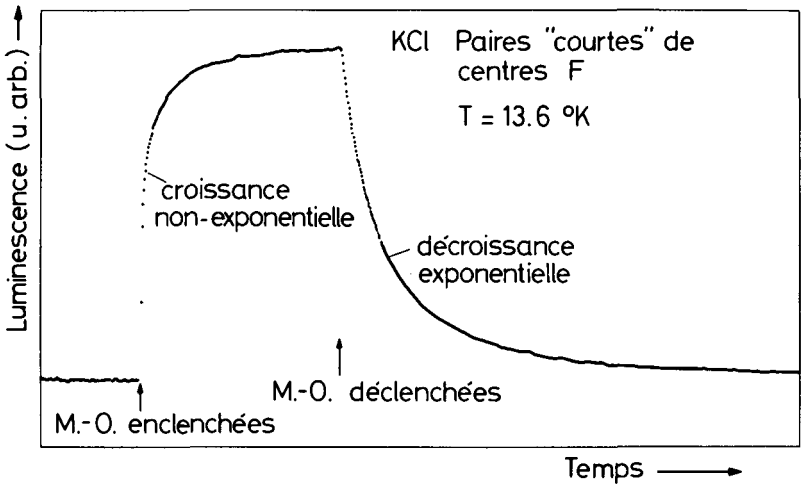

Fig. 26 Evolution de la luminescence des paires "courtes" à l'enclenchement et au déclenchement des micro-ondes. Puissance: 10 mW.

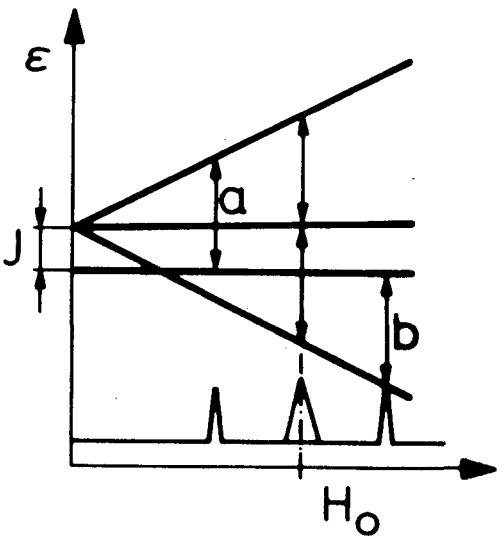

Fig. 27 Schéma de niveaux d'une paire "courte". Apparition de pics symétriques pour les valeurs élevées de J.

Puisqu'une telle structure n'apparaissait pas après le blanchiment des centres à température ambiante, nous pouvions supposer qu'au-delà d'un rapprochement critique, les 2 centres F s'associaient spontanément pour former un centre M. Il est raisonnable de penser que la distance critique en question dépend de la température du cristal par l'intermédiaire d'un facteur de Boltzmann contenant l'énergie d'activation pour la migration des centres F. Si on désire "geler" les centres dans des sites très voisins, il faut abaisser le plus rapidement possible la température de l'échantillon après le blanchiment optique. C'est ce que nous avons fait en utilisant le dispositif de la Fig. 28, où le cristal est en bon contact thermique avec un corps de chauffe noyé dans le fond de la cavité.

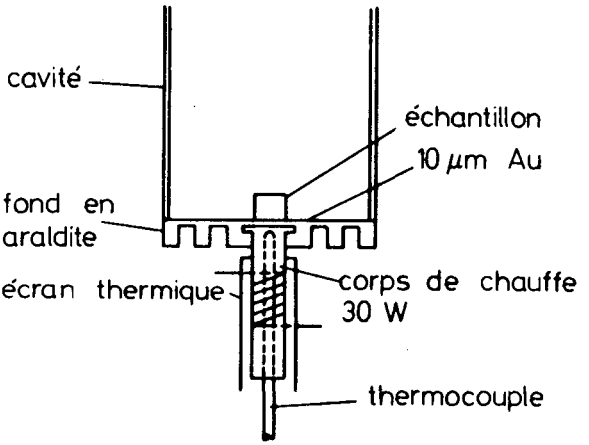

Fig. 28 Modification de la cavité microonde pour l'application de trempes rapides.

L'ensemble possède une inertie thermique très faible, et le flux d'hélium gazeux ascendant permet d'abaisser la température entre 300 et 100 ^{o}K en moins d'une minute.

Le déroulement des opérations est le suivant: La masse en cuivre de la cavité est maintenue à la température de l'hélium liquide et le fond est chauffé jusqu'à 0 ^{o}C. On procède alors rapidement au blanchiment optique (15 secondes), puis on coupe le chauffage du cristal et on active l'arrivée d'hélium. Evidemment, les contraintes mécaniques sur la plaque de fond sont énormes. Elles limitent l'utilisation du système à une demi-douzaine de traitements, après quoi le fond en matière plastique se fissure, entraînant la détérioration du facteur de qualité de la cavité.

Le résultat de ce traitement est reporté sur la Fig. 29 pour différents échantillons de KCl. En plus de la large raie centrale due aux paires "courtes" de J relativement petit, apparaissent 4 paires de raies attribuées respectivement aux paires de centres F (0 2 4), (1 1 4) et (0 3 3), (0 0 4) et enfin (1 2 3). Les nombres donnés ici sont, au signe près, les coordonnées - en nombre de distances interioniques - d'un membre de la paire par rapport à l'autre en position (0 0 0). Dans cette description, le centre M prend les indices (0 1 1).

Les paires plus courtes que (1 2 3) possèdent une énergie d'échange qui ne permet plus à leurs raies de figurer dans le spectre. Ce sont, dans l'ordre des distances décroissantes: (2 2 2), (0 1 3), (0 2 2), (1 1 2) et (0 0 2). Par des mesures optiques /21/, on sait que l'énergie d'échange du centre M est de 0,064 eV, soit plus de 1000 fois l'énergie du quantum de microonde. On voit donc que l'énergie d'échange diminue très rapidement avec la distance. Pour identifier les paires

de raies, nous avons utilisé une expression de la fréquence d'échange entre 2 centres F calculée par S c h w ö r e r et W o l f /22/ sur le modèle de la molécule d'hydrogène d'après Heitler et London. La fréquence d'échange vaut

$$\omega_a = 1/\varepsilon \cdot 5{,}58 \times 10^{-2} \left| A^H(n) \right|$$

où $\varepsilon = 4{,}68$ est la constante diélectrique statique du cristal et $A^H(n)$ l'intégrale d'échange entre 2 centres F séparés par n distances interioniques. Les valeurs calculées sur la base de ce modèle sont données graphiquement sur la Fig. 29, avec les indices des paires concernées. L'accord trouvé est bon et constitue une preuve tangible de l'existence des paires de centres F.

Sur les spectres c et d de la Fig. 29, correspondant à un blanchiment plus poussé, on aperçoit une paire de raies qui n'appartiennent pas à la suite des paires "courtes" décrite plus haut. Comme nous le verrons plus loin, on peut également imaginer une paire de défauts constituée d'un centre F et d'un centre M voisin dans l'état triplet. Il est possible que cette paire de raies supplémentaires soit due à une telle association.

Une conclusion s'impose d'ores et déjà: Puisque les paires telles que (1 2 3) sont détectables par notre méthode de détection optique, c'est que leurs propriétés sont voisines, voire identiques à celles d'indices supérieurs qui contribuent à la raie de résonance centrale. Dans KCl, par conséquent, la limite inférieure des paires "courtes" est plus petite que $(1^2 + 2^2 + 3^2)^{\frac{1}{2}} = 3{,}74$ distances interioniques. La limite supérieure, quant à elle, ne semble pas aussi bien marquée, car il n'existe aucun critère expérimental précis pour la fixer.

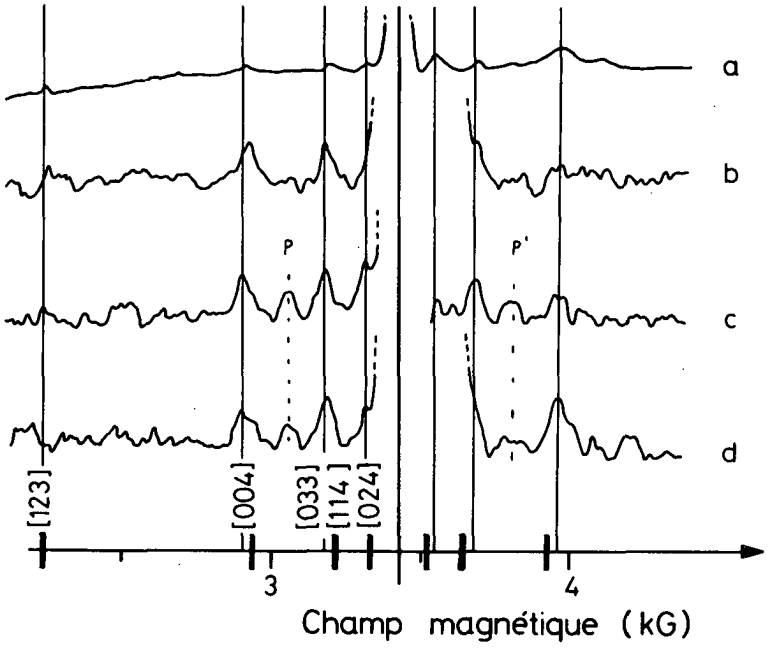

Fig. 29 Signaux de résonance obtenus après des trempes rapides d'échantillons de KCl pur. Les blanchiments ont été faits à environ 0 °C pendant une durée de a) 10 s b) à d) environ 1 à 3 minutes. Mesure à 13,6 °K. Les positions calculées sont données sur l'axe du champ. Les pics P et P' peuvent appartenir à des paires F - M.

5. RESONANCE NUCLEAIRE ET DOUBLE RESONANCE

5.1. Introduction

La technique de double résonance électronique et nucléaire "ENDOR", décnuverte par F e h e r /23/ et appliquée par L o r d /24/ et S e i d e l /12/ aux centres F est la mieux adaptée à la détermination exacte de l'environnement d'un centre paramagnétique, pour autant que les noyaux voisins ne possèdent pas un moment magnétique nul. Elle permet de mesurer le couplage hyperfin entre l'électron et les noyaux des 8 à 10 premières couches d'ions voisins, ainsi que la symétrie du centre. La méthode traditionnelle pour observer cette double résonance est la suivante: Le cristal, placé dans une cavité, est soumis à un champ microonde de fréquence et d'intensité fixes. La valeur du champ magnétique est ajustée en un endroit quelconque de la raie de résonance électronique. Si la puissance microonde est suffisante, on parvient à saturer partiellement la résonance. Pour détecter cette saturation, on mesure au moyen d'un pont microonde la puissance réfléchie par la cavité. Comme la raie de résonance est élargie de manière inhomogène, on observe en fait uniquement la saturation du paquet de spins qui satisfait à la relation

$$h\nu_{no} = \left| g_e \mu_B H_o m_s + \sum_{i=1}^{N} (m_s m_{I,i} W_{hfs,i} - g_{I,i} \mu_B H_o m_{I,i}) \right|$$

où ν_{no} est la fréquence microonde

g_e et $g_{I,i}$ les facteurs de Landé électronique et nucléaires

et $W_{hfs,i}$ les constantes d'interaction hyperfine.

Au moyen d'une bobine située au voisinage du cristal, et alimentée en radio-fréquence ($0{,}1 < \nu_{RF} < 100$ MHz), on induit

des transitions entre les niveaux nucléaires. Ces transitions ont pour effet de diminuer la saturation en transformant certains paquets de spin en d'autres et amenant en moyenne un plus grand nombre de centres en résonance à la fréquence ν_{no}. On observe alors, sur la diode de détection du spectromètre microonde, une augmentation d'absorption de puissance, périodique et de fréquence identique à celle du hâchage de la puissance RF. En balayant la fréquence de l'oscillateur, on obtient le spectre d'ENDOR, constitué en première approximation de paires de raies symétriques correspondant respectivement aux 2 orientations possibles du spin électronique dans le champ H_o : $m_s = \mp \frac{1}{2}$. Ces raies apparaissent aux fréquences

$$\nu_\pm = \left| \frac{1}{2h} W_{hfs} \pm \nu_k \right|$$

ν_k = fréquence de Larmor du noyau k.

Récemment, F e h e r /30/ a montré que la saturation de la RPE n'était pas indispensable pour observer l'ENDOR, mais qu'il suffisait que les noyaux soient légèrement polarisés. La destruction de cette polarisation par le champ de radio-fréquence produit alors un déplacement de la raie de RPE, et c'est ce déplacement qui est mesuré.

5.2. Détection optique de l'ENDOR

Il est évident que nous ne pouvons pas employer la technique traditionnelle de l'ENDOR pour l'étude des paires "courtes" de centres F, puisque leur spectre serait masqué par celui, beaucoup plus important, des centres isolés. Aussi avons-nous utilisé une technique de détection optique qui est mieux appropriée, puisqu'elle est insensible aux centres isolés.

La cavité microonde, munie d'une bobine radio-fréquence, a été décrite précédemment (Fig. 8). La différence essentielle entre les 2 techniques réside dans le mode de détection.

Au lieu d'enregistrer les variations d'absorption microonde, nous observons le changement de luminescence provoqué par le champ de radio-fréquence. L'action conjointe des microondes et de la radio-fréquence est strictement la même que dans la détection traditionnelle. En détection optique cependant, la résonance nucléaire agit essentiellement sur les noyaux voisins des paires non-luminescentes, amenant un excès de centres en résonance, et par conséquent, un gain de luminescence. Un spectre typique obtenu par cette méthode est donné sur la Fig. 30.

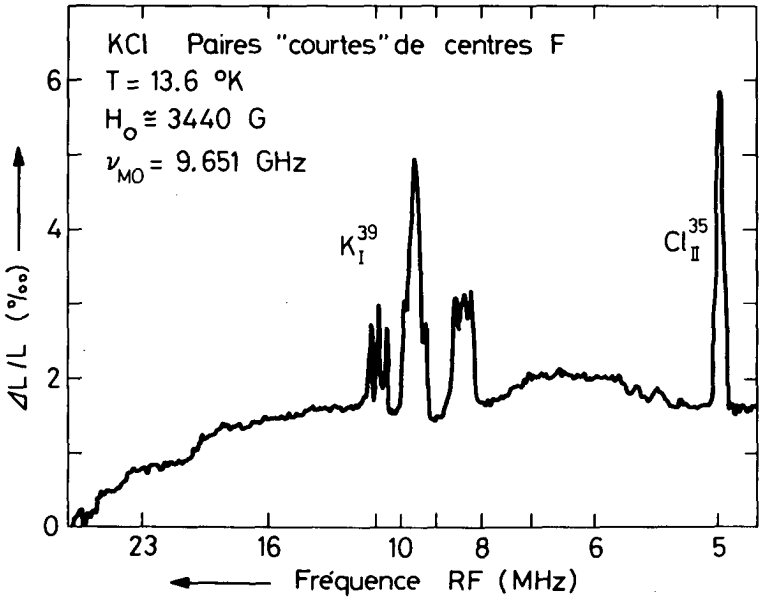

Fig. 30 Portion du spectre d'ENDOR des paires "courtes" détecté optiquement.

Ce spectre, provenant d'un cristal ayant subi le même traitement que pour l'étude de la RPE (voir Chap. 4) est identique

à celui des centres F isolés obtenu par S e i d e l /12/ et confirme définitivement la nature des centres paramagnétiques dont sont constituées les paires. Deux remarques doivent être faites:

-Le second électron de la paire ne perturbe pas de façon sensible le spectre d'ENDOR. Pour qu'un tel effet soit juste observable, il faudrait que l'un des noyaux de la couche IV (dernière couche sensible dans notre expérience) du premier centre appartienne également à la 4ième couche du second centre. Dans ces conditions, chaque ligne du spectre se diviserait en 2 lignes, correspondant respectivement aux états singulet et triplet de la paire. Il faut remarquer qu'à cause de la nouvelle symétrie axiale, tous les noyaux d'une couche n'auraient plus le même environnement, ce qui compliquerait passablement le spectre. On peut donc affirmer que la longueur de la paire est en moyenne supérieure à 2 distances Cl_{IV} - centre F, soit 4 distances interioniques, et ceci dans les conditions usuelles de blanchiment (pas de trempe rapide à basse température).

-Lorsqu'on mesure la hauteur de l'un des pics (par exemple Cl^{35}_{II}) en fonction de la puissance microonde (Fig. 31), on s'aperçoit avec étonnement qu'à puissance nulle, environ la moitié du signal subsiste encore ($P_{MO} = 0$) . De plus, le spectre obtenu en balayant la fréquence de l'oscillateur et en maintenant fixe le champ est rigoureusement le même quant à la position des raies, avec ou sans microondes. L'étude de ce phénomène est intéressante en soi, et fait l'objet du chapitre suivant.

5.3. Résonance magnétique nucléaire détectée optiquement

Contrairement à celui de l'ENDOR, le mécanisme en présence duquel nous sommes ici ne fait pas appel à la résonance électronique, puisqu'il ne nécessite pas de microondes. On peut donc le traiter comme une résonance nucléaire pure.

Son étude expérimentale s'en trouve simplifiée, car on peut supprimer la cavité microonde et, en améliorant la bobine, augmenter le champ magnétique radio-fréquence. Le dispositif

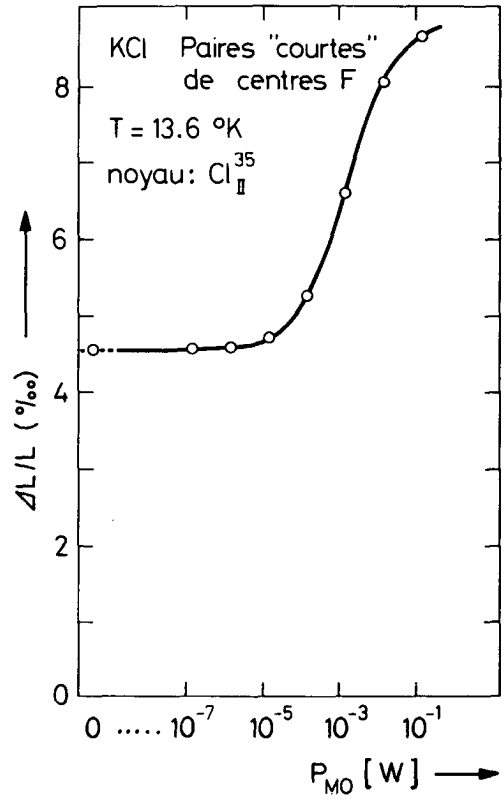

Fig. 31 Hauteur relative du pic ENDOR à 5 MHz en fonction de la puissance microonde. H_o = 3440 G. On constate la présence d'un signal, même en l'absence de M-O.

expérimental a été décrit au Chap. 3 (Fig. 9). L'absence de microondes permet d'éviter le fond continu qui apparaît de manière gênante sur les spectres d'ENDOR (voir Fig. 30), et

qui provient, comme l'a montré S e i d e l /25/ de la modulation du champ magnétique statique par la composante du champ radio-fréquence qui est parallèle au champ statique. Cette modulation provoque une augmentation globale de la luminescence par le passage quasi simultané d'un grand nombre de paquets de spin à la résonance électronique. Elle est de même nature que celle que nous avons utilisée au Ch.3 pour étudier la saturation de la résonance.

Un avantage supplémentaire de la RMN sur l'ENDOR est de permettre l'étude d'un spectre en variant soit la fréquence, soit le champ magnétique (Fig. 32). Il est ainsi possible de mesurer directement le facteur g nucléaire et d'identifier les noyaux des différents isotopes.

Pour comprendre le mécanisme observé ici, il faut se rappeler que les états des paires "courtes" ne sont pas des états purs (singulet ou triplet). Les parties électroniques des fonctions d'onde dépendent sensiblement de la différence des environnements nucléaires des 2 membres de la paire. Dans un champ appliqué de 3400 G, les états $m_s = \pm 1$ du triplet sont relativement purs. En revanche, l'état $m_s = 0$ et le singulet sont fortement mélangés. Les coefficients du mélange dépendant des états de spin nucléaires. Leur différence d'énergie est voisine de l'énergie d'interaction hyperfine lorsque le couplage d'échange est inférieur à cette dernière. La probabilité de transition par RMN entre les niveaux médians de la Fig. 33 est finie: Les états électroniques intervenant dans l'élément de matrice de transition ne sont pas orthogonaux car les états nucléaires initial et final sont différents. De plus, la transition est possible à partir de chaque état nucléaire . C'est pourquoi, comme le montre la Fig. 31, l'effet de la RMN sur la luminescence est comparable en intensité à celui de l'ENDOR.

L'évolution d'une raie de RMN a été étudiée en fonction de

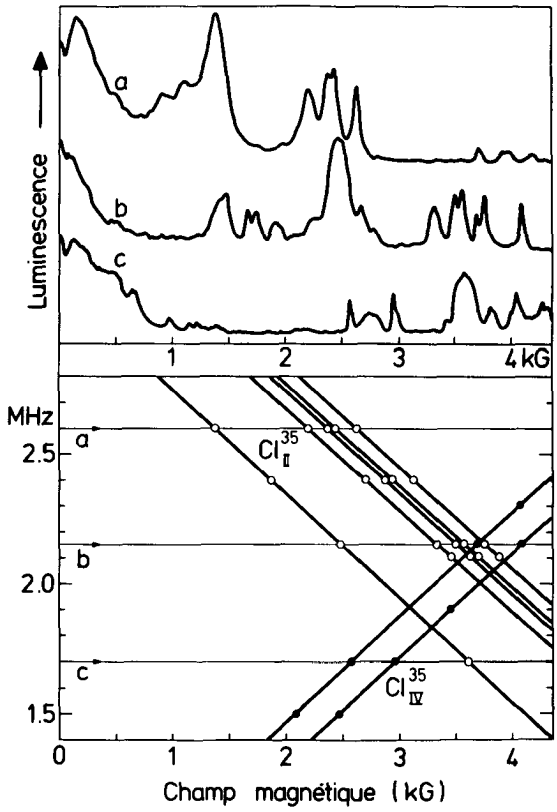

Fig. 32 Spectrea de résonance nucléaire en fonction du champ magnétique pour 3 valeurs fixes de la fréquence de l'oscillateur a)2,6 MHz b)2,15 MHz c)1,7 MHz. La partie inférieure de la Fig. donne la position de quelques raies dans le plan champ magnétique - fréquence.

l'intensité lumineuse, mais les résultats sont difficiles à interpréter, car il n'existe pas de théorie, ni même de modèle phénoménologique simplifiés qui soient suffisament précis.

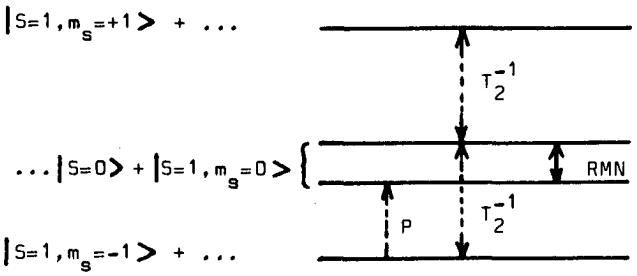

Fig. 33 Schéma de niveaux simplifié et transitions électroniques.

Nous donnons cependant sur la Fig. 34 la fréquence de relaxation au déclenchement du champ radio-fréquence en fonction de l'intensité lumineuse. La valeur extrapolée à intensité nulle

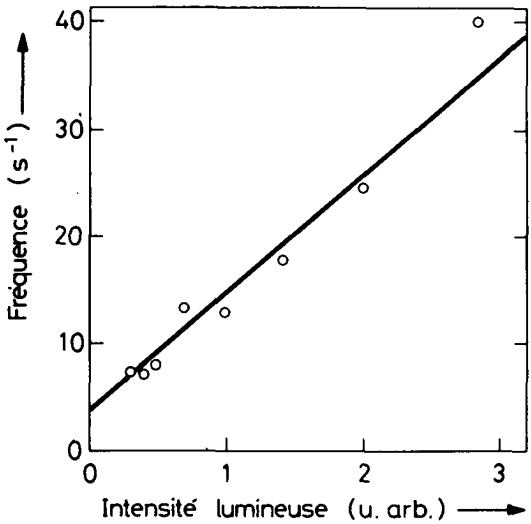

Fig. 34 Fréquence de relaxation de la luminescence en fonction de l'intensité lumineuse mesurée au déclenchement de la radio-fréquence. Pic de Cl^{35}_{II} à 5 MHz. H_o = 3440 G. T = 13,6 °K.

est intéressante à relever puisqu'elle est , aux erreurs près, la même que celle de la résonance électronique (voir Fig. 16). Par cette mesure, on peut donc affirmer que le couplage entre le centre F et les noyaux voisins est suffisament grand pour permettre à ces derniers de se relaxer par l'intermédiaire du centre F, diminuant considérablement leur temps de relaxation spin-réseau.

La Fig. 35 montre la dépendance de l'inverse de la hauteur d'une raie de RMN en fonction de l'inverse de l'intensité lumineuse. La droite obtenue caractérise une saturation de l'effet optique pour une valeur donnée de la puissance radio-fréquence.

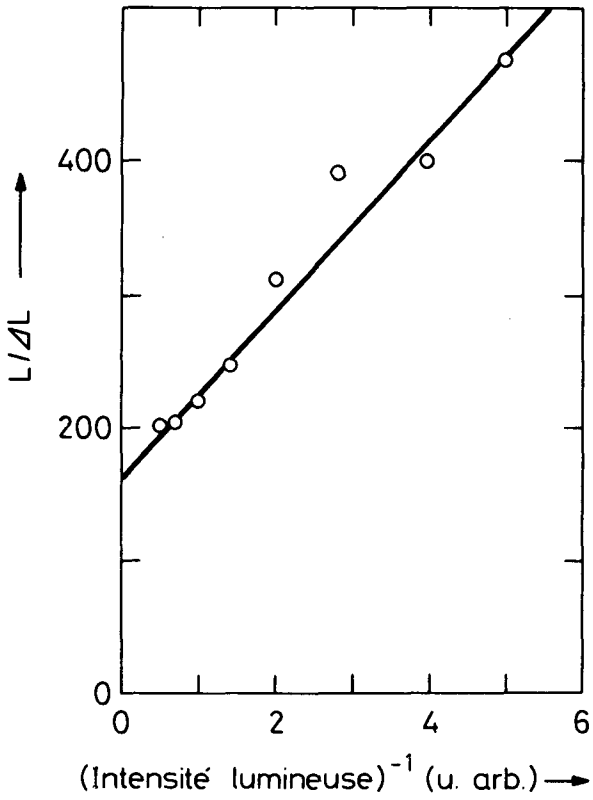

Fig. 35 Evolution avec l'intensité lumineuse d'une raie de RMN. Mêmes conditions expérimentales que pour la Fig. 34.

6. DISCUSSION ET CONCLUSION

6.1. Comparaison entre paires "longues" et paires "courtes"

Une caractéristique essentielle distinguant la résonance électronique des paires "courtes" de celle des paires "longues" est que la première a lieu principalement dans l'état fondamental de la paire, et la seconde dans l'état excité relaxé et dans l'état fondamental de l'un des membres. Dans le premier cas, la résonance provoque l'égalisation des populations du fondamental, et dans le second, elle transforme dans leur état excité des paires luminescentes en paires non-luminescentes. Les premières ont un entourage nucléaire polarisé sous l'action de la lumière, conduisant à un déplacement du pic de résonance et permettant des meaures de résonance nucléaire. Rien de tel n'est observé pour les secondes, à cause de l'égalisation très rapide des populations du fondamental par la relaxation spin-spin.

La raison pour laquelle les paires "courtes" ne peuvent pas être détectées dans l'état excité relaxé est la suivante: Le terme d'échange, très grand dans cet état, est une fonction de la distance entre les 2 centres. Comme il existe une distribution quasi continue des distances, les états d'énergie sont distribués de la même façon, et le spectre de résonance s'étend sur tout le domaine du champ. L'action des microondes en un point quelconque du champ magnétique ne peut pas être observée.

La relaxation spin-spin établit l'égalité des populations des 3 niveaux triplets des paires "courtes", mais ne connecte pas ces niveaux avec celui de l'état singulet. Pour les paires "longues", en revanche, les 4 niveaux du fondamental sont fortement connectés par cette relaxation.

Quant à la relaxation spin-réseau, elle est pratiquement la même dans les 2 cas, mais son action sur les 2 types de paires est très différente. Pour les paires "longues", elle ne se manifeste que dans l'état excité relaxé, où elle entre en compétition avec la résonance. Pour les paires "courtes" en revanche, elle s'oppose à l'action du pompage optique en établissant un contact entre les états triplets et singulet.

6.2. Dimension des paires "courtes"

La concentration en centres M d'un cristal de KCl pur, irradié aux rayons X à la température de l'azote liquide, augmente approximativement d'un facteur 50 si, après l'irradiation, on porte le cristal à température ambiante /26/. Connaissant cette augmentation de concentration, et sachant qu'à la température de l'irradiation les centres F sont stables et leur distribution homogène (hypothèse), on peut déterminer à partir de quelle distance 2 centres se groupent spontanément à température ambiante pour former un centre M. La probabilité pour que 2 centres F soient produits sur des sites voisins est proportionnelle à $(n_F / N)^2$, où n_F est la concentration des centres F et N celle des sites d'anions dans le cristal. Comme il existe 12 possibilités de former un centre M en ajoutant à un centre F donné un autre centre F, la concentration des centres M atteint

$$n_M = 12\ n_F^{\,2} / N$$

après l'irradiation à basse température.

Puisque cette concentration augmente d'un facteur 50 lorsqu'on porte le cristal à température ambiante, il faut que le nombre de configurations de 2 centres F thermiquement instables soit 50 x 12 = 600. Après sommation de toutes les configurations de paires "courtes" possibles, on voit que ce nombre est atteint à une distance d'environ 6 longueurs interioniques

d'un centre F donné.Comme nos paires "courtes" ont été introduites à température ambiante, leur dimension minimale est donc nécessairement voisine de 6 distances interioniques. Nous avons vu cependant qu'il était possible de réduire cette longueur à moins de 4 distances interioniques par un traitement thermique et optique adéquat.

6.3. Durée de vie des centres F' associés

Dans notre modèle, la désexcitation non-radiative conduit à la formation d'une paire F' + lacune anionique qui est métastable. La confirmation de l'existence de ce processus n'a pas pu être établie, probablement à cause de la trop courte durée de vie de cette paire. Cependant, des mesures récentes sur des cristaux non-blanchis mettent en évidence la validité de ce modèle. En effet, dans des conditions particulières, l'application de la RPE permet de modifier les constantes d'absorption optique des bandes F et F'. De plus, une variation de la lumière transmise est observée dans ces bandes lorsqu'on augmente le champ magnétique. Nous en concluons à l'existence de paires intermédiaires entre les paires "longues" et les paires "courtes" et dont les centres F' associés possèdent une durée de vie assez grande. La durée de vie de ces centres dépend donc fortement de leur distance à la lacune anionique associée . Cette conclusion a été admise par S c h m i d et W o l f /7/ qui observent au déclenchement de la lumière de pompage un déclin des centres F' composé d'une superposition d'exponentielles décroissantes, dont les temps caractéristiques diminuent lorsque la concentration initiale des centres F augmente.

Les mesures d'absorption optique modulée /27/ ont également montré que la diminution de la distance entre 2 centres F (par l'augmentation de la concentration) permettait de réduire

la durée de vie des centres F' associés. Dans le cas des paires "courtes", les résultats négatifs de non mesures d'absorption modulée indiquent une durée de vie inférieure à 1 ms pour les centres F' associés. Dans un cristal faiblement coloré et non-blanchi, on peut enregistrer en revanche des temps de plusieurs minutes, ce qui permet de blanchir temporairement la bande F à 170 ^{o}K.

6.4. Etat de la recherche sur les paires de centres F. Quelques suggestions

La recherche sur les paires de centres F a débuté en 1968 /10/. Pratiquement tous les résultats ont été obtenus dans notre Institut. Initialement, l'utilisation de cristaux peu dotés et protégés de l'action de la lumière à température ambiante a permis de mesurer les propriétés intrinsèques des paires "longues". Le principal intérêt de ces paires fut l'observation très aisée de la résonance de l'état excité relaxé.

Le blanchiment optique à température ambiante fit apparaître un nouveau type de paires, les paires "courtes", dont les propriétés optiques et magnétiques diffèrent totalement des précédentes. La polarisation nucléaire qui les accompagne ouvre la voie à d'intéressantes mesures optiques de la RMN. Cette technique semble prometteuse pour la détermination du site d'impuretés introduites volontairement en vue de perturber la désexcitation non-radiative.

Nous suggérons en outre la poursuite des mesures de détection optique dans 3 secteurs:

a) L'étude du centre M triplet perturbé par le voisinage d'un centre F. On peut s'attendre à tirer beaucoup de renseignements sur les mécanismes de création et d'annihilation d'un tel centre par l'utilisation de notre méthode.

A température ambiante, lorsqu'on soumet un cristal contenant des centres F à un blanchiment de plus en plus poussé, on observe dans le spectre d'absorption optique l'apparition de centres M (F_2), puis de centres R (F_3). Ces nouveaux centres colorés sont succeptibles de former des paires "courtes" mixtes avec des centres F voisins, et donnent lieu à de nouvell s raies dans le spectre de détectinn optique de la RPE (Fig. 36) Les raies observées à la moitié et au tiers du champ qui correspond à la résonance des centres F sont attribuées aux paires formées d'un centre F, et respectivement, d'un centre M triplet et d'un centre R quadruplet.

Dans l'état fondamental, le centre M n'est pas détectable puisqu'il est diamagnétique (état singulet). Cependant, sous l'effet de la lumière de pompage absorbée par la bande F, une conversion partielle en triplets s'opère par l'échange d'un électron avec un centre F voisin /28/. La durée de vie de l'état triplet est de 50 secondes environ. Sous l'action du pompage, par conséquent, une concentration importante de paires mixtes peut être obtenue.

La position en champ magnétique des raies de résonance indique que nous avons affaire respectivement à des transitions du type $\Delta m_s = \pm 2$ et ± 3. Elles sont permises grâce aux mélanges entre états sous l'action du champ hyperfin, qui est différent sur les 2 membres de la paire.

La présence de ces nouvelles raies de résonance montre que le centre $\tilde{F}^*$ se comporte de la même manière avec un centre M triplet-ou un centre R quadruplet- qu'avec un autre centre F: La lumière de pompage peuple préférentiellement un niveau non-luminescent de la paire, et la résonance, rétablissant l'équilibre, provoque une augmentation de luminescence.

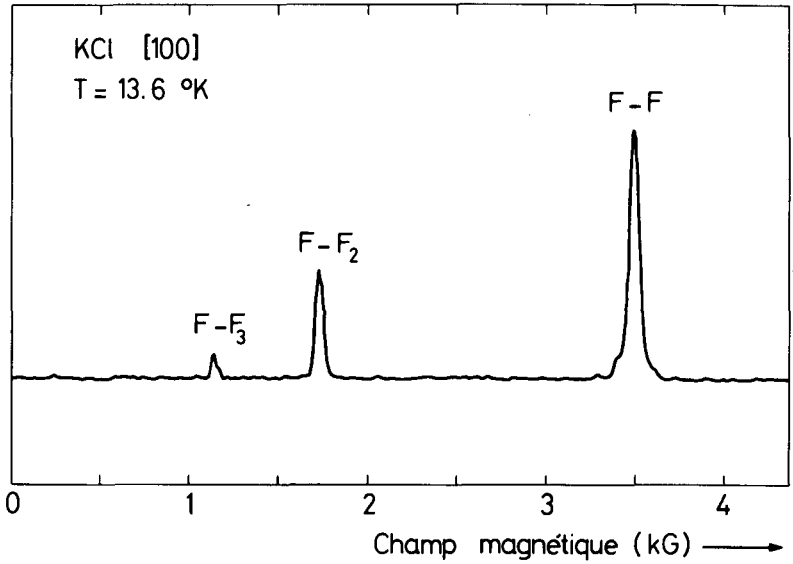

Fig. 36 Spectre de détection optique de la résonance électronique d'un cristal fortement blanchi.

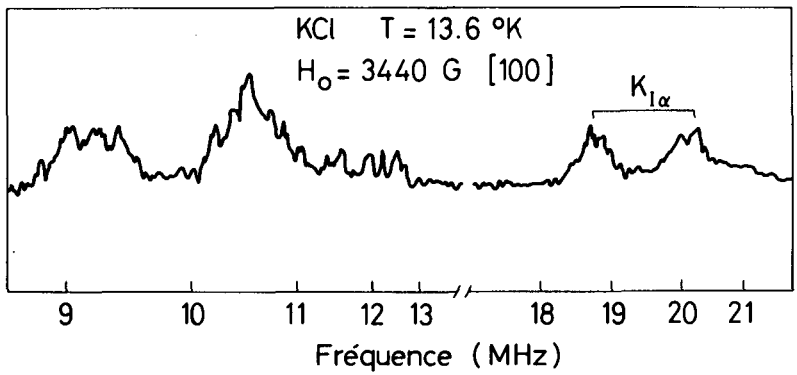

Fig. 37 Spectre de RMN détectée optiquement, montrant la présence de centres M triplets (raies $K_{I\alpha}$).

La détection optique de la RMN nous a permis de confirmer la présence de centres M dans certaines paires. En plus des raies habituelles correspondant aux paires inchangées, on observe les raies caractéristiques de l'état triplet du centre M /28/. Les plus aisées à identifier apparaissent à environ 20 MHz et correspondent au noyau de potassium $K^{39}_{I\alpha}$ (plus proche voisin des lacunes anioniques) (Fig. 37).

Les techniques de résonance paramagnétique électronique et nucléaire par détection optique semblent particulièrement bien adaptées à l'étude des états métastables des centres M et R et peuvent constituer un complément très précieux aux mesures d'absorption optique. N'ayant pas personnellement entrepris à fond l'étude de ces centres, nous suggérons cependant l'utilisation de ces techniques pour élucider le problème des centres M triplets, étude entreprise de longue date dans de nombreux laboratoires, mais progressant lentement, faute d'une technique adéquate /29/.

b) L'étude de la transition entre paires "longues" et paires "courtes". La modification radicale des propriétés doit se faire progressivement lorsque la distance diminue. Notamment, la variation d'absorption sous l'action de la résonance pourrait être une propriété intrinsèque de paires intermédiaires.

c) L'étude de paires constituées d'un centre F et d'un ion paramagnétique. Si la désexcitation non-radiative du centre F est possible dans ce cas, on pourrait envisager de détecter la RPE de l'ion paramagnétique via la luminescence des centres F.

Comme nous le voyons par ces quelques remarques, nous ne prétendons pas avoir épuisé le sujet des paires de centres F. Nous espérons néanmoins avoir montré l'utilité d'une méthode de détection très simple, sans laquelle l'étude des paires de centres F aurait été impossible.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier très chaleureusement mon directeur de thèse, M. le Professeur C. Jaccard, pour les innombrables et enrichissantes discussions qu'il m'a accordées, et l'appui théorique efficace qu'il m'a assuré.

Je témoigne ma vive gratitude à M. le Professeur M. Aegerter pour sa disponibilité, ses suggestions et les précieuses informations qu'il m'a fournies.

J'exprime ma reconnaissance à M. le Professeur J. Rossel, directeur de l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, qui m'a permis de réaliser ce travail, fruit de son enseignement.

Je tiens également à remercier tous ceux qui m'ont toujours apporté leur collaboration et leur sympathie, particulièrement:
Le Dr Y. Ruedin, pour m'avoir initié aux méthodes de mesure et au sujet.
MM. M. Ecabert et J.-J. Pilloud, M. le Professeur M. Romerio, ainsi que tous mes amis du groupe de la Matière Condensée.
MM. Robert-Grandpierre, Moser, Margot, Schneiter, Grandjean, ainsi que tout le personnel technique de l'Institut, sans l'aide desquels ce travail n'aurait jamais vu le jour, et enfin tout le personnel administratif, que je remercie par M. J.-P. Wagner, administrateur de l'Institut.

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

Neuchâtel, le 4 février 1974

BIBLIOGRAPHIE

/1/ De Boer, J.H.: Rec. Trav. Chim. 56, 301 (1937)

/2/ Revue bibliographique dans: W.B. Fowler: Physics of Color Centers (Academic Press, 1968)

/3/ Dupasquier, A.: Lett. Nuovo Cimento 4, 13 (1970)

/4/ Swank, R.K., Brown, F.C.: Phys.Rev. 130, 34 (1963)

/5/ Lüty, F.: Halbleiterprobleme Vol VI, 238 (1961)

/6/ Jaccard, C., Aegerter, M.: Phys. Letters 44A, 391 (1973)

/7/ Schmid, D., Wolf, H.C.: Z. Phys. 170, 455 (1962)

/8/ Strozier, J.A., Dick, B.G.: phys. stat. sol. 31, 203 (1969)

/9/ Porret, F., Lüty, F.: Phys. Rev. Letters 26, 843 (1971)

/10/ Ruedin, Y., Porret, F.: Helv. Phys. Acta 41, 1294 (1968)

/11/ Ruedin, Y., Schnegg, P.A., Jaccard, C., Aegerter, M.: phys. stat. sol. (b) 55, 215 (1973)

/12/ Seidel, H.: Z. Phys. 165, 218 (1961)

/13/ Mollenauer,L.F., Pan, S.: Phys. Rev. B6, 772 (1972)

/14/ Jaccard, C., Ruedin, Y., Aegerter, M., Schnegg, P.A.: phys. stat. sol. (b) 50, 187 (1972)

/15/ Ruedin, Y.: Thèse (1971), Univ. Neuchâtel

/16/ Ruedin, Y., Schnegg, P.A., Jaccard, C., Aegerter, M.A.: phys. stat. sol. (b) 54, 565 (1972)

/17/ Feldmann, D.W., Warren, R.W., Castle, J.G.: Phys.Rev. 135, A470 (1964)

/18/ Glinchuk, M.D., Grachev, V.G., Deigen, M.F.: Sov. Phys. Sol. State 8, 2678 (1967)

/19/ Panepucci, H., Mollenauer, L.F.: Phys. Rev. 178, 589 (1969)

/20/ Portis, A.M.: Phys. Rev. 91, 1071 (1953)

/21/ Mc Call, R.T., Grossweiner, L.I.: J. Appl. Phys. 38 284 (1967)

/22/ Schwörer, M., Wolf, H.C.: Z. Phys. 175, 457 (1963)

/23/ Feher, G.: Phys. Rev. 114, 1219 (1959)

/24/ Lord, N.W.: Phys. Rev. Letters 1, 170 (1958)

/25/ Seidel, H.: Z. Phys. 165, 239 (1961)

/26/ Faraday, B.J., Rabin, H., Compton, W.D.: Phys. Rev. Letters 7, 57 (1961)

/27/ Chiarotti, G., Grassano, U.M.: Nuovo Cimento 46B, 78 (1966)

/28/ Seidel, H.: Phys. Letters 7, 27 (1963)

/29/ Ortega, J.M.: Thèse (1972) Univ. Paris-Sud.

/30/ Feher, G., Isaacson, R.A.: J. magn. res. 7, 111 (1972)

CURRICULUM VITAE

Je suis né le 17 février 1945 au Locle (Ne) et suis originaire de Zäziwil (Be) et Neuchâtel.

Après avoir suivi les classes primaires à Peseux (Ne), et secondaires à Neuchâtel, je suis entré au Gymnase Cantonal de Neuchâtel où j'ai obtenu le baccalauréat ès sciences et le certificat de Maturité type C, en 1964. Dès cette année, j'ai poursuivi mes études à l'Université de Neuchâtel, dont j'ai obtenu le diplôme de physicien en 1969. Dès cette date, j'ai travaillé comme assistant du Professeur C. Jaccard à l'Institut de physique de Neuchâtel. Sous sa direction, j'ai entrepris des recherches en Physique de la Matière condensée, qui ont abouti à ce travail de thèse.

DASchugg