Pompage direct des paires d'ions Cr^{3+} dans le rubis

M. Ben Ghorbal, E. Duval, Bernard Champagnon

► To cite this version:

M. Ben Ghorbal, E. Duval, Bernard Champagnon. Pompage direct des paires d'ions Cr^{3+} dans le rubis. Journal de Physique Lettres, 1975, 36 (4), pp.101-103. 10.1051/jphyslet:01975003604010100 . jpa-00231158

HAL Id: jpa-00231158

<https://hal.science/jpa-00231158>

Submitted on 1 Jan 1975

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.

Classification
Physics Abstracts
8.840

POMPAGE DIRECT DES PAIRES D'IONS Cr^{3+} DANS LE RUBIS

M. BEN GHORBAL, E. DUVAL et B. CHAMPAGNON

Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence,
Université Claude-Bernard, Lyon, I 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 12 décembre 1974, révisé le 21 janvier 1975, accepté le 5 février 1975)

Résumé. — L'excitation des raies R , N_1 , N_2 a été mesurée dans la région de la bande U , à basse température. Les raies à zéro-phonon des transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ont été mises en évidence à 6 055 Å pour les quatrièmes voisins appariés et à 6 084 Å pour les troisièmes voisins appariés. Ces mesures confirment le pompage intrinsèque des paires.

Abstract. — The excitation of R , N_1 , N_2 lines has been measured in the region of the U band, at low temperature. The zero-phonon lines of ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ transitions have been found at 6 055 Å for the 4th-neighbour pairs and at 6 084 Å for the 3rd-neighbour pairs. These measurements confirm the intrinsic pumping in the pairs.

Il est bien connu [1, 2] que lorsqu'on augmente la concentration en ions Cr^{3+} dans le rubis, de nouvelles raies d'émission s'ajoutent aux raies R_1 (6 936 Å) et R_2 (6 922 Å) du rubis peu dopé (substitution de moins de 0,1 % d'ions Cr^{3+} dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Ces raies n'ont pas été prévues par la théorie du champ cristallin [3]. Elles sont attribuées aux ions Cr^{3+} liés par interaction d'échange pour former des paires [4]. Les deux raies les plus intenses sont généralement repérées par N_1 (7 041 Å) due aux ions Cr^{3+} interagissant avec le troisième plus proche voisin et par N_2 (7 009 Å) due aux ions Cr^{3+} liés au quatrième plus proche voisin [5-7].

Les études des propriétés optiques des cristaux de rubis fortement dopé et des effets que produit l'interaction d'échange sur les niveaux des ions Cr^{3+} liés par paire, ont été développées essentiellement pour le niveau fondamental 4A_2 et pour le premier niveau excité 2E [8-9]. Très peu d'attention a été accordée à l'étude des autres niveaux excités que présente le rubis fortement dopé, cela étant dû au fait, que l'on supposait que l'interaction d'échange ne fait que déplacer très peu ces niveaux et n'introduit aucun changement radical sur eux, et à l'hypothèse d'Imbush [10] qui prétend que le pompage sur les niveaux d'énergie des paires ne se fait que par transfert d'énergie à partir des niveaux des ions Cr^{3+} isolés.

Récemment T. Kushida et Y. Tanaka [11] utilisant un laser à fréquence variable ont observé à 77 K la variation d'intensité des raies d'émission N_1 et N_2 en fonction de l'excitation dans la région de 4 600-4 900 Å. Ils ont mis en évidence des raies correspondant aux transitions $({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)$.

D'autre part H. Engstrom et L. F. Mollenauer [12] utilisant la technique de chronospectroscopie et travaillant à la température de 77 K ont fait apparaître des bandes d'excitation de la raie N_2 à 4 650, 4 770, 4 850 et 6 050 Å, qu'ils ont attribuées aux transitions $({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1)$ et $({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)$ de cette paire. Ces travaux ont mis en évidence la contribution du pompage intrinsèque des niveaux excités des paires d'ions.

Dans ce présent travail nous donnons des résultats expérimentaux obtenus à 5,2 K et à 77 K et qui confirment le pompage intrinsèque des paires et mettent en évidence de nouveaux états d'énergie des paires d'ions.

L'étude de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ des ions Cr^{3+} dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ peu dopé peut se faire à l'aide du spectre d'excitation de la raie R_1 . Dans un rubis fortement dopé la variation de l'intensité des raies N_1 et N_2 , en fonction de l'excitation dans la même bande, nous fournit deux spectres différents de celui obtenu pour la raie R_1 d'un même échantillon. Le dispositif optique utilisé est constitué d'une source de rayonnement (Lampe à Iode Mazda I.P.R. 250 ; 250 W, 24 V) dont le filament est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur JOBIN-YVON 2M 23 de dispersion 12 Å/mm, à la sortie de ce dernier la lumière est focalisée sur le cristal, sa longueur d'onde varie de 6 100 Å à 5 750 Å. La lumière d'émission traverse un autre monochromateur identique au premier réglé sur l'une des raies R_1 , N_1 ou N_2 . Un photomultiplicateur type E.M.I. 9448 Q.B. est placé à la sortie du deuxième monochromateur.

Nous avons effectué deux séries d'observations,

la première à une température voisine de celle de l'hélium liquide (5,2 K), l'autre à la température de l'azote liquide. A chaque température on observe, pour deux échantillons dopés à 1,75 et 0,44 % en poids de Cr_2O_3 , les spectres d'excitation :

— U_{R_1} , correspondant à la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ des ions Cr^{3+} isolés.

— U_{N_1} , correspondant à la transition

$$({}^4A_2 \ {}^4A_2) \rightarrow ({}^4A_2 \ {}^4T_2)$$

des paires constituées par les 3^{es} plus proches voisins.

— U_{N_2} , correspondant à la transition

$$({}^4A_2 \ {}^4A_2) \rightarrow ({}^4A_2 \ {}^4T_2)$$

des paires constituées par les 4^{èmes} plus proches voisins.

A chaque spectre on superpose un spectre étalon fourni par une lampe spectrale au mercure, raie 5 770 et 5 790 Å.

Les figures 1 et 2 donnent les spectres obtenus à 5,2 K respectivement des cristaux dopés à 0,44 et 1,75 % en poids de Cr_2O_3 . La disposition adoptée sur ces figures permet la comparaison entre les spectres U_{N_1} et U_{N_2} des paires d'ions et le spectre U_{R_1} des ions isolés. Dans la figure 1 qui donne les spectres d'excitation pour le cristal le moins concentré la raie à zéro-phonon des ions Cr^{3+} isolés apparaît nettement dans les spectres U_{R_1} et U_{N_2} à 5 960 Å. On peut observer pour $\lambda > 6 000$ Å, que le spectre U_{N_1} présente deux raies de faible intensité situées à 6 010 et 6 084 Å et que le spectre U_{N_2} présente une raie située à 6 055 Å. Ces raies n'existent pas dans le spectre U_{R_1} et elles sont particulièrement visibles pour le cristal le plus concentré à 5,2 K (Fig. 2).

FIG. 1. — Spectres d'excitation des raies R_1 , N_2 et N_1 du rubis dopé à 0,44 % en poids de Cr_2O_3 à 5,2 K.

FIG. 2. — Spectres d'excitation des raies R , N_2 et N_1 du rubis dopé à 1,75 % en poids de Cr_2O_3 à 5,2 K.

Elles ne peuvent provenir alors que de transitions entre niveaux d'énergie de paire d'ions. En tenant compte de l'interaction électron-phonon dans l'état 4T_2 des ions Cr^{3+} dans le rubis, on peut supposer que les raies des spectres U_{N_1} et U_{N_2} situées respectivement à 6 084 et 6 055 Å sont des raies à zéro-phonon des paires d'ions correspondant aux transitions vers l'état où l'un des ions constituant la paire est dans le niveau 4T_2 , l'autre restant dans son état fondamental 4A_2 . La distance en énergie entre les raies à 6 084 et 6 010 Å dans le spectre U_{N_1} est de 202 cm^{-1} qui correspond bien à la distance entre la raie à zéro-phonon et la raie à un-phonon dans le spectre ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ des ions Cr^{3+} isolés. Il est donc probable que la raie à 6 010 Å corresponde à la raie à un-phonon de la transition $({}^4A_2 \ {}^4A_2) \rightarrow ({}^4A_2 \ {}^4T_2)$ des troisièmes voisins appariés. Les niveaux d'énergie $({}^4A_2 \ {}^4T_2)$ se trouvent décalés vers les basses énergies par rapport aux niveaux 4T_2 des ions Cr^{3+} isolés. On a calculé le décalage à l'aide des positions des raies à zéro-phonon, en utilisant la structure de l'état fondamental des paires [13]. En supposant que les transitions se font à partir du niveau d'énergie le plus bas on a trouvé que les niveaux $({}^4A_2 \ {}^4T_2)$ des troisièmes voisins appariés et des quatrièmes voisins appariés se trouvent respectivement à 352 cm^{-1} et 265 cm^{-1} en dessous du niveau 4T_2 des ions isolés.

On constate que l'intensité relative des raies à zéro-phonon des paires d'ions à 6 084 Å et 6 055 Å dans le spectre U_{N_1} et le spectre U_{N_2} respectivement, par rapport à celle de la raie à zéro-phonon des ions Cr^{3+} isolés, croît à 5,2 K et décroît à 77 K lorsque l'on augmente la concentration. Cette intensité relative mesure le rapport du pompage direct et du pompage par transfert à partir des ions Cr^{3+} isolés. R. C. Powell *et al.* [14] ont montré que la température de thermalisa-

tion des niveaux excités des différents centres actifs dans le cristal décroît lorsque l'on augmente la concentration en ions Cr^{3+} . Cela veut dire que la vitesse de transfert d'énergie entre les ions Cr^{3+} isolés et les paires diminue lorsque l'on abaisse la température du cristal et lorsque l'on diminue la concentration en ions Cr^{3+} . On peut alors expliquer notre résultat expérimental. En effet la température de 5,2 K est inférieure à la température de thermalisation, et à cette température l'augmentation de la concentration a surtout pour effet d'augmenter le nombre de paires et par conséquent d'augmenter le signal correspondant au pompage direct. A 77 K dans le domaine de concentration considéré, l'augmentation de la concentration a principalement pour effet d'abaisser la température de thermalisation c'est-à-dire d'augmenter la vitesse de transfert ou le pompage par transfert.

Pour interpréter l'origine des niveaux (${}^4\text{A}_2$ ${}^4\text{T}_2$) des paires d'ions on propose deux hypothèses. La première consiste à considérer que le couplage des ions Cr^{3+} qui se fait par l'interaction d'échange lève la dégénérescence du niveau ${}^4\text{T}_2$ et donne ainsi

naissance au niveau (${}^4\text{A}_2$ ${}^4\text{T}_2$). Cette hypothèse a été introduite par Clogston [4] pour interpréter les niveaux (${}^4\text{A}_2$ ${}^4\text{A}_2$) des paires et généralisée par M. H. L. Pryce [8] et M. Naito [9] pour les niveaux (${}^4\text{A}_2$ ${}^2\text{E}$). La seconde hypothèse que l'on propose est basée sur l'existence dans l'état ${}^4\text{T}_2$ d'un effet Jahn-Teller avec des modes de vibration doublement dégénérés qui se traduit par trois puits de potentiel de même profondeur le long de trois directions de vibration [15-16]. Dans un rubis fortement dopé l'interaction élastique entre les deux ions d'une paire peut favoriser une direction de vibration et provoquer ainsi un abaissement du puits de potentiel correspondant à cette direction, l'état à zéro-phonon ${}^4\text{T}_2$ des ions Cr^{3+} ne serait plus trois fois dégénéré comme pour les ions Cr^{3+} isolés, mais non dégénéré.

Nous effectuons actuellement des expériences qui permettent d'obtenir le spectre d'excitation correspondant au pompage direct isolé du spectre d'excitation correspondant au pompage par transfert. De plus grâce à ces nouvelles mesures nous espérons pouvoir choisir entre les deux hypothèses envisagées.

Bibliographie

- [1] DEUTSCHBEIN, O., *Ann. Phys.* **14** (1932) 712, 729 ; **20** (1934) 828.
- [2] SHAWLOW, A. L., WOOD, D. L. and CLOGSTON, A. M., *Phys. Rev. Lett.* **3** (1959) 271.
- [3] SUGANO, S. and TANABE, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **9** (1954) 735.
- [4] CLOGSTON, A. M., Rapport non publié.
- [5] MOLLENAUER, L. F. and SCHAWLOW, A. L., *Phys. Rev.* **168** (1968) 309.
- [6] KANSKAYA, L. M. and PRZHEVUSKII, A. K., *Sov. Phys.-Optics and Spectrosc.* **26** (1969) 121.
- [7] KAPLYANSKII, A. A., MEDVEDEV, V. N. and PRZHEVUSKII, A. K., *Sov. Phys.-J.E.T.P. Lett.* **5** (1967) 347.
- [8] PRYCE, Non publié.
- [9] NAITO, M., *J. Phys. Soc. Japan* **6** (1973) 1491.
- [10] IMBUSCH, G. F., *Phys. Rev.* **153** (1967) 326.
- [11] KUSHIDA, T. and TANAKA, Y., *Solid State Commun.* **11** (1972) 1341.
- [12] ENGSTROM, H. and MOLLENAUER, L. F., *Phys. Rev. (B)* **7** (1973) 1616.
- [13] POWELL, R. C. and DIBARTOLO, B., *Phys. Stat. Sol. (a)* **10** (1972) 315.
- [14] POWELL, R. C., DIBARTOLO, B., BIRANG, B. and NAIMAN, C. S., *Phys. Rev.* **155** (1967) 296.
- [15] DUVAL, E., LOUAT, R. and LACROIX, R., *Phys. Stat. Sol. (b)* **50** (1972) 627.
- [16] LOUAT, R., LACROIX, R., DUVAL, E. and CHAMPAGNON, B., *Phys. Stat. Sol. (b)* to be published.