Dédoublement de la raie R de Cr^{3+} dans MgO par affinement de la fluorescence. Effet des contraintes internes

M.K. Rabia, A. Boyrivent, E. Duval

► To cite this version:

M.K. Rabia, A. Boyrivent, E. Duval. Dédoublement de la raie R de Cr^{3+} dans MgO par affinement de la fluorescence. Effet des contraintes internes. Journal de Physique Lettres, 1982, 43 (23), pp.823-828. 10.1051/jphyslet:019820043023082300 . jpa-00232131

HAL Id: jpa-00232131

<https://hal.science/jpa-00232131>

Submitted on 1 Jan 1982

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.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE - LETTRES

J. Physique — **LETTRES 43** (1982) L-823 - L-828

1^{er} DÉCEMBRE 1982, PAGE L-823

Classification
Physics Abstracts
78.50 — 78.55

Dédoubllement de la raie R de Cr^{3+} dans MgO par affinement de la fluorescence. Effet des contraintes internes

M. K. Rabia, A. Boyrivent et E. Duval

Laboratoire de Spectroscopie des Solides, Université Claude Bernard-Lyon I,
69622 Villeurbanne Cedex 1, France

(Reçu le 26 juillet 1982, accepté le 4 octobre 1982)

Résumé. — La raie R de fluorescence dans MgO : Cr^{3+} provient du chrome en site de symétrie cubique. L'excitation directe par un laser, dans une aile de la raie R inhomogène, donne deux raies d'émission : l'une en résonance avec l'excitation, l'autre dans l'aile opposée. Un tel dédoublement est comparé à celui induit par une contrainte uniaxiale appliquée.

Abstract. — The fluorescence R line in MgO : Cr^{3+} comes from chromium in cubic sites. The direct excitation by means of a laser in a wing of the R inhomogeneous line gives two emission lines : one resonant with the excitation, the other in the opposite wing. This splitting is compared with that which is induced by a uniaxial applied stress.

La raie R de l'ion Cr^{3+} dans MgO a une largeur inhomogène qui diminue peu entre 77 et 4,2 K. Cette largeur résiduelle a été attribuée à la présence de contraintes internes [1, 2]. Celles-ci semblent liées à la concentration en ions Cr^{3+} et donc au nombre de lacunes cationiques présentes dans le cristal. D'autre part, à température constante, la largeur de la raie dépend fortement de la concentration en chrome. Dans le travail présenté ici la fluorescence de la raie R, transition dipolaire magnétique ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ des ions chrome en site de symétrie cubique à $14\,325\text{ cm}^{-1}$, est excitée soit dans le niveau ${}^4\text{T}_2$ soit directement dans le niveau ${}^2\text{E}$ au moyen d'un laser pulsé à colorant (rhodamine 640 + LD 700) pompé par un laser à azote. Le cristal utilisé a une concentration de 1 300 ppm. La raie R correspondante a une largeur inhomogène de $0,7\text{ cm}^{-1}$ à 4,2 K alors que celle de la raie laser est de $0,2\text{ cm}^{-1}$. Le signal de fluorescence après avoir traversé un monochromateur de bande passante $0,3\text{ cm}^{-1}$ dans les conditions d'utilisation, est reçu par un photomultiplicateur et traité par un analyseur multicanal. L'affinement de la raie R et l'effet d'une contrainte uniaxiale appliquée donnent des informations sur la nature des contraintes internes.

1. Résultats expérimentaux. — L'excitation dans le niveau ${}^2\text{E}$ au sommet ν_0 de la raie R inhomogène provoque une émission affinée en résonance avec l'excitation. Par contre, la figure 1 montre que lorsque l'excitation s'éloigne du sommet ν_0 et s'effectue sur une aile à une énergie ν_1 , il y a alors deux raies d'émission : l'une à ν_1 en résonance avec l'excitation, l'autre à ν_2 sur l'autre

Fig. 1. — Profil de la raie R de fluorescence. $T = 4,2$ K. ---- Raie inhomogène : excitation dans 4T_2 . — Excitation dans les ailes de la raie inhomogène. L'excitation à ν_1 dans une aile donne deux raies d'émission : l'une à ν_1 en résonance avec l'excitation et l'autre à ν_2 dans l'aile opposée. a) Excitation dans l'aile faible énergie. b) Excitation dans l'aile grande énergie.

[Profile of fluorescence R line. $T = 4.2$ K. ---- Inhomogeneous line : excitation in 4T_2 . — Excitation in the wings of the inhomogeneous line. The excitation at ν_1 in a wing gives two emission lines : at ν_1 resonant with excitation and at ν_2 in the opposite wing. a) Excitation in the low-energy wing. b) Excitation in the high-energy wing.]

Fig. 2. — Position de l'excitation et des raies d'émission par rapport au sommet ν_0 de la raie inhomogène. $T = 4,2$ K. ● Raie d'émission ν_1 en résonance avec l'excitation. × Raie d'émission ν_2 .

[Position of the excitation and emission lines versus peak ν_0 of the inhomogeneous line. $T = 4.2$ K. ● Emission line ν_1 resonant with excitation. × Emission line ν_2 .]

aille de la raie R inhomogène. Lorsque l'excitation ν_1 s'éloigne de ν_0 la séparation entre ν_1 et ν_2 augmente. Ces deux raies apparaissent quelle que soit la concentration en chrome (de quelques ppm à 7 400 ppm). On constate qu'il y a une corrélation entre les positions des raies ν_1 et ν_2 , que la raie ν_2 ne correspond jamais au maximum ν_0 de la raie inhomogène et enfin que la raie ν_1 est plus affinée que la raie ν_2 . La figure 2 montre, d'autre part, que les raies ν_1 et ν_2 ne sont pas disposées symétriquement par rapport au sommet ν_0 . Les spectres en temps résolu confirment que, pour les temps d'observation accessibles expérimentalement après l'éclair laser ($t \geq 5 \mu\text{s}$), seules apparaissent les émissions des raies ν_1 et ν_2 . Le rapport des intensités $I(\nu_1)$ et $I(\nu_2)$ tend vers une valeur limite atteinte après un délai d'au moins $300 \mu\text{s}$. D'autre part, le rapport $I(\nu_2)/I(\nu_1)$ à l'équilibre varie exponentiellement avec la température : en $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$.

La durée de vie de chacune des émissions ν_1 et ν_2 est identique, aux erreurs expérimentales près, à la durée de vie de la raie inhomogène ($\tau \approx 11 \text{ ms}$). Il n'a pas été possible de mesurer avec précision le temps de transfert de l'excitation de ν_1 à ν_2 . Cependant, l'évolution du rapport des intensités des deux raies en fonction du temps permet de l'évaluer à une dizaine de μs .

Une contrainte uniaxiale (σ_{zz}) a été appliquée suivant l'une des trois directions $[0\ 0\ 1]$ du cristal à une température de 12 K. Sous l'action d'une telle contrainte tétragonale, le niveau ^2E est clivé en deux sous-niveaux E_A et E_B d'énergie ν_A et ν_B ($\nu_\text{A} > \nu_\text{B}$) [1]. On constate d'abord qu'en excitant dans le niveau $^4\text{T}_2$, chacune des raies d'émission ν_A et ν_B a une largeur inhomogène légèrement moins grande que la raie inhomogène sans contrainte ($\Delta\nu_\text{A} \approx \Delta\nu_\text{B} \approx 0,6 \text{ cm}^{-1}$ pour $E = 1,5 \text{ cm}^{-1}$) (Fig. 3). Si maintenant l'excitation s'effectue directement dans l'une des composantes ν_A ou ν_B , on observe les deux émissions provenant des deux niveaux E_A et E_B . Il y a relaxa-

Fig. 3. — Profil inhomogène de la raie R. Dédoublment et affinement par une contrainte uniaxiale p . Excitation dans le niveau $^4\text{T}_2$. $T = 12 \text{ K}$. ---- Sans contrainte externe : $p = 0$. — $p = 230 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$; $p \parallel [0\ 0\ 1]$.

[Inhomogeneous profile of R line. Splitting and narrowing by a uniaxial stress p . Excitation in the $^4\text{T}_2$ level. $T = 12 \text{ K}$. ---- Without external stress : $p = 0$. — $p = 230 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$; $p \parallel [0\ 0\ 1]$.]

tion du niveau excité sur l'autre niveau. L'excitation directe dans le niveau 2E ne donne donc qu'une seule raie d'émission dans chaque composante ν_A et ν_B . De plus, par l'excitation directe du niveau 2E , on observe un affinement des deux raies d'émission dont les largeurs sont alors de $0,45 \text{ cm}^{-1}$.

2. Interprétation et discussion. — Il est possible d'interpréter les résultats précédents de la façon suivante.

— Sous l'effet des contraintes internes, et principalement sous l'effet de contraintes se transformant comme e , le niveau 2E d'un ion chrome est clivé en deux sous-niveaux dont l'écart énergétique E est proportionnel à la contrainte. A la suite de l'excitation dans l'un d'eux, il y a relaxation dans l'autre et l'on observe deux raies d'émission dont les intensités relatives varient exponentiellement avec la température.

— Les mesures d'absorption et d'émission en lumière polarisée, en présence d'une contrainte tétragonale externe, sont en accord avec les résultats de Schawlow *et al.* La raie haute énergie est polarisée à 90 % magnétiquement perpendiculairement à la contrainte et la raie basse énergie à 75 % parallèlement. Par contre, les polarisations de l'excitation ne paraissent pas refléter celle de l'émission ou de l'absorption. Il n'est pas possible actuellement de donner une explication de ce fait. Les polarisations des raies obtenues en l'absence de contrainte appliquée sont assez bien en accord avec des contraintes internes tétragonales (Fig. 4). En particulier, ce sont les seules qui peuvent expliquer la faible intensité de la raie ν_2 par rapport à la raie ν_1 en polarisation $H//z$ (Fig. 4b). Cependant, on ne peut interpréter les spectres obtenus dans les différentes configurations de polarisations d'excitation et d'émission que si l'on suppose que les contraintes internes tétragonales se présentent aussi bien comme des contractions que des dilatations.

— Une contrainte externe appliquée parallèlement à un axe $[0 \ 0 \ 1]$ ne déplace pas les deux sous-niveaux de manière symétrique (Fig. 3). Cette dissymétrie est principalement due à la déformation cubique accompagnant la déformation tétragonale lorsqu'on applique une contrainte uniaxiale dirigée suivant un axe $[0 \ 0 \ 1]$. La contraction cubique abaisse globalement les deux sous-niveaux. Cet abaissement peut provenir aussi, pour une faible part, du mélange par le champ tétragonal du niveau 2E avec les niveaux supérieurs. De même, en l'absence de contrainte appliquée (Fig. 2), les raies ν_1 et ν_2 ne sont pas disposées symétriquement par rapport au sommet ν_0 de la raie inhomogène : la raie basse énergie se déplace plus que la raie haute énergie. Ces résultats sont en accord avec la forme de la raie R inhomogène : gaussienne à faible concentration, elle s'élargit davantage du côté basse énergie lorsque la concentration en ions Cr^{3+} augmente [3]. Si l'on suppose une distribution symétrique de contractions et dilatations, il paraît difficile d'expliquer ce comportement uniquement par la présence d'une contrainte interne cubique corrélée à la contrainte tétragonale. Par contre, le mélange du niveau 2E avec les niveaux supérieurs par la contrainte tétragonale interne explique ce phénomène.

— Lorsqu'on excite successivement dans les composantes ν_1 et ν_2 d'un cristal sans contrainte externe, l'écart $\nu_2 - \nu_1$ diminue progressivement pour finir par s'annuler. C'est-à-dire, comme le montre la figure 2, lorsqu'on excite dans ν_2 on ne retrouve pas la raie ν_1 initiale mais une raie plus proche de ν_0 . Ce résultat peut s'expliquer si la raie R inhomogène est le résultat de la convolution d'un élargissement par des contraintes cubiques et d'un élargissement par des contraintes se transformant comme la représentation e . La largeur plus grande de la raie centrée à ν_2 serait alors le résultat de cette convolution. Si l'élargissement cubique était dominant par rapport à l'élargissement par des contraintes e , la fréquence ν_2 serait toujours égale à ν_1 . L'expérience montre que c'est, au contraire, l'élargissement par des contraintes e qui est largement prépondérant.

— L'application d'une contrainte parallèle à un axe $[0 \ 0 \ 1]$ provoque l'affinement des raies. En présence d'une telle contrainte, l'effet des contraintes internes est fortement diminué, de telle sorte qu'il n'est plus possible de les mettre en évidence par le clivage des niveaux qu'elles peuvent

Fig. 4. — Fluorescence de la raie R en lumière polarisée. Excitation dans l'aile grande énergie de la raie inhomogène. Dédoublment et affinement de la raie. a) Par une contrainte externe suivant $[0\ 0\ 1]$, $p = 230\ \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$, $p \parallel z$. b) Par les contraintes internes : ---- excitation et émission polarisées $H \parallel z$; — excitation et émission polarisées $H \perp z$.

[R line fluorescence in polarized light. Excitation in the high-energy wing of the inhomogeneous line. Splitting and narrowing of the line. a) By an external $[0\ 0\ 1]$ stress, $p = 230\ \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$, $p \parallel z$. b) By internal stress : ---- polarized excitation and emission $H \parallel z$; — polarized excitation and emission $H \perp z$.]

produire. Ce phénomène ne peut s'expliquer par un blocage par la contrainte appliquée agissant directement sur les niveaux d'énergie puisque contraintes internes et contraintes appliquées sont de même nature. On peut penser qu'il s'établit une compensation entre contrainte appliquée et contrainte interne et que l'inhomogénéité des contraintes agissant sur les sites des ions Cr^{3+} diminue alors.

3. **Conclusion.** — L'affinement de la raie R de l'ion Cr^{3+} dans MgO fait apparaître deux raies lorsque l'excitation a lieu sur les ailes de la raie : l'une est en résonance avec l'excitation, l'autre plus large est située dans l'aile opposée de la raie inhomogène. Un tel dédoublement n'est pas dû à un transfert spectral spatial de l'excitation optique mais simplement à un transfert intra-moléculaire entre les deux sous-niveaux provenant du niveau ^2E clivé par des contraintes internes, principalement tétraгонаles. Le transfert spatial apparaît faible, une étude expérimentale plus détaillée serait nécessaire pour le mettre éventuellement en évidence.

Bibliographie

- [1] SCHAWLOW, A. L., PIKSI, A. H. and SUGANO, S., *Phys. Rev.* **122** (1961) 1469.
 - [2] IMBUSCH, G. F., YEN, W. M., SCHAWLOW, A. L., McCUMBER, D. E. and STURGE, M. D., *Phys. Rev. A* **133** (1964) 1029.
 - [3] FERRARI, M., Thèse, Libera Università degli studi di Trento, Italie (1980).
-