# Possibilité d'observation de raies dissymétriques sous l'action des défauts ponctuels dans la résonance électronique de certains ions terre rare

Y. Ayant, E. Belorizky

▶ **To cite this version:**

Y. Ayant, E. Belorizky. Possibilité d'observation de raies dissymétriques sous l'action des défauts ponctuels dans la résonance électronique de certains ions terre rare. Journal de Physique, 1967, 28 (1), pp.89-92. 10.1051/jphys:0196700280108900 . jpa-00206492

**HAL Id: jpa-00206492**
**https://hal.science/jpa-00206492**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# POSSIBILITÉ D'OBSERVATION DE RAIES DISSYMÉTRIQUES SOUS L'ACTION DES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LA RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE DE CERTAINS IONS TERRE RARE

Par Y. AYANT et E. BELORIZKY,
Laboratoire de Physique Générale (1), Grenoble.

**Résumé.** — On montre comment les défauts ponctuels de compensation de charge peuvent élargir les raies de résonance électronique de certains ions terre rare non Kramers par un effet du second ordre du calcul des perturbations, conduisant ainsi à des formes de raies dissymétriques que l'on calcule. Le cas de $Ho^{3+}$ dans $CaWO_4$ est plus particulièrement décrit.

**Abstract.** — It is shown how resonance lines of some non Kramers rare earth ions may be broadened by charge compensation defects through a second order effect of perturbation theory. Unsymmetrical line shapes are obtained and calculated. The case of $Ho^{3+}$ in $CaWO_4$ is described in particular.

1. **Introduction.** — Nous avons montré dans un article précédent [1] que si l'on considère certains ions terre rare dans des réseaux dilués ($Er^{3+}$ dans MgO par exemple), il peut y avoir un élargissement considérable des raies de résonance sous l'action des compensations de charge. Désignons par $a$ et $b$ les deux niveaux Zeeman entre lesquels on observe la résonance; l'ion terre rare envisagé étant situé à l'origine des coordonnées, un défaut ponctuel de charge $q_i = \varepsilon_i e$ et de coordonnées $R_i \theta_i \varphi_i$ crée un petit champ cristallin, faible devant l'effet Zeeman $\hbar\omega_0$; si ce champ agit différemment sur les niveaux $a$ et $b$, au premier ordre du calcul des perturbations, il créera un déplacement de la fréquence de résonance :

$$\delta\omega_i = \varepsilon_i K_0 F(\theta_i \varphi_i)\ R_i^{-3}. \qquad (1)$$

— $K_0$ est une constante qui dépend de l'ion terre rare considéré et du réseau dans lequel il est inclus; $K_0$ est proportionnel à $\dfrac{e^2 \langle r^2 \rangle}{\hbar}$.

— $F(\theta\varphi)$ est une combinaison linéaire des harmoniques sphériques $Y_\mu^\lambda(\theta\varphi)$ qui dépend des états propres $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

Si on fait une théorie statistique pour laquelle on considère que la fréquence de la transition étudiée est :

$$\omega = \omega_0 + \sum_i \delta\omega_i \qquad (2)$$

(la sommation portant sur tous les défauts du réseau), on obtient alors une forme de raie de Lorentz dont la demi-largeur à mi-hauteur est donnée par

$$A = n(\pi/3)\ |K_0| \iint \mathrm{d}\Omega\ |F(\theta\varphi)| \qquad (3)$$

$n$ désigne la concentration en ions terre rare trivalents si les cations du cristal sont divalents.

Nous nous proposons maintenant d'étudier certains cas simples dans lesquels les défauts agissent seulement au deuxième ordre du calcul des perturbations, tout en conservant les mêmes hypothèses, à savoir répartition isotrope et uniforme des défauts dans le cristal (valable pour les réseaux dilués).

2. **Influence des défauts sur certains ions non Kramers.** — Très souvent, lorsque l'environnement de certains ions non Kramers ($J$ entier) possède un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, la dégénérescence des niveaux d'énergie de ces ions n'est pas entièrement levée par le champ cristallin. On a alors des doublets, très différents des doublets de Kramers, pouvant être séparés par des champs électriques de symétrie plus basse; ils ont, de plus, la propriété d'être séparés au premier ordre, par un champ magnétique parallèle à l'axe de symétrie, mais seulement au deuxième ordre par un champ perpendiculaire à cet axe.

Prenons, par exemple, un ion non Kramers en symétrie tétragonale ($S_4$). Rappelons que le groupe $S_4$ est un groupe abélien qui admet quatre représentations irréductibles d'ordre 1 : $\Gamma_1$, $\Gamma_2$, $\Gamma_3$, $\Gamma_4$; ces deux dernières sont complexes-conjuguées et sont associées à des niveaux ayant la même énergie. Intéressons-nous à la résonance entre les deux niveaux issus d'un tel doublet $\Gamma_3$, $\Gamma_4$. En choisissant l'axe quaternaire du cristal comme axe de quantification, les états propres des niveaux $\Gamma_3$ et $\Gamma_4$ s'écriront sous la forme :

$$|a\rangle = \sum_{M_J} C_{M_J} |JM_J\rangle$$

$$\text{avec } M_J = 1 \text{ modulo } 4\ |M_J| \leqslant J \qquad (4)$$

$$|b\rangle = \sum_{M_J} C_{M_J} |J - M_J\rangle.$$

(1) Laboratoire de spectrométrie physique associé au C.N.R.S.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphys:0196700280108900

Si l'écart avec les autres niveaux cristallins est nettement supérieur à l'effet Zeeman, ces états propres ne seront pas altérés par l'action d'un champ magnétique parallèle à l'axe de symétrie. Les transitions magnétiques de type normal ne sont pas permises entre ces deux niveaux Zeeman car $g_\perp = 0$ et $\langle a | J_z | b \rangle = 0$; cependant, comme nous allons le voir, les défauts ponctuels peuvent lever cette interdictions et élargir les raies par le même mécanisme.

Le champ cristallin créé par l'ensemble des défauts de compensation de charge est caractérisé par l'hamiltonien [1].

$$\mathscr{H} = \sum_i \varepsilon_i CR_i^{-3} \left[ \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{2} \left( J_z^2 - \frac{J(J+1)}{3} \right) + \frac{1}{2}(J_z J_+ + J_+ J_z) \sin\theta_i \cos\theta_i e^{-i\Phi_i} + \frac{1}{2}(J_z J_- + J_- J_z) \sin\theta_i \cos\theta_i e^{+i\Phi_i} + \frac{1}{4} J_+^2 \sin^2\theta_i e^{-i2\Phi_i} + \frac{1}{4} J_-^2 \sin^2\theta_i e^{2i\Phi_i} \right]. \quad (5)$$

On a visiblement $\langle a | \mathscr{H} | a \rangle = \langle b | \mathscr{H} | b \rangle$. Il n'y a pas d'effet des défauts au premier ordre; ce résultat resterait vrai si l'on avait développé $\mathscr{H}$ jusqu'aux termes d'ordre 4 en $J_x$, $J_y$, $J_z$ [2]. Cependant, ces défauts perturbent les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$, et nous pouvons écrire à l'ordre 1 :

$$|\bar{a}\rangle = |a\rangle + |b\rangle \frac{\langle b | \mathscr{H} | a \rangle}{\hbar\omega_0}$$

$$|\bar{b}\rangle = |b\rangle + |a\rangle \frac{\langle a | \mathscr{H} | b \rangle}{-\hbar\omega_0}$$

$|\bar{a}\rangle$ et $|\bar{b}\rangle$ désignant les états perturbés et $\hbar\omega_0 = E_a - E_b$ la séparation Zeeman. La transition est alors permise si les champs directeur et excitateur sont tous deux parallèles à l'axe quaternaire; l'intensité de la transition étant proportionnelle à :

$$I = |\langle \bar{a} | g_J J_z | \bar{b} \rangle|^2 = \frac{g_{//}^2 |\langle a | \mathscr{H} | b \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_0^2} \quad (6)$$

avec $g_{//} = 2g_J \langle a | J_z | a \rangle$.

D'autre part, au deuxième ordre du calcul des perturbations, on pourra écrire l'énergie de la transition étudiée sous la forme :

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + 2/\hbar\omega_0) \, |\langle a | \mathscr{H} | b \rangle|^2. \quad (7)$$

Nous voyons que $\omega > \omega_0$; la raie sera déplacée vers les bas champs. En l'absence de tout autre mécanisme d'élargissement, la forme de raie est donnée par : $P(\omega - \omega_0)$

$$= \frac{g_{//}^2 |\langle a | \mathscr{H} | b \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_0^2} \varpi \left( \frac{2}{\hbar^2 \omega_0} |\langle a | \mathscr{H} | b \rangle|^2 \right) \quad (8)$$

($\varpi(x)$ désigne la fonction de distribution de $x$). D'après (4) et (5), on peut écrire :

$$\omega = \omega_0 + \frac{2}{\hbar^2 \omega_0} |\langle a | \sum_i \varepsilon_i CR_i^{-3} \frac{\sin^2\theta_i}{4} (J_+^2 e^{-2i\Phi i} + J_-^2 e^{2i\Phi i}) | b \rangle|^2. \quad (9)$$

Soit :

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{8\hbar^2 \omega_0} |\sum_i \varepsilon_i CR_i^{-3} \sin^2\theta_i [(l+m)\cos 2\varphi_i - i(l-m)\sin 2\varphi_i]|^2$$

avec :

$$l = \langle a | J_+^2 | b \rangle \text{ et } m = \langle a | J_-^2 | b \rangle. \quad (10)$$

Posons :

$$a = (l-m)/(l+m) \quad \text{et} \quad W^2 = (l+m)^2/8\hbar^2. \quad (11)$$

Nous obtenons alors :

$$\omega = \omega_0 + (1/\omega_0) \left[ \left( \sum_i x_i \right)^2 + a^2 \left( \sum_i y_i \right)^2 \right] \quad (12)$$

avec :

$$x_i = \varepsilon_i WCR_i^{-3} \sin^2\theta_i \cos 2\varphi_i$$
$$y_i = \varepsilon_i WCR_i^{-3} \sin^2\theta_i \sin 2\varphi_i. \quad (13)$$

Or, d'après ce que nous avons vu dans le paragraphe 1, les variables aléatoires

$$x = \sum_i x_i \quad \text{et} \quad y = \sum_i y_i \quad (14)$$

ont une fonction de distribution du type « Lorentz ». On peut écrire leurs fonctions caractéristiques (cf. équ. (3)) :

$$\overline{e^{itx}} = e^{-A_x|t|}$$

avec $A_x = \frac{n\pi}{3} |CW| \iint d\Omega \, |\sin^2\theta \cos 2\varphi|$

$$\overline{e^{ity}} = e^{-A_y|t|} \quad (15)$$

avec $A_y = \frac{n\pi}{3} |CW| \iint d\Omega \, |\sin^2\theta \sin 2\varphi|.$

Posons $u = \lambda x + \mu y$

$$\overline{e^{itu}} = \overline{e^{it(\lambda x + \mu y)}} = e^{-A_u|t|} \quad (16)$$

avec, d'après (3) :

$$A_u = \frac{n\pi}{3} |CW| \iint d\Omega \sin^2\theta \, |\lambda \cos 2\varphi + \mu \sin 2\varphi| \quad (17)$$

(17) peut encore s'écrire :

$$A_u = \frac{n\pi}{3} |CW| \frac{4}{3} \sqrt{\lambda^2 + \mu^2} \int_0^{2\pi} |\cos(2\varphi - \varphi_0)| \, d\varphi \quad (18)$$

avec :

$$\lambda = \sqrt{\lambda^2 + \mu^2} \cos\varphi_0; \qquad \mu = \sqrt{\lambda^2 + \mu^2} \sin\varphi_0$$

soit :

$$A_u = (16/9) \, n\pi \, |CW| \sqrt{\lambda^2 + \mu^2}. \quad (19)$$

D'après (16) :

$$\overline{e^{itu}} = \overline{e^{i(t_1 x + t_2 y)}}. \quad (20)$$

[2] En fait, ceci est valable à un ordre quelconque par suite du formalisme du renversement du temps.

Si l'on fait :

$$t_1 = \lambda t \quad \text{et} \quad t_2 = \mu t. \tag{20'}$$

D'où :

$$\overline{e^{iu}} = e^{-\alpha\sqrt{t_1^2+t_2^2}} \tag{21}$$

avec :

$$\alpha = (16/9)\, n\pi\, |CW|. \tag{21'}$$

En prenant la transformée de Fourier inverse, on obtient :

$$\rho(x,y) = \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 dt_2 e^{-\alpha\sqrt{t_1^2+t_2^2}}\, e^{-i(t_1x+t_2y)}. \tag{22}$$

Posons :

$$t_1 = \tau\cos\psi \qquad x = r\cos\varphi$$
$$t_2 = \tau\sin\psi \qquad y = r\sin\varphi \tag{23}$$

on a :

$$\rho(x,y) = \frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^\infty \tau\, d\tau \int_0^{2\pi} d\psi e^{-\alpha\tau} e^{-ir\tau\cos\psi} \tag{24}$$

soit :

$$\rho(x,y) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \tau\, d\tau J_0(r\tau)\, e^{-\alpha\tau} \tag{25}$$

$J_0(r\tau)$ désignant la fonction de Bessel d'indice $\nu = 0$; $\left(J_0(x) = (1/\pi)\int_0^\pi du e^{ix\cos u}\right)$.

Posons encore :

$$r\tau = v \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\alpha}{r} = \frac{\alpha}{\sqrt{x^2+y^2}}$$

$$\rho(x,y) = \frac{1}{2\pi r^2}\int_0^\infty v\, dv J_0(v)\, e^{-\sigma v}$$

ou :

$$\rho(x,y) = \frac{-1}{2\pi r^2}\frac{d}{d\sigma}\int_0^\infty dv e^{-\sigma v} J_0(v) = -\frac{1}{2\pi r^2}\frac{d}{d\sigma}\frac{1}{\sqrt{1+\sigma^2}}.$$

Finalement :

$$\rho(x,y) = \alpha/2\pi(r^2+\alpha^2)^{3/2}. \tag{26}$$

Or, d'après les équations (8) et (12), la forme des raies étudiées est donnée par :

$$P(\omega - \omega_0) = \frac{g_{//}^2}{2\omega_0^2}(x^2+\lambda y^2)\,\varpi\left(\frac{x^2+\lambda y^2}{\omega_0}\right) \tag{27}$$

$x$ et $y$ sont donnés par (13); on a posé :

$$\lambda \equiv a^2 > 0. \tag{27'}$$

Il est très facile d'obtenir la fonction de distribution de la variable aléatoire,

$$z = x^2 + \lambda y^2 \tag{28}$$

lorsqu'on connaît la fonction de répartition à deux variables $\rho(x,y)$ donnée par (26); en effet, posons :

$$x = \sqrt{z}\cos\theta \qquad y = \sqrt{z/\lambda}\sin\theta \tag{29}$$

on a alors :

$$dx\, dy = (1/2\sqrt{\lambda})\, dz\, d\theta \tag{30}$$

d'où :

$$\rho_{z,0} = (1/2\sqrt{\lambda})\,\rho(x,y)$$
$$= (\alpha/4\pi\sqrt{\lambda})\,[\alpha^2 + z(\cos^2\theta + 1/\lambda\sin^2\theta)]^{-3/2} \tag{31}$$

et :

$$\varpi(z) = (\alpha/4\pi\sqrt{\lambda})\int_0^{2\pi}[\alpha^2 + z(\cos^2\theta + 1/\lambda\sin^2\theta)]^{-3/2}\, d\theta. \tag{32}$$

Posons pour terminer :

$$Z = z/\alpha^2 \quad (Z \text{ est sans dimensions}). \tag{33}$$

La forme de raie sera décrite par la fonction :

$$Z\varpi(Z) = \text{Cte}\; Z\int_0^{2\pi}[1 + Z(\cos^2\theta + 1/\lambda\sin^2\theta)]^{-3/2}\, d\theta \quad (\text{avec } Z > 0). \tag{34}$$

Remarquons d'après (12), (14), (28) et (33) que :

$$\omega - \omega_0 = \Delta\omega = Z\alpha^2/\omega_0. \tag{35}$$

La largeur de raie (que l'on peut définir par exemple entre le seuil $Z = 0$ et le maximum $Z_{max}$ de la fonction $Z\varpi(Z)$) est proportionnelle à $\alpha^2$, donc au carré de la concentration $n$.

On obtient une raie dissymétrique dont la forme ne dépend que du paramètre $\lambda$, qui se calcule très facilement à partir des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ (cf. éq. (10), (11) et (27')). Bien entendu, la raie observée est le produit de convolution de $Z\varpi(Z)$ par la forme naturelle de raie dont la largeur est supposée petite devant l'élargissement provoqué par les défauts.

Pour $\lambda = 1$

$$Z\varpi(Z) = \text{Cte}\; Z(1+Z)^{-3/2}. \tag{36}$$

Pour $\lambda = 0$, $z = x^2$ est le carré d'une variable aléatoire lorentzienne, la raie est alors de la forme :

$$Z\varpi(Z) = \text{Cte}\; Z\frac{1}{\sqrt{Z}}\frac{1}{1+Z} = \text{Cte}\sqrt{Z}\frac{1}{1+Z}. \tag{37}$$

Notons d'après (27), (33) et (34) que l'on a :

$$P(\omega - \omega_0) = P(\Delta\omega)$$
$$= \frac{g_{//}^2}{8\pi\sqrt{\lambda}}\frac{\Delta\omega}{\alpha^2}\int_0^{2\pi}\left[1 + \frac{\omega_0\Delta\omega}{\alpha^2}(\cos^2\theta + 1/\lambda\sin^2\theta)\right]^{-3/2}.$$

Signalons que notre théorie n'est pas modifiée par la présence d'une structure hyperfine; les transitions permises ($\Delta m = 0$) sont élargies de la même façon.

3. **Étude de l'$Ho^{3+}$ dans $CaWO_4$.** — La résonance de l'$Ho^{3+}(4f^{10}, {}^5I_8)$ dans $CaWO_4$ a été étudiée par Kirton [2]. Les ions $Ho^{3+}$ se substituent aux ions $Ca^{++}$ et les compensateurs de charge sont à une distance suffisamment grande pour que la symétrie tétragonale soit conservée. Kirton a effectivement observé des raies fortement dissymétriques correspondant aux transitions hyperfines entre les deux niveaux Zeeman

issus du doublet ($\Gamma_3$, $\Gamma_4$) fondamental. Les états propres de ces niveaux s'écrivent sous la forme :

$$|a\rangle = \alpha|-7\rangle + \beta|-3\rangle + \gamma|1\rangle + \delta|5\rangle$$
$$|b\rangle = \alpha|7\rangle + \beta|3\rangle + \gamma|-1\rangle + \delta|-5\rangle. \quad (38)$$

L'auteur [2] traite ce doublet par un hamiltonien de spin effectif $S = 1/2$, introduit par Baker et Bleaney [3] :

$$\mathscr{H} = g_{//}\mu_B H \cos\theta S_z + AS_z I_z + \Delta_x S_x + \Delta_y S_y. \quad (39)$$

Le premier terme correspond à l'effet d'un champ magnétique faisant un angle $\theta$ avec l'axe quaternaire, le second représente le couplage hyperfin magnétique ; enfin, $\Delta_x S_x$ et $\Delta_y S_y$ décrivent la décomposition à champ nul lorsqu'on a affaire à deux niveaux singulets comme dans le cas du $Tb^{3+}$ dans $CaWO_4$ (ici $\Delta_x = \Delta_y = 0$). La fréquence de résonance est alors donnée par :

$$\hbar\omega = [(g_{//}\mu_B H \cos\theta + Am)^2 + \Delta^2]^{1/2} \quad (40)$$

avec :

$$\Delta^2 = \Delta_x^2 + \Delta_y^2. \quad (40')$$

Dans le cas du doublet $\Gamma_3$, $\Gamma_4$, Kirton considère, suivant le modèle proposé par Bleaney [3], que l'équation (40) est valable, à condition de considérer $\Delta_x$ et $\Delta_y$ comme un système gaussien de variables aléatoires. On obtient alors une distribution des valeurs de $\Delta^2$ du type :

$$P\left(\frac{\Delta^2}{\Delta_0^2}\right) = P\left(\frac{\Delta_x^2 + \Delta_y^2}{\Delta_0^2}\right) = \text{Cte} \times \exp -\left(\frac{\Delta_x^2 + \Delta_y^2}{\Delta_0^2}\right).$$

C'est une décomposition Jahn-Teller dynamique; on obtient alors une forme de raie dissymétrique du type $Ze^{-Z}(Z > 0)$. Nous avons cependant montré qu'une forme de raie dissymétrique pouvait provenir de l'action des défauts ponctuels au deuxième ordre du calcul des perturbations.

Il est assez difficile dans ce cas de faire un calcul de la valeur de la largeur de raie car on ne connaît pas encore les coefficients $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$ intervenant dans l'expression des états propres des niveaux considérés; de plus, la largeur de raie variant comme le carré de la concentration des défauts, il faut connaître $n$ avec précision. La largeur observée [2] de 8 gauss en 3 cm pour une concentration de 0,1 % d'Holmium apparaît comme un ordre de grandeur tout à fait acceptable pour les effets considérés. (Rappelons qu'un calcul d'ordre de grandeur des effets du deuxième ordre des défauts pour l'$Er^{3+}$ dans MgO avec une concentration trois fois plus faible nous avait conduits à une largeur de 1,3 gauss en 3 cm.)

Notons, enfin, que notre théorie n'est pas seulement valable dans le cas d'une symétrie tétragonale, mais aussi lorsque l'environnement de l'ion non Kramers est de symétrie hexagonale; il est alors possible d'avoir des doublets pour lesquels des résonances du type précédent sont observables : par exemple, lorsque les états propres de ces doublets s'écrivent sous la forme (4) avec $M_J = \pm 1$ modulo 6 ou $M_J = \mp 2$ modulo 6. Dans ces deux derniers cas, les éléments de matrice $\langle a|J_-^2|b\rangle$ sont nuls ($m = 0$) et la théorie du paragraphe 2 s'applique avec $\lambda = 1$; la forme de raie est alors donnée par l'équation (36).

De tels cas se présentent par exemple dans la résonance du $Pr^{3+}(4f^2, {}^3H_4)$ ou de l'$Ho^{3+}$ dans les éthylsulfates [3] (symétrie $C_{3h}$); on a alors un doublet fondamental du type :

$$\alpha|\pm 7\rangle + \beta|\pm 1\rangle + \gamma|\mp 5\rangle \quad \text{pour} \quad Ho^{3+}$$
$$\text{et} \quad \cos\theta|\mp 2\rangle - \sin\theta|\pm 4\rangle \quad \text{pour} \quad Pr^{3+}.$$

Bien entendu, le processus de compensation de charge n'est pas nécessaire dans ces composés où les ions trivalents se substituent à $La^{3+}$ et à $Y^{3+}$, mais il n'est pas exclu que le mode de fabrication du cristal entraîne l'apparition d'anomalies ponctuelles de charge.

Manuscrit reçu le 8 juillet 1966.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] AVANT (Y.), BELORIZKY (E.), *J. Physique*, 1966, **27**, n$^{os}$ 1-2, p. 24.

[2] KIRTON (J.), *Phys. Rev.*, 1965, **139** A, 1930.

[3] BAKER (J. M.), BLEANEY (B.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1958, A **245**, 156.