Raies à 0-phonon associées à la bande large d'émission de $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$

A. Boyrivent, E. Duval, R. Louat

► To cite this version:

A. Boyrivent, E. Duval, R. Louat. Raies à 0-phonon associées à la bande large d'émission de $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$. Journal de Physique Lettres, 1977, 38 (4), pp.107-110. 10.1051/jphyslet:01977003804010700 . jpa-00231337

HAL Id: jpa-00231337

<https://hal.science/jpa-00231337>

Submitted on 1 Jan 1977

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
 8.830 — 8.840

RAIES A 0-PHONON ASSOCIÉES A LA BANDE LARGE D'ÉMISSION DE $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$

A. BOYRIVENT, E. DUVAL et R. LOUAT

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

(Reçu le 29 novembre 1976, accepté le 12 janvier 1977)

Résumé. — Le comportement des raies à zéro-phonon associées à la bande large de luminescence ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ est étudié sous l'effet d'un traitement thermique et d'une contrainte uniaxiale en lumière polarisée. Il est montré que les ions Cr^{3+} émetteurs, en site rhombique ou quasi-rhombique, peuvent être appariés ou non à un autre Cr^{3+} autour d'une même lacune et que les états vibroniques relaxés à l'origine des raies se transforment comme B_2 .

Abstract. — The behaviour of the no-phonon lines associated with the broad band luminescence ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ is studied under the effect of a heat treatment and of a uniaxial stress in polarized light. It is shown that the emitting Cr^{3+} ions in rhombic or quasi-rhombic sites may or may not be paired with another Cr^{3+} ion about the same vacancy and that the lines come from vibronic relaxed states transforming as B_2 .

Le spectre d'émission de $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$ se présente entre 6 980 Å et 7 500 Å environ sous la forme de raies (R et N) accompagnées de leurs spectres vibroniques. Ces raies correspondent aux transitions ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ des ions Cr^{3+} , soit isolés, soit associés à une lacune de cation Mg^{2+} proche voisin, soit appariés avec un autre ion Cr^{3+} avec lequel ils partagent la même lacune. Ce spectre présente aussi, de 7 100 Å à 1 μ au moins, une bande correspondant aux transitions ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ des ions Cr^{3+} en symétrie rhombique ou quasi-rhombique, soit associés à une lacune, soit appariés autour d'une même lacune [1, 2, 3, 4]. Les constantes de temps de la première émission sont de l'ordre de 8 à 10 ms tandis que celle de la seconde est de l'ordre de 35 μs . Il est donc possible par la technique de spectroscopie en lumière modulée et détection de phase de séparer les deux émissions situées dans un domaine spectral commun.

Associées à la bande large ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, on observe au moins quatre raies (à 7 219, 7 257, 7 273 et 7 333 Å) déjà signalées par Shatwell et McCaffery [3]. L'influence du traitement thermique sur leur intensité permet de préciser l'origine de ces différentes raies à zéro-phonon. Les mesures de la polarisation et de l'effet d'une contrainte uniaxiale renseignent sur la nature des états relaxés émetteurs.

Le dispositif expérimental a été décrit par ailleurs [5]. Le cristal, taillé suivant une direction [001] ou [111] et refroidi à 6 K, était excité à 6 328 Å à l'aide d'un laser He-Ne.

En site de symétrie rhombique ou quasi-rhombique, l'ion chrome peut se trouver associé dans une direc-

tion de type [011] à une lacune, soit isolée, soit déjà liée à un autre ion Cr^{3+} proche voisin dans une direction rhombique ou tétragonale. En chauffant le cristal de $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$, on favorise les dissociations et la trempe permet de maintenir l'état d'équilibre atteint à la température de chauffage [6]. Les rapports de l'intensité de la raie 7 333 Å à l'intensité des autres raies augmentent fortement lorsque le cristal est porté à haute température et trempé. Ils diminuent si le cristal est ensuite recuit, sans toutefois retrouver la valeur initiale (Tableau I et Fig. 1). Cette augmentation importante montre que c'est la raie à 7 333 Å qui est probablement due à l'ion Cr^{3+} non apparié associé à une lacune en site rhombique, l'accroissement de température favorisant la dissociation des paires.

TABLEAU I

Evolution des rapports des intensités des raies à zéro-phonon examinées à 6 K en fonction du traitement thermique

Cristal 1 300 ppm à 6 K	Avant traitement	Chauffage + trempe (1 200 °C pendant 24 h)	Recuit à 1 200 °C
$I(7\ 333)$ $I(7\ 219)$	0,95 $\pm$ 0,05	3,2 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,1
$I(7\ 333)$ $I(7\ 273)$	0,81 $\pm$ 0,05	3,0 $\pm$ 0,2	1,10 $\pm$ 0,05

Appelons respectivement A_X , A_Y , A_Z et E_X , E_Y et E_Z , l'absorption et l'émission suivant les axes de référence X, Y, Z, du site rhombique (Fig. 2a) et soient x, y, z, les axes de référence du laboratoire.

FIG. 1. — Spectre de luminescence à 6 K des raies à zéro-phonon associées à la bande large d'émission dans $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$. — avant traitement thermique. — — — après chauffage à 1 200 °C pendant 24 h et trempe à température ambiante.

[Luminescence spectrum of no-phonon lines associated with the broad band emission in $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$ at 6 K : — before heat treatment. — — — after heating at 1 200 °C for 24 hours and quenching to room temperature.]

On notera, par exemple, $I_x(zx)$ y l'intensité de l'émission dans une direction y polarisée parallèlement à x, pour une excitation dans la direction x polarisée suivant z. Les contributions des différents sites (Fig. 2b) suivant les polarisations de l'excitation et de l'émission sont indiquées dans le tableau II.

Une contrainte appliquée parallèlement à l'axe [001] lève la dégénérescence des sites rhombiques (1), (2) et (3) et permet de distinguer les sites (2) des sites (1) et (3); appliquée parallèlement à [111], elle lève la dégénérescence des sites (a) et (b). En $I_x(zz)$ y et $I_x(yz)$ y, une contrainte parallèle à [001] ou [111] déplace les raies à zéro-phonon vers les hautes énergies sans les scinder ou les élargir; par contre, elle fait apparaître en $I_x(zx)$ y et $I_x(yx)$ y un dédoublement de ces raies pour la direction [001] de la contrainte uniaxiale et un élargissement net pour la direction [111]. Ces résultats expérimentaux montrent, à l'aide du tableau II que $E_x \approx 0$ et que l'un des coefficients E_z ou E_y est également nul aux erreurs expérimentales près. D'autre part, le dichroïsme qui est proportionnel à $(A_y - A_z)(E_y - E_z)$ pour un cristal [111], est positif lorsqu'on excite à 6 328 Å, c'est-à-dire dans le niveau 4T_2 ; il diminue lorsque l'excitation se déplace vers les courtes longueurs d'onde, pour s'annuler vers 5 700 Å et devient négatif lorsqu'on excite à 5 145 Å ou 4 880 Å, c'est-à-dire dans le niveau 4T_1 . Cette évolution s'explique si $E_z = 0$ et $E_y \neq 0$. En effet A_z doit être nul ou très petit en symétrie rhombique C_{2v} pour une transition à zéro-phonon lorsqu'on excite dans le niveau 4T_2 , alors que ce coefficient correspond à une transition permise lorsqu'on excite dans le niveau 4T_1 . Le changement de signe est certainement dû au fait que $A_y - A_z$ est positif pour 4T_2 et négatif pour 4T_1 si bien que $E_z \approx 0$ et $E_y \neq 0$. Les états relaxés se transforment alors comme B_2 .

On déduit aussi de l'effet de la contrainte que A_x

TABLEAU II

Contribution à l'émission des différents sites suivant les polarisations de l'excitation et de l'émission

	$I_x(zz) y$	$I_x(zx) y$	$I_x(yz) y$	$I_x(yx) y$
	$\neq \parallel [001]$			
1	$\frac{1}{2}(A_y + A_z)(E_y + E_z)$	$(A_y + A_z) E_x$	$\frac{1}{2}(A_y + A_z)(E_y + E_z)$	$(A_y + A_z) E_x$
2	$2 A_x E_x$	$A_x(E_y + E_z)$	$(A_y + A_z) E_x$	$\frac{1}{2}(A_y + A_z)(E_y + E_z)$
3	$\frac{1}{2}(A_y + A_z)(E_y + E_z)$	$\frac{1}{2}(A_y + A_z)(E_y + E_z)$	$A_x(E_y + E_z)$	$A_x(E_y + E_z)$
	$\neq \parallel [111]$			
a	$\frac{1}{3}(2 A_z + A_x)(2 E_z + E_x)$	$\frac{1}{3}[A_z(3 E_y + E_z + 2 E_x) + A_x(2 E_y + E_x)]$	$\frac{1}{3}[(3 A_y + A_z + 2 A_x) E_z + (2 A_y + A_x) E_x]$	$\frac{1}{24}[A_y(9 E_y + 9 E_z + 2 E_x) + A_z(9 E_y + E_z + 18 E_x) + 4 A_x E_x]$
b	$\frac{1}{3}(2 A_y + A_x)(2 E_y + E_x)$	$\frac{1}{3}[A_y(E_y + 3 E_z + 2 E_x) + A_x(2 E_z + E_x)]$	$\frac{1}{3}[(A_y + 3 A_z + 2 A_x) E_y + (2 A_z + A_x) E_x]$	$\frac{1}{24}[A_y(E_y + 9 E_z + 18 E_x) + A_z(9 E_y + 9 E_z + 2 E_x) + 4 A_x E_x]$
	$I_x(zz) y - I_x(zx) y$		$I_x(yz) y - I_x(yx) y$	
[001]	$\frac{1}{2}(A_y + A_z - 2 A_x)(E_y + E_z - 2 E_x)$		0	
[111]	$(A_y - A_z)(E_y - E_z)$		$\frac{1}{12}[(A_y + A_z - 2 A_x)(E_y + E_z - 2 E_x) - 2(A_y - A_z)(E_y - E_z)]$

FIG. 2. — a) Axes de référence d'un site rhombique. b) Notation des différents types de site par rapport à l'excitation et à l'émission. (1), (2) et (3) pour un cristal [001]; a(—) et b(—) pour un cristal [111].

[a] Reference axis for a rhombic site. b) Notation of the different sites for excitation and emission (1), (2) and (3) for a [001] crystal; a(—) and b(—) for a [111] crystal.]

a une valeur non négligeable ce qui est en accord avec les valeurs des polarisations. Le rapport des intensités des raies résultant du dédoublement est égal, pour un cristal [001] à $\frac{2A_x}{A_y + A_z}$ en $Ix(zx)y$ et à l'inverse en $Ix(yx)y$: on observe bien expérimentalement une inversion des intensités relatives de ces raies pour les deux polarisations.

Pour une étude quantitative de l'effet de la pression, nous établissons l'hamiltonien d'interaction avec les contraintes :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_p = & \mathcal{A}_1(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) + \\ & + \mathcal{A}'_1(2\sigma_{xx} - \sigma_{yy} - \sigma_{zz}) \\ & + \mathcal{A}''_1(2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy}) + \mathcal{A}_2(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}) \\ & + \mathcal{B}_1(\sigma_{xz} + \sigma_{zx}) + \mathcal{B}_2(\sigma_{yz} + \sigma_{zy}) \quad (1) \end{aligned}$$

où les opérateurs $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}'_1, \dots$ se transforment comme les représentations irréductibles du groupe rhombique. Une différence par rapport aux définitions de Duran et Billardon [7] pour $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}'_1, \mathcal{A}''_1$ a été introduite pour faciliter l'interprétation. Les contraintes σ_{ij} sont représentées dans le référentiel du site.

Soient A_2, B_2, B_1 , d'une part et A_1 d'autre part, les états vibroniques provenant respectivement de T_2

et A_2 en cubique. En se fondant sur la théorie des groupes, on définit les constantes d'interaction avec la contrainte :

$$\begin{aligned} \langle A_2 | \mathcal{A}_1 | A_2 \rangle - \langle A_1 | \mathcal{A}_1 | A_1 \rangle &= -3T_1 \\ \langle B_1 | \mathcal{A}_1 | B_1 \rangle - \langle A_1 | \mathcal{A}_1 | A_1 \rangle &= -3T_2 \\ \langle B_2 | \mathcal{A}_1 | B_2 \rangle - \langle A_1 | \mathcal{A}_1 | A_1 \rangle &= -3T_3 \\ \langle A_2 | \mathcal{A}'_1 | A_2 \rangle - \langle A_1 | \mathcal{A}'_1 | A_1 \rangle &= -6S_1 \\ \langle B_1 | \mathcal{A}'_1 | B_1 \rangle - \langle A_1 | \mathcal{A}'_1 | A_1 \rangle &= -6S_2 \\ \langle B_2 | \mathcal{A}'_1 | B_2 \rangle - \langle A_1 | \mathcal{A}'_1 | A_1 \rangle &= -6S_3 \end{aligned} \quad (2)$$

On définit de la même façon les constantes R_1, R_2, R_3 en remplaçant $\mathcal{A}'_1$ par $\mathcal{A}''_1$. On écrit de plus :

$$\begin{aligned} \langle B_1 | \mathcal{A}_2 | B_2 \rangle &= -Q; \quad \langle A_2 | \mathcal{B}_1 | B_2 \rangle = -N; \\ \langle A_2 | \mathcal{B}_2 | B_1 \rangle &= -M. \end{aligned}$$

Comme les trois états A_2, B_1, B_2 proviennent du même T_2 en cubique, il est probable que

$$T_1 \approx T_2 \approx T_3.$$

FIG. 3. — Déplacement et clivage à 6 K de la raie zéro-phonon à 7 333 Å (13 633 cm⁻¹) sous l'effet d'une contrainte uniaxiale :

$$\begin{aligned} p \parallel [001] & \quad \circ Ix(yz)y \\ & \quad \bullet Ix(yx)y \\ p \parallel [111] & \quad \square Ix(yz)y \\ & \quad \blacksquare Ix(yx)y. \end{aligned}$$

[Shift and splitting of the no-phonon line 7 333 Å (13 633 cm⁻¹) at 6 K under a uniaxial stress :

$$\begin{aligned} p \parallel [001] & \quad \circ Ix(yz)y \\ & \quad \bullet Ix(yx)y \\ p \parallel [111] & \quad \square Ix(yz)y \\ & \quad \blacksquare Ix(yx)y.] \end{aligned}$$

Ayant montré que les transitions d'émission à 0-phonon étaient issues du niveau B_2 , les déplacements des raies à 0-phonon par une contrainte parallèle à [001] ($\sigma_{zz} = -p$) sont les suivants :

$$\begin{aligned} \text{Sites (1) et (3)} & \rightarrow pT_3 - pS_3 \\ \text{Sites (2)} & \rightarrow pT_3 + 2pS_3 \end{aligned}$$

Pour une contrainte parallèle à [111] ($\sigma_{zz} = -p$), on a les éléments de matrice suivants :

Sites (a)

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{cc} A_2 & B_2 \end{array} \\ \left[\begin{array}{cc} \delta_1 + pT_1 + \frac{4}{3}pR_1 + \frac{2}{3}pS_1 + \langle A_1 | \mathcal{H}_p | A_1 \rangle & \frac{\sqrt{2}}{3}pN \\ \frac{\sqrt{2}}{3}pN & pT_3 + \frac{4}{3}pR_3 + \frac{2}{3}pS_3 + \langle A_1 | \mathcal{H}_p | A_1 \rangle \end{array} \right] & \end{array} \quad (3)$$

Sites (b)

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{cc} B_1 & B_2 \end{array} \\ \left[\begin{array}{cc} \delta_2 + pT_2 - \frac{4}{3}pR_2 - \frac{2}{3}pS_2 + \langle A_1 | \mathcal{H}_p | A_1 \rangle & \frac{\sqrt{2}}{3}pQ \\ \frac{\sqrt{2}}{3}pQ & pT_3 - \frac{4}{3}pR_3 - \frac{2}{3}pS_3 + \langle A_1 | \mathcal{H}_p | A_1 \rangle \end{array} \right] & \end{array} \quad (4)$$

δ_1 et δ_2 sont les termes provenant du champ rhombique. Les déplacements en fonction de la pression des différentes composantes provenant de la raie à 7 333 Å à pression nulle, sont représentés sur la figure 3. Dans le cristal [001] la non-linéarité du déplacement avec la contrainte des raies examinées en $Ix(yx)$ s'explique par le fait que les émissions dues aux sites (2) et (3), mal séparées aux basses pressions, le sont de mieux en mieux à mesure que la contrainte augmente. Aux erreurs expérimentales près, les mêmes déplacements sont mesurés sur les raies à 7 219 et 7 273 Å. Ces résultats sont parfaitement interprétés par l'hamiltonien (1). On trouve les valeurs suivantes pour les constantes d'interaction :

$$T_3 = 0,35 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ mm}^2$$

$$S_3 = 0,30 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ mm}^2$$

$$R_3 = -0,48 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ mm}^2.$$

Les constantes N et Q qui apparaissent dans les éléments non diagonaux des matrices (3) et (4) ne sont pas expérimentalement mesurables. En effet, les déplacements des raies en fonction de la pression // à [111] sont linéaires dans la limite des erreurs expérimentales. Cela signifie que δ_1 et δ_2 sont grands devant pN et pQ . Les constantes N et Q sont les constantes vibroniques et correspondent sans doute à des constantes électroniques fortement réduites par couplage vibronique.

On doit remarquer que cet effet de la contrainte uniaxiale ne peut pas être traité dans l'approximation cubique. En particulier, il apparaît, lorsqu'on considère les valeurs des constantes S_3 et R_3 , que les vibrations intervenant dans le couplage vibronique sont des vibrations qui obéissent à la symétrie rhombique du site, bien que le cristal soit lui-même de symétrie cubique. Ce qui n'est pas sans rappeler les résultats obtenus pour les ions de transition dans le corindon [8].

En conclusion, les résultats expérimentaux exposés ici, confirment que les ions Cr^{3+} qui émettent dans la bande large à 8 000 Å sont associés à une lacune dans la direction [011]. Ils montrent également qu'il existe au moins quatre sites différents : la lacune peut être liée à un seul ion Cr^{3+} proche voisin ou à deux ions Cr^{3+} , le deuxième se trouvant, soit dans une direction [011], soit dans une direction [001]. Les résultats relatifs à la polarisation et à l'effet de la contrainte uniaxiale permettent de conclure que l'état vibronique relaxé à l'origine des raies à zéro-phonon se transforme comme B_2 . Il n'est cependant pas possible de situer en énergie les états vibroniques relaxés de symétrie A_2 et B_1 par rapport à B_2 . Une étude de la bande large d'émission actuellement en cours devrait apporter les renseignements nécessaires.

Les auteurs remercient le Dr. R. Engelman pour les discussions fructueuses qu'ils ont eues avec lui.

Bibliographie

- [1] LARKIN, J. P., IMBUSCH, G. F. et DRAVNIKS, F., *Phys. Rev. B* **7** (1973) 495.
- [2] CASTELLI, F. et FORSTER, L., *Phys. Rev. B* **11** (1975) 920.
- [3] SHATWELL, R. A. et MCCAFFERY, A. I., *Mol. Phys.* **30** (1975) 1490.
- [4] HENRY, M. O., LARKIN, J. P. et IMBUSCH, G. F., *Phys. Rev. B* **13** (1976) 1893.
- [5] BOYRIVENT, A., DUVAL, E. et LOUAT, R., *Solid State Commun.* **19** (1976) 1221.
- [6] GLASS, A. M., *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 2080.
- [7] DURAN, J. et BILLARDON, M., *J. Phys. C* **5** (1972) 3110.
- [8] DUVAL, E., CHAMPAGNON, B. et LACROIX, R., *J. Physique* **37** (1976) 1391.