

No d'enregistrement  
au C.N.R.S.

BONHEUR

# THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

**Françoise MARTIN-BRUNETIÈRE**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

**Sujet :**

*Étude par spectroscopie optique d'ions de terres rares dans une  
matrice cristalline d'aluminate de lanthane*

SOUTENUE LE 29 AVRIL 1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT : PRÉSIDENT

M. R. LENNUIER

M. J. MARJERIE

M<sup>ME</sup> L. COUTURE

EXAMINATEURS

99

Je tiens, en premier lieu, à exprimer ici ma profonde reconnaissance à Messieurs les Professeurs JACQUINOT et CHABBAL pour m'avoir acceptée dans leur laboratoire.

Madame le Professeur COUTURE m'a initiée à la recherche et constamment guidée et encouragée tout au long de l'élaboration de ce travail. Je la prie de trouver ici l'expression de ma très sincère gratitude.

J'ai à cœur d'exprimer à Monsieur FENEUILLE ma reconnaissance pour l'aide et le soutien constants qu'il a bien voulu m'apporter.

Il m'est très agréable de remercier Monsieur le Professeur MARJERIE pour quelques fructueuses discussions.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur LENNUIER, mon parrain au C.N.R.S., et à Monsieur le Professeur BADOZ, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je n'oublierai pas la très amicale et agréable collaboration avec Madame PELLETIER-ALLARD, Messieurs DELSART, JANSEN et FUERXER, dont je les remercie très sincèrement.

Monsieur ROBIEUX a attiré notre attention sur l'intérêt que présentait l'aluminate de lanthane et facilité l'acquisition d'un grand nombre d'échantillons,

Messieurs FORRAT, VUTIEN LOC et ZELVER m'ont procuré de précieux cristaux,

Messieurs FERRE, BOCCARA et BRIAT m'ont communiqué leurs résultats d'effet Faraday,

Messieurs PRADERE et MYSIROVICH ont mesuré la durée de vie non radiative du niveau  $^3P_0$ ,

Messieurs les Professeurs BALKANSKI, DUPEYRAT et BLANDIN ont accepté que nous allions réaliser certaines de nos expériences dans leurs laboratoires;

à toutes ces personnes je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements pour leur grande amabilité

Ma reconnaissance s'adresse également à ceux qui ont participé à la réalisation matérielle de ce travail.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à créer le souvenir que j'emporte du Laboratoire AIME COTTON.

## INTRODUCTION

Après une étude expérimentale sur les spectres de matrices cristallines contenant des ions ayant leurs transitions électroniques dans le domaine optique, GIBBS et coll. <sup>(1)</sup>, en 1929, donnent la liste des termes pour les ions praséodyme et thulium trivalents ; pour cela, ils partent de l'hypothèse que les raies et bandes observées dans les spectres de terres rares proviennent de transitions à l'intérieur des configurations fondamentales  $f^N$ , et constatent l'accord entre les résultats de leurs calculs et ceux de l'expérience. Pendant ce temps, cette même année, BETHE <sup>(2)</sup> donne les fondements d'une interprétation théorique des spectres des ions dans les cristaux par application de la théorie des groupes à la mécanique quantique ; une idée de départ, qui revient peut être en premier lieu à BRUNETTI et OLLANO <sup>(3)</sup>, est qu'une levée de dégénérescence des niveaux de l'ion se produit sous l'action d'un champ électrique créé par les ions environnants. Ces études prennent un grand développement de 1930 à 1940 et trouvent notamment leurs applications expérimentales et théoriques dans les travaux de SPEDDING et coll. <sup>(4)(5)</sup> ou PENNEY et coll. <sup>(6)(7)</sup>. D'autre part, cette période est marquée, par les méthodes théoriques de CONDON et SHORTLEY qui se synthétisent en 1935 dans leur livre "The theory of atomic spectra" <sup>(8)</sup>. Ces dernières, dont les difficultés d'application croissent avec l'ordre des configurations, vont être suivies de celles que RACAH commence à publier en 1942, et qui sont basées sur l'emploi des opérateurs tensoriels, elles sont beaucoup plus maniables et ont été le point de départ des méthodes de calcul actuelles.

27

STEVENS, en 1952<sup>(9)</sup>, précise le développement des calculs relatifs aux niveaux d'énergie d'un ion dans un cristal, par une méthode d'opérateurs équivalents ; il utilise la méthode paramétrique d'étude du champ cristallin pour un modèle ionique, en l'appliquant, en collaboration avec ELLIOT aux éthylysulfates.<sup>(10)</sup>

ELLIOT et STEVENS (1953)<sup>(11)</sup>, constatant que les différents ions terre rare dans la même matrice ne conduisaient pas aux mêmes valeurs des paramètres de champ cristallin  $B_k^q$ , tentent d'établir une loi empirique donnant, en première approximation, la variation de ceux ci le long de la séquence des lanthanides.

$$B_k^q \propto (Z - 55)^{-k/4} \quad Z \text{ numéro atomique de l'ion.}$$

Les résultats de calculs de valeurs des paramètres  $B_k^q$ , du champ cristallin, obtenus par divers auteurs pour différents ions dans une même matrice (ex. : ions de terres rares dans  $\text{LaCl}_3$ <sup>(12)</sup>(à 18) ou nitrates doubles<sup>(19)</sup>) montrent que la formule de STEVENS ne peut pas être considérée comme générale, même en première approximation.

Le nombre de résultats de calculs paramétriques de ce genre, semble encore insuffisant pour comprendre l'évolution des paramètres et permettre l'élaboration d'une loi plus exacte, et ceci bien que les travaux expérimentaux entrepris soient assez nombreux : en effet, pour pouvoir faire un calcul valable des valeurs des paramètres, il faut établir le spectre électronique complet de l'ion considéré, ultraviolet visible et infrarouge, et déterminer la symétrie des sous niveaux intéressés ; tout ceci nécessite certaines conditions telles que de disposer des cristaux de bonne qualité optique et constitués de monocristaux de taille suffisante pour pouvoir être étudiés en lumière polarisée, connaître la symétrie du cristal afin de pouvoir utiliser des règles de sélection pour l'interprétation des spectres, disposer de plusieurs taux de dopage pour éliminer des raies d'interaction, tout en ayant des intensités de raies appréciables. Ces conditions n'étant pas toujours réunies, limitent souvent les possibilités d'interprétation.

Dans cette perspective, une partie du travail que nous avons effectué représente la détermination des paramètres du champ cristallin de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans une matrice cristalline de  $\text{AlLaO}_3$ , de telle façon qu'il soit possible d'utiliser comme point de départ d'un calcul de paramètres sur l'ion suivant ( $\text{Nd}^{3+}$ ) les valeurs ainsi établies, et de continuer, de proche en proche sur plusieurs ions de la séquence. Une des raisons du choix du praséodyme trivalent comme terre rare étudiée réside dans le fait que sa configuration fondamentale  $f^2$ , à l'intérieur de laquelle se font les transitions optiques étudiées, permet de traiter le problème mathématique avec le minimum d'approximations.

Pour développer une telle étude, il est nécessaire d'acquérir la connaissance la plus exacte possible de la symétrie de la matrice utilisée, ici  $\text{AlLaO}_3$ . Plusieurs études cristallographiques ont été faites à son sujet mais une indétermination sur le groupe spatial, qui semblait pouvoir être  $R3c$  ou  $R\bar{3}c$  <sup>(20)</sup>, n'a pu être levée avec certitude.

Nous avons cherché s'il était possible de déterminer ce groupe par des méthodes spectroscopiques, en étudiant la matrice très faiblement dopée par des ions  $\text{Pr}^{3+}$ , voisins des ions lanthane dans le tableau périodique, ce qui permet d'espérer, d'une part, une absence d'interactions entre ions praséodymes très distants les uns des autres et, d'autre part, une déformation très faible du réseau par cette substitution. Nous nous sommes ainsi attachés à la détermination du spectre du à des transitions électroniques pures dans les domaines de l'infrarouge et du visible (le seul niveau de l'ultraviolet de  $\text{Pr}^{3+} {}^1S_0$ , est situé vers  $50\,000\text{ cm}^{-1}$  <sup>(21)</sup>) ainsi qu'à celle de la symétrie des sous-niveaux. Cette dernière a été déterminée à partir des résultats de polarisation des raies observées ou de leur décomposition Zeeman ; les expériences réalisées à différentes températures et pour différentes valeurs du champ magnétique ont permis de déterminer les facteurs de séparation spectroscopiques

d'un certain nombre de sous-niveaux.

Nous avons utilisé en particulier des concentrations inférieures à 0,001 % en ions de terre rare pour obtenir les raies fines ou isolées que nous avons attribuées aux transitions électroniques des ions étudiées car, à des concentrations moins faibles et pour certains sous-niveaux, il existe des raies satellites que nous attribuons à des interactions entre ions dopants.

A partir du spectre électronique établi, <sup>(22)</sup> l'interprétation théorique basée sur l'expression paramétrique du champ cristallin pour un modèle ionique a été tentée. Le traitement de perturbations à l'ordre le plus bas pour chaque terme pris séparément ne donnant pas de résultats satisfaisants, nous avons fait le calcul exact sur l'ensemble de la configuration <sup>(23)</sup> en introduisant simultanément les paramètres relatifs aux divers couplages à l'intérieur de l'ion, et ceux provenant de l'action du champ cristallin, à partir du calcul fait par le Dr N. PELLETIER-ALLARD des niveaux d'énergie d'un ion de configuration  $f^2$  placé dans un site de symétrie  $D_3$  ; ce groupe de symétrie ponctuel correspond au groupe spatial  $R\bar{3}c$  que nous avons proposé à partir de nos résultats expérimentaux. Nous avons effectué des calculs de moindres carrés aboutissant à la variation simultanée des treize paramètres introduits. Nous avons pu comparer les rapports des paramètres cristallins ainsi évalués,  $B_4^3/B_4^0$ ,  $B_6^3/B_6^0$ , et  $B_6^6/B_6^0$ , à ceux calculés à partir de la structure de  $AlLaO_3$ .

Les valeurs théoriques des facteurs de séparation spectroscopique, calculées à partir des fonctions d'onde précédemment trouvées, ont été comparées aux valeurs expérimentales déterminées à partir des résultats d'effet Zeeman.

En ce qui concerne l'ion  $Tm^{3+}$ , de configuration fondamentale  $f^{14-2}$ , dans  $AlLaO_3$ , nous avons interprété son spectre d'absorption <sup>(24)</sup>

(il ne semble pas y avoir de fluorescence aisément observable du moins dans le visible). Le trop faible nombre de raies que l'on peut détecter pour certains groupes de transitions et l'abondance de raies d'interaction ou de vibration pour d'autres a limité la détermination et l'identification des sous-niveaux électroniques, et par là même empêché la recherche des paramètres du champ cristallin. Citons cependant comme résultats particuliers l'identification de plusieurs sous-niveaux de base  $^3H_6$  et la détermination de la valeur du facteur de séparation spectroscopique du sous-niveau fondamental et de plusieurs sous-niveaux excités.

Nous avons également entrepris l'étude expérimentale du spectre d'absorption de l'ion  $Nd^{3+}$  de configuration  $f^3$  dans  $AlLaO_3$  et localisé un certain nombre de niveaux électroniques de cet ion.

Les différentes études que nous avons faites nous ont amenés à examiner plus à fond certains aspects particuliers des spectres, ainsi, en ce qui concerne l'ion  $Nd^{3+}$ , nous avons remarqué, pour une concentration en ions terre rare de 1%, la présence dans le spectre d'un certain nombre de structures, satellites des raies électroniques et paraissant avoir des caractéristiques communes. Une série d'expérience d'absorption et d'effet Zeeman en fonction de l'épaisseur (jusqu'à 42/100 de mm) sur des échantillons dopés à 1%, a permis de faire quelques remarques systématiques.

De même, au sujet de l'ion  $Pr^{3+}$ , les spectres d'absorption et de fluorescence obtenus, nous ont incités à étudier et discuter, en collaboration avec C. DELSART certains phénomènes relatifs à des transitions non radiatives entre les niveaux du visible, et à des excitations de paires d'ions par des radiations ultraviolettes.





MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES CRISTALLOGRA-  
PHIQUES FAITES SUR LES ALUMINATES.

Après de nombreuses études réalisées dans le but de connaître la symétrie exacte des aluminates, des indéterminations subsistent encore, notamment en ce qui concerne le groupe spatial, relatif à  $\text{AlLaO}_3$ .

Bien que les premiers cristaux de  $\text{AlLaO}_3$  aient été, à notre connaissance réalisés en 1943<sup>(25)</sup> et classés à cette époque comme monocliniques à température ordinaire, c'est seulement en 1956 que la symétrie rhomboédrique leur est reconnue<sup>(26)</sup> et la plupart des études faites depuis sont en accord avec ces résultats obtenus par GELLER et BALA. Ces auteurs, à partir des diagrammes de poudres considèrent  $\text{AlNdO}_3$ ,  $\text{AlPrO}_3$  et  $\text{AlLaO}_3$  comme isomorphes et proposent pour ces trois aluminates, à température ordinaire, le groupe  $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$  avec deux familles d'ions par maille, ce qui correspond à une structure pérovskite déformée le long d'un des axes ternaires du cube (Fig. 1). Lorsqu'on augmente la température, la déformation ternaire diminue pour finalement faire place à la structure cubique de la pérovskite idéale avec une seule famille d'ions terre rare par maille ; la température de transition a été trouvée pour  $\text{AlLaO}_3$  à  $435 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>(26)</sup>.

A température ordinaire, la déformation par rapport au système cubique est plus importante pour  $\text{AlPrO}_3$  et  $\text{AlNdO}_3$  que pour  $\text{AlLaO}_3$  ; leurs températures de transition sont bien supérieures à  $435 \text{ }^\circ\text{C}$  ; à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{AlPrO}_3$  est encore rhomboédrique.

Une étude spectroscopique que nous avons faite<sup>(27)</sup> sur les raies rouges de fluorescence d'ions chrome trivalents substitués partiellement aux ions aluminium de  $\text{AlLaO}_3$ , nous avait suggéré que nous étions

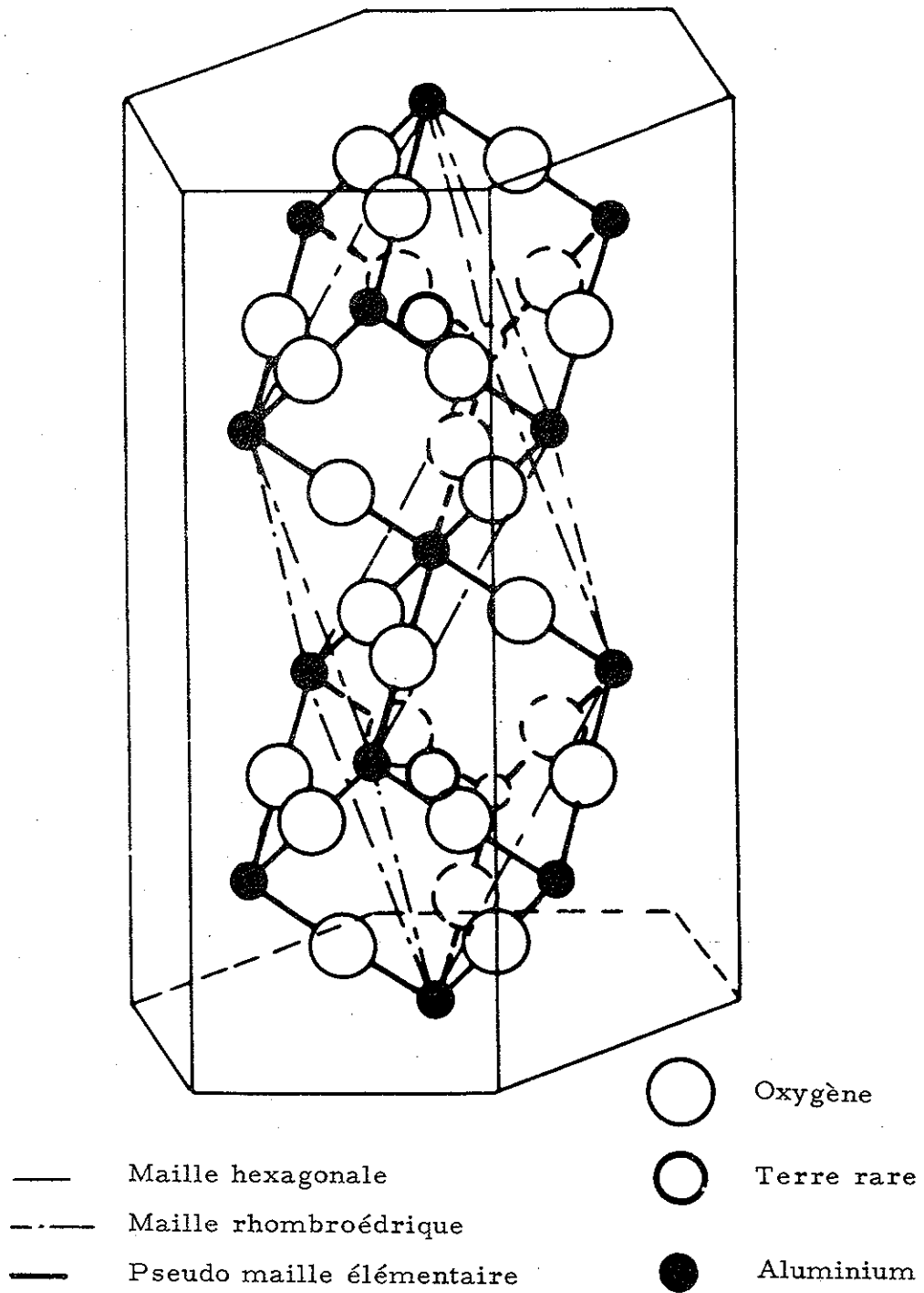


Figure 1 - Maille élémentaire de  $\text{AlLaO}_3$ .

en présence de réseaux non centrosymétriques tels R3m ou R3c.

Peu de temps après, C. de RANGO et coll. <sup>(28)</sup> ont confirmé les valeurs des paramètres donnés par GELLER et BALA ; ils ont ensuite, à partir de diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction neutronique, limité le choix possible, pour  $\text{AlLaO}_3$ , à R3c ou  $\bar{R}3c$

D'un autre côté, K. A. MULLER et coll. <sup>(29)</sup>, à partir d'expériences de résonance paramagnétique électronique sur l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en substituant partiel de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ , arrivent à la conclusion que dans ce cas  $\bar{R}3c$  est le groupe de symétrie le plus probable. Ils remarquent qu'en fait, ce groupe est compatible avec les résultats de rayons X publiés par GELLER et coll. .

Plus récemment enfin, C. de RANGO et coll., après avoir établi un programme permettant l'exploration systématique et automatique d'un grand nombre de structures à partir des résultats de diffraction électronique et neutronique, ont constaté que la précision de 0,04 Å obtenue sur la position des atomes d'aluminium ne leur permettait pas de décider entre R3c et  $\bar{R}3c$  . Ces résultats sont exposés dans la thèse de C. ZELVER <sup>(20)</sup> .



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES  
ET METHODES THEORIQUES UTILISEES



## 1-TECHNIQUES EXPERIMENTALES -

### A- Cristaux employés. -

#### a-Provenance et méthodes de fabrication

Les cristaux que nous avons utilisés proviennent de plusieurs sources et ont été fabriqués par des méthodes différentes : la plus grande partie des échantillons purs ou dopés de  $\text{AlLaO}_3$  a été fabriquée par la Compagnie Générale d'Electricité, à Marcoussis ; la méthode employée est celle dite de Verneuil. Le cristal obtenu se présente sous la forme d'une goutte allongée pouvant avoir jusqu'à cinq centimètres de long et deux centimètres de diamètre.

Les échantillons de  $\text{AlLaO}_3$  dopé à 5% de  $\text{Pr}^{3+}$ , et de  $\text{NdAlO}_3$  ont été aimablement prêtés soit par Monsieur E.ZELVER du laboratoire de cristallographie à Bellevue, soit par Monsieur VU TIEN LOC du laboratoire des échanges thermiques à Bellevue ; ils ont été réalisés par la méthode dite du flux <sup>(30)</sup>. Comme conséquence de cette méthode, il est possible que quelques traces de plomb se soient insérées dans le réseau mais cela ne nous a gêné en aucune façon. Ces cristaux se présentent sous la forme de petits parallélépipèdes rectangles de quelques dixièmes à cinq millimètres de côté, imbriqués les uns dans les autres suivant des directions qui semblent aléatoires.

#### b-Qualité

Les échantillons provenant de la C.G.E avaient tous, lors de leur fabrication, deux défauts : ils étaient d'une part colorés en brun rouge, et d'autre part mâclés. La coloration a été attribuée par F.FORRAT et coll. <sup>(31)</sup> à des centres V dus à des lacunes d'ions  $\text{La}^{3+}$



distribués au hasard en concentrations de l'ordre de  $10^{-3}$ . Ces centres ont été éliminés par introduction, dans les lacunes, d'ions positifs mono, bi ou trivalents. Ceci a été obtenu soit en fixant trois protons dans chaque lacune par diffusion d'hydrogène à  $1000^{\circ}\text{C}$ , soit en faisant diffuser CO à  $1100^{\circ}\text{C}$ ; dans ce dernier cas, le processus n'a pas été clairement élucidé, mais consiste probablement en l'absorption d'ions  $\text{CO}^{2+}$ .

L'éclairement des échantillons par des rayons X ou U.V. fait réapparaître les centres colorés.

Les macles se voient au microscope polarisant; les plans de macles délimitent des domaines de l'ordre de un à quelques dixièmes de millimètres. Nous pensons qu'elles résultent de désorientations locales de l'axe optique et non pas de sa distribution aléatoire suivant les quatre axes (111) du cube de la pseudo-maille: en effet, les résultats de polarisation que nous obtenons sont reproductibles quelque soit l'endroit du cristal d'où provienne l'échantillon. Pour  $\text{AlLaO}_3$  ces macles disparaissent soit par cristallisation à  $1850^{\circ}\text{C}$ , soit par pression homogène de  $180 \text{ kg/cm}^2$  dans la direction moyenne de l'axe optique<sup>(32)</sup>. En ce qui concerne nos cristaux, des essais de démâclage par pression, ont été faits par Monsieur F. FORRAT, mais n'ont pas donné de résultats probants.

La méthode du flux donne aussi des cristaux de matrice, pure ou dopée, colorés par des centres que l'on peut éliminer par traitement thermique sous atmosphère réductrice; cependant,  $\text{AlPrO}_3$  et  $\text{AlNdO}_3$  ne présentent que la coloration due à la présence de praséodyme ou de néodyme; quand aux macles, si elles existent toujours dans  $\text{AlLaO}_3$ , elles sont en nombre réduit dans  $\text{AlPrO}_3$  et ont disparu dans  $\text{AlNdO}_3$ .

### c- Taille et orientation

Les études optiques en lumière polarisée nécessitent d'employer des échantillons comportant des faces parallèles polies, par rapport auxquelles la direction de l'axe optique soit connue. C'est pourquoi la première chose à déterminer dans les cristaux d'aluminate de Lanthane que nous utilisons est la direction de l'axe ternaire  $A_3$ ; dans le cas de la méthode de Verneuil, cet axe est approximativement parallèle à la direction de pousse du cristal : il suffit de couper ce dernier perpendiculairement à la direction d'allongement et de vérifier, à l'aide d'un appareil à rayons X si  $A_3$  est bien perpendiculaire à la surface coupée ; l'orientation de cette surface plane est alors modifiée au tour de verrier jusqu'à ce que le résultat soit satisfaisant. Il est alors possible de tailler dans la goutte des échantillons parallélépipédiques dont quatre faces soient parallèles à la direction de l'axe optique et dont deux lui soient perpendiculaires ; ces faces sont ensuite doucies et polies à l'émeri.

En ce qui concerne les parallélépipèdes d'aluminate obtenus par la méthode du flux, la détermination de l'axe  $A_3$  parmi les quatre axes ternaires du pseudo cube de la maille reste à faire : pour pouvoir faire cette orientation les échantillons dont nous disposons sont beaucoup trop petits. Dans ce cas, nous polissons deux faces parallèles et observons les spectres en lumière non polarisée.

### B- Dispositifs utilisés.

#### a- Basses températures

Pour que l'on puisse effectuer des études spectroscopiques à basse température, les cristaux sont placés dans des cryostats. Ceux que nous employons sont de plusieurs sortes : pour les études d'absorption

et de fluorescence dans le visible et l'ultraviolet, à des températures fixes données par l'azote liquide ( $77^{\circ}\text{K}$ ) l'hydrogène liquide ( $20^{\circ}\text{K}$ ) ou l'hélium liquide ( $4,2^{\circ}\text{K}$ ), nous utilisons des cryostats de conception très simple, en pyrex, quartz ou suprasil selon les régions spectrales étudiées<sup>(33)</sup>; ces cryostats sont formés de deux vases de Dewar coaxiaux, le vase intérieur reçoit le liquide réfrigérant choisi et le vase extérieur reçoit de l'azote liquide qui fait écran thermique entre l'hydrogène ou l'hélium liquide et le milieu ambiant.

Les remplissages ne présentent aucune difficulté : le cristal, monté à l'aide de vacoplast sur un support en laiton, est descendu puis laissé dans la queue de l'appareil ; l'intérieur du cryostat est alors pompé et rempli d'hélium gaz, et l'azote est ensuite versé dans le vase extérieur. Au bout d'une dizaine de minutes le cristal est à une température suffisamment basse pour que l'on puisse effectuer le transfert d'hydrogène ou d'hélium liquide dans le vase intérieur. La température de  $1,7^{\circ}\text{K}$  peut être atteinte en réduisant par pompage la pression de vapeur de l'hélium.

Pour effectuer les expériences à température variable, nous utilisons un cryostat métallique à régulation de température réalisé au laboratoire par J. FUERXER<sup>(34)</sup>. Il est inspiré de celui que Monsieur TERRIER utilise au laboratoire de Magnétisme et basses températures de la faculté des Sciences de Nancy pour des expériences de mesures de susceptibilité magnétique : le corps de ce cryostat est composé, de l'extérieur vers l'intérieur, par une enceinte à vide, un réservoir d'azote liquide, une autre enceinte vide reliée à la précédente, un réservoir d'hélium ou d'hydrogène liquide, en communication avec une enceinte remplie d'hélium gazeux sous pression variable, servant de gaz d'échange, et au centre un tube laboratoire en pyrex rempli d'hélium gazeux

sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Dans le fond de ce tube est descendue une "carotte" en cuivre électrolytique massif, dans laquelle on introduit le cristal à étudier ainsi que des organes de régulation et de mesure de température tels que thermocouple et résistance au carbone. Cette carotte est également entourée d'un enroulement en cuivre qui permet, par passage de courant, le maintien du cristal à la température désirée.

Le bas du cryostat, entourant la partie du tube laboratoire contenant le cristal est refroidie par conduction et équipée de fenêtres permettant à la lumière de traverser le cristal.

Les expériences à basse température, dans l'infrarouge, ont été faites avec des cryostats CODERG directement adaptables sur les spectromètres de même marque. Le cristal, fixé sur une plaque de cuivre en liaison thermique avec le réservoir contenant le liquide réfrigérant est refroidie par conduction et se trouve dans le vide général de l'enceinte du spectromètre ; l'échantillon se trouve alors à une température légèrement supérieure à celle du liquide réfrigérant.

b- Etudes d'absorption

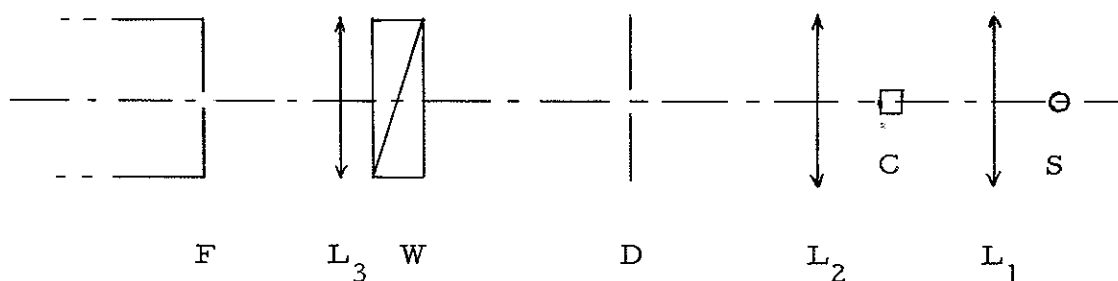


Figure 2 - Schéma du montage pour les études d'absorption.

### - Appareils dispersifs

Nous avons travaillé avec plusieurs sortes de spectrographes et spectromètres suivant les températures et les régions spectrales désirées.

Dans le cas de l'utilisation de spectrographes, le montage est réalisé de la façon suivante (Fig. 2) : la source S étant fixe, la lentille  $L_1$  et le cristal C sont placés de telle façon que C soit conjugué de S et couvert entièrement par l'image de cette source. La lentille  $L_2$  et le diaphragme carré D (environ deux millimètres de côté) sont ensuite placés de telle façon que l'image du cristal agrandie, environ quatre fois, soit au point sur D : ceci permet, par déplacement de C dans un plan vertical de faire passer par D la lumière ayant traversé une partie choisie du cristal. La lentille  $L_3$  conjugue D et la fente F du spectrographe. Le prisme de Wollaston W est placé entre  $L_3$  et D ; il permet d'obtenir en une seule pose les spectres correspondant à deux directions perpendiculaires du vecteur champ électrique.

Les raies repères nécessaires au repérage des fréquences des raies d'absorption sont données par les spectres d'émission étalonnés, de lampes au néon ou à vapeurs métalliques. Les fréquences des raies et les énergies des niveaux sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  (nombres d'onde).

Pour obtenir les spectres ultraviolets, nous nous sommes servis d'un spectrographe HILGER à prisme de quartz, de faible résolution ( $7000$  à  $20\,000\ \text{cm}^{-1}$ ). Une plus grande résolution a été utilisée avec un spectrographe Jarell-Ash du laboratoire des terres rares à Bellevue, aimablement mis à notre disposition par le Dr BLANDIN.

Les spectres d'absorption dans le visible, à faible résolution, ont été réalisés avec un HUET AII à deux prismes de flint, et à

grande résolution, avec un spectrographe R. E. O. S. C. <sup>(35)</sup> à deux réseaux croisés : la lumière émergeant du cristal rencontre en premier lieu un réseau par réflexion qui travaille dans des ordres élevés (entre le 30<sup>è</sup> et le 40<sup>é</sup>), il y a donc un très important recouvrement d'ordres ; la lumière diffractée traverse ensuite un réseau par transmission qui joue le rôle de trieur d'ordres. Ce dispositif permet d'obtenir, sur une plaque 9x12 cm un spectre allant de 3880 Å à 7030 Å avec une résolution moyenne effective de 80000.

Des spectres d'absorption faits dans le visible à température variable ont été effectués en collaboration avec J. FUERXER et C. DELSART à l'aide du S. I. A. C., spectromètre intégrateur, conçu et réalisé, à partir d'un appareil SOPRA 1150, par J. FUERXER <sup>(34)</sup> pour exploiter les résultats obtenus à partir de son cryostat à régulation de température.

Les spectromètres infrarouges utilisés étaient un CARY 14, un CODERG BB et un CODERG SV.

#### - Sources

Les sources employées varient suivant les appareils dispersifs utilisés et les domaines de fréquences explorés.

Dans l'ultraviolet proche, des lampes à ruban de tungstène suivies de lentilles de quartz sont suffisantes, mais des lampes à hydrogène sont nécessaires pour les fréquences supérieures à 28 000 cm<sup>-1</sup>.

Dans le visible, en plus des lampes de tungstène dont le fond continu présente de grands avantages, nous utilisons des lampes à arc de zirconium qui sont d'une part plus lumineuses, et d'autre part ont, un spectre de raies pouvant faire office de spectre repère, superposé à un spectre continu.

Avec le spectromètre S. I. A. C., des lampes à filament de tungstène de 1000 W et les lampes au tungstène à vapeur d'iode donnent toute satisfaction.

En ce qui concerne l'absorption infrarouge un Globar a été utilisé avec les appareils CODERG

c - Etudes de fluorescence

-Appareils dispersifs-

Dans les études de fluorescence nous observons la lumière émise par ce cristal, en général dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau incident.

Les spectrographes et spectromètres utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour l'absorption. Nous nous sommes servis pour l'excitation de plusieurs monochromateurs : un DESVIGNES à prisme prêté par le laboratoire des terres rares à Bellevue, un CODERG à réseau, et pour exciter dans l'ultraviolet plus lointain, un spectromètre JOBIN YVON n°89, à prisme, prêté par le laboratoire de physique atomique de la faculté des Sciences de Caen.

-Source

En ce qui concerne les sources, les lampes à Xenon OSRAM (250 et 450 W) donnent une forte excitation dans l'ultraviolet proche et lointain, mais leur spectre de raies superposé dans le visible au spectre de fluorescence que l'on désire observer, peut empêcher d'identifier la totalité de ce dernier. La lampe 1000 W au tungstène est bien adaptée aux études d'excitation monochromatique. Nous avons eu également besoin de lampes émettant uniquement dans l'ultraviolet telles les "MINERALIGHT" UVS 12 et UVS 22 ; la première a un spectre centré vers  $3600 \text{ \AA}$  et celui de la seconde est centré sur la raie  $2357 \text{ \AA}$  du mercure.

Un laser à argon ionisé d'une puissance de 300 W a été utilisé par N. PELLETIER et C. DELSART au laboratoire de Monsieur le Professeur DUPEYRAT à Paris.

#### d- Etudes en champ magnétique

Le champ magnétique nécessaire à l'obtention des spectres Zeeman est celui du grand électro-aimant de Bellevue. Pour l'entrefer de 30mm que nous utilisons le champ maximum auquel nous pouvons travailler est de 41000 G. La direction de la lumière incidente est perpendiculaire à la direction du champ magnétique. Nous étalonnons le champ avec un fluxmètre.

Au cours de cette rédaction nous mentionnerons des résultats obtenus à partir d'expériences de dichroïsme circulaire et d'effet Faraday : il s'agit d'un travail réalisé par A. C. FERRE et coll. au laboratoire d'optique de l'école de Physique et Chimie de Paris.

## 2-METHODES THEORIQUES

### A-Utilisation des propriétés de Symétrie

#### a-Action du champ cristallin et règles de sélection.

Nous savons qu'un cristal est un édifice formé de la juxtaposition, dans tout l'espace, d'un même motif que l'on appelle "maille élémentaire". Cet arrangement régulier possède certains éléments de symétrie, autrement dit on peut effectuer des déplacements différents de translations, qui laissent l'édifice cristallin invariant. Pour un cristal, l'ensemble formé par toutes les opérations de recouvrement a une



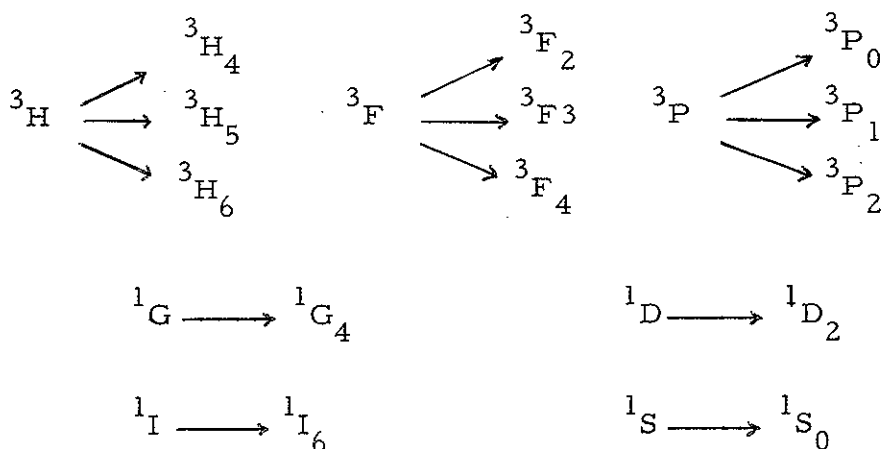
structure de groupe qui est appelé groupe spatial du cristal ex. :  
groupe  $R 3c$  ou  $R \bar{3}c$  pour la maille élémentaire de  $AlLaO_3$ .

Considérons maintenant un ion composant situé en un point Q du cristal, il est entouré d'une infinité d'autres ions : il existe un ensemble G de rotations et d'opérations de symétrie attaché au point Q qui laisse le réseau globalement invariant ; cet ensemble a aussi une structure de groupe, il s'agit d'un des groupes ponctuels relatif au site du point Q considéré ex. : groupe  $C_3$  ou  $D_3$  pour le site de l'ion terre rare dans  $AlLaO_3$ . La théorie des groupes nous permet de trouver quelle sera la décomposition des niveaux d'un ion sous l'action d'un champ cristallin de symétrie déterminée. (36) (37) (38).

Dans le cas des ions  $Pr^{3+}$  (configuration  $f^2$ ) ou  $Tm^{3+}$  (configuration  $f^{14-2}$ ), la décomposition formelle des niveaux étant la même, l'interaction coulombienne entre les deux électrons f conduit à la séquence de termes

$^3H, ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1I$  et  $^1S$

et le couplage spin-orbite entraîne les décompositions suivantes :



Nous avons vu que le praséodyme, introduit à la place de l'ion lanthane dans  $\text{AlLaO}_3$ , allait se trouver dans un entourage presque cubique auquel s'ajoute une faible déformation ternaire ; nous pouvons donc, en premier lieu chercher quelle sera la levée de dégénérescence des niveaux ci-dessus sous l'influence d'un entourage d'ions  $\text{O}^{--}$  et  $\text{Al}^{+++}$  ayant les éléments de symétrie du cube.

Soit  $R_3$  le groupe des rotations de l'espace à trois dimensions, c'est à dire le groupe correspondant à la symétrie de l'ion libre, et  $O$  le groupe cubique.  $O$  est un sous groupe de  $R_3$  ; toutes les opérations de  $O$  se trouvent parmi celles de  $R_3$ , donc les représentations de  $R_3$  (caractérisant en particulier la symétrie d'un niveau) peuvent être considérées comme des représentations de  $O$  mais réductibles. La réduction peut s'effectuer à partir des tables de caractères des groupes  $R_3$  et  $O$  et conduit aux décompositions relevées dans la partie supérieure (colonne notée 0) du tableau 1; les notations  $A_1$ ,  $E$  et  $F_1$  (notations de PLACZEK) correspondent respectivement à des niveaux de dégénérescence 1, 2 et 3.

Dans le cas de l'ion néodyme pour les niveaux duquel  $J$  est demi entier, il faut utiliser les groupes doubles de symétrie, c'est à dire les groupes où les rotations d'angle  $2\pi$  sont différentes de celles d'angle  $4\pi$ , et dont l'ordre est double de celui des groupes simples. En procédant d'une façon identique à celle décrite pour le cas de  $J$  entier, on trouve les décompositions par un champ cristallin cubique des niveaux de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  (partie inférieure du tableau 1). Les niveaux  $E'_1$  et  $G'$  sont respectivement deux et quatre fois dégénérés.

Mais nous avons vu qu'il s'ajoutait, au champ électrostatique considéré, une composante de symétrie ternaire ; celle ci va avoir pour effet de lever un peu plus la dégénérescence des niveaux donnés par le champ cubique.

Groupe	O	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>
J = 0	A <sub>1</sub>	A	A <sub>1</sub>
1	F <sub>1</sub>	A + E	A <sub>2</sub> + E
2	E + F <sub>2</sub>	A + 2E	A <sub>1</sub> + 2E
3	A <sub>2</sub> + F <sub>1</sub> + F <sub>2</sub>	3A + 2E	A <sub>1</sub> + 2A <sub>2</sub> + 2E
4	A <sub>1</sub> + E + F <sub>1</sub> + F <sub>2</sub>	3A + 3E	2A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + 3E
5	E + 2F <sub>1</sub> + F <sub>2</sub>	3A + 4E	A <sub>1</sub> + 2A <sub>2</sub> + 4E
6	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + E + F <sub>1</sub> + F <sub>2</sub>	5A + 4E	3A <sub>1</sub> + 2A <sub>2</sub> + 4E
J = 1/2	E' <sub>1</sub>	E'	E'
3/2	G'	2A' + E'	E' + (A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> )
5/2	E' <sub>2</sub> + G'	2A' + 2E'	2E' + (A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> )
7/2	E' <sub>1</sub> + E' <sub>2</sub> + G'	2A' + 3E'	3E' + (A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> )
9/2	E' <sub>1</sub> + 2G'	4A' + 3E'	3E' + 2(A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> )
11/2	E' <sub>1</sub> + E' <sub>2</sub> + 2G'	4A' + 4E'	4E' + 2(A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> )
13/2	E' <sub>1</sub> + 2E' <sub>2</sub> + 2G'	4A' + 5E'	5E' + 2(A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> )
15/2	E' <sub>1</sub> + E' <sub>2</sub> + 3G'	6A' + 5E'	5E' + 3(A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> )
17/2	E' <sub>1</sub> + 2E' <sub>2</sub> + 3G'	6A' + 6E'	6E' + 3(A' <sub>1</sub> + A' <sub>2</sub> )

Tableau 1 - Décomposition des niveaux suivant les valeurs de J dans un champ cristallin de symétrie cubique ( O ), et ternaire ( C<sub>3</sub> et D<sub>3</sub> ).

Les groupes spatiaux possibles pour  $\text{AlLaO}_3$  sont actuellement  $R3c$  ou  $R\bar{3}c$ . Dans le premier cas le lanthane est dans un site  $C_3$  (sur l'axe ternaire), dans le second cas il est dans un site  $D_3$  (sur l'axe ternaire et trois axes binaires). Pour ces deux groupes  $C_3$  et  $D_3$  les tables de caractères sont reportées sur le tableau 2.

Comme nous l'avons fait pour les groupes  $R_3$  et  $O$ , nous pouvons chercher les décompositions des niveaux de  $O$  dans les groupes  $C_3$  et  $D_3$ , ce qui donne finalement les décompositions relevées dans les deux dernières colonnes du tableau 1

Dans le cas où  $J$  est entier, les niveaux  $A$ ,  $A_1$  et  $A_2$  ne sont pas dégénérés et les niveaux  $E$  le sont deux fois. Dans le cas où  $J$  est demi entier, d'après le théorème de Kramers, tous les niveaux ont une dégénérescence paire : ici les niveaux  $2A'_1$  ( $A'_1 + A'_2$ ) et  $E'$  sont doublement dégénérés.

Les transitions observées sont de nature dipolaire électrique comme le prouvent leurs polarisations ; elles seraient interdites pour l'ion libre par la règle de Laporte mais elles sont autorisées ici par la partie impaire du champ cristallin et les vibrations impaires du réseau qui ont pour effet de mélanger les fonctions d'ondes des niveaux de la configuration fondamentale à celle des niveaux de parité différente des configurations supérieures.

La règle  $\Delta J = 0^{\pm} 1$  est aussi levée, mais remplacée par d'autres règles de sélection que l'on peut établir à partir du théorème de WIGNER-ECKART. D'après celui-ci une transition entre deux états

$\Gamma_i$  et  $\Gamma_f$  (notation de BETHE) induite par un opérateur de symétrie  $\Gamma_p$ , sera permise si  $\Gamma_i \times \Gamma_p$  contient  $\Gamma_f$ , ou, sous une autre forme si  $\Gamma_i \times \Gamma_p \times \Gamma_f$  contient  $\Gamma_1$ .

Soit  $Oz$  l'axe ternaire du cristal, l'opérateur dipole électrique se

a)

Groupe $C_3$		E	$\bar{E}$	$C_3$	$\bar{C}_3$	$C_3^{-1}$	$\bar{C}_3^{-1}$
$\Gamma_1$	A	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	E	1	1	$\omega^2$	$\omega^2$	$-\omega$	$-\omega$
$\Gamma_3$		1	1	$-\omega$	$-\omega$	$\omega^2$	$\omega^2$
$\Gamma_4$	E'	1	-1	$\omega$	$-\omega$	$-\omega^2$	$\omega^2$
$\Gamma_5$		1	-1	$-\omega^2$	$\omega^2$	$\omega$	$-\omega$
$\Gamma_6$	A'	1	-1	-1	1	-1	1

$\omega = \exp. (i\pi/3)$

b)

Groupe $D_3$		E	$\bar{E}$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3C_2'$	$3\bar{C}_2'$
Groupe $C_{3v}$		E	$\bar{E}$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	$A_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	$A_2$	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	E	2	2	-1	-1	0	0
$\Gamma_4$	E'	2	-2	1	-1	0	0
$\Gamma_5$	$A_2'$	1	-1	-1	1	i	-i
$\Gamma_6$	$A_1'$	1	-1	-1	1	-i	i

Tableau 2- Table des caractères des groupes  $C_3$  (a),  $D_3$  et  $C_{3v}$  (b) ; dans la première colonne, les représentations sont indiquées en notations de Bethe et dans la seconde en notations de Placzek.

transforme comme  $A_2$  ( $E_z$  : transitions  $\pi$ ) et comme E ( $E_x$  et  $E_y$  : transitions  $\sigma$ ) dans le groupe  $D_3$ , et comme A et E dans le groupe  $C_3$ . Le tableau 2 et le théorème de WIGNER-ECKART donnent alors les règles de sélection suivantes :

en $\sigma$	en $\pi$
$A_1 \longleftrightarrow E$	$A_1 \longleftrightarrow A_2$
$A_2 \longleftrightarrow E$	$E^1 \longleftrightarrow E^2$
$E^2 \longleftrightarrow E^1$	

$A_1 \longleftrightarrow A_1$  et  $A_2 \longleftrightarrow A_2$  sont toujours interdites.

On trouverait de même pour le groupe  $C_3$

en $\sigma$	en $\pi$
$A \longleftrightarrow E$	$A \longleftrightarrow A$
$E \longleftrightarrow E$	$E \longleftrightarrow E$

Si J est demi entier on a, pour le groupe  $D_3$

en $\sigma$	en $\pi$
$A^1 \longleftrightarrow E^1$	$A^1 \longleftrightarrow A^1$
$A^2 \longleftrightarrow E^2$	$E^1 \longleftrightarrow E^2$
$E^2 \longleftrightarrow E^1$	

et pour le groupe  $C_3$

en $\sigma$	en $\pi$
$A^1 \longleftrightarrow E^1$	$A^1 \longleftrightarrow A^1$
$E^1 \longleftrightarrow E^1$	$E^1 \longleftrightarrow E^1$

b- Effet Zeeman, règles de sélections

Une autre démonstration des règles de sélection peut être faite en écrivant le théorème de WIGNER-ECKART sous une autre forme : soient un état final et un état initial caractérisés respectivement par

$|\eta', K', M'_K\rangle$  et  $|\eta, K, M_K\rangle$  ; l'élément de matrice d'une perturbation mise sous forme tensorielle de rang  $k$  s'écrira

$$\langle \eta, K, M_K | T_q^k | \eta', K', M'_K \rangle = (-1)^{K-M_K} \begin{pmatrix} K & k & K' \\ -M_K & q & M'_K \end{pmatrix} \langle \eta, K || T^k || \eta', K' \rangle$$

avec  $\begin{pmatrix} K & k & K' \\ -M_K & q & M'_K \end{pmatrix} = 0$  en particulier pour  $(-M_K + q + M'_K) \neq 0$

Appliquons ceci au cas de l'effet Zeeman : nous avons vu que les trois composantes  $V_x, V_y, V_z$  de l'opérateur dipolaire électrique se transformaient comme  $x, y, z$ , ou encore, dans un système sphérique comme  $x + iy, x - iy$  et  $z$ , correspondant respectivement aux opérateurs  $V_1^1, V_{-1}^1$  et  $V_0^1$  ;  $V_0^1$  induit les transitions polarisées suivant l'axe Oz du cristal, ce sont les composantes  $\pi, V_1^1$  et  $V_{-1}^1$  induisent, lorsque la lumière est parallèle à Oz, les transitions polarisées circulairement, qui sont les composantes  $\sigma$  :  $\sigma^+$  pour  $V_1^1$  et  $\sigma^-$  pour  $V_{-1}^1$ , dont la distinction n'acquiert un sens physique que lorsque l'axe des  $z$  est orienté, par exemple  $H // Oz$ . Pour ces trois polarisations possibles les éléments de matrice seront différents de zéro :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } \sigma^+ & \text{si } M_J = M'_J + 1 \\ \sigma^- & \text{si } M_J = M'_J - 1 \\ \pi & \text{si } M_J = M'_J \end{array}$$

## B.-Etude de l'hamiltonien

### a- Forme de l'hamiltonien

Nous supposons, pour appliquer la théorie du champ cristallin, que les interactions entre l'ion étudié (ici  $\text{Pr}^{3+}$  : configuration  $f^2$ ) et les ions qui l'entourent sont d'origine électrostatique. L'hamiltonien  $\mathcal{H}$  est la somme de plusieurs termes qui représentent l'énergie

de configuration ( $H_{\text{conf.}}$ ), l'interaction électrostatique entre les deux électrons f ( $H_e$ ), l'action du couplage spin orbite sur les niveaux ( $H_{\text{SO}}$ ), l'action du champ cristallin sur l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ( $H_c$ ), et enfin l'effet d'un éventuel champ magnétique extérieur ( $H_M$ ). Nous pouvons traduire cela en écrivant

$$\mathcal{H} = H_{\text{conf.}} + H_e + H_{\text{SO}} + H_c + H_M \quad [1]$$

Dans le cas des ions de terres rares, les ordres de grandeur en énergie, de ces différents termes sont très souvent les suivants<sup>(39)</sup>

	$H_{\text{conf.}}$	$H_e$	$H_{\text{SO}}$	$H_c$	$H_M$
( $\text{cm}^{-1}$ )	$10^5$	$10^4$	$10^3$	$10^2$	1

Nous remarquons que  $H_{\text{conf.}}$ ,  $H_e$  et  $H_{\text{SO}}$  figurent déjà dans l'hamiltonien de l'ion libre  $\text{Pr}^{3+}$ .

Considérons l'action du champ cristallin dans le modèle à charges ponctuelles. Soit  $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$  le potentiel créé par le milieu environnant sur l'électron  $i$ , de coordonnées  $(r_i, \theta_i, \phi_i)$  de l'ion central

$$H_c = -e \sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i)$$

$V$  est un potentiel électrique statique, il obéit à la loi de Laplace  $\Delta V = 0$  et peut donc être développé en harmoniques sphériques  $\sum_{k,q}$

Nous choisirons l'axe principal  $A_3$  du cristal comme axe de quantification  $z$  et désignerons par  $(\rho_j, \alpha_j, \beta_j)$  les coordonnées polaires des charges agissantes, d'où l'expression suivante pour l'hamiltonien cristallin :

$$H_c = -e \sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_{i,k,q} b_k^q r_i^k \sum_{k,q} Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i) \quad [2]$$

Soit - ge la charge créant le potentiel  $V$ ,



$$V = \frac{-ge}{|\underline{r}_j - \underline{r}_j|}$$

et supposons  $\rho_j \gg r$ , on peut écrire  $b_k^q$  sous la forme :

$$b_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} \int_{k,q}^* (\alpha_j; \beta_j) \quad [3]$$

Soient  $C_q^k$  et  $U_q^k$  les opérateurs définis par Racah (1942) (40) tels que :

$$C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i \int_{k,q} (\theta_i, \phi_i) \quad \text{et} \quad U_q^k = \frac{1}{\langle 1 \parallel C^k \parallel 1 \rangle} C_q^k$$

$$\text{avec} \quad \langle 1 \parallel C^k \parallel 1 \rangle = (-1)^{\ell}(2\ell+1) \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{ici } \ell = 3)$$

puisque la configuration étudiée est de type  $f^N$ )

$$H_c \text{ s'écrit : } H_c = \sum_{kq} \langle 1 \parallel C^k \parallel 1 \rangle \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} b_k^q \langle r^k \rangle U_q^k$$

où  $\langle r^k \rangle$  valeur moyenne de  $r^k$  pour les électrons considérés, représente la partie radiale de  $r^k \int_{k,q} (\theta_i, \phi_i)$ .

Nous poserons

$$H_c = \sum_{kq} A_k^q \langle r^k \rangle U_q^k$$

Les  $b_k^q$  sont à priori une infinité, mais des considérations de symétrie et de configuration ( $f^n \Rightarrow \ell = 3$ ) nous permettent d'en limiter le nombre. On voit que ces quantités  $b_k^q$  dépendent des positions relatives des ions du cristal et des charges agissantes - ge, c'est-à-dire de la symétrie de la maille cristalline et des distances interatomiques. Il paraît possible de les calculer mais on ne peut pas tenir compte dans le  $\sum_j$  de tous les ions du cristal entourant l'ion considéré, et

il faut s'en tenir aux premiers voisins ce qui n'est qu'une très large approximation. Toutefois, à l'aide des résultats structuraux et de la formule (3) on peut calculer les rapports théoriques des  $b_k^q$  de même valeur de  $k$ .

Il n'est pas possible, à partir de ces estimations directes des  $b_k^q$ , de calculer  $A_k^q \langle r^k \rangle$  car les résultats obtenus en prenant les fonctions d'onde radiales de l'ion libre sont en général très mauvais. Ces dernières valeurs de  $r^k$  sont modifiées dans un cristal à cause du recouvrement des fonctions d'onde de l'ion métallique par celles des ions voisins. C'est pourquoi nous essaierons d'atteindre les quantités  $A_k^q \langle r^k \rangle$  que nous poserons égales à  $B_k^q$  en les considérant comme paramètres ajustables aux résultats expérimentaux, dans une étude paramétrique du champ cristallin au site de l'ion terre rare.

#### b - Calcul des éléments de matrice

Les trois termes  $H_{\text{conf.}} + H_e + H_{\text{SO}}$  de l'hamiltonien  $\mathcal{H}$  peuvent être exprimés avec des fonctions d'onde de la forme  $|SLJ\rangle$ ; les éléments de matrice sont alors des combinaisons linéaires de cinq paramètres  $F^0, F^2, F^4, F^6$  (41) et  $\zeta$  qui seront ajustables d'après les résultats expérimentaux.

Nous allons construire la matrice du champ cristallin sur les états  $|J, M_J\rangle$ ; en effet, placer un ion dans un cristal équivaut à introduire dans l'hamiltonien une perturbation anisotrope possédant une symétrie inférieure à la symétrie sphérique; les éléments de matrice de  $H_c$  vont donc dépendre des projections  $M_S, M_L, M_J$  des moments  $S, L, J$ , sur l'axe de quantification. Comme nous avons tenu compte pour l'ion libre du couplage spin orbite, représenté par  $\zeta$ , c'est la dépendance en  $M_J$  que nous allons écrire, par le théorème de WIGNER ECKART :

$$\langle \eta_{J, M_J} | U_k^q | \eta', J', M'_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \langle \eta, J | U_k^q | \eta', J' \rangle \quad [4]$$

Les éléments de matrice réduits, connus en LS <sup>(42)</sup> se calculent en J comme suit

$$\langle \eta', S', L', J' | U^k | \eta, S, L, J \rangle = (-1)^{L'+S+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} L' & J' & S \\ J & L & k \end{Bmatrix} \langle \eta', S', L' | U^k | \eta, S, L \rangle$$

les symboles  $3j \begin{pmatrix} & & \\ & & \\ & & \end{pmatrix}$  et  $6j \begin{Bmatrix} & & \\ & & \\ & & \end{Bmatrix}$  sont tabulés dans les tables de Rottenberg <sup>(43)</sup>.

L'hamiltonien doit être invariant dans les opérations du groupe ternaire, c'est à dire que après rotation de  $2\pi/3$  on doit avoir

$$\sum_{k,q} \langle \eta, S, L | U^k | \eta', S', L' \rangle = \sum_{k,q} \langle \eta, S, L | U^k | \eta', S', L' \rangle e^{2\pi i q/3}$$

ce qui est vrai si q est multiple de 3.

Revenons à [4] : une condition de non nullité du symbole  $3j$  est que  $-M_J + q + M'_J = 0$ , il faut donc que  $M_J = M'_J$  modulo 3. Autrement dit, le champ cristallin va mélanger uniquement les niveaux de  $M_J$  différents d'un multiple de 3.

Ainsi pour l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , J maximum étant égal à 6, le champ cristallin mélange entre eux les niveaux de  $M_J = -6, -3, 0, 3$  et 6, et on dira que ce sont les niveaux de nombre quantique cristallographique  $M = 0$ . De même, il mélangera les niveaux de  $M_J = -5, -2, +1$  et +4 pour lesquels  $M$  sera égal à +1, et encore les niveaux de  $M_J = -4, -1, +2$  et +5 pour lesquels  $M$  sera égal à -1.

Les niveaux  $M = \pm 1$  étant dégénérés, il n'y aura donc que deux matrices à étudier, l'une correspondant aux représentations  $A_1$  ( $M = 0$ ) des groupes  $C_3$  ou  $D_3$  (31 lignes, 31 colonnes) et l'autre correspondant aux représentations  $E$  ( $M = \pm 1$ ) (30 lignes, 30 colonnes).

c - Calcul des facteurs de séparation spectroscopique

L'hamiltonien  $H_M$  représentant l'action d'un champ magnétique H parallèle à l'axe ternaire  $A_3$  pris comme axe de quantification peut s'écrire

$$H_{M//} = \beta H (J_z + S_z)$$

L'élément de matrice de cette perturbation, entre deux états  $\langle S, L, J, M_J \rangle$  et  $|S, L, J', M_J\rangle$  s'écrit

$$\langle S, L, J, M_J | H_M | \eta, S, L, J', M_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix} \langle \eta, S, L, J || H_M || \eta, S, L, J' \rangle$$

avec

[ 5 ]

$$\begin{aligned} \langle \eta, S, L, J || H_M || \eta, S, L, J' \rangle &= \beta H \left[ \delta(J, J') (J(J+1)(2J+1))^{1/2} \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{S+L+J'-1} \left[ (2J+1)(2J'+1)S(S+1)(2S+1) \right]^{1/2} \right] \\ &\quad \left\{ \begin{matrix} S & J & L \\ J' & S & L \end{matrix} \right\} \end{aligned}$$

On remarque que pour  $J = J'$ , l'élément de matrice [ 5 ] devient proportionnel à  $M_J$  et à

$$\frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

qui est le facteur de Landé de l'état considéré.

On calcule les valeurs des facteurs de séparation spectroscopiques des différents sous niveaux à partir de la formule [ 5 ] et des fonctions d'onde développées sur les états  $|\eta, S, L, J, M_J\rangle$ .



CHAPITRE II

ETUDE DE L'ION  $\text{Pr}^{3+}$

DANS L'ALUMINATE DE LANTHANE



## 1 - SPECTRE DE LA MATRICE $\text{AlLaO}_3$ -

La matrice absorbe dans le visible dès  $4800 \text{ \AA}$  ( $20500 \text{ cm}^{-1}$ ) après blanchiment, elle devient transparente jusqu'à  $3570 \text{ \AA}$  ( $28000 \text{ cm}^{-1}$ ) mais son spectre présente vers  $20170 \text{ cm}^{-1}$  une large bande d'absorption associée à une série de raies équidistantes de  $140 \text{ cm}^{-1}$  et d'intensité décroissante vers les grands nombres d'onde. (Fig. 3). Une semblable série a été signalée par D. B. FITCHEN et coll. dans les halogénures alcalins possédant certains défauts ponctuels <sup>(44)</sup>. Dans l'infrarouge, la matrice blanchie est transparente jusqu'à  $7$  ( $14000 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 2 - CRISTAUX FAIBLEMENT DOPES

Nous appelons cristaux faiblement dopés, ceux pour lesquels la concentration  $C$  en ions praséodyme ne dépasse  $0,5\%$ . A cette concentration nous observons (Fig.4) en plus des raies électroniques, des raies de vibration, ou d'interaction entre ions terres rares. Pour une concentration  $C$  égale à  $0,1\%$ , la plupart des raies d'interaction ont disparu et certaines transitions électroniques deviennent très faibles. A très grande dilution, de l'ordre de  $0,001\%$  si nous observons encore des raies fines et isolées nous pouvons les considérer comme correspondant aux transitions électroniques que nous cherchons à déterminer. Cette étude en fonction de la concentration permet par ailleurs de reconnaître les raies dues à des transitions provenant d'impuretés, tels des ions d'autres terres rares ou de la série du fer, car leur absorption est constante quelle que soit la quantité de praséodyme dans le cristal.



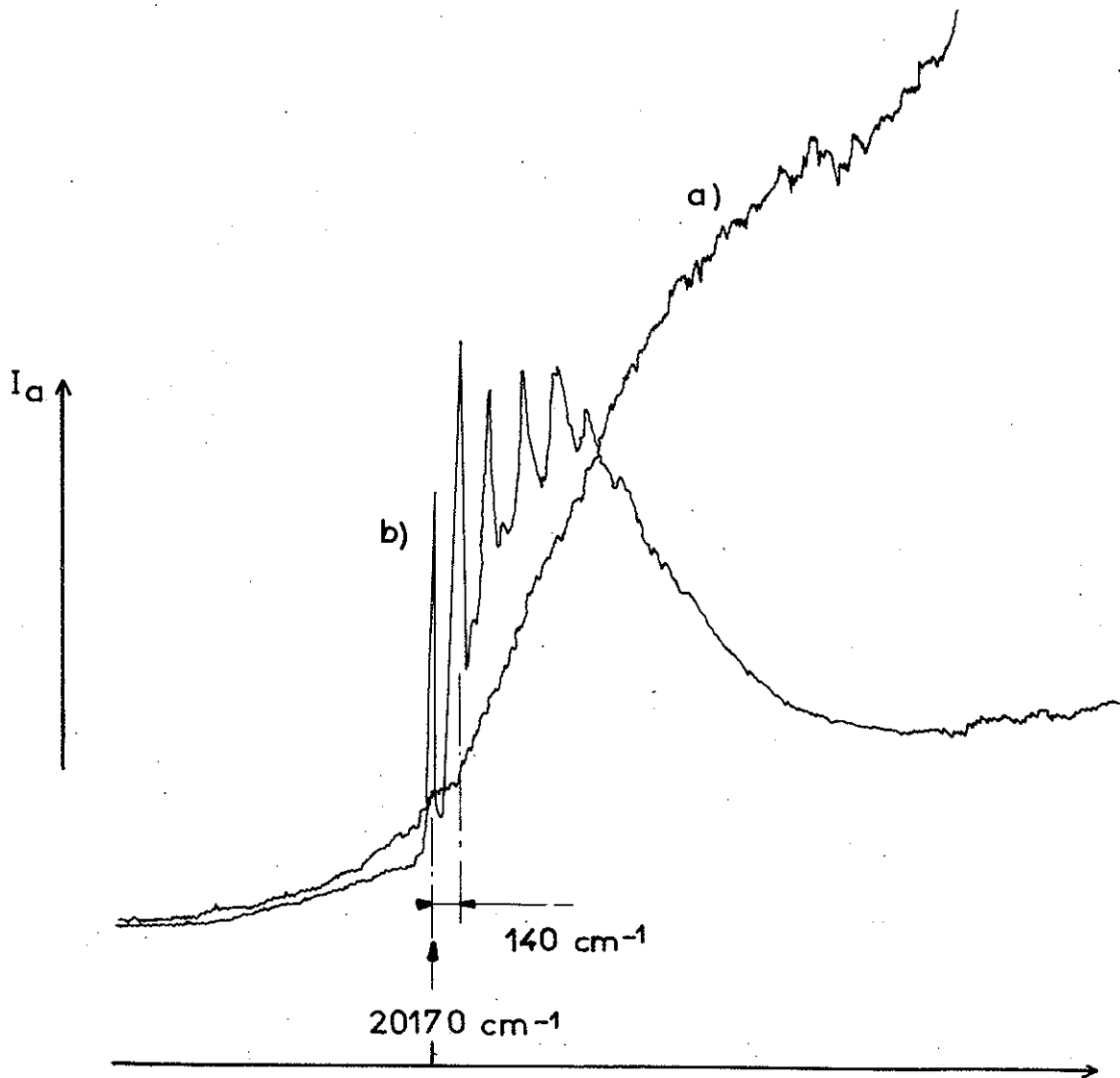


Figure 3 - Enregistrements microdensitométriques du spectre d'absorption de la matrice  $\text{AlLaO}_3$ , région du visible ; a)-avec centres colorés, b)- sans centres colorés.  $I_a$  : intensité d'absorption.

Les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  sont représentés sur la figure 5 ainsi que les transitions d'absorption et de fluorescence qui nous ont permises de les identifier. Les fréquences de sous-niveaux dont nous avons déterminé expérimentalement la symétrie sont relevées dans le tableau 8.

### A-Absorption visible (46)

#### a - Résultats spectrographiques

Le cristal de  $\text{AlLaO}_3$  a une symétrie ternaire, nous avons vérifié que, à la précision de l'observation près, le spectre est isotrope perpendiculairement à l'axe  $A_3$  du cristal. En absorption nous observons que ce spectre est identique à celui que l'on obtient pour  $A_3$  perpendiculaire à la direction du faisceau lumineux et au vecteur champ électrique de l'onde (spectre appelé  $\sigma$ ) : nous en déduisons que les transitions observées sont de nature dipolaire électrique.

En premier lieu, nous allons étudier les spectres d'absorption dans le visible à très basses températures ; le fait que nous n'observons aucun changement d'intensité relative des raies entre 4,2 et 1,7°K. nous montre que, à ces températures, nous observons uniquement les transitions partant du sous niveau le plus bas du niveau fondamental  $^3\text{H}_4$  que nous désignerons par  $^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})}$ , ou de sous niveaux qui en sont tout à fait proches (quelques dixièmes de  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le spectre d'absorption de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  (fig. 4, 6) dans  $\text{AlLaO}_3$  présente alors quatre groupes de raies bien distincts qu'il est aisé d'identifier en comparant leurs fréquences à celles des transitions électroniques de l'ion libre (47)(48).

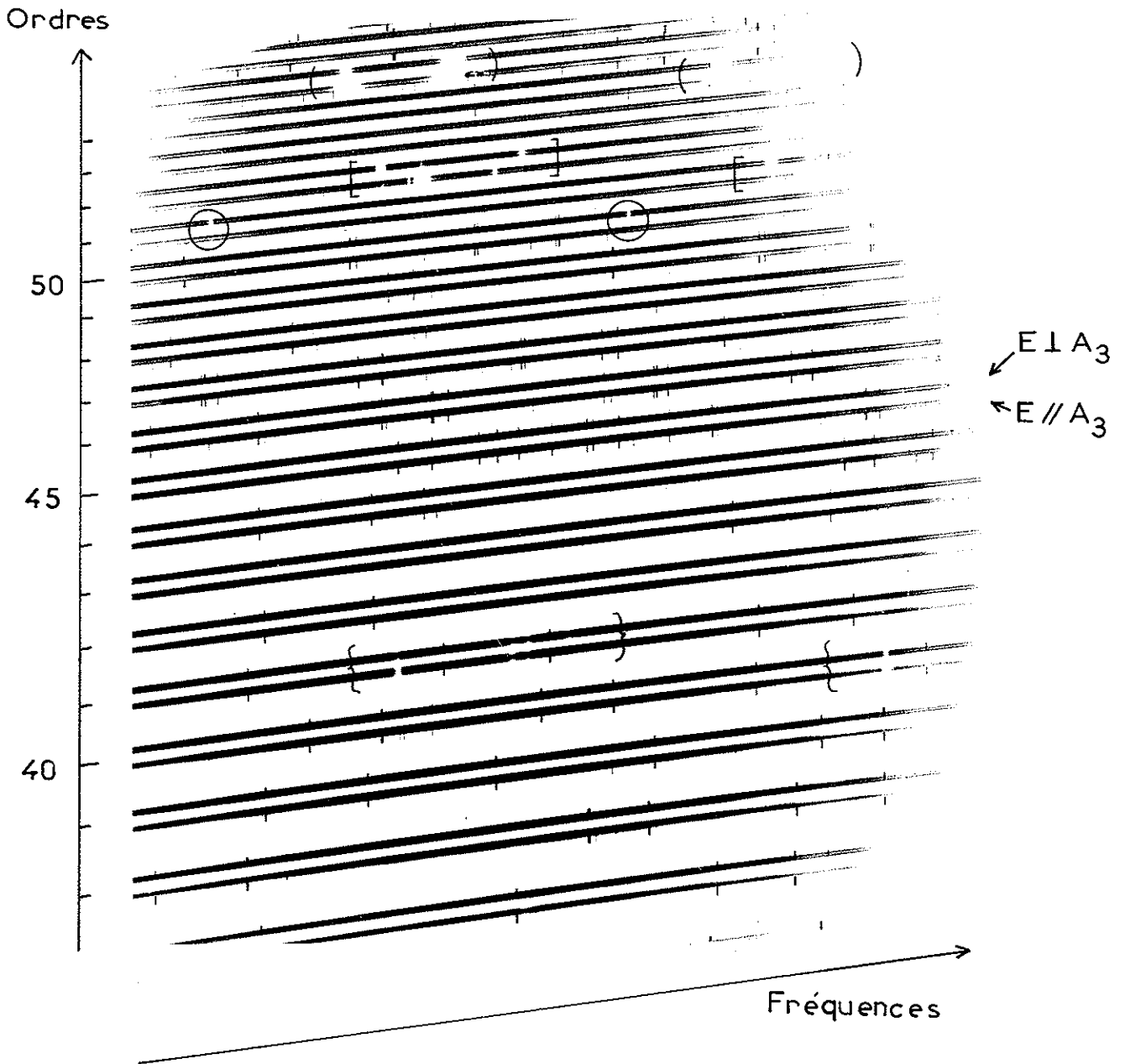


Figure 4 - Photographie d'une plaque prise au spectrographe REOSC; spectre de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  pour la région du visible;  $T=1,7^\circ\text{K}$ ,  $A_3$  à la direction du faisceau incident. Des ordres successifs du réseau par réflexion, triés par le réseau par transmission, apparaissent les uns au dessus des autres. Pour chaque ordre, deux spectres peuvent être observés grâce à l'interposition d'un prisme de Wollaston sur le trajet de la lumière émergeant du cristal: l'un correspondant au champ électrique  $E$  perpendiculaire à l'axe ternaire  $A_3$  (spectre  $\sigma$ ), l'autre correspondant à  $E$  parallèle à  $A_3$  (spectre  $\pi$ ). Ces spectres continus sont bordés par les raies des spectres repères, ici néon et arc au fer. Groupes observés: ( )  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ , [ ]  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow ({}^3\text{F}_1, {}^1\text{I}_6)$ , O  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ , { }  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$

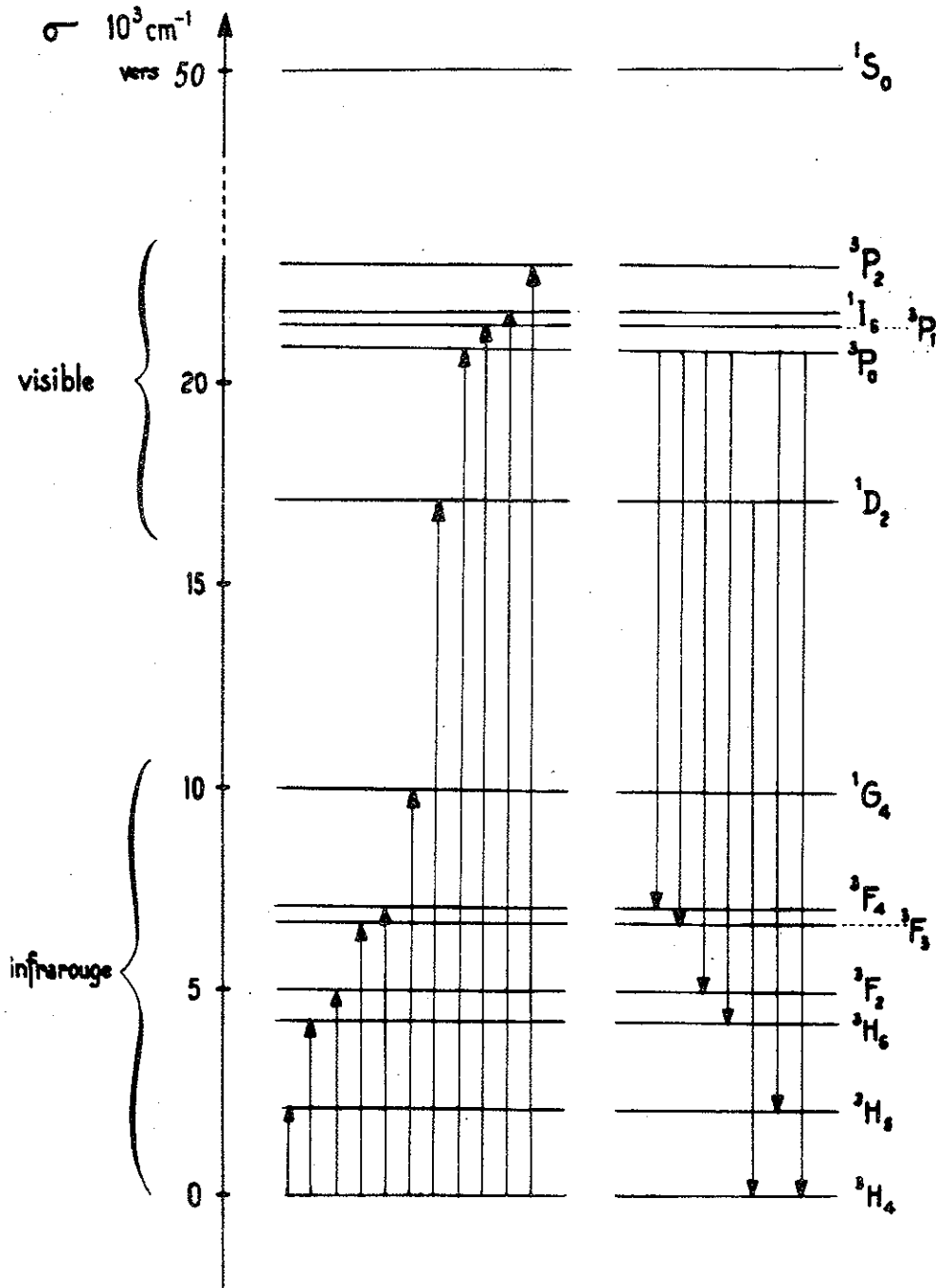


Figure 5 - Position des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ ; transitions observées en absorption (flèches vers le haut) et en fluorescence. (flèches vers le bas).

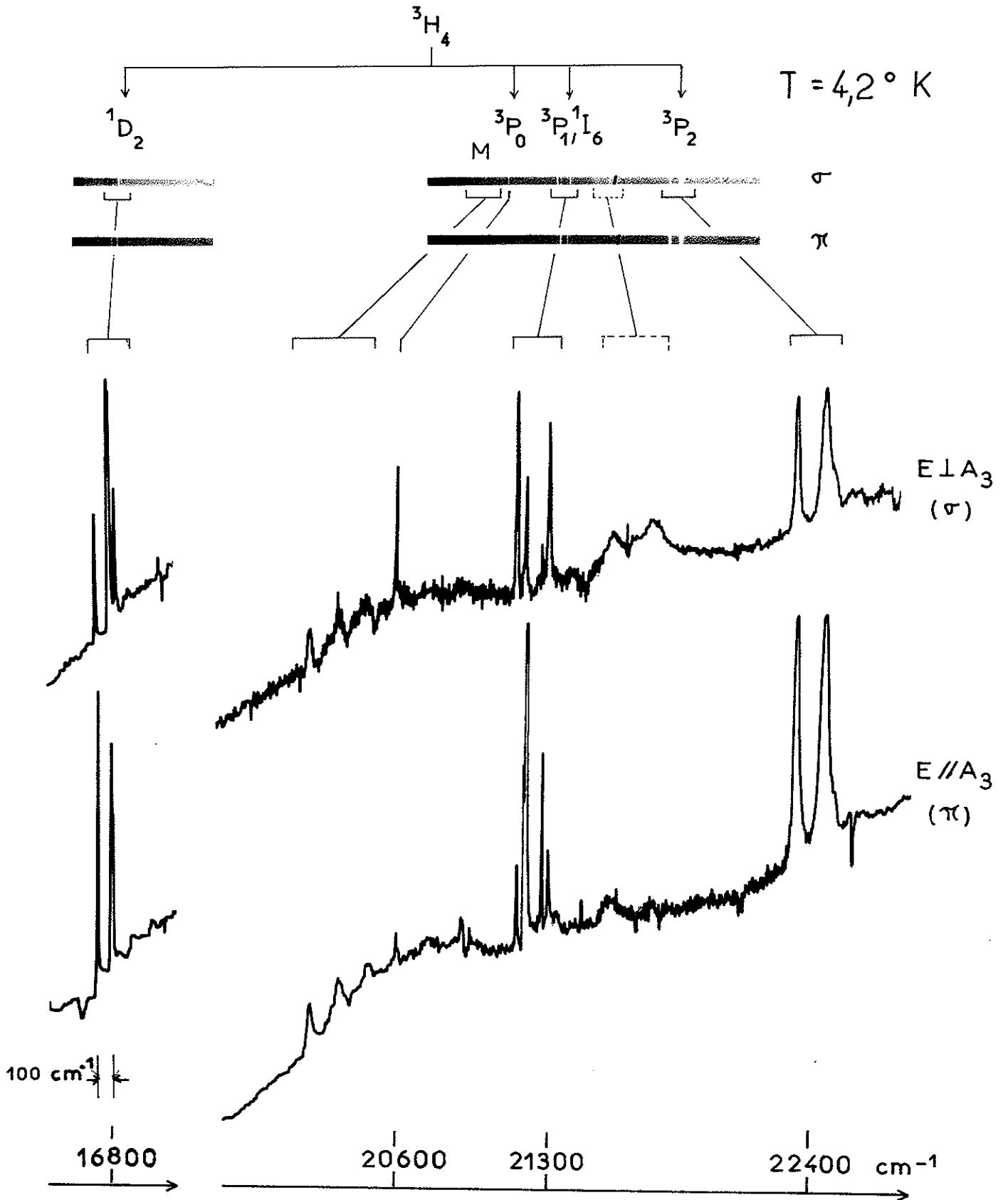


Figure 6 - Spectre à faible résolution de l'ion  $Pr^{3+}$  dans  $AlLaO_3$ , région du visible,  $T=4,2^\circ K$ , et enregistrements microdensitométriques.

Pour une concentration de 0,5% en ions  $\text{Pr}^{3+}$ , et dans le sens des énergies décroissantes, nous observons (Fig.7) un premier groupe de raies, centré aux environs de  $22400\text{cm}^{-1}$ , que l'on peut attribuer à des transitions entre des sous niveaux de  ${}^3\text{H}_4$  et les sous niveaux  ${}^3\text{P}_2$ ; ceux-ci sont théoriquement au nombre de trois, deux de symétrie E et un de symétrie A. Nous observons deux très larges raies ( $\approx 30\text{cm}^{-1}$ ) en  $(\pi, \sigma)$  et dans le pied de celle de plus haute fréquence, une raie en  $\sigma$  large mais plus faible. Un abaissement de la concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  ne diminue que partiellement la largeur de ces raies ( $\approx 10\text{cm}^{-1}$  pour  $C = 0,001\%$ ), avant de les rendre trop faibles pour le moyen de détection employé.  $C = 0,5\%$

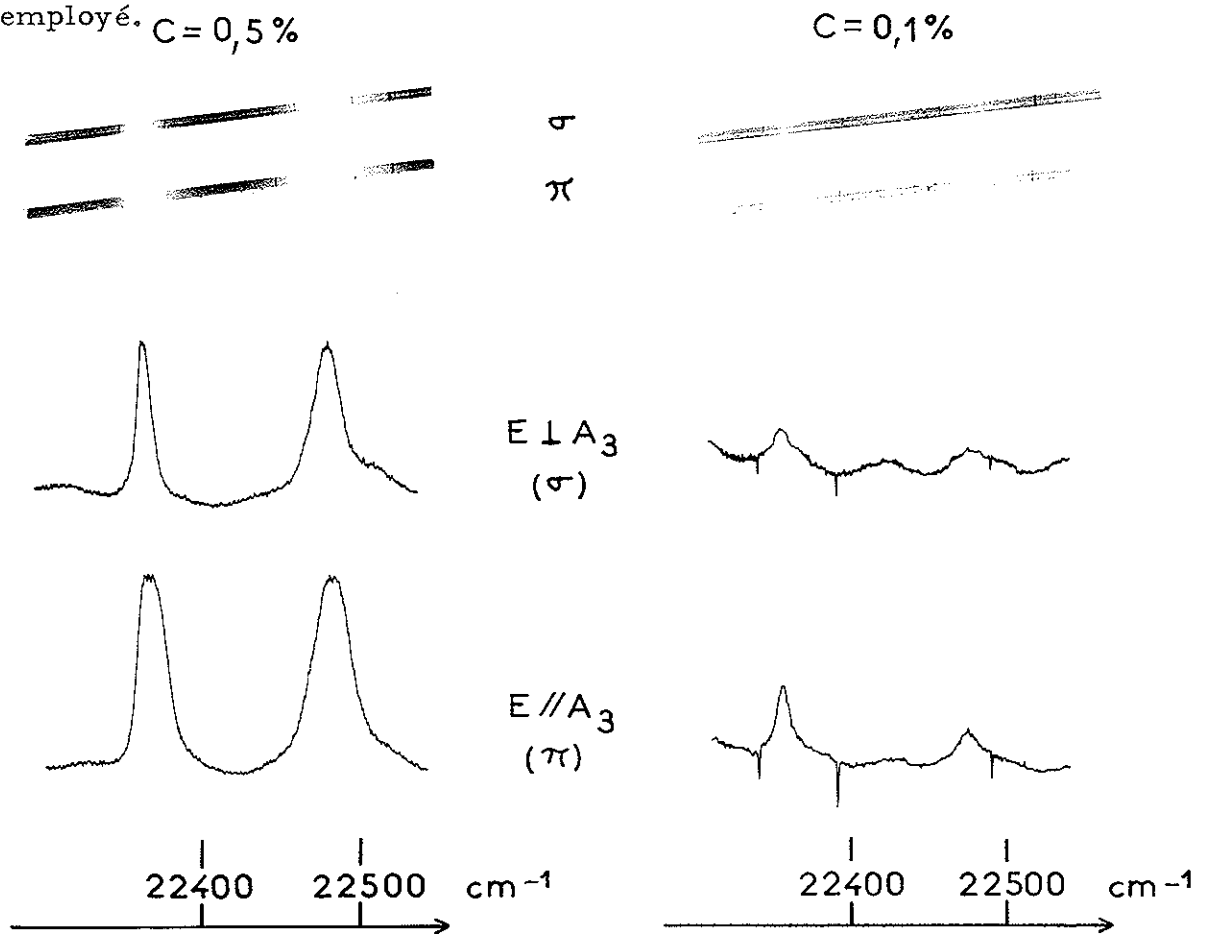


Figure 7 - Région des transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ ;  $T = 4,2\text{K}$  -  $C = 0,5\%$  et  $0,1\%$ .  
Spectres au REOSC et enregistrements microdensitométriques

Ensuite pour  $C=0,5\%$  et dans le sens des fréquences décroissantes nous observons successivement, sur un domaine de  $700\text{ cm}^{-1}$ , deux bandes larges de  $150\text{ cm}^{-1}$  environ apparaissant en  $\pi, \sigma$ , visibles seulement à faibles dispersions, deux raies, l'une en  $\sigma$  l'autre en  $\pi$  et enfin, deux raies très larges ( $10\text{ cm}^{-1}$ ), l'une principalement en  $\pi$ , l'autre en  $\sigma$ , et fortement structurées (fig. 8). Le spectre correspondant à une concentration cinq fois moindre ( $0,1\%$ ) montre la disparition quasi totale de ces structures en ne laissant qu'une raie pour chacune d'elles à  $21202\text{ cm}^{-1}$  en  $\pi$  et  $21163\text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$ . Nous attribuons l'absorption dans cette région aux transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{I}_6, {}^3\text{P}_1$ .

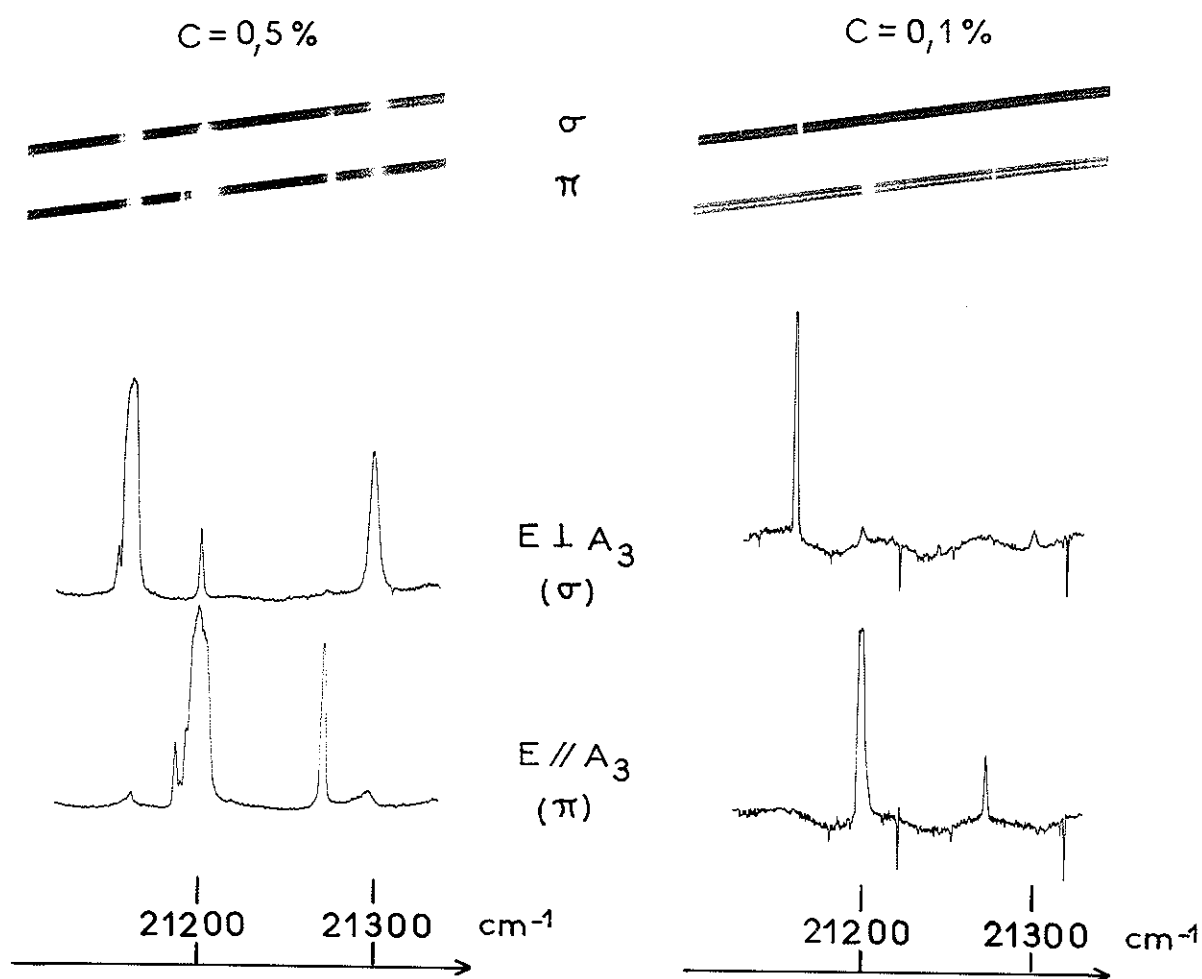


Figure 8 - Région des transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{I}_6, {}^3\text{P}_1$ ;  $T=4,2^\circ\text{K}$ ,  $C=0,5$  et  $0,1\%$ .  
Spectres au REOSC et enregistrements microdensitométriques.

A 4,2 et 1,7°K, on constate que pour  $C = 0,1\%$ , la raie à  $21202 \text{ cm}^{-1}$ , dans le spectre  $\pi$  deux composantes à peine résolues, d'intensités comparables et séparées d'environ  $1,2 \text{ cm}^{-1}$ ; la composante de plus basse fréquence se retrouve plus faiblement en  $\sigma$  (fig. 9). Pour un cristal dopé à  $0,001\%$  d'ions  $\text{Pr}^{3+}$ , ce doublet à  $21202 \text{ cm}^{-1}$  devient très peu intense et sa résolution ne nous parait pas meilleure.

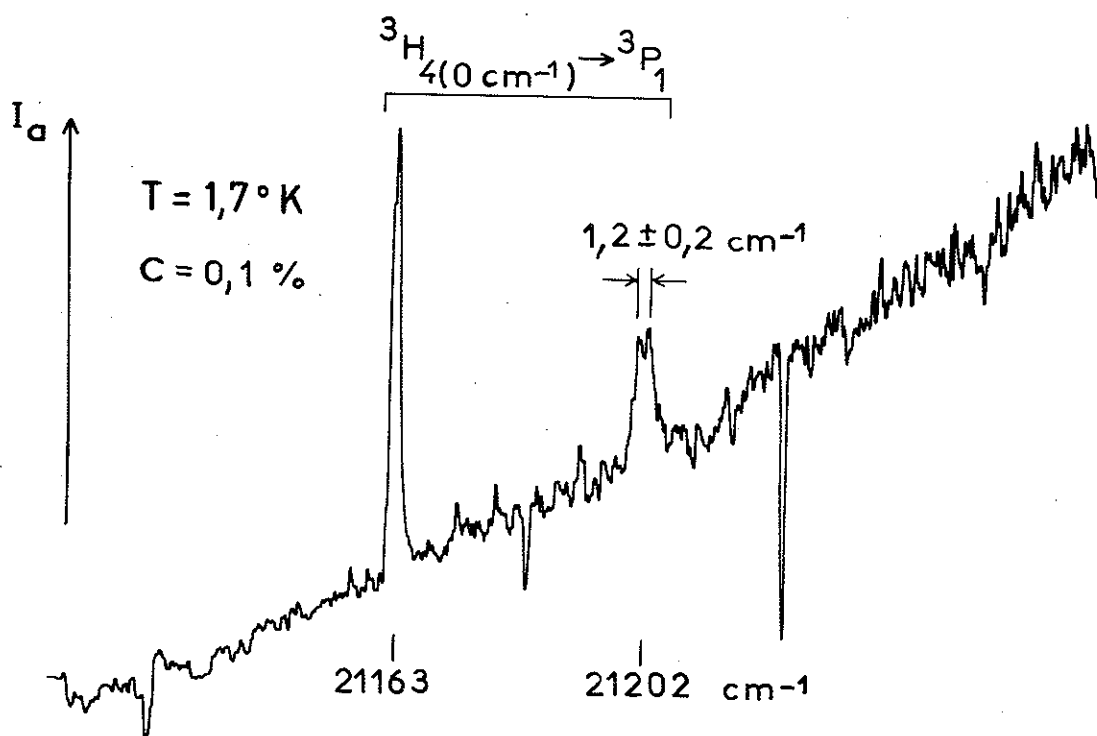


Figure 9 - Dédoublément de la raie à  $21202 \text{ cm}^{-1}$ , observable pour une concentration  $C = 0,1\%$ .



Toujours à basse température une raie isolée à  $20594 \text{ cm}^{-1}$ , polarisée en  $\sigma$ , provient sans nul doute d'une transition  ${}^3\text{H}_4 \longrightarrow {}^3\text{P}_0$  (fig 10); sa largeur aux très faibles concentrations est de  $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$  et son profil est disymétrique; pour  $C \ll 0,1\%$  son intensité devient très faible ce qui ne permet pas de rechercher, à très haute résolution (HYPEAC) si cette raie a une structure.

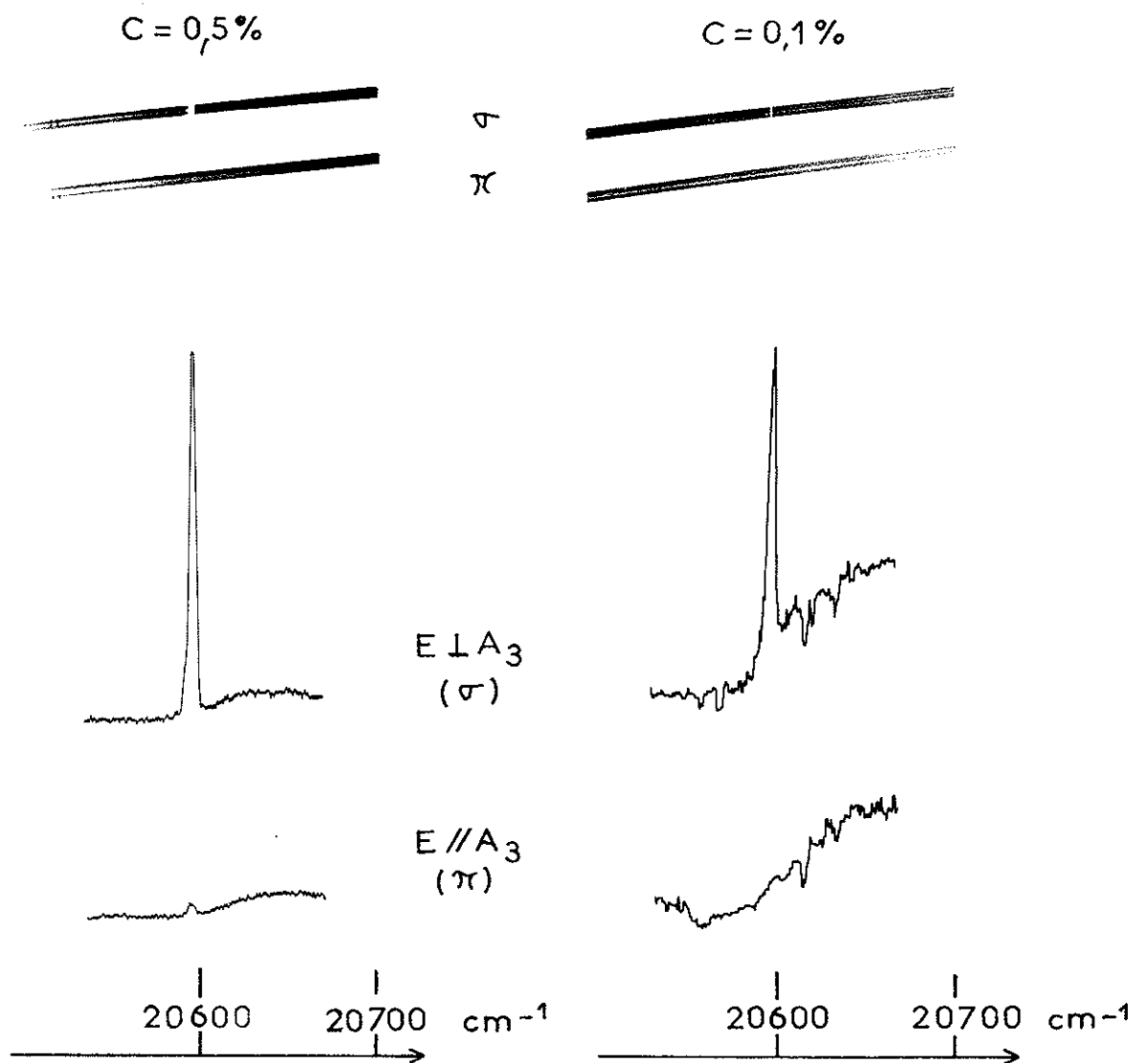


Figure 10 - Région de la transition  ${}^3\text{H}_4(0 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$ ;  $T=4,2^\circ\text{K}$ ,  $C=0,5$  et  $0,1\%$   
Spectres au REOSC et enregistrements microdensitométriques.

Centré aux environs de  $16750 \text{ cm}^{-1}$ , un groupe de quatre raies, une en  $\sigma$ , les autres en  $\pi$  et  $\sigma$  (fig 11), se situe dans la région des transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ ; ces quatre composantes sont toutes sensibles à la concentration, ce qui tend à montrer qu'elles proviennent bien de transitions de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ . La largeur des trois raies de plus haute fréquence ( $7 \text{ cm}^{-1}$  pour  $C=0,1\%$ ) reste toujours très supérieure à celle de la quatrième (environ  $1 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$  et  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  en  $\pi$ ). A partir d'une concentration inférieure ou égale à  $0,1\%$ , cette dernière a une composante dans le spectre  $\sigma$  et deux, symétriques de la précédente, dans le spectre  $\pi$ ; leur séparation est environ  $1,4 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant nous avons vu qu'il n'y avait que trois sous niveaux cristallins pour  ${}^1\text{D}_2$ , dans le cas d'une symétrie ternaire; ceci pose un problème que nous tenterons de résoudre plus avant après discussion des résultats d'effet Zeeman et de fluorescence.

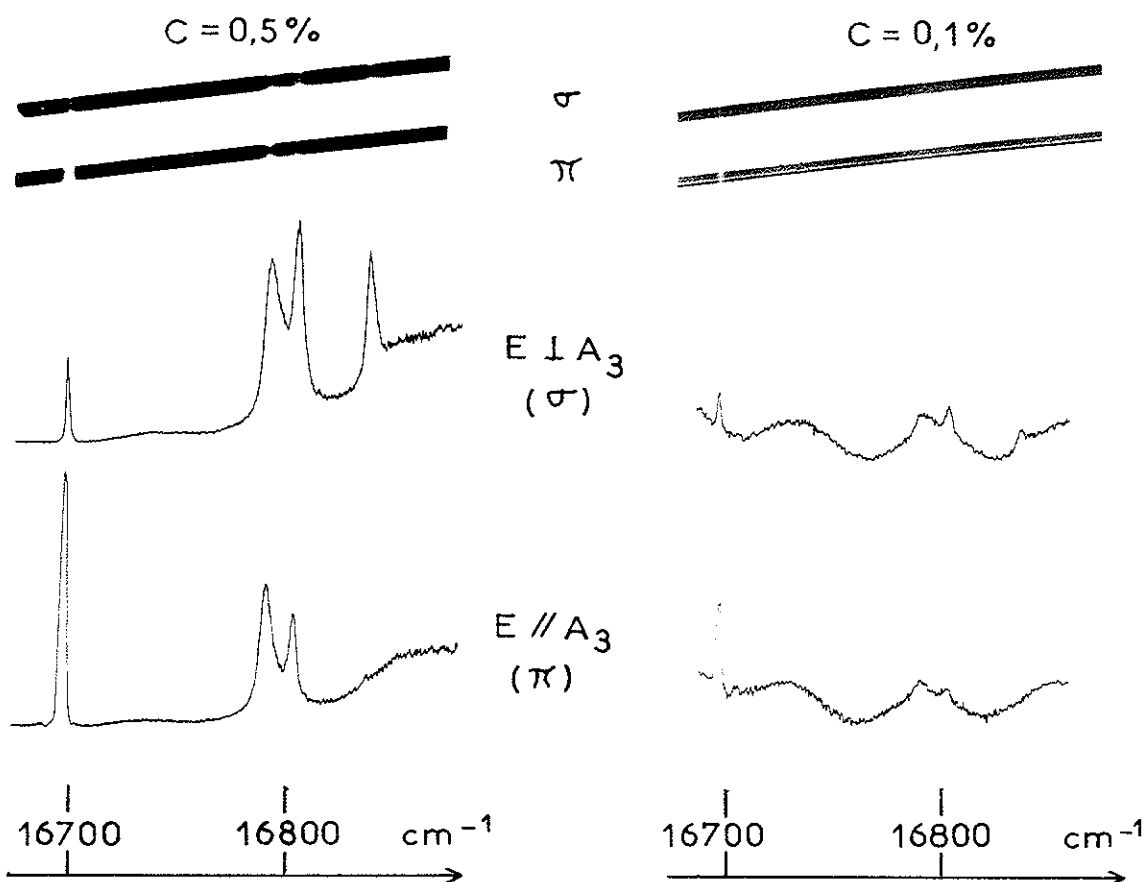


Figure 11- Région des transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ ;  $T=4,2^\circ\text{K}$  -  $C=0,5\%$  et  $0,1\%$

Spectres au REOSC et enregistrements microdensitométriques

T = 4,2°K

E ⊥ A <sub>3</sub>				E // A <sub>3</sub>			
σ (cm <sup>-1</sup> )	(Å)	I	L	σ (cm <sup>-1</sup> )	(Å)	I	L
22461,4	4450,8	F	tl	22461,5	4450,8	F	tl
22348,2	4473,4	F	tl	22348,5	4473,3	F	tl
21760	4594	f	tl	21760	4594	f	tl
21620	4624	f	tl	21620	4624	f	tl
21305,6	4692,3	F	l	-	-	-	-
-	-	-	-	21277,4	4698,5	F	e
21203,0	4715,0	m	e	21203,9	4714,8	TF	tl
-	-	-	-	21196,0	4716,6	f	e
-	-	-	-	-----	-----	tf	e
-	-	-	-	21190,1	4717,9	m	e
21162,9	4723,9	TF	tl	-	-	-	-
21158,4	4724,9	m	e	-	-	-	-
21155,3	4725,6	f	e	-	-	-	-
20594,1	4854,4	F	te	-	-	-	-
16832,2	5939,4	m	e	-	-	-	-
16799,1	5951,1	m	l	16799,1	5951,1	m	l
16785,9	5955,7	m	l	16785,5	5955,9	m	l
16693,5	5988,7	m	te	16693,8	5988,6	TF	l

Tableau 3a - Polarisation, fréquences, longueurs d'onde, intensités et largeurs des raies du spectre de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans AlLaO<sub>3</sub>: T=4,2°K, C=O,5%. Notations: I, intensité; TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; L, largeur; tl, très large; l, large; m, moyenne; e, étroite; te, très étroite.

T = 77°K

E ⊥ A <sub>3</sub>				E // A <sub>3</sub>			
σ (cm <sup>-1</sup> )	(Å)	I	L	σ (cm <sup>-1</sup> )	(Å)	I	L
22460	4451	m	l	22461	4451	F	tl
22348	4473	m	l	22348	4473	F	tl
22169	4510	tf	-	-	-	-	-
22121	4519	tf	-	-	-	-	-
21760	4594	f	Tl	21760	4594	f	Tl
21620	4624	f	Tl	21620	4624	f	Tl
21302	4693	f	l	-	-	-	-
-	-	-	-	21275	4699	f	l
21202	4715	f	e	21202	4715	TF	tl
-	-	-	-	21190	4718	f	e
21163	4724	F	l	-	-	-	-
-----	-----	f	e	-	-	-	-
21022	4756	tf	-	21022	4756	tf	-
20983	4764	tf	-	-	-	-	-
20933	4776	tf	-	-	-	-	-
20593,5	4854,5	F	e	-	-	-	-
20413	4897,5	tf	l	-	-	-	-
20366	4909	f	l	20366,5	4909	f	l
16831	5940	m	l	-	-	-	-
16799,5	5951	m	l	16799	5951	m	l
16786	5956	m	l	16787	5951	m	l
16692	5989	f	l	16787	5989	m	l

Tableau 3b - Polarisation, fréquences, longueurs d'onde, intensités et largeurs des raies du spectre de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans AlLaO<sub>3</sub>; T=77°K, C=0,5%. Notations: I, intensité; TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; L, largeur; tl, très large; l, large; m, moyenne; e, étroite; te, très étroite.

Le spectre pour  $T=20^{\circ}\text{K}$  est quasiment identique au spectre pour  $T = 4,2^{\circ}\text{K}$  (fig 3a) et  $1,7^{\circ}\text{K}$ , à ceci près que les doublets signalés à  $21202$  et  $16694\text{ cm}^{-1}$  ne sont plus résolus. A  $77^{\circ}\text{K}$  et mieux encore à  $300^{\circ}\text{K}$  apparaissent des raies, en général très larges, du côté des basses fréquences par rapport à celles des raies du spectre à basse température, et à environ  $179$  et  $229\text{ cm}^{-1}$  de celles-ci (fig. 12) correspondant aux transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ . Leurs fréquences et leurs polarisations sont indiquées dans le tableau 3b. Ceci semble montrer qu'il existe deux sous-niveaux de  ${}^3\text{H}_4$  à  $179$  et  $229\text{ cm}^{-1}$  ce qui sera confirmé par les études spectrométriques d'absorption et de fluorescence. Ces dernières mettront de plus en évidence l'existence d'un autre sous-niveau de  ${}^3\text{H}_4$  vers  $87\text{ cm}^{-1}$  donnant des raies très faibles.

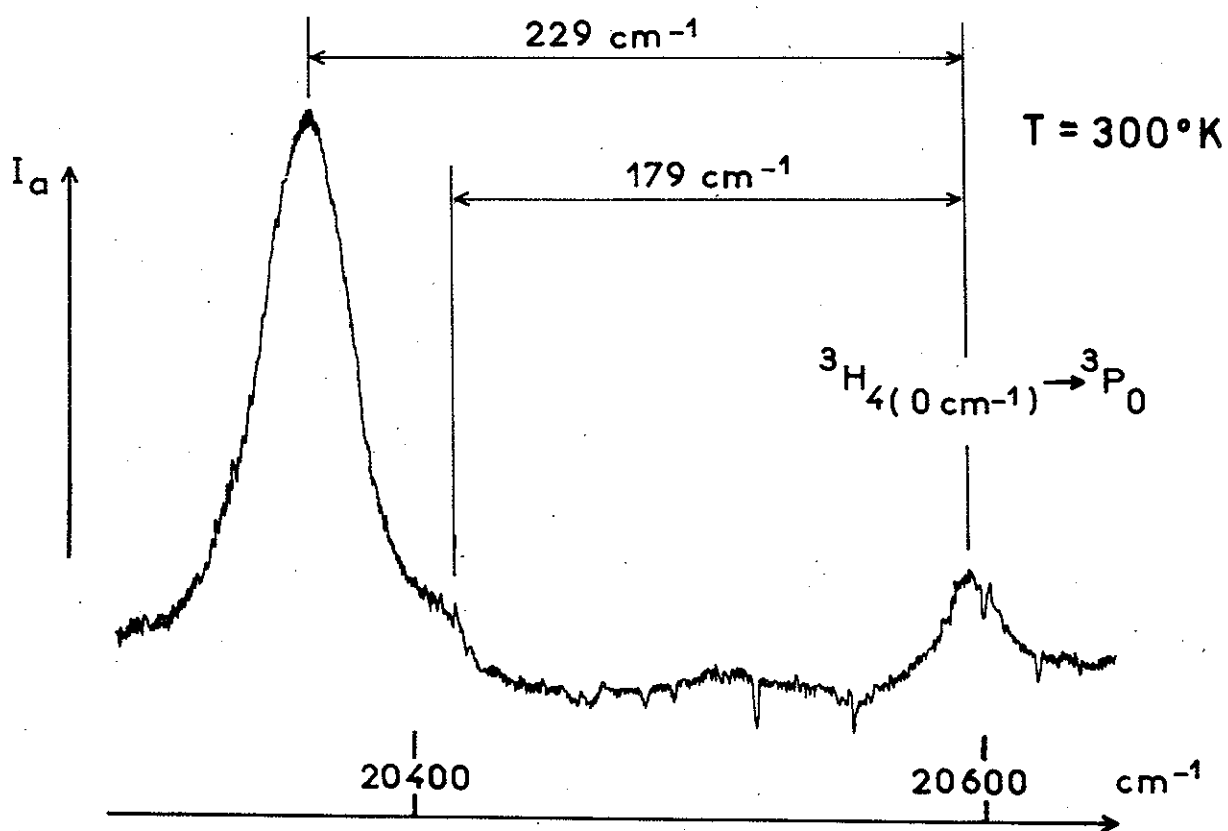


Figure 12 - Raies correspondant aux transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ , à  $300^{\circ}\text{K}$  et en lumière naturelle.

Ces études spectrographiques d'absorption en fonction de la température et de la concentration nous apportent, en plus des énergies des transitions, des indications précieuses sur les polarisations; en outre, cette méthode est très sensible pour déterminer les raies dues à des transitions électroniques par utilisation de très faibles concentrations, lorsque les raies sont suffisamment fines.

Les études spectrométriques nous ont permis de détecter les raies à la fois faibles et larges et nous donner une meilleure idée des intensités relatives des composantes observées.

### b-Résultats spectrométriques

Les expériences de spectrométrie d'absorption à basse température ont confirmées les résultats énoncés précédemment et montré qu'il fallait utiliser de très faibles concentrations ( $\simeq 0,1\%$ ) pour ne plus observer de raies d'interaction; si à  $0,1\%$  elles sont trop peu intenses pour être relevées en spectrographie, elles apparaissent cependant sur les enregistrements.

De plus, quelle que soit la concentration, nous observons (bandes notées v, fig. 19) du côté des hautes fréquences par rapport à  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  et à  $100\text{ cm}^{-1}$  des dernières raies déjà signalées de ce groupe, une faible bande large de  $40\text{ cm}^{-1}$  qui semble avoir au moins deux composantes vers  $22563$  et  $22595\text{ cm}^{-1}$ ; une double bande d'allure semblable se trouve vers  $21440$  et  $21408\text{ cm}^{-1}$  au dessus des composantes fines attribuées à  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1L_6, {}^3P_1$ , et une autre au dessus de  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$  vers  $16930$  et  $16898\text{ cm}^{-1}$ . Dans le spectre infrarouge (fig. 15, 16; tableau 4) nous retrouverons de semblables bandes situées à environ  $100\text{ cm}^{-1}$  de raies électroniques, nous les attribuons à des transitions vibroniques.

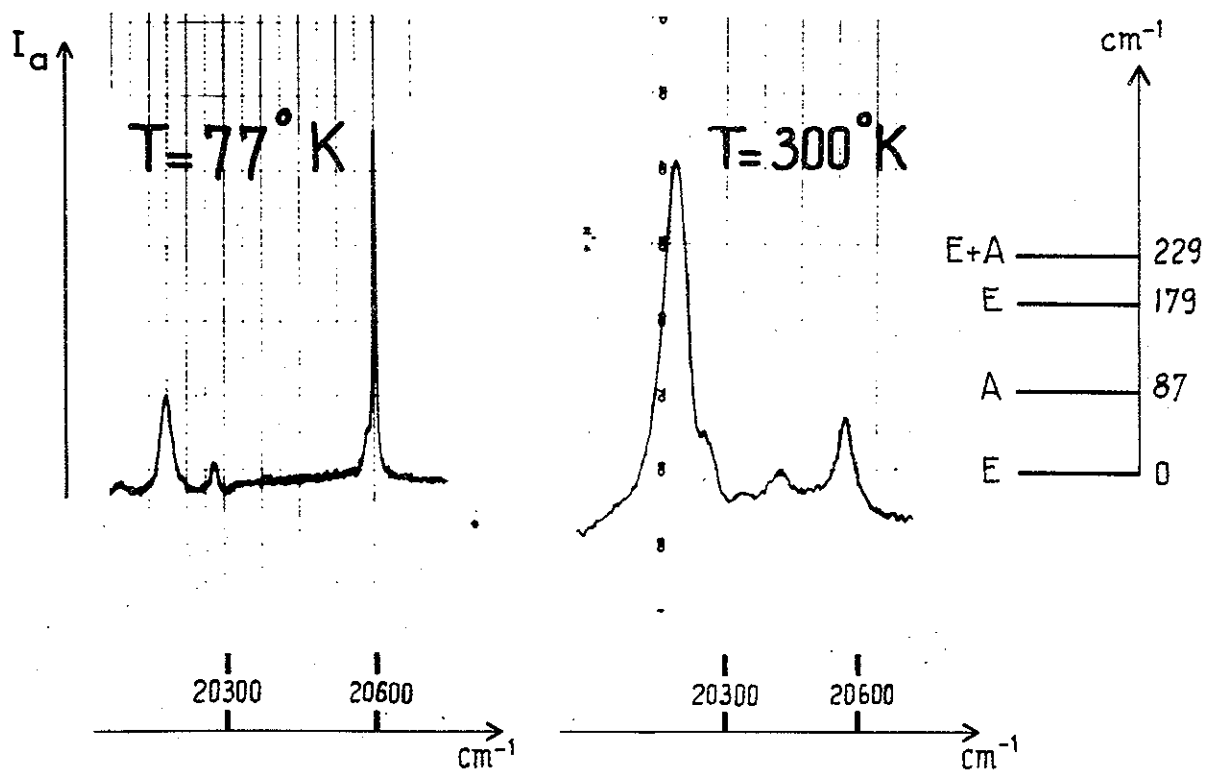


Figure 13 - Enregistrements spectrométriques des raies correspondant aux transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  à 77 et  $300^\circ \text{K}$ ; schéma des sous-niveaux d'énergie observés du niveau  ${}^3\text{H}_4$ .

Lorsqu'on observe les spectres à des températures croissantes, on voit apparaître de nombreuses composantes dont les plus intenses se trouvent à 179 et 229  $\text{cm}^{-1}$ , et les plus faibles à 90 $^{\pm}$  3  $\text{cm}^{-1}$ , de raies observées à basse température ; leurs intensités augmentent entre 77 et 300°K. Attachons-nous un moment à l'évolution du groupe de raies de fréquence inférieure et égale à 20594  $\text{cm}^{-1}$  (fig 13), c'est à dire à 20507, 20325, 20275  $\text{cm}^{-1}$  (sur quelques enregistrements nous observons, en plus des raies signalées ci-dessus, des composantes faibles à 20450, 20310 et 20170  $\text{cm}^{-1}$  ne montrant pas d'évolution notable en fonction de la température : elles sont identifiables à deux raies de la série signalée dans la matrice).

Nous attribuons la composante à 20594  $\text{cm}^{-1}$ , fine à très basse température et existant pour de très faibles concentrations, à la transition  ${}^3\text{H}_4(0\text{cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$ , et celles à 87, 179 et 229  $\text{cm}^{-1}$  de la précédente, respectivement aux transitions  ${}^3\text{H}_4(87, 179, 229 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$ . Sur les spectres, nous remarquons que l'intensité de la raie à 20275  $\text{cm}^{-1}$  croit de façon très importante en fonction de la température et, en comparant dans cette région les profils d'absorption à 77 et 300°K, nous pouvons montrer que la probabilité pour la transition correspondante,  ${}^3\text{H}_4(229 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$  est très forte. Pour cela, nous avons fait une évaluation approximative du rapport d'intensité des deux raies séparées de  $\Delta\sigma = 229 \text{ cm}^{-1}$ , en comparant les surfaces  $S_{\Delta\sigma}$  de leurs enregistrements pour des températures  $T_1$  (77°K) et  $T_2$  (300°K) ; auparavant nous avons vérifié que la valeur expérimentale

$$(S_{229}/S_{179})_{T_1} / (S_{229}/S_{179})_{T_2}$$

était peu différente de la valeur théorique :

$$\exp. -(hc/k) (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$



donnée par la loi de Boltzmann. En calculant, pour chaque température, le rapport théorique de population entre les niveaux 229 et  $0\text{cm}^{-1}$ , et en le comparant au rapport  $S_{229}/S_0$  expérimental, nous en déduisons, comme moyenne d'un certain nombre de résultats, que la probabilité de transition pour  ${}^3\text{H}_4(0\text{cm}^{-1})$  est, très approximativement cinquante fois supérieure à la probabilité de transition pour  ${}^3\text{H}_4(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow {}^3\text{P}_0$ . Cette constatation va nous permettre d'expliquer certains aspects des spectres de fluorescence.

c- Détermination de la symétrie des sous niveaux du visible

(cf. tableau 8)

Nous avons maintenant une certaine connaissance de la structure du niveau de base  ${}^3\text{H}_4$  : la symétrie du niveau  ${}^3\text{P}_0$  étant de type A, la raie à  $20594\text{cm}^{-1}$  observable en  $\sigma$  ne peut correspondre qu'à une transition  $\text{E} \rightarrow \text{A}$ , d'où une symétrie E pour le sous niveau fondamental ; le même raisonnement montre que le sous niveau à  $179\text{cm}^{-1}$  du fondamental doit être aussi un niveau E. On ne connaît pas la polarisation de la raie à  $20507\text{cm}^{-1}$ , quant à celle à  $20365\text{cm}^{-1}$  elle apparaît en  $\pi$  et en  $\sigma$ , ce qui nous suggère l'existence de deux sous niveaux à  $229\text{cm}^{-1}$  de type A et E. Cependant, l'égalité des absorptions dans les deux polarisations est surprenante, car elle signifie que les deux sous niveaux de type A et E sont strictement confondus et ont les mêmes probabilités de transitions vers  ${}^3\text{P}_0$ .

Dans l'hypothèse d'une symétrie E du sous niveau fondamental, il est aisé d'attribuer les deux raies non polarisées de  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$  aux deux transitions entre  ${}^3\text{H}_4(0\text{cm}^{-1})$  et les deux sous niveaux de  ${}^3\text{P}_2$  de symétrie E, et la raie  $\sigma$  à la transition entre  ${}^3\text{H}_4(0\text{cm}^{-1})$  et le sous niveau de  ${}^3\text{P}_2$  de symétrie A.

En ce qui concerne les raies attribuées à  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1, {}^1\text{I}_6$ ,

nous sommes tentés de considérer les deux raies de plus basses fréquences comme provenant de  ${}^3\text{H}_4 \longrightarrow {}^3\text{P}_1$ , en premier lieu parce que dans les cristaux étudiés jusqu'à présent,  ${}^1\text{I}_6$ , lorsqu'il se manifeste, est à une fréquence supérieure à celle de  ${}^3\text{P}_1$ ; en second lieu, ce groupe de raies est le dernier que l'on puisse voir en abaissant la concentration; nous partirons donc de cette hypothèse. La raie en  $\sigma$ , de plus basse fréquence nous donne l'énergie du niveau A, et la suivante bien que n'apparaissant qu'en  $\pi$ , celle du niveau E. Il reste à résoudre le problème posé par le dédoublement de cette dernière qui peut être rapproché de celui observé en  $\pi$  pour la raie, existant en  $\pi, \sigma$  (transition  $\text{E} \rightarrow \text{E}$ ), de plus basse fréquence du groupe attribué aux transitions  ${}^3\text{H}_4 \longrightarrow {}^1\text{D}_2$ . Dans ces deux cas, les séparations sont différentes, ce qui fait penser à une levée de dégénérescence des niveaux excités par un champ cristallin de symétrie inférieure à la symétrie ternaire.

Le fait que le dédoublement en  $\pi$  de la raie à  $16694 \text{ cm}^{-1}$  soit symétrique par rapport à la composante  $\sigma$  suggère l'existence, dans ce cas, de séparations du même ordre de grandeur pour le sous niveau de base et le sous niveau excité. Nous avons cherché à mettre en évidence le dédoublement de  ${}^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})}$  sur des raies correspondant à des transitions  $\text{E} \rightarrow \text{A}$ , par exemple sur les deux raies les plus fines du spectre,  $20594 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})} \longrightarrow {}^3\text{P}_0$ ) et  $21163 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})} \longrightarrow {}^3\text{P}_1$ ) mais elles nous ont semblées uniques jusqu'aux plus basses concentrations, ce qui nous a incité à faire l'expérience suivante à haute résolution.

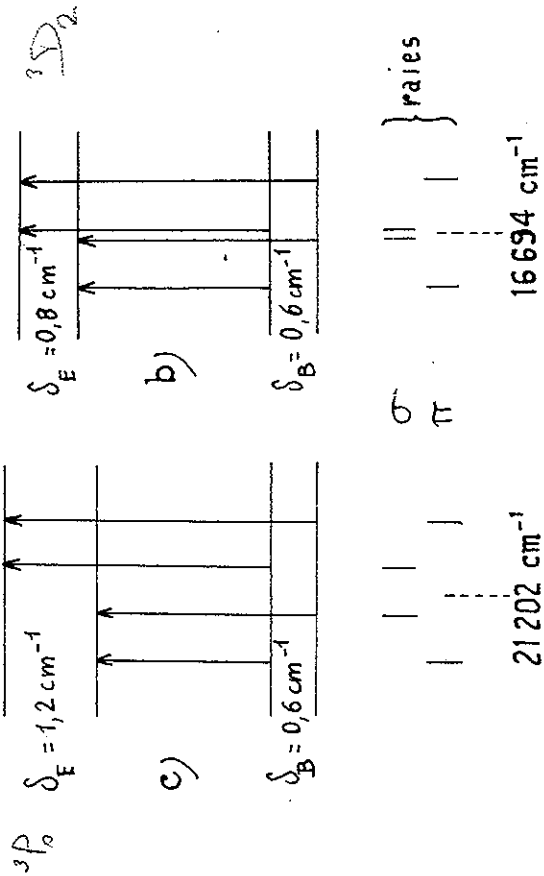
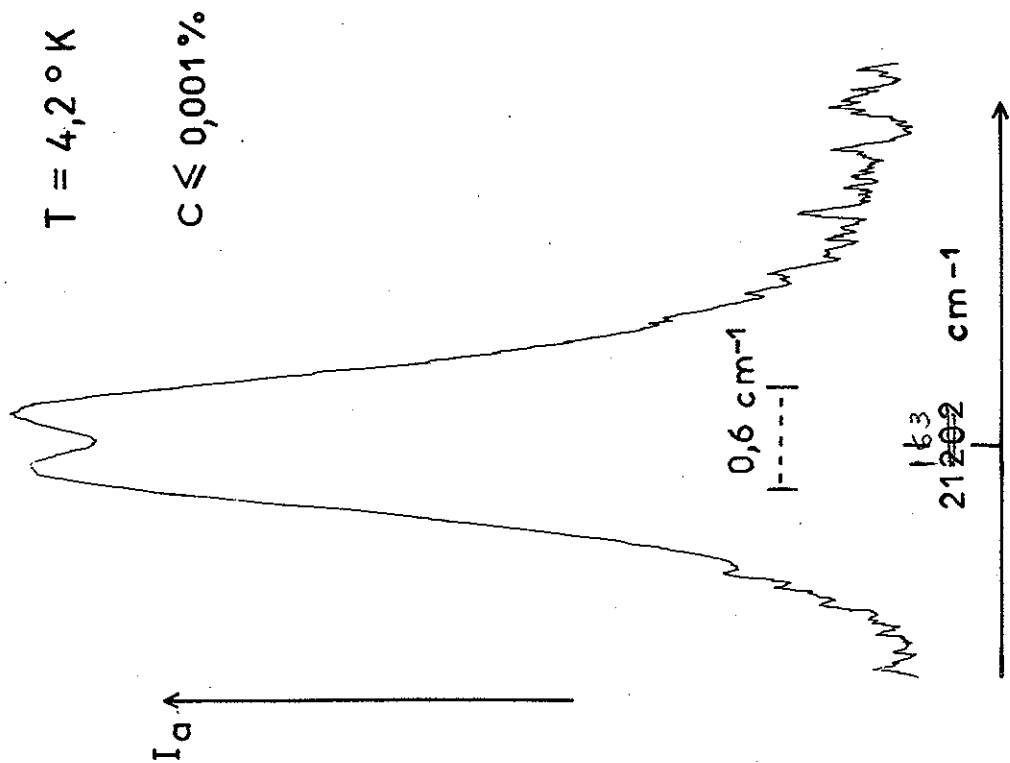


Figure 14 - Enregistrement du profil d'absorption correspondant aux transitions du sous-niveau fondamental  $^3P_0$  de  $^3\text{H}_4(0 \text{ cm}^{-1})$ , dédoublé par une composante de basse symétrie du champ cristallin, vers  $^3P_0$ , observé à l'aide d'un HYPEAC.  $C = 0,001$  et  $T = 4,2^\circ \text{K}$ .

Figures 14, b et c - Attributions des composantes observées pour les raies à  $16694$  et  $21202 \text{ cm}^{-1}$ .

d- Absorption à très haute résolution

En utilisant un spectromètre à très haute résolution de type HYPEAC <sup>(49)</sup> nous avons enregistré le profil de la raie à  $21163 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la transition  ${}^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})}(\text{E}) \longrightarrow {}^3\text{P}_{0(\text{A})}$  dont l'absorption est encore importante pour le dopage du cristal que nous avons utilisé ( de l'ordre de 0,001%). Nous observons alors deux composantes dans la raie étudiée (fig 14, a) distantes de  $0,6 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui semble confirmer notre hypothèse d'une symétrie inférieure à la symétrie ternaire au site de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ . Pour une symétrie d'ordre inférieur à 2, nous ne devrions pas obtenir de raies totalement polarisées, contrairement à ce que nous observons ; cependant, nous ne pouvons nous fier entièrement à cette constatation car les faibles séparations que nous avons relevées traduisent les effets d'une perturbation très petite qui peut ne pas avoir une influence importante sur toutes les probabilités de transitions en  $\pi$  et en  $\sigma$ .

Le spectre de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  n'est donc probablement pas parfaitement isotrope autour de l'axe  $A_3$ , mais la précision de nos expériences au REOSC ne nous a pas permis de déceler cette anisotropie.

La connaissance de la séparation  $\delta_B$  du sous niveau de base  ${}^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})}$  nous permet de mieux comprendre les décompositions observées pour les raies à  $16694 \text{ cm}^{-1}$  et  $21202 \text{ cm}^{-1}$ , et d'évaluer les séparations  $\delta_E$  des sous niveaux excités correspondants. Pour la première de ces raies, nous proposons  $\delta_E = 0,8 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$  (fig 14 ;b). Pour la seconde, l'existence d'une faible composante en  $\sigma$  à une fréquence très proche de celle d'une des raies du spectre  $\pi$  nous incite à proposer le schéma (c) de la figure 14 ; dans ce cas  $\delta_E = 1,2 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ , et nous considérons que la largeur des raies ne permet pas d'observer la décomposition de  ${}^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})}$ .

### B-Absorption infrarouge

Les cristaux devant avoir pour les études d'absorption infrarouge, une surface assez importante (de 50 à 100 mm<sup>2</sup>), nous sommes obligés d'employer des plaquettes, formées de monocristaux suffisamment désorientés les uns par rapport aux autres pour rendre inutile toute étude en lumière polarisée. L'épaisseur est d'environ 2mm.

Nous avons réalisé ces spectres d'absorption, sur trois appareils différents : à environ 300°K et 77°K sur un CARY 14 à la C. G. E. de Marcoussis (de 14000 à 4000 cm<sup>-1</sup>), à 77°K et 20°K sur un appareil CODERG au laboratoire de Monsieur le Professeur BALKANSKI (de 14000 à 2000 cm<sup>-1</sup>), et plus récemment à 4°K environ sur un CODERG dans notre laboratoire. Les résultats des premières expériences sur le CARY 14 ont permis l'attribution d'un certain nombre de raies du spectre de fluorescence dans le visible, cependant que six raies parmi ces dernières restaient inattribuables, indiquant des niveaux infrarouges à 2200, 2234, 2268, 6694, 6916 et 7082 cm<sup>-1</sup>; ces fréquences restaient assez éloignées de celles du spectre d'absorption infrarouge; plus récemment une irrégularité relevée dans l'étalonnage du CARY 14 nous a fait réestimer les cinq plus hautes fréquences du groupe attribué à des transitions  ${}^3H_4 \longrightarrow {}^3F_3$  et  ${}^3H_4 \longrightarrow {}^3F_4$ , 7 cm<sup>-1</sup> au dessus de celles qui avaient été publiées (50).

Nous avons donc repris ce travail sur les autres spectromètres CODERG et nous avons constaté que les fréquences trouvées (fig 15, 16) (tableau 4) sont encore sensiblement différentes (de 5 à 10 cm<sup>-1</sup> au dessus) de celles déterminées précédemment. Si nous cherchons à estimer l'incertitude sur les fréquences calculées à partir de nos spectres, nous pouvons évaluer, pour le CARY 14 et le CODERG, à  $\pm 2$  cm<sup>-1</sup>

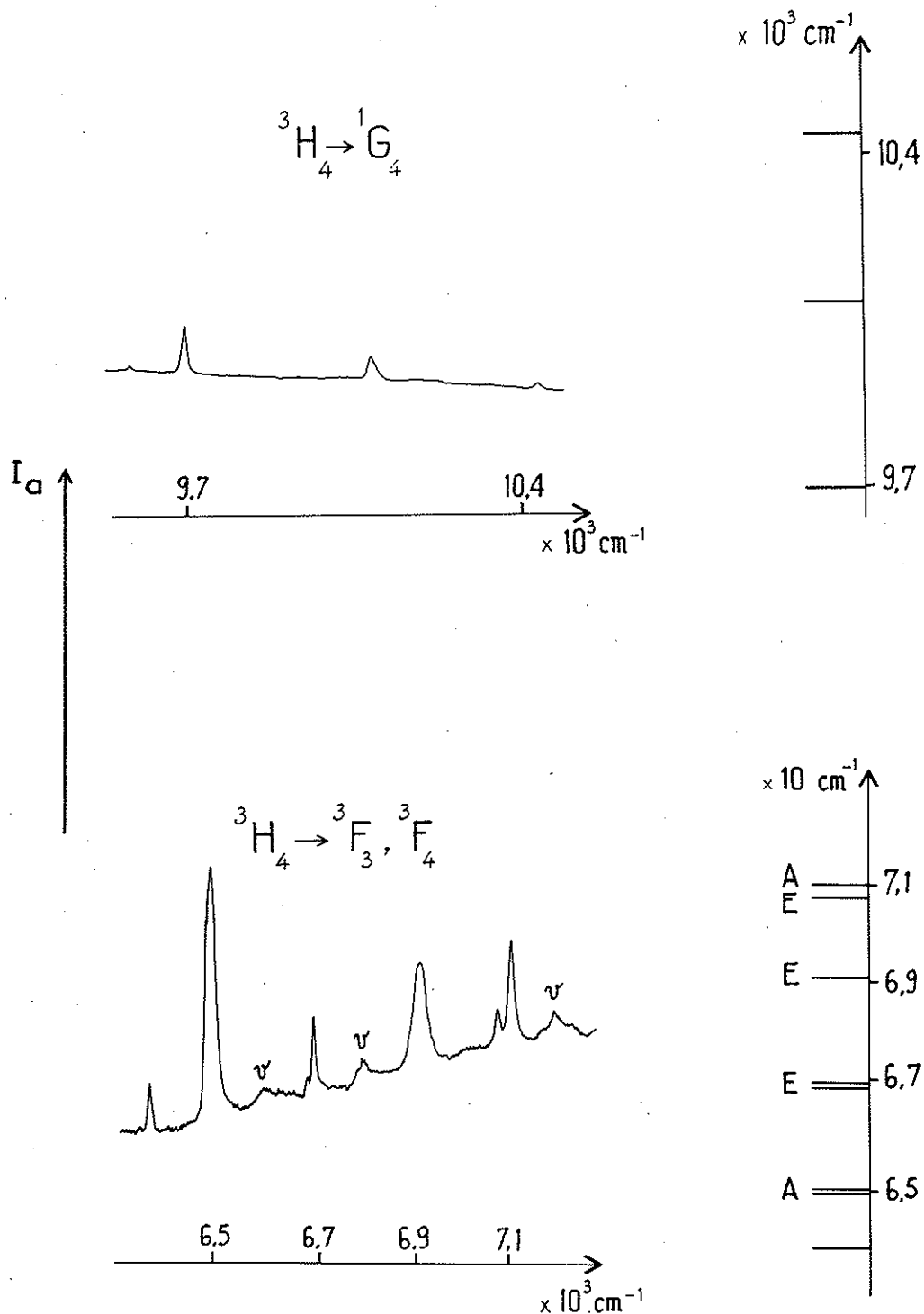
le pointé d'une raie fine, mais à  $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$  la position du repère à partir duquel se fait l'étalonnage, c'est à dire la position des groupes de raies enregistrés séparément.

Pour ajuster cette position, nous avons tenu compte, en plus de ces considérations d'incertitude, des fréquences des niveaux infrarouges trouvés à partir des raies de fluorescence dans le visible, pour  $^3\text{H}_6$  et  $^3\text{F}_2$  ; pour  $^3\text{F}_3$   $^3\text{F}_4$ , nous avons accordé une plus grande confiance aux résultats, concordant entre eux, obtenus sur les deux spectrographes CODERG et nous avons fait la moyenne de toutes les positions relevées à l'aide de ces deux appareils ; nous avons procédé de même pour  $^3\text{H}_5$ , qui lui n'a pas été enregistré au CARY 14.

En résumé, les écarts en fréquence entre les sous niveaux d'un même groupe sont donnés au mieux à  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  alors que la position des groupes est déterminée de façon indirecte.

Nous verrons dans le chapitre suivant, que le spectre de fluorescence peut alors être complètement interprété.

Ces fréquences des niveaux infrarouges pour une température inférieure à  $77^\circ\text{K}$  sont consignées dans le tableau 4, une \* indique les sous-niveaux intervenant dans les transitions de fluorescence du visible ; nous indiquons les intensités et les largeurs évaluées de façon relative, et les attributions que nous proposons. Ces dernières sont celles que les calculs ont mis en évidence car, certains niveaux (par ex.  $^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{H}_6$ ) sont séparés chacun en deux groupes de sous-niveaux d'une distance telle ( $400$  ou  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) qu'il était difficile de prévoir à priori la totalité de ces attributions. Etant donnée la précision des mesures, il est inutile de donner les fréquences des raies à différentes températures entre  $77$  et  $4^\circ\text{K}$ .



**Figure 15** - Enregistrements des spectres infrarouge de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ , obtenus pour  $T = 4,2 \text{ K}$  en lumière naturelle: transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$ ; schémas des sous niveaux d'énergie correspondants.  $\nu$ : raies de vibration.

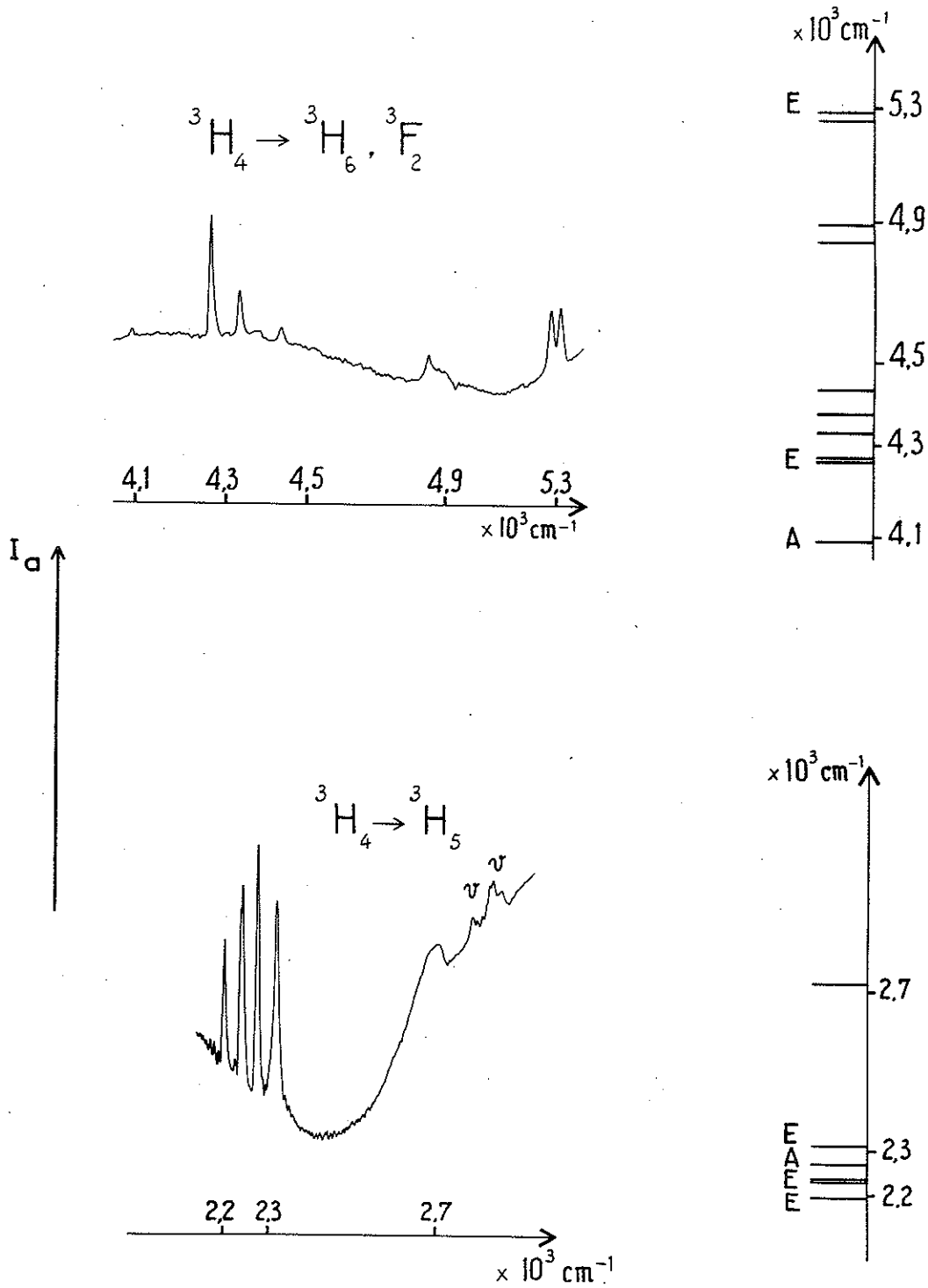


Figure 16 - Enregistrements des spectres infrarouge de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ , obtenus pour  $T=4,2^\circ\text{K}$  en lumière naturelle: transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ; schémas des sous niveaux d'énergie correspondants.  $\nu$  : raies de vibration.



		${}^3\text{H}_4$							
		$0\text{ cm}^{-1}$	$179\text{ cm}^{-1}$	$229\text{ cm}^{-1}$			vibr.	$\Delta\sigma$	
		I	L	I, L	I, L			I, L	
${}^3\text{H}_5$	*	2197							
		TF, m							
	*	2232							
		TF, e							
	*	2237							
	TF, e								
	*	2266,5							
		TF, m							
	*	2308							
		TF, m							
	$\approx$	2730					2820	+90	
		f, l					2900	170	
								f, Tl	
								f, Tl	
${}^3\text{H}_6$	*	4087							
		tf, m							
	*	4266							
		TF, m							
		4276							
		TF, m							
		4337							
		F, m							
	4384								
	tf, l								
	4438								
	f, l								
	4844								
	f, l								
	4895								
	f, l								
${}^3\text{F}_2$		5248		5060		f, l			
		F, l							
		5275							
	F, l								
	*	5285		5105		f, l			
		F, l							
${}^3\text{F}_3$		6394		6212		f, l	6165	f, l	
		f, m							
	*	6496		6315		f, l	6266	f, l	
		TF, m							
		6504		6330		f, l			
	TF, m						6602	+98	
	6685							f, Tl	
	tf, e								
	*	6698		6519		f, l	6471	f, l	
		m, m						6789	+91
								f, Tl	
${}^3\text{F}_4$	*	6919					7014	+95	
		F, Tl						f, Tl	
	*	7084							
	f, l								
	7115						7210	+95	
		m, Tl						f, Tl	
${}^1\text{G}_4$		9695							
		f, m							
		10071							
	tf, m								
	10438								
	tf, m								

Tableau 4 - Fréquences à basse température des transitions infrarouges de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ , à partir des sous-niveaux  $0, 179$  et  $229\text{ cm}^{-1}$  de  ${}^3\text{H}_4$ , et fréquences des raies de vibration observées. } raies dédoublées à  $4,2^\circ\text{K}$   
 notations - I, intensité; TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.  
 L, largeur; Tl, très large; l, large; m, moyenne; e, étroite; te, très étroite.

Seuls les groupes de raies les plus intenses ont pu être étudiés fructueusement à l'aide de cristaux faiblement dopés (0,1%) ; une accolade indique les décompositions qui ont pu être ainsi observées.

Ainsi que dans la région du visible, nous retrouvons d'une part à 77 et 300°K, des raies à 179 et 229  $\text{cm}^{-1}$  de celle observées à basse température, et d'autre part, des bandes de vibration assez faibles à environ 95  $\text{cm}^{-1}$  au dessus des fréquences des raies les plus fortes du spectre. (bandes notées v sur fig. 15 et 16).

Remarquons que nous obtenons des raies correspondant à des transitions entre  $^3\text{H}_4$  et tous les niveaux infrarouges de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ; soient  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_2$ ,  $^3\text{H}_6$  et  $^3\text{H}_5$ .

### C-Fluorescence

#### a - Résultats spectrographiques

L'intensité et la largeur des raies semblent peu influencées par la température et par la concentration, surtout entre 0,1 et 0,5%.

Le spectre complet de fluorescence dans le visible, en lumière polarisée, donné par le spectrographe HUET A II à petite résolution, et avec une lampe à Xenon 250 W comme source excitatrice présente deux aspects différents à température ordinaire ou à plus basse température ( $T \leq 77^\circ\text{K}$ ).

Dans le second cas <sup>(50)</sup>, le plus simple, nous observons entre 20600 et 13400  $\text{cm}^{-1}$  (4860 et 7450 Å) un spectre assez dense composé d'une trentaine de raies, le tableau 5 (col. 1) donne la fréquence de celles que nous attribuons à des transitions électroniques.

raies	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	$\overset{\text{I}}{\sigma}$		transitions	$\sigma'(\text{cm}^{-1})$	$\sigma''(\text{cm}^{-1})$	sym.
			$\pi$	$\sigma$				
r <sub>1</sub>	20594	4854,4	-	tf	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	0		E
r <sub>2</sub>	20425	4897	-	f	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	179	179(vis)	E
r <sub>3</sub>	20365	4909	TF	TF	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	229	229(vis)	E
r <sub>4</sub>	18394	5435	f	F	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	2200	2197	E
r <sub>5</sub>	18360	5445	tf	f	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	2234	2232-37	A+E
r <sub>6</sub>	18326	5455	f	-	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	2268	2266,5	A
r' <sub>6</sub>	18300 ( $\pm 5$ ) <sup>*</sup>	5463	tf	tf	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	2295 <sup>*</sup>	2308	E
r <sub>7</sub>	16509	6056	F	f	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	4085	4087	A
r <sub>8</sub>	16465,5	6072	tf	tf	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	228,5	229(vis)	E
r <sub>9</sub>	16330	6122	f	F	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	4264	4266	E
r <sub>10</sub>	15311	6529	f	f	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	5283	5285	E
r <sub>11</sub>	14104 ( $\pm 3$ )	7088	tf	-	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	6490	6496	A
r <sub>12</sub>	13900 ( $\pm 3$ )	7192	tf	tf	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	6694	6698	E
r <sub>13</sub>	13678 ( $\pm 3$ )	7309	tf	tf	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	6916	6919	E
r <sub>14</sub>	13512 ( $\pm 5$ )	7399	tf	tf	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	7082	7084	E
r <sub>15</sub>	13495 ( $\pm 3$ )	7408	tf	-	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	7099	(**)	A

Tableau 5 - Fréquences des raies de fluorescence de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  pour  $T = 77^\circ\text{K}$ ; région du visible.  $\sigma$ : fréquences,  $\lambda$ : longueur d'onde. Intensité dans chaque polarisation -TF: très forte, tf: très faible, m: moyenne, tl: très large, te: très étroite, (\*): raie repérée à  $300^\circ\text{K}$ .

$\sigma'$ : fréquence des sous niveaux inférieurs des transitions de fluorescence.  $\sigma''$ : fréquences des sous niveaux correspondants déterminées à partir du spectre infrarouge. (\*\*): la raie la plus proche de  $7099 \text{ cm}^{-1}$  est probablement dans le pied de celle à  $7115 \text{ cm}^{-1}$  (cf. fig. 15).

En excitant la fluorescence à l'aide d'un monochromateur DESVIGNES, permettant d'utiliser un faisceau incident de fréquence et de largeur variable, dans le visible, nous obtenons tout le spectre mentionné plus haut, lorsque la fréquence de la transition  ${}^3\text{H}_4(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow {}^3\text{P}_0$  est contenue dans la bande excitatrice, à l'exception d'une raie ( $r_8$ ) qui apparaît lorsque la bande d'excitation contient les fréquences des transitions  ${}^3\text{H}_4(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow {}^1\text{D}_2$ . Ainsi toutes les raies sauf une, semblent provenir de transitions partant de  ${}^3\text{P}_0$ , la raie  $r_8$  partant sans doute d'un sous niveau de  ${}^1\text{D}_2$ .

A  $300^\circ\text{K}$  <sup>(51)</sup>, à faible résolution et en lumière polarisée, nous notons (fig. 17) l'apparition vers les hautes fréquences de groupes de raies notées  $h_1$  situés à environ  $600\text{ cm}^{-1}$  de ceux observés à basse température; les raies  $h_1$  et  $h_2$  sont assimilables en fréquences et polarisations à deux raies d'absorption fines et isolées du cristal dopé à 0,1% ( $21202$  et  $21163\text{ cm}^{-1}$ ); on peut ainsi attribuer  $h_1$  et  $h_2$  à des transitions partant des deux sous niveaux les plus bas de ( ${}^3\text{P}_1, {}^1\text{I}_6$ ) notés a et b respectivement, de symétrie E et A vers le sous niveau de base de  ${}^3\text{H}_4$  (symétrie E). Nous attribuons  $h_3, h_4, h_5$  et  $h_6$  aux transitions partant des mêmes niveaux excités que  $h_1$  et  $h_2$ , mais arrivant à  ${}^3\text{H}_4(179\text{ cm}^{-1})$  et  ${}^3\text{H}_4(229\text{ cm}^{-1})$ , les résultats obtenus et les interprétations que nous proposons sont relevés dans le tableau 6. Les raies notées  $r_i$ , déjà observées à plus basse température (tableau 5) se trouvent déplacées de quelques  $\text{cm}^{-1}$  vers les basses fréquences. L'élargissement des raies avec la température entraîne une incertitude d'environ  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ , en moyenne sur la fréquence. Dans certains cas, cet élargissement entraîne la superposition partielle de raies, et nous ne donnons alors que les nombres d'onde des maximums d'intensité résultant de ces recouvrements (par exemple  $r_4, r_5, r_6$  et  $r'_6$ ); dans ce tableau sont seules mentionnées les raies que nous classons comme correspondant

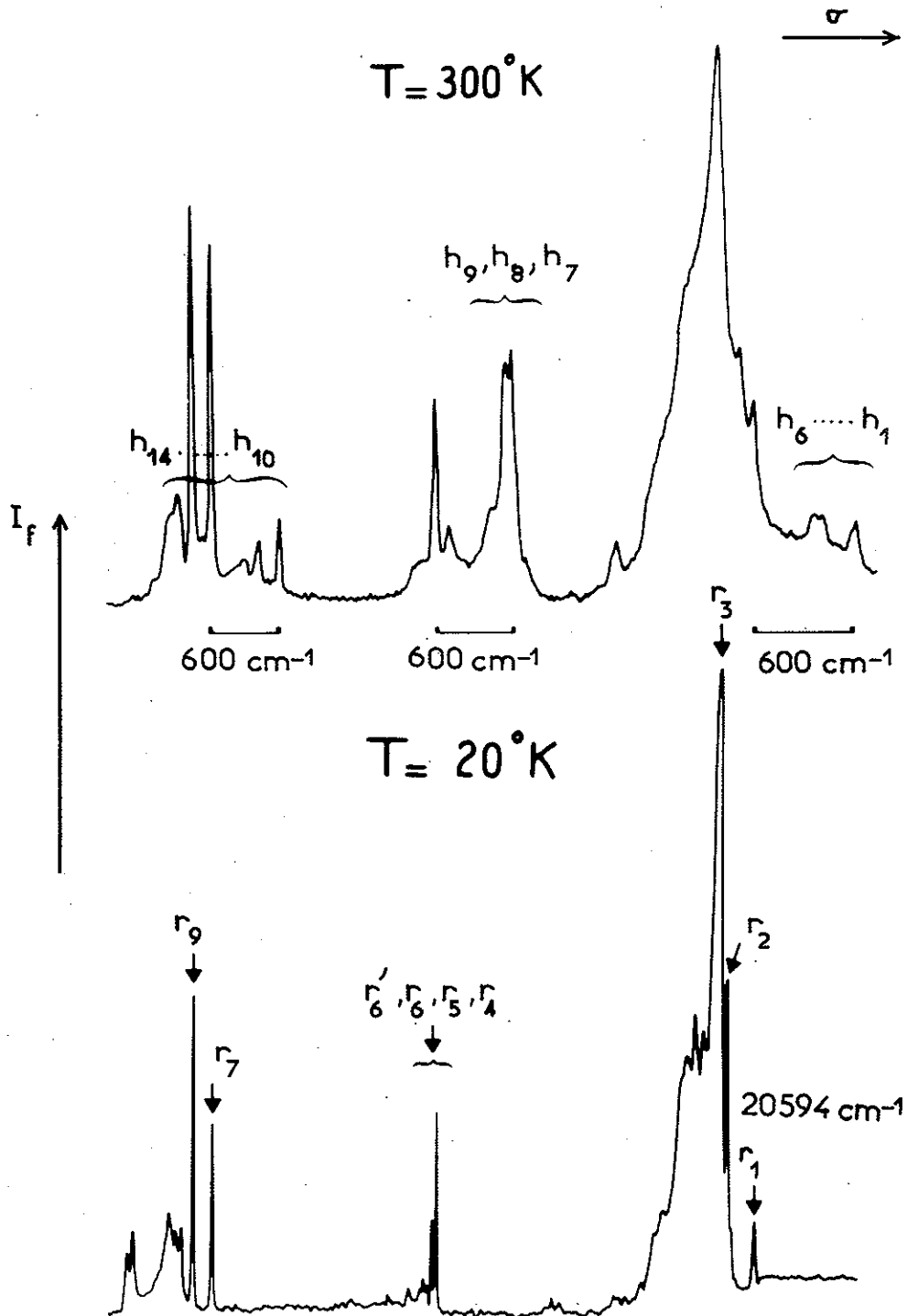


Figure 17 - Spectres de fluorescence de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ : région comprise entre  $21200$  et  $16000\text{ cm}^{-1}$ , pour  $T = 300^\circ\text{K}$  et  $20^\circ\text{K}$ .

I.					
	$\sigma(\text{cm}^{-1})$ .	$\lambda(\text{\AA})$ .	$\pi$ .	$\sigma$ .	Transitions probables.
$h_1$ .....	21 192	4 717,4	f, tl	-	$(^3P_1, ^1I_6) (a) \rightarrow ^3H_4(0 \text{ cm}^{-1})$
$h_2$ .....	21 162	4 724,1	-	f, tl	" (b) $\rightarrow$ " (0 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_3$ .....	21 016	4 756,9	f, tl	-	" (a) $\rightarrow$ " (179 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_4$ .....	20 985	4 764,0	-	f, tl	" (b) $\rightarrow$ " (179 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_5$ .....	20 971	4 767,1	f, tl	-	" (a) $\rightarrow$ " (229 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_6$ .....	20 940	4 774,2	-	f, tl	" (b) $\rightarrow$ " (229 $\text{cm}^{-1}$ )
$r_1$ .....	20 594	4 854,4	TF, tl	TF, tl	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4(0 \text{ cm}^{-1})$
$r_2$ .....	20 415	4 897,0	-	f, l	" $\rightarrow$ " (179 $\text{cm}^{-1}$ )
$r_3$ .....	20 365	4 909,0	-	f, l	" $\rightarrow$ " (229 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_7$ .....	18 956	5 273,9	m, l	f, l	$(^3P_1, ^1I_6) (a) \rightarrow ^3H_5(2 234 \text{ cm}^{-1})$
$h_8$ .....	18 926	5 282,3	-	m, l	" (a) $\rightarrow$ " (2 268 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_9$ .....	18 900	5 289,5	tf, e	F, l	" (a) $\rightarrow$ " (2 295 $\text{cm}^{-1}$ )
$r_4, r'_4$ ....	18 382	5 438,6	tf, tl	m, tl	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5(2 200-2 234 \text{ cm}^{-1})$
$r_5, r'_5$ ....	18 351	5 447,8	tf, tl	f, tl	" $\rightarrow$ " (2 268-2 294 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_{10}$ .....	17 105	5 844,6	m, l	F, l	$(^3P_1, ^1I_6) (a) \rightarrow ^3H_6(4 085 \text{ cm}^{-1})$
$h_{11}$ .....	16 930	5 905,0	m, l	tf, l	" (a) $\rightarrow$ " (4 264 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_{12}$ .....	16 896	5 916,9	-	m, l	" (b) $\rightarrow$ " (4 264 $\text{cm}^{-1}$ )
$r_7$ .....	16 509	6 055,6	F, tl	f, tl	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6(4 085 \text{ cm}^{-1})$
$h_{13}$ .....	16 415	6 090,3	tf, e	tf, e	
$r_9$ .....	16 330	6 122,0	f, tl	F, tl	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6(4 264 \text{ cm}^{-1})$
$h_{14}$ .....	16 178	6 179,5	-	tf, e	
$r_{10}$ .....	15 303	6 532,9	f, l	F, l	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2(5 283 \text{ cm}^{-1})$
$h_{15}$ .....	14 697	6 802,2	f, l	f, l	$(^3P_1, ^1I_6) (a) \rightarrow ^3F_3, ^3F_4(6 490 \text{ cm}^{-1})$
$h_{16}$ .....	14 509	6 890,4	-	tf, e	" (a) $\rightarrow$ " (6 694 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_{17}$ .....	14 472	6 908,0	-	tf, e	" (b) $\rightarrow$ " (6 694 $\text{cm}^{-1}$ )
$h_{18}$ .....	14 200	7 040,3	tf, tl	-	" (a) $\rightarrow$ "
$h_{19}$ .....	14 093	7 093,8	m, l	f, l	" (a) $\rightarrow$ " (7 099 $\text{cm}^{-1}$ )
$r_{11}$ .....					$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4(6 488 \text{ cm}^{-1})$
$r_{12}$ .....	13 898	7 193,3	tf, e	m, e	" $\rightarrow$ " (6 694 $\text{cm}^{-1}$ )
$r_{13}$ .....	13 673	7 311,7	m, l	F, l	" $\rightarrow$ " (6 916 $\text{cm}^{-1}$ )
$r_{14}, r_{15}$ ..	13 505	7 402,6	F, l	F, l	" $\rightarrow$ " (7 082-7 099 $\text{cm}^{-1}$ )

Tableau 6 - Spectre de fluorescence de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  dans la région du visible pour  $T=300^\circ\text{K}$ , les fréquences indiquées des sous niveaux inférieurs de fluorescence sont celles déterminées à  $77^\circ\text{K}$  (notées <sup>1</sup> dans le tableau 5)

notations des intensités- TF, très forte ; F, forte ; m, moyenne ; f, faible ; tf, très faible.

notations des largeurs - tl, très large ; l, large ; e, étroite.

à des transitions électroniques, à l'exclusion de celles que nous attribuons à des transitions vibrationnelles.

Pour travailler avec une meilleure résolution, en vue des expériences d'effet Zeeman, nous avons effectué à 300, 77, et 4, 2°K le spectre de fluorescence au spectrographe REOSC et avec des lampes au Xénon et au Zirconium comme sources. Dans ce cas, d'une part nous sommes limités en fréquence au domaine de 24000 - 15 000  $\text{cm}^{-1}$ ; et d'autre part la luminosité, moins bonne que pour le HUET, ne permet de voir que les raies les plus intenses. Nous n'atteignons aucun nouveau sous niveau infrarouge malgré l'amélioration du pouvoir de résolution.

b-Comparaison du spectre d'absorption infrarouge et du spectre de fluorescence.

Nous avons comparé les fréquences de ces raies  $\sigma_{r_i}$  aux différences  $\sigma'$  entre  $\sigma(3P_0)$  et les fréquences  $\sigma''$  du spectre infrarouge : (tableau 5) nous avons ainsi relevé un certain nombre de coïncidences satisfaisantes à la précision près, et identifié les transitions correspondantes.

Connaissant la symétrie A du niveau excité  $3P_0$ , nous avons à partir des polarisations des raies de fluorescence déterminé la symétrie d'un certain nombre de sous niveaux entre 1500 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  (tableau 5 dernière colonne). Des résultats d'effet Zeeman ont confirmés une partie de ces symétries.

On peut constater sur la figure 17 que, en général, les raies attribuées à des transitions électroniques de fluorescence sont les plus fines et les plus intenses du spectre. Les autres composantes, plus larges et moins intenses, souvent en groupes mal résolus, ont l'allure de satellites vibrationnels et semblent "accompagner" une raie électronique, vers les basses fréquences.

c-Détermination du spectre de vibration

C. DELSART<sup>(52)</sup> a étudié le spectre vibrationnel apparaissant en fluorescence entre 21000 et 15000  $\text{cm}^{-1}$ , en considérant les polarisations et les variations d'intensité des raies en fonction de la concentration et de la température : en particulier, pour chacun de ces groupes, il a calculé (tableau 7) les différences  $\omega$  en  $\text{cm}^{-1}$ , entre la fréquence de la raie que nous pensons être à zéro phonon et la fréquence des composantes de ce groupe. On observe qu'un certain nombre de valeurs de  $\omega$  se répètent plusieurs fois, et il serait intéressant de comparer ces valeurs aux fréquences des vibrations normales, non encore étudiées de  $\text{AlLaO}_3$ .

On peut déjà comparer avec succès ces résultats à ceux donnés plus récemment par YAMANOTO et coll.<sup>(53)</sup> à partir de l'étude des transitions vibrationnelles de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ . Ils exploitent de la même façon que ci dessus les raies vibrationnelles accompagnant une des raies à zéro phonon du spectre de fluorescence et proposent un certain nombre de fréquences de vibrations dont certaines sont très proches de celles trouvées pour l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans la même matrice.

d-Equilibre thermique au dessus de  ${}^3\text{P}_0$ , excitation par une raie laser -

En reprenant notre expérience d'excitation par un faisceau de fréquence moyenne variable, nous remarquons qu'à température ordinaire, les raies de fluorescence apparaissent dès qu'il existe, dans la bande excitatrice fournie par le monochromateur, des nombres d'onde égaux ou supérieurs à 20365  $\text{cm}^{-1}$ , nombre d'onde de la transition



I, L.							
π. σ.							
	ν (cm <sup>-1</sup> ).	λ (Å).	T: 20°K. T: 300°K.		T: 20°K. T: 300°K.		ω (cm <sup>-1</sup> ).
r <sub>1</sub> .....	20 594	4 854,4	-	-	tf, te	f, l	-
u <sub>1</sub> (*).....	20 513 (±3)	4 874	-	tf, tl	-	tf, tl	-148
u <sub>2</sub> .....	20 446 (±3)	4 890	tff, tl	.....	tff, tl	.....	- 81
r <sub>2</sub> .....	20 415	4 897,0	-	-	f, e	f, l	-
r <sub>3</sub> .....	20 365	4 909,0	TF, tl	TF, tl	TF, tl	TF, tl	0
u <sub>3</sub> .....	20 320 (±5)	4 920	tf, tl	.....	tf, tl	.....	45
u <sub>4</sub> .....	20 267 (±3)	4 933	tf, tl	.....	tf, tl	.....	98
u <sub>5</sub> .....	20 212 (±3)	4 946	tf, tl	.....	tf, tl	.....	153
u <sub>6</sub> .....	20 165 (±3)	4 958	tf, tl	.....	tf, tl	.....	200
u <sub>7</sub> .....	20 130 (±3)	4 966	tf, tl	.....	tf, tl	.....	235
u <sub>8</sub> .....	19 995 (±5)	5 000	tff, tl	.....	tff, tl	.....	370
u <sub>9</sub> .....	19 950 (±5)	5 011	tff, tl	.....	tff, tl	.....	415
u <sub>10</sub> .....	19 710 (±10)	5 072	tff, tl	tff, tl	tff, tl	tff, tl	655
h <sub>7</sub> (*).....	18 956	5 273,9	-	m, l	-	f, l	-
h <sub>8</sub> (*).....	18 926	5 282,3	-	-	-	m, l	-
h <sub>9</sub> (*).....	18 900	5 289,5	-	tf, e	-	F, l	-
v' (*).....	de 18 800 à 18 650	de 5 317 à 5 360	-	tf, ..	-	tff, ..	-
r <sub>4</sub> .....	18 394	5 435,0	f, l	.....	F, l	.....	0
r <sub>5</sub> .....	18 360	5 445,1	tf, e	.....	f, e	.....	-
r <sub>6</sub> .....	18 326	5 455,2	f, e	.....	-	.....	-
r <sub>6</sub> '.....	18 299	5 463,3	-	-	tf, l	-	-
v <sub>1</sub> .....	18 261 (±3)	5 475	-	-	tf, tl	.....	133
v <sub>2</sub> .....	18 187 (±3)	5 497	-	-	tf, tl	.....	207
r <sub>7</sub> .....	16 509	6 055,6	F, l	F, tl	f, l	f, tl	-
r <sub>8</sub> .....	16 465	6 071,8	tf, l	.....	tf, l	.....	-
h <sub>12</sub> (*).....	16 415	6 090,3	-	tf, e	-	tf, e	-
r <sub>9</sub> .....	16 330	6 122,0	f, l	f, tl	F, l	F, tl	0
w <sub>1</sub> .....	16 219 (±5)	6 164	tff, tl	.....	tf, tl	.....	111
h <sub>14</sub> (*).....	16 178	6 179,5	-	-	-	tf, e	-
w <sub>2</sub> .....	16 164 (±5)	6 185	tff, tl	.....	tf, tl	.....	166
w <sub>3</sub> .....	16 117 (±5)	6 203	tff, tl	.....	tf, tl	.....	213
w <sub>4</sub> .....	16 075 (±5)	6 219	tff, tl	.....	tf, tl	.....	255
w <sub>5</sub> .....	15 937 (±7)	6 273	-	-	tff, tl	tff, tl	393
w <sub>6</sub> .....	15 740 (±5)	6 351	tff, tl	tf, tl	tf, tl	tf, tl	590
w <sub>7</sub> .....	15 690 (±5)	6 372	tff, tl	tf, tl	tf, tl	tf, tl	640
r <sub>10</sub> .....	15 303	6 532,9	f, e	m, l	f, e	F, l	0
t <sub>1</sub> .....	15 212 (±5)	6 572	-	f, tl	tf, tl	m, tl	91
t <sub>2</sub> (*).....	15 105 (±5)	6 618	-	tf, tl	-	tf, tl	198

Tableau 7 - Classification des raies d'origine vibrationnelle du spectre de fluorescence de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans un monocristal de AlLaO<sub>3</sub>; région du visible. (52)

Notation des intensités : TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; tff, extrêmement faible; ....., non mesurable.

Notations des largeurs : tl, très large; l, large; e, étroite.

(\*) Mesurés pour une température de 300°K.

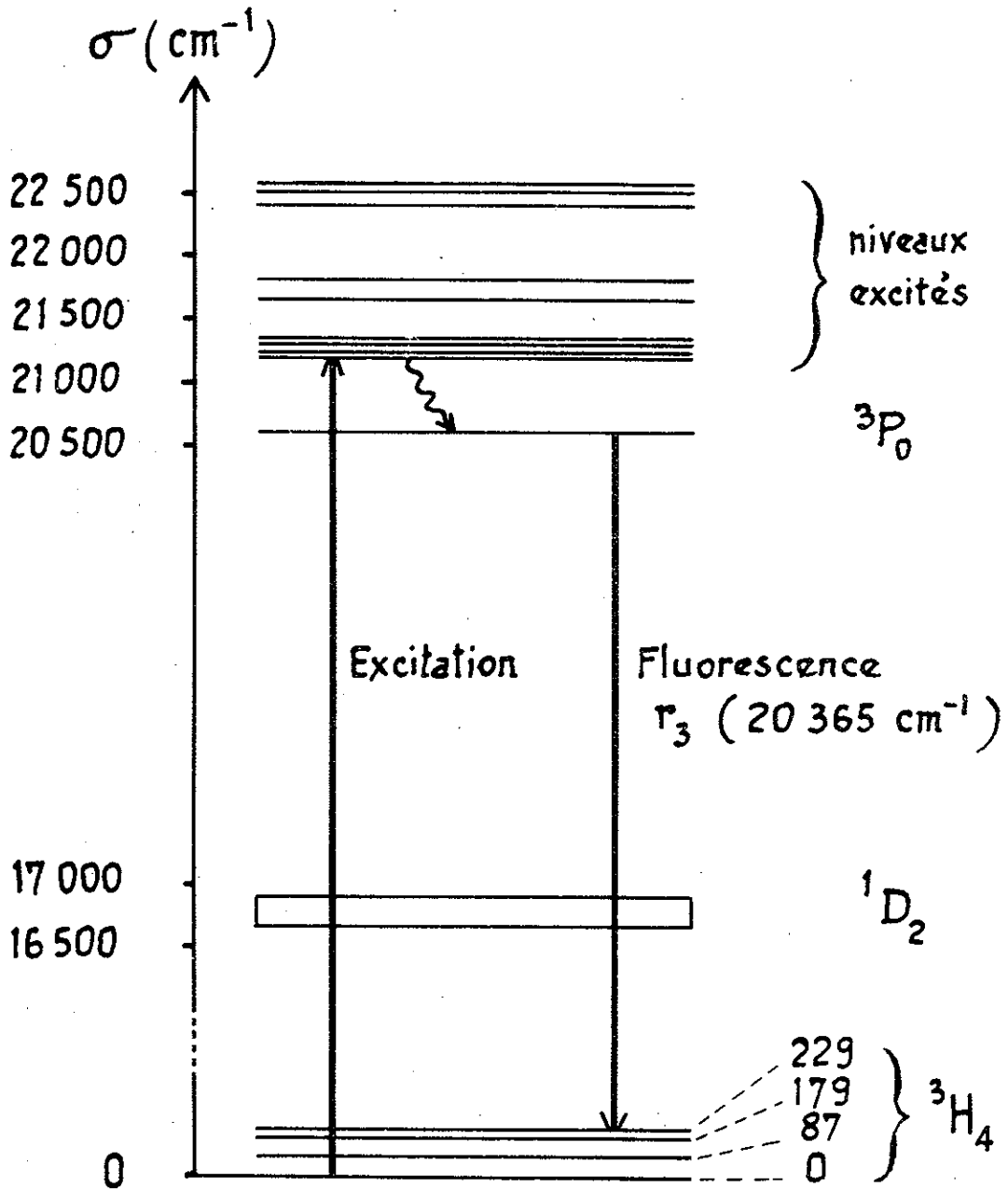


Figure 18 - Processus d'excitation et de désexcitation des niveaux supérieurs de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ ;  $\uparrow, \downarrow$  : transitions radiatives,  $\zeta$  : transitions non radiatives.

${}^3\text{H}_4(229\text{cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$ . Nous avons vu que la probabilité pour cette transition était très importante, ainsi l'excitation  ${}^3\text{H}_4(229\text{cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$  permet de peupler considérablement ce dernier niveau. Sa durée de vie est alors probablement suffisante pour qu'un équilibre de Boltzmann ait le temps de s'établir entre  ${}^3\text{P}_0$  et les niveaux de  ${}^3\text{P}_1$ , et l'on peut observer une fluorescence directe à partir de ceux-ci. En effet, à 300°K le rapport des populations entre deux niveaux séparés de  $600\text{cm}^{-1}$  est égal à 1/17.

Nous avons cherché à mettre en évidence un équilibre thermique entre  ${}^3\text{P}_0$ ,  ${}^3\text{P}_1$  et  ${}^3\text{P}_2$  en nous efforçant d'obtenir une fluorescence directe à partir de  ${}^3\text{P}_2$  situé à  $1800\text{cm}^{-1}$  au dessus de  ${}^3\text{P}_0$ ; le rapport des populations à 300°K entre deux sous niveaux séparés de  $1800\text{cm}^{-1}$  n'étant plus que le  $1,8 \cdot 10^{-4}$ , nous avons dû réaliser l'excitation monochromatique à l'aide d'une raie d'un laser C.S.F. continu, à argon ionisé, d'une puissance de 200 mW sur la longueur d'onde  $4880\text{Å}$ . Parce que cette longueur d'onde est proche de celle de la transition  ${}^3\text{H}_4(229\text{cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$  ( $4909\text{Å}$ ), cette excitation par laser permet de peupler considérablement  ${}^3\text{P}_0$ . Les spectres de fluorescence obtenus au spectrographe HUET A II (fig. 20), montrent, en plus de la fluorescence issue de  ${}^3\text{P}_0$  et  ${}^3\text{P}_1$ , quatre raies faibles et larges dont les fréquences coïncident avec celles des quatre raies d'absorption attribuées aux transitions entre niveaux de  ${}^3\text{P}_2$  et de  ${}^3\text{H}_4$  (54).

Nous pensons comprendre ainsi pourquoi, dans les spectres à basse température, on n'observe pas de fluorescence directe à partir des niveaux de  ${}^3\text{P}_2$ ,  ${}^1\text{I}_6$  et  ${}^3\text{P}_1$ : ces niveaux qui se désexcitent vers  ${}^3\text{P}_0$  par des transitions non radiatives ne sont plus peuplés. A ces températures, les sous niveaux  ${}^3\text{H}_4(229\text{cm}^{-1})$  et  ${}^3\text{H}_4(179\text{cm}^{-1})$  ne sont pas peuplés non plus, et l'excitation de  ${}^3\text{P}_0$  ne peut se faire que par des transitions  ${}^3\text{H}_4(0\text{cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$  ou par les transitions non radiatives venant de  ${}^3\text{P}_2$ ,  ${}^1\text{I}_6$  et  ${}^3\text{P}_1$ ; les raies de fluorescence partent alors de  ${}^3\text{P}_0$  (fig. 19).

De récents résultats de mesure de durée de vie radiative de  ${}^3\text{P}_0$

donnent  $T = 24 \mu s \pm 5 \mu s$ . Ces résultats nous ont été communiqués par leurs auteurs MM PRADERE et M. A. MYSYROWICZ de l'institut d'optique, à Orsay.

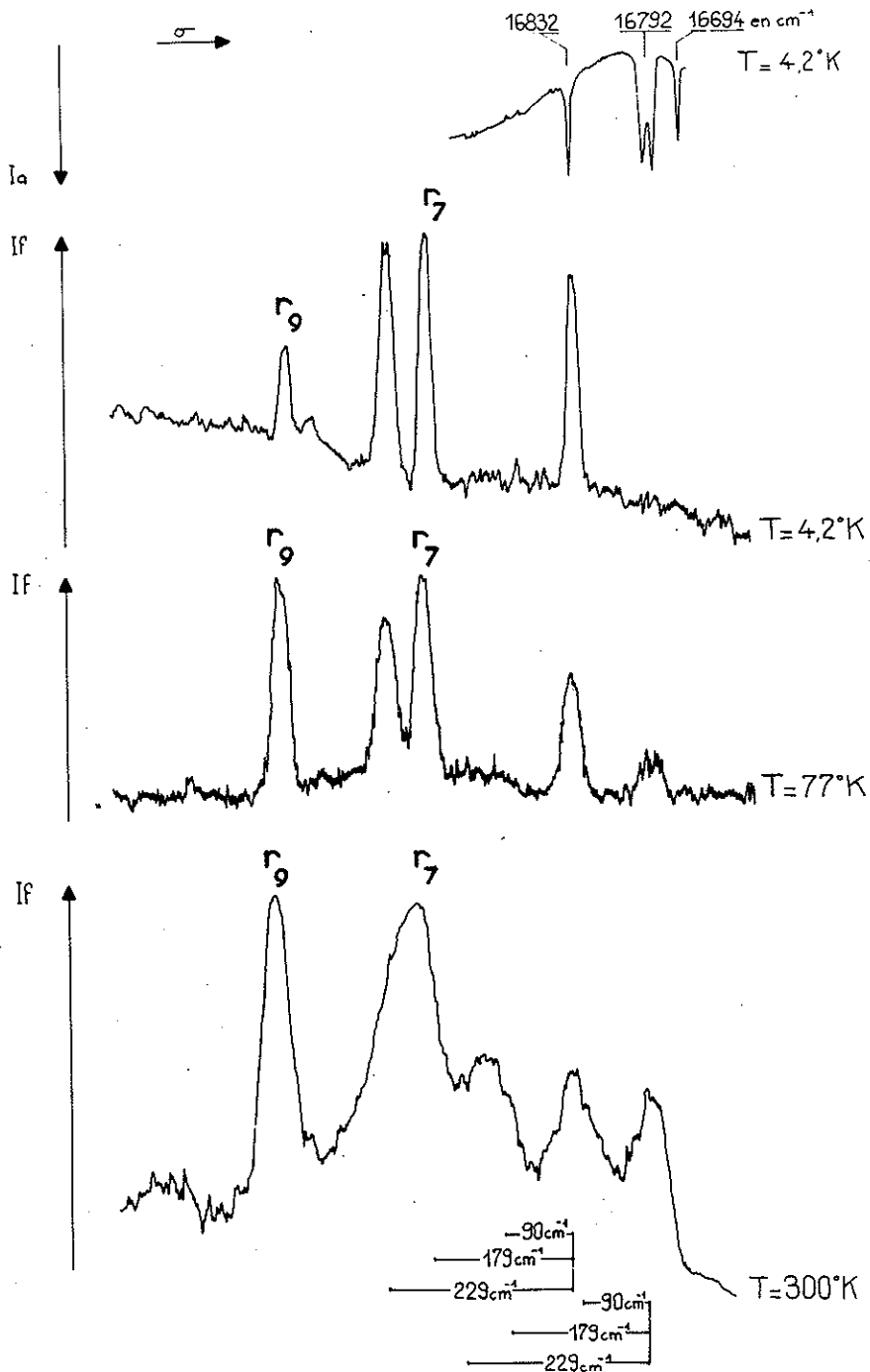
L'existence de desexcitations non radiatives de  ${}^3P_2$  vers  ${}^3P_0$  permet de réaliser l'expérience suivante.

e-Fluorescence par excitation de paires d'ions.

L'ion  $Pr^{3+}$  n'a pas de niveaux ultraviolets entre  ${}^3P_2$  et  ${}^1S_0$ , ce dernier étant situé vers  $50000 \text{ cm}^{-1}$ ; ainsi une excitation de fréquence supérieure à celle de  ${}^3P_2$  ne peut donner lieu à des desexcitations sur les niveaux de l'ion  $Pr^{3+}$ , comme le confirme l'absence de fluorescence lors de l'excitation du cristal par la radiation  $3663 \text{ \AA}$  ( $27292 \text{ cm}^{-1}$ ) d'une lampe "MINERALIGHT UVS 22" (20w), ou les autres radiations de cette lampe. Nous avons éclairé le même cristal dopé au praséodyme par les différentes radiations d'une lampe "MINERALIGHT UVS 12" (20w) : lors du passage sur la radiation  $2537 \text{ \AA}$  ( $39405 \text{ cm}^{-1}$ ) nous avons observé au spectrographe HUET A II les raies de fluorescence correspondant aux transitions  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4(0, 179 \text{ et } 229 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  et  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$  et simultanément la fluorescence relative à la transition

$${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4(0, 179 \text{ et } 229 \text{ cm}^{-1}) \quad (54).$$

Nous remarquons que la différence entre  $39405 \text{ cm}^{-1}$  et la fréquence du niveau supérieure de  ${}^1D_2$  ( $16832 \text{ cm}^{-1}$ ) est égale à  $22573 \text{ cm}^{-1}$  fréquence moyenne du groupe de raies attribuées à des transitions à partir des niveaux vibrationnels de  ${}^3P_2$ ; ainsi il semble que nous soyons dans un cas où les photons d'énergie  $39405 \text{ cm}^{-1}$  excitent les ions  $Pr^{3+}$  par paires (5)(6), peuplant d'une part les sous niveaux de  ${}^1D_2$  et d'autre part, ceux de  ${}^3P_2$ , des transitions non radiatives à partir de ces derniers peuplant ensuite  ${}^3P_0$ .



**Figure 18** - Fluorescence du niveau  $^1D_2$  vers  $^3H_4$  pour  $T = 4,2^\circ\text{K}$ ,  $77^\circ\text{K}$  et  $300^\circ\text{K}$ , comparée à l'absorption  $^3H_4(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow ^1D_2$  à  $4,2^\circ\text{K}$ . Les raies  $r_7$  et  $r_9$  correspondent à des transitions  $^3H_4(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow ^3H_6$ .  $I_a$ : intensité d'absorption,  $I_f$ : intensité de fluorescence.

Notons que en réalisant ces expériences à 300°K, 77°K, et 4,2°K, nous avons observé une répartition thermique de population entre les sous niveaux de  $^1D_2$ , (figure 19), l'excitation directe de  $^1D_2$  probablement toujours trop faible, ne nous avait jamais permis d'observer de fluorescence autre que celle partant du sous niveau le plus bas.

Les processus de désexcitation non radiative et d'absorption par paires ainsi mis en évidence peuvent être intéressants pour réaliser des pompages optiques sur les niveaux  $^3P_0$  et  $^1D_2$  de l'ion  $Pr^{3+}$  dans l'aluminate de lanthane.

Nous pouvons montrer l'existence et l'importance des phénomènes non radiatifs dans le spectre de fluorescence visible de l'ion  $Pr^{3+}$  dans  $AlLaO_3$  par une étude photométrique du spectre d'excitation monochromatique.

#### f - Résultats spectrométriques

La méthode consiste à enregistrer la variation en intensité d'une raie de fluorescence lors d'une variation en fréquence de l'excitation, de  $23250 \text{ cm}^{-1}$  (4300 Å) à  $19600 \text{ cm}^{-1}$  (5100 Å) et de la comparer au spectre d'absorption du cristal dans la région de l'excitation (montage Fig 20<sup>(55)</sup>). La source S utilisée est une lampe à filament de tungstène d'une puissance de 1 KW, intéressante par son spectre continu et sa stabilité ; un monochromateur SOPRA, type Ebert-Fastie,  $M_1$ , de focale 1150 mm, isole dans le spectre de la source une bande passante de profil triangulaire, de largeur moyenne  $1 \text{ Å}$ , irradiant l'échantillon de 4300 Å à 5100 Å. Le cristal C est placé dans un cryostat à régulation de température R. Un second monochromateur  $M_2$ , CODERG type Czerny-Turner, utilisé à faible résolution ; très lumineux, sélectionne la raie de

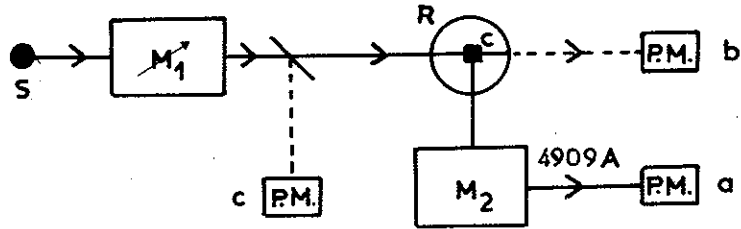


Figure 20 - Schéma du montage utilisé dans l'expérience d'excitation monochromatique d'une raie de fluorescence<sup>(34)</sup>.

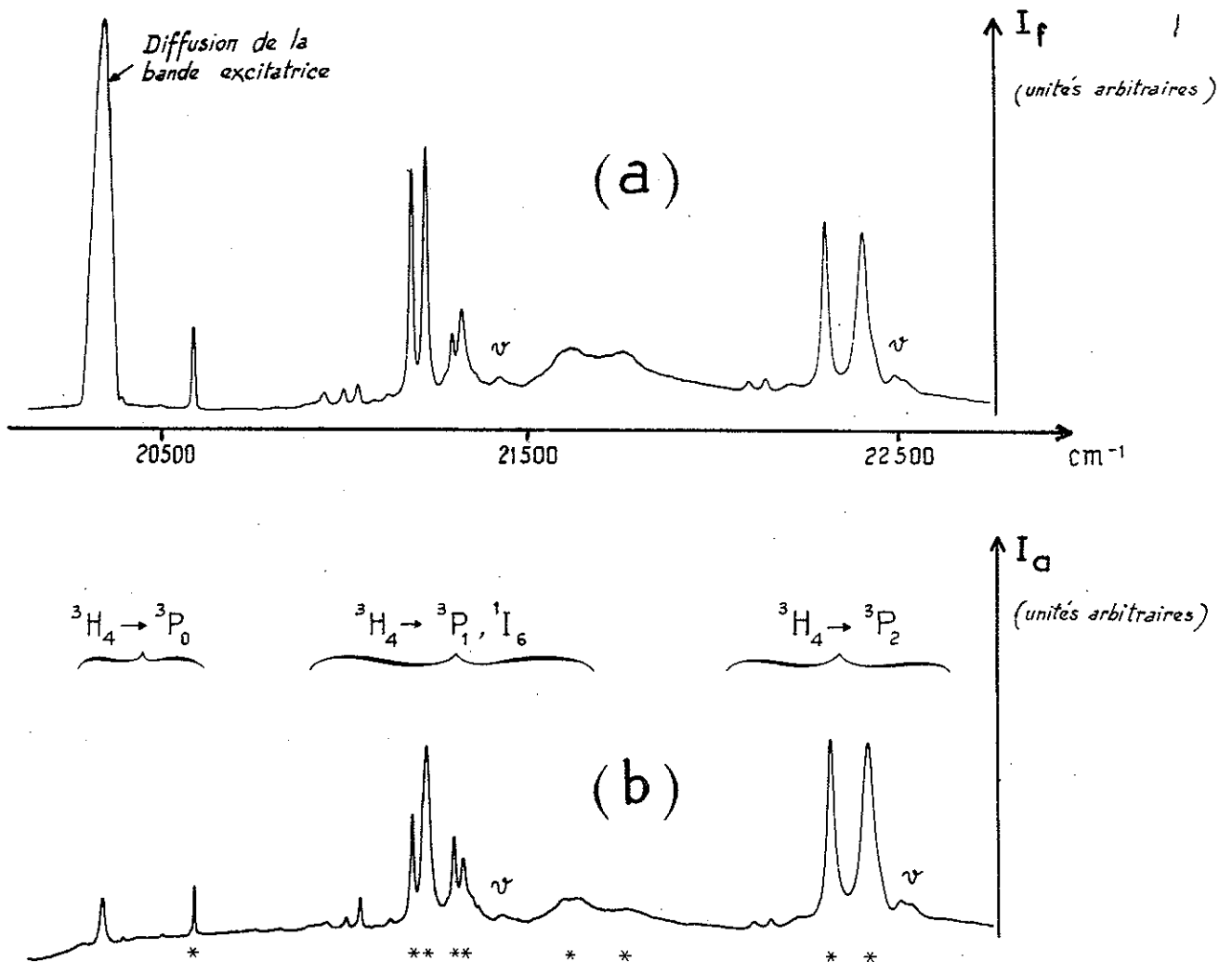


Figure 21 (a) -  $I_f$ : intensité, à 77°K, de la raie de fluorescence  $r_3$  de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $C=0,5\%$ ) en fonction de la fréquence de la lumière excitatrice entre 20500 et 22500 $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  : raies de vibration.  
 (b) -  $I_a$ : absorption à 77°K du même cristal dans la même région que l'excitation; les raies marquées d'un \* sont celles observées à basse température.

fluorescence observée. Le flux sortant de  $M_2$  est reçu par un photomultiplicateur (position a du P. M.) suivi d'une chaîne d'enregistrement classique. On obtient ainsi directement le spectre photométrique de l'intensité de la raie sélectionnée par  $M_2$ , pour une excitation monochromatique variable fournie par  $M_1$ . Le spectre d'absorption par le cristal de la bande excitatrice est obtenu par l'intermédiaire d'un ratiomètre permettant d'enregistrer le rapport du flux lumineux absorbé par le cristal au flux incident.

Le spectre d'excitation monochromatique de la raie de fluorescence  $r_3$  à  $4909 \text{ \AA}$  ( $20365 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la transition  ${}^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4$  ( $229 \text{ cm}^{-1}$ ) a été étudié à 77 et 300 °K et comparé au spectre d'absorption de la bande excitatrice, entre 20000 et 23000  $\text{cm}^{-1}$ , à ces deux températures. Nous observons que, pour une même température (Fig. 21 à  $T=77^\circ\text{K}$ ) les deux profils obtenus sont pratiquement semblables ; les écarts d'intensité proviennent des différents effets de polarisation dus aux deux montages. Ces résultats sont assez précis pour montrer sans ambiguïté que les niveaux  ${}^3P_2$ ,  ${}^1I_6$  et  ${}^3P_1$  se dépeuplent de façon prédominante par des processus non radiatifs, au profit de  ${}^3P_0$  et provoquent ainsi l'importante fluorescence de ce dernier (fig. 18).

Il a été signalé p. 71 que, à 300°K, on observe une fluorescence à partir du niveau  ${}^3P_1$ , pour une fréquence excitatrice égale ou supérieure à celle de  ${}^3H_4(229 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3P_0$ , qui met en évidence un équilibre de Boltzmann entre  ${}^3P_0$  et  ${}^3P_1$  séparés de  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons ici vérifié que, à une fluorescence du niveau  ${}^3P_0$  correspond, à 300°K, une fluorescence proportionnelle de  ${}^3P_1$ . Pour cela, à cette température, nous avons enregistré le spectre d'excitation monochromatique de la raie de fluorescence à  $5435 \text{ \AA}$  ( $18394 \text{ cm}^{-1}$ )



correspondant à la transition  ${}^3P_0 \longrightarrow {}^3H_5(2200 \text{ cm}^{-1})$ . Nous avons procédé de même pour la transition  ${}^3P_1 \longrightarrow {}^3H_5(2294 \text{ cm}^{-1})$  sur la raie à  $5290 \text{ \AA}$  ( $18900 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous avons constaté que les profils obtenus étaient semblables à celui obtenu par excitation monochromatique de la raie  $r_3$  à  $300^\circ \text{K}$ , mis à part le pic de diffusion de la bande excitatrice par le cristal (fig. 21).

A propos de ces expériences il faut aussi noter que le rapport signal sur bruit se trouvant être meilleur en excitation monochromatique qu'en absorption, l'étude de ces spectres a complété celle des spectres d'absorption par méthode photométrique et précisé les résultats.

Dans ces expériences d'excitation monochromatique, nous remarquons que l'intensité de la raie observée s'annule lorsque la fréquence excitatrice  $\sigma_{exc}$  devient supérieure à celles des raies vibrationnelles accompagnant les transitions  ${}^3H_4 \longrightarrow {}^3P_2$ .

#### D - Résultats obtenus par effet Zeeman

Ces expériences d'effet Zeeman ont été faites à basse température (de  $20^\circ \text{K}$  à  $1,7^\circ \text{K}$ ) en choisissant pour l'étude de chaque raie le dopage donnant la plus grande finesse compatible avec une intensité acceptable. Vu la faible largeur des composantes et leurs faibles séparations, la résolution du spectrographe REOSC est nécessaire pour ce travail.

##### a - En absorption

A la précision de l'expérience près, nous n'obtenons pas de décompositions Zeeman lorsque la direction de la lumière incidente est confondue avec l'axe ternaire du cristal, et perpendiculaire à la

direction du champ magnétique.

La valeur maximum utilisée est de 40 000 gauss environ, et la mesure est faite avec une incertitude de l'ordre de 1/100.

Nous savons que les niveaux de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans un champ ternaire sont de symétrie E ou A ; les premiers seront dédoublés par un champ magnétique alors que les seconds resteront uniques. Ainsi les transitions  $A \rightarrow A$  ne donneront qu'une composante, on aura de même  $A \rightarrow E$  ; 2 composantes, et  $E \rightarrow E$  : quatre composantes.

Lorsqu'on place le cristal dans un champ magnétique d'intensité suffisante on remarque le dédoublement de la raie de fréquence  $\sigma = 20594 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la transition  ${}^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})} \rightarrow {}^3\text{P}_0$  ; nous en déduisons, en accord avec les résultats de polarisations mentionnés précédemment, que le sous niveau de base a une symétrie E, et la séparation  $2\gamma$  des deux composantes correspond, pour l'intensité du champ utilisé, à une valeur du facteur de séparation spectroscopique  $g_B$

$$g_B = g({}^3\text{H}_{4(0\text{cm}^{-1})}) = 2\gamma/\beta \quad H \approx 0,73 \pm 0,5$$

Ceci établi, les autres structures correspondant à des transitions provenant du même sous niveau de base peuvent être interprétées.

Les raies correspondant aux transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$  sont très larges et nous n'obtenons aucune modification décelable de leur profil sous l'action d'un champ magnétique ; il en est de même pour la double bande située vers  $21700 \text{ cm}^{-1}$ .

Les quatre raies suivantes se séparent chacune en plusieurs composantes dont certaines apparaissent plus ou moins selon la température du cristal. La raie de fréquence  $21305 \text{ cm}^{-1}$ , déjà faible et large pour  $C=0,5\%$ , donne dans un champ magnétique deux composantes en  $\sigma$  (fig.23.) ; la grande largeur de celles ci et l'absence d'absorption en  $\pi$  ne permettent pas de savoir si la séparation observée correspond

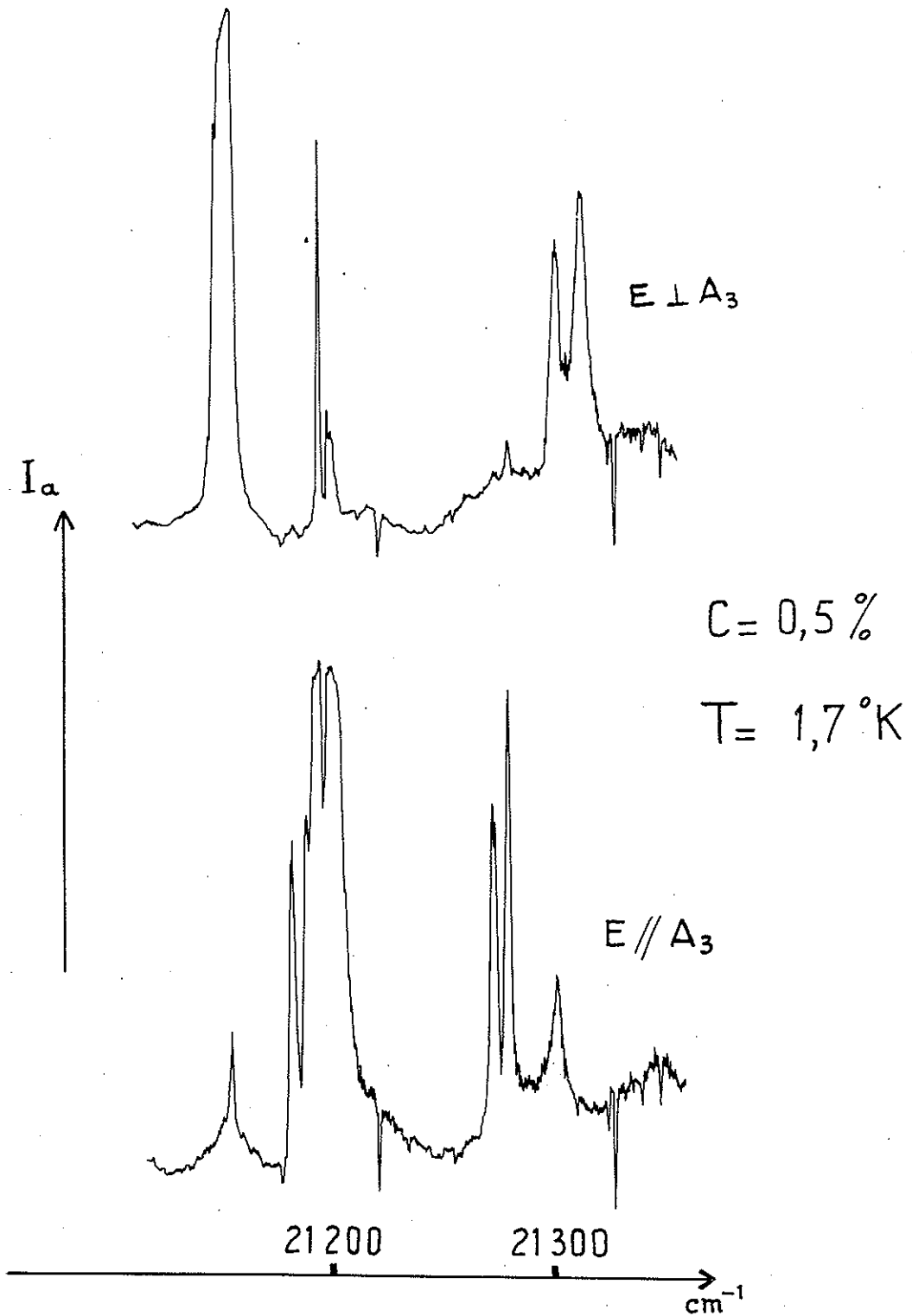


Figure 23 - Décomposition Zeeman du groupe de raies attribuées aux transitions  $^3H_4 \rightarrow ^1I_6, ^3P_1, C=0,5\%, T=1,7^\circ\text{K}$ . Spectre correspondant pour un champ magnétique nul page 46 .

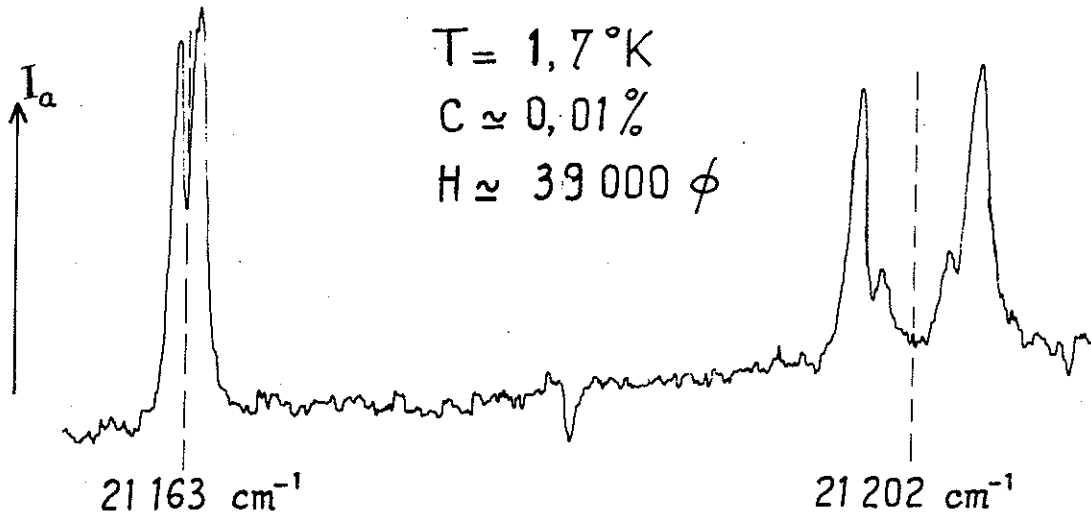


Figure 24 a - Décomposition Zeeman des raies à  $21163$  et  $21202 \text{ cm}^{-1}$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  en lumière naturelle .

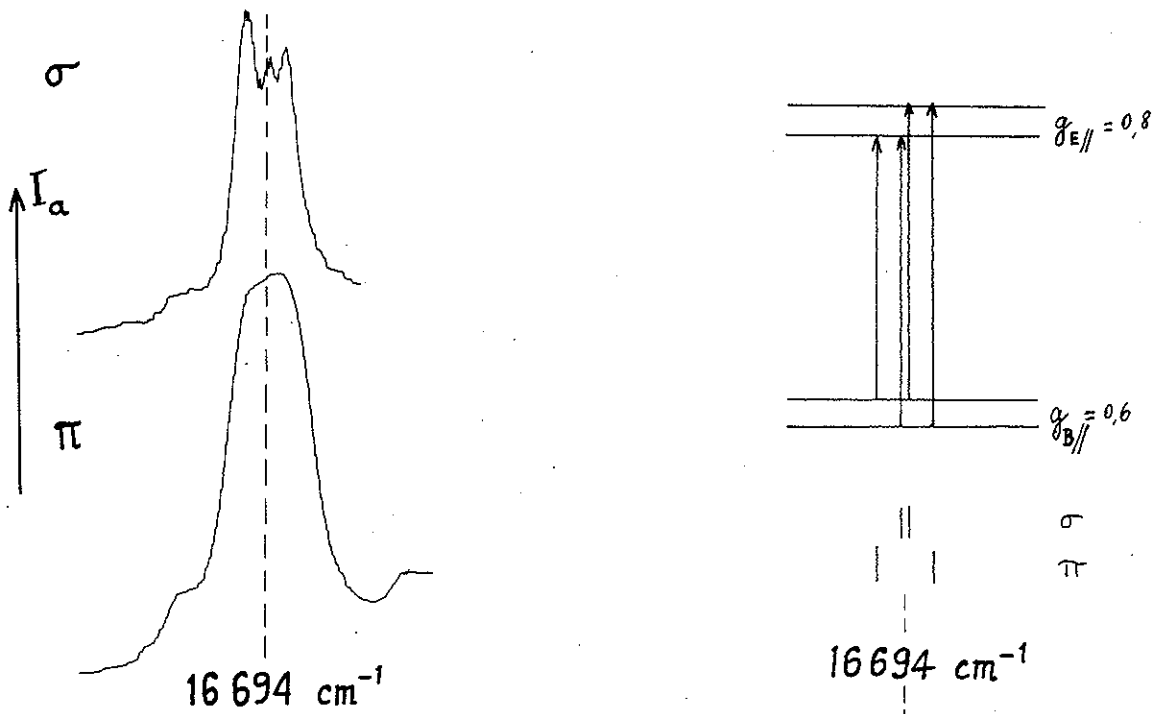


Figure 24 b - décomposition Zeeman de la raie à  $16694 \text{ cm}^{-1}$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$   
c - interprétation de cette décomposition.

à  $g_E + g_B$  ou à  $g_E$ , ce qui conduit aux deux valeurs possibles  $g_E = 5,3 \pm 0,2$  et  $g_E = 6,1 \pm 0,2$ . L'éventualité d'observer  $g_E - g_B$  a pu être écartée grâce aux résultats d'expériences d'effet Faraday.

La raie suivante à  $21277 \text{ cm}^{-1}$  se structure en quatre raies donnant d'une part la valeur de  $g_B$ , et d'autre part pour le sous niveau excité la valeur  $g_E = 3,1 \pm 0,2$  (fig. 23). Il en est de même pour la décomposition de la raie à  $21202 \text{ cm}^{-1}$ , pour  $C = 0,1\%$ , qui correspond à une valeur  $g_E = 2,6 \pm 0,1$  du sous niveau excité (fig. 24,a). Enfin, le dédoublement de la raie à  $21163 \text{ cm}^{-1}$  permet de trouver encore une fois  $g_B$  (fig. 24a).

Pour les transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ , on n'observe pas de modifications par rapport au spectre à champ nul en ce qui concerne les trois raies de plus haute fréquence, étant donnée leur grande largeur; pour la suivante nous observons un triplet mal résolu en  $\sigma$ : les deux raies externes, intenses en  $\pi$ , sont symétriques par rapport à la raie sans champ, et la troisième est légèrement décalée vers les basses fréquences par rapport à cette dernière (Fig. 24,b). En tenant compte des intensités relatives obtenues à 4, 2 et 1,7°K, nous avons attribué les composantes comme il est indiqué sur la figure. Le facteur de séparation spectroscopique du niveau excité est alors environ de 0,84.

-Etude de la transition centrée à  $21202 \text{ cm}^{-1}$ , en fonction du champ magnétique.

L'effet Zeeman de la raie située à  $21202 \text{ cm}^{-1}$  qui paraît double à champ magnétique nul a été photographié à différentes valeurs de  $H$  entre zéro et  $40\,000 \text{ Oe}$  et pour une concentration  $C \leq 0,001\%$ . La courbe de la figure 25 représente la distance  $e$  entre les milieux des pieds des composantes externes en fonction de  $H$ .

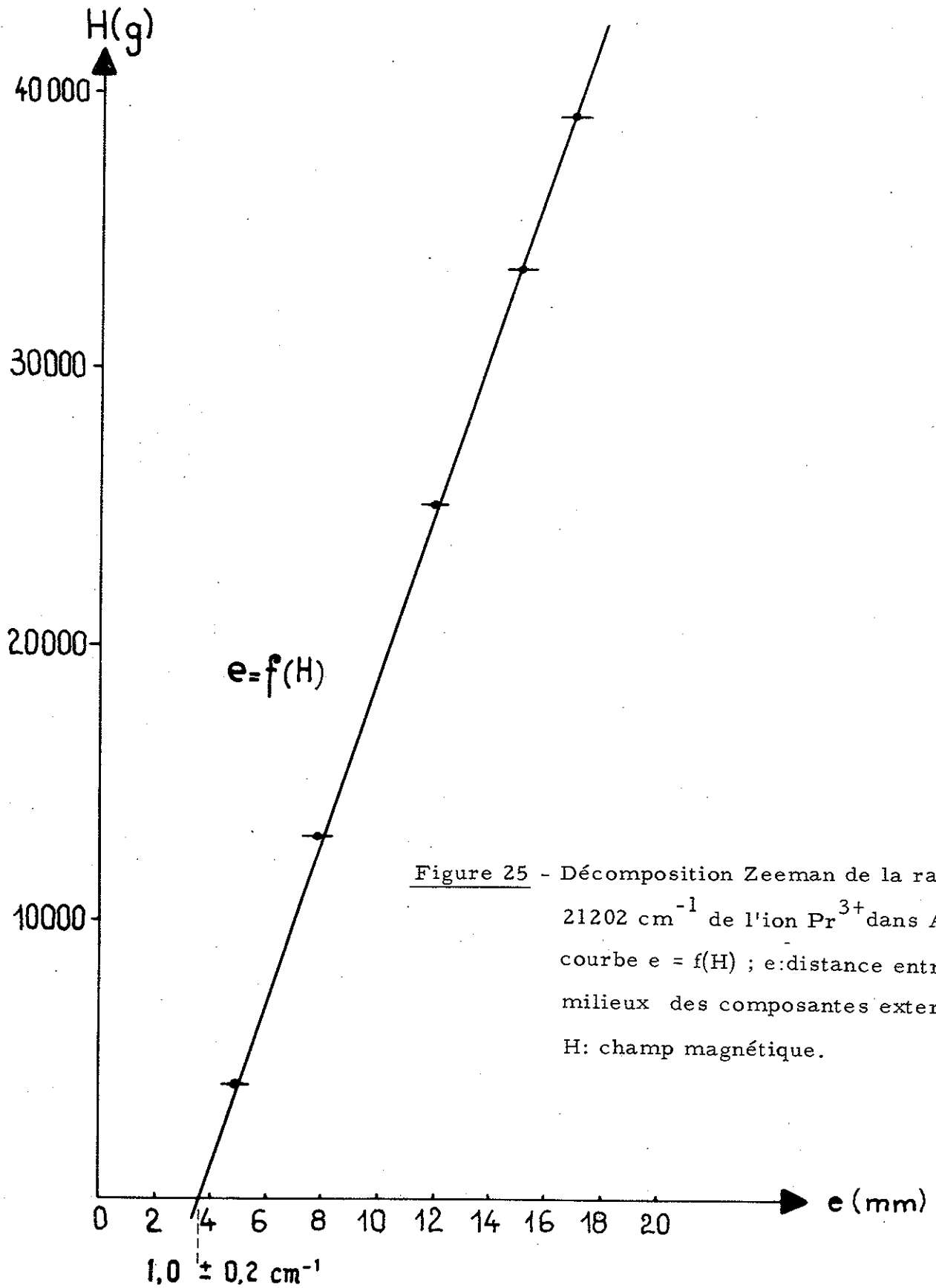


Figure 25 - Décomposition Zeeman de la raie à  $21202 \text{ cm}^{-1}$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$   
courbe  $e = f(H)$  ;  $e$ : distance entre les milieux des composantes externes,  
 $H$ : champ magnétique.

Les points expérimentaux semblent se situer sur une droite coupant l'axe des abscisses en un point B différent de l'origine, ceci confirme l'existence en champ magnétique nul de deux composantes de la raie à  $21202 \text{ cm}^{-1}$ , leur séparation déduite de la courbe précédente est  $(1 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1})$ . Il est possible que les deux sous niveaux de  ${}^3P_1$  (E) ne s'écartent pas tout à fait linéairement en fonction de H ce qui justifierait la différence entre la valeur moyenne trouvée ci-dessus et celle mesurée directement ; mais on ne peut affirmer que cette différence soit en dehors du domaine d'incertitude de nos évaluations.

Les résultats d'effets Zeeman, joints à ceux de polarisation nous permettent d'identifier la symétrie du sous niveau de base et des six sous niveaux du visible situés à 22461, 22348, 22490, 16799, 16786 et  $16832 \text{ cm}^{-1}$  (tableau 8) .

Nous avons vu qu'il existe encore deux niveaux auxquels on peut avoir facilement accès en absorption comme en fluorescence, ce sont ceux situés à 179 et  $229 \text{ cm}^{-1}$  du sous niveau de base ; les transitions partant de, ou aboutissant à ces sous niveaux donnent des raies trop larges pour obtenir des résultats par effet Zeeman ; nous ne pouvons donc utiliser que les polarisations pour les classer.

Le niveau à  $179 \text{ cm}^{-1}$  se manifeste toujours comme ayant la symétrie E, par exemple la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4(179 \text{ cm}^{-1})$  s'observe en  $\sigma$  ; mais il n'en est pas de même pour le niveau à  $229 \text{ cm}^{-1}$  : la raie  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4(229 \text{ cm}^{-1})$  s'observe en  $\pi$  et en  $\sigma$  dans les spectres d'absorption et de fluorescence, avec le même profil dans les deux polarisations, ce qui crée une difficulté d'interprétation que nous avons déjà signalée. Des expériences d'effet Faraday et de dichroïsme circulaire magnétique (D. C. M.) ont confirmé l'existence de deux sous niveaux de symétrie E à 179 et  $229 \text{ cm}^{-1}$  de  ${}^3H_4(0 \text{ cm}^{-1})$  .

b- En fluorescence

Nous avons essayé d'atteindre la symétrie de niveaux de plus basses fréquences en effectuant l'effet Zeeman des raies de fluorescence observables dans le visible correspondant principalement à des transitions entre  $^3P_0$  et des niveaux infrarouge <sup>(50)</sup>.

$^3P_0$  n'ayant qu'un sous niveau Zeeman, ces raies se décomposent au maximum en deux composantes dont la distance nous permettra de calculer le facteur de séparation spectroscopique du niveau infrarouge intervenant ;  $r_1$  et  $r_6$  sont trop faibles,  $r_2, r_3, r_8, r_{10}$  et  $r_{11}$  trop larges pour que nous puissions en tirer des résultats ;  $r_4$  et  $r_5$  attribuées à des transitions  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$  donnent respectivement pour  $g$ , 2,1 et 3,7 ;  $r_7$  et  $r_9$  sont les raies les plus fines du spectre (environ  $1 \text{ cm}^{-1}$  à  $4^\circ\text{K}$ ), nous les avons attribuées à des transitions  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  ; seule  $r_9$  se décompose, avec  $g_E = 1,4$ .

Cette fois encore, nous n'observons aucune contradiction entre les symétries déduites des décompositions Zeeman et celles déduites de polarisations des raies de fluorescence en champ magnétique nul ( cf tableau 4 ).

3 - SEL DE CONCENTRATION ELEVEE

L'accroissement de la concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  se traduit dans le spectre d'absorption du visible, réalisé en lumière naturelle (fig. 26 ) par un élargissement très important des raies ; par exemple lorsque  $C$  passe de 0,5 à 5 %, la largeur des raies correspondant aux transitions  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$  passe pour  $T = 20^\circ\text{K}$ , de 25 à 50  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$  de 1 à 10  $\text{cm}^{-1}$ . Dans ce spectre, le fait le plus remarquable est la grande distance qui sépare les deux composantes de plus basse fréquence du groupe correspondant aux transitions  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  ;



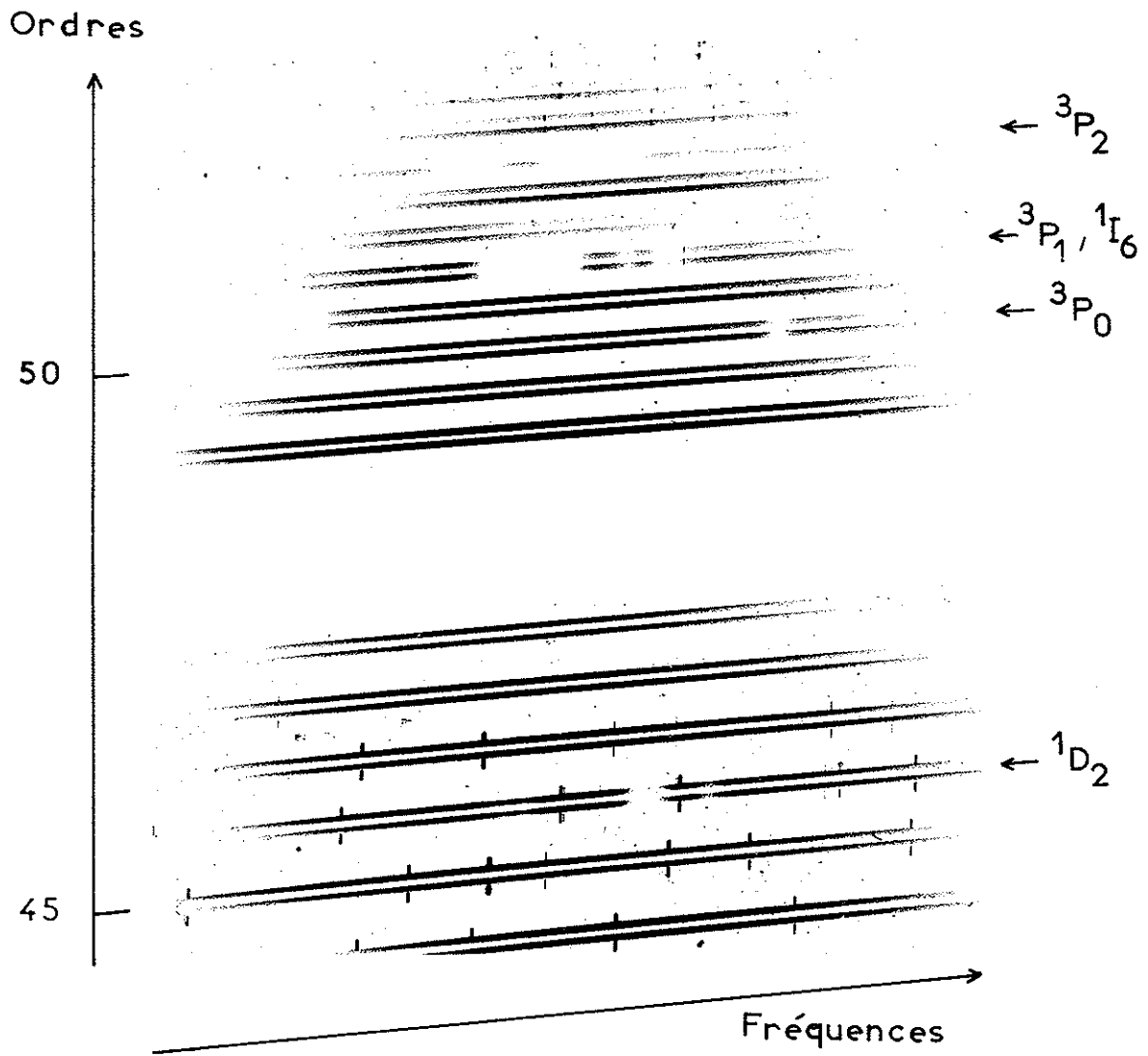


Figure 26 - Spectre de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  en lumière naturelle, région du visible;  $T = 4,2^\circ\text{K}$ ,  $C \approx 5\%$ .

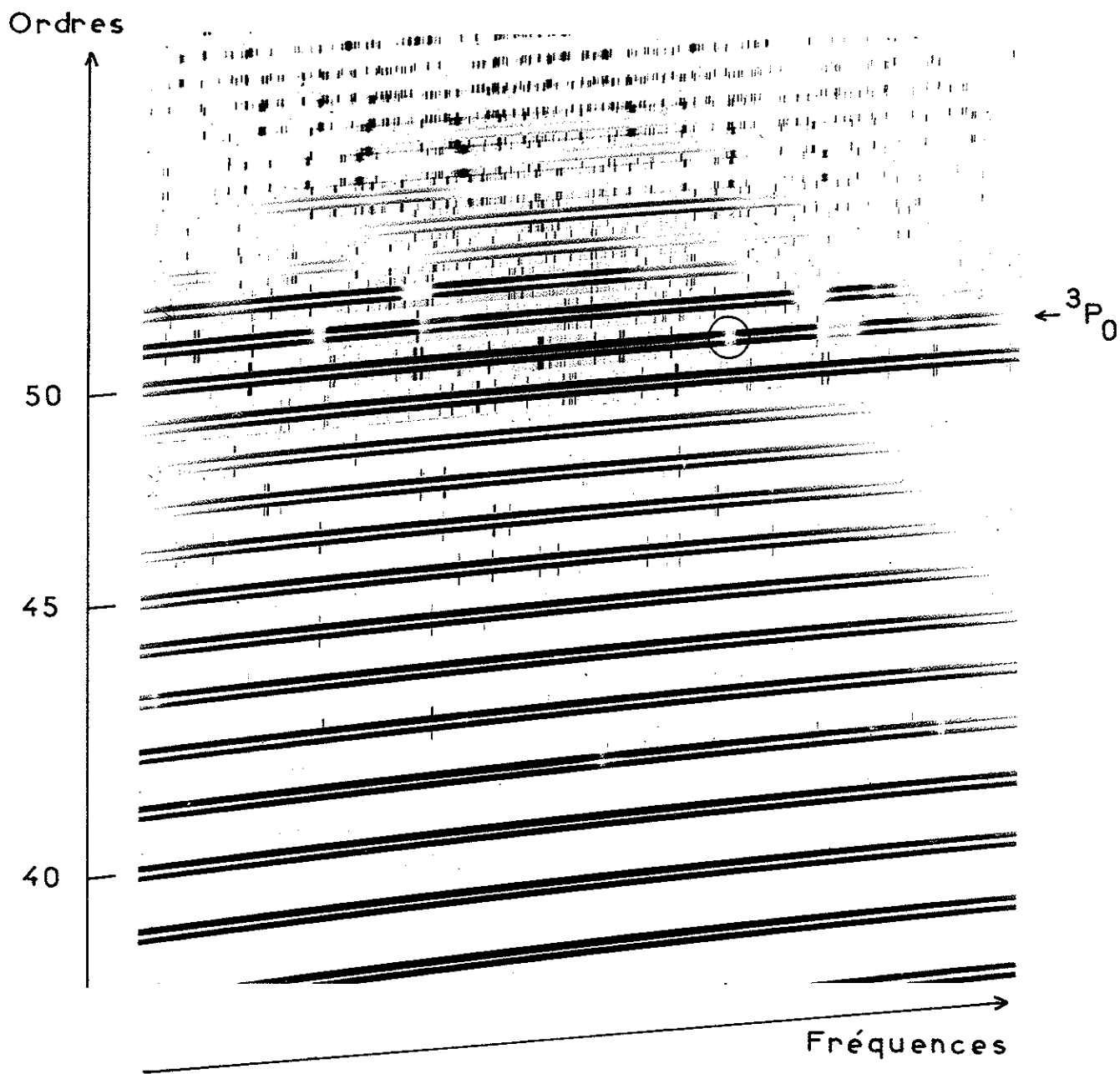


Figure 27 -Spectre de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlPrO}_3$  en lumière naturelle;  
région du visible.  $T = 1,7^\circ\text{K}$ .

cette distance, qui était de  $1,4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $C=0,1 \%$  dans le spectre  $\pi$  est maintenant de  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Une interprétation de ceci pourrait être l'augmentation de la déformation de basse symétrie du fait de l'accroissement du nombre d'ions praséodyme dans le réseau.

Dans la région de  ${}^3\text{H}_4 \longrightarrow {}^3\text{P}_1$  nous avons vu que les interactions entre ions terres rares se manifestaient déjà pour  $C=0,5 \%$  par la présence d'un grand nombre de fines composantes ; ceci interdit toute nouvelle hypothèse sur les dédoublements de raies larges que l'on pourrait observer à ces fréquences, pour de plus hautes concentrations.

#### 4-SEL PUR $\text{AlPrO}_3$

Les fréquences des raies de  $\text{AlPrO}_3$  sont peu différentes de celles de  $\text{AlLaO}_3$  faiblement dopé en ions  $\text{Pr}^{3+}$ .

Le spectre de  $\text{AlPrO}_3$ , dans le visible, à basse température, et en lumière naturelle (fig. 27), se trouve être d'une grande complexité due à la superposition au spectre électronique, de bandes d'interaction ou de vibration et de raies fines du néodyme trivalent ; en effet, bien que la pureté des poudres soit en général très grande, il semble qu'elle n'ait pas dépassé 99,99% pour l'oxyde de praséodyme utilisé dans la fabrication du cristal que nous avons étudié. De ce fait on voit peu de raies isolées, si ce n'est celle correspondant à  ${}^3\text{H}_4 \longrightarrow {}^3\text{P}_0$ , située cette fois à  $20632 \text{ cm}^{-1}$ , soit  $38 \text{ cm}^{-1}$  plus haut que pour  $C=0,1 \%$ , à la même température. Ce déplacement, dû uniquement au changement de concentration, laisse présager d'une modification de la structure, ce qui est confirmé par l'ensemble du spectre dû à l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  : la position des raies de ce dernier est différente de celle observée pour une concentration en néodyme de 1% (cf chapitre sur  $\text{Nd}^3$ ).

Sur plusieurs groupes on peut remarquer que le nombre de composantes électroniques n'a pas changé par rapport à celui observé dans les sels dilués, ce qui tend à montrer qu'il s'agit, entre les structures correspondant à 0, 1% et 100% d'ions  $\text{Pr}^{3+}$ , d'une simple modification des paramètres cristallins, le cristal restant rhomboédrique. Ceci est en accord avec les résultats d'études par rayons X faites par GELLER et BALA<sup>(26)</sup> et confirmés par DERIGHETTI et coll.<sup>(56)</sup> montrant que  $\text{AlLaO}_3$ ,  $\text{AlPrO}_3$  et  $\text{AlNdO}_3$  sont isomorphes.

Pour une concentration  $C=100\%$  en ions  $\text{Pr}^{3+}$ , l'enregistrement microdensitométrique de la raie isolée correspondant à la transition  ${}^3\text{H}_4 \longrightarrow {}^3\text{P}_0$  est intéressant car il montre une structure de triplet qui ressemble beaucoup à celles observées par divers auteurs sur les raies isolées des spectres d'absorption de  $\text{AlTbO}_3$ ,<sup>(57)(58)</sup>  $\text{AlDyO}_3$ ,  $\text{FeDyO}_3$ ,  $\text{FeHoO}_3$ <sup>(59)</sup>. Ce genre de structure a été relevé pour la première fois par BLEANEY et coll.<sup>(60)</sup>(1951) sur des raies d'absorption d'éthylsulfates de terres rares, et attribué à des interactions dipole-dipole avec les deux plus proches voisins terres rares qui sont situés sur le même axe cristallographique que l'ion intéressé. Une étude semblable a été reprise plus récemment par PRINZ (1966) sur  $\text{NdCl}_3$ , et  $\text{NdBr}_3$ <sup>(61)(62)</sup>. Les résultats de ses calculs sur le couplage des spins d'un ion  $\text{Nd}^{3+}$  et de ses deux plus proches voisins  $\text{Nd}^{3+}$ , suivant le modèle d'Ising, sont en accord avec les résultats expérimentaux concernant la distance entre les composantes des triplets observés et leurs intensités ; seule une faible part des séparations peut être attribuée à des interactions entre les moments dipolaires des ions.

Dans les études<sup>(57)à(62)</sup> faites en fonction de la température, l'écart entre les composantes externes des triplets observés reste constant lorsqu'on baisse la température jusqu'à la température de Néel  $T_N$ , il augmente ensuite.

Dans le cas de  $\text{AlPrO}_3$ , cet écart reste constant jusqu'à la température la plus basse atteinte,  $1,7^\circ\text{K}$  ; ce qui est en bon accord avec une publication récente du Docteur A. H. COOKE <sup>(63)</sup> (Clarendon laboratory, Oxford) précisant que les mesures de chaleur spécifiques faites sur  $\text{AlPrO}_3$  n'ont pas permis de déceler de température de Néel jusqu'à  $1,3^\circ\text{K}$ .

Cette étude sur des sels concentrés n'apporte aucune information supplémentaire sur le spectre électronique de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ .

5-REMARQUES SUR L'ETABLISSEMENT DU SPECTRE ELECTRONIQUE DE L'ION  $\text{Pr}^{3+}$  DANS  $\text{AlLaO}_3$

Nous avons, à l'aide de plusieurs techniques différentes, obtenu un certain nombre de résultats qu'il est bon maintenant de confronter afin d'essayer de déterminer quel est le groupe de symétrie auquel appartient  $\text{AlLaO}_3$  et, ceci fait, d'aborder les calculs de champ cristallin avec le maximum de renseignements sur les niveaux et leur symétrie.

Dans les spectres d'absorption visibles de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  à faible concentration, pris à basse température, nous avons signalé un dédoublement de certaines raies fines qui semblaient simples pour  $C = 0,5\%$ .

$$\begin{array}{llll}
 21202 \text{ cm}^{-1} : & {}^3\text{H}_4 (\text{E}) & \text{à } 0\text{cm}^{-1} \longrightarrow & {}^3\text{P}_1(\text{E}) & \delta_{\text{E}} = 1,2 \text{ cm}^{-1} \pm 0,2 \\
 21163 \text{ cm}^{-1} : & " & \longrightarrow & {}^3\text{P}_1(\text{A ou A}_2) & \delta_{\text{B}} = 0,6 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \\
 16694 \text{ cm}^{-1} : & " & \longrightarrow & {}^1\text{D}_2(\text{E}) & \delta_{\text{E}} = 0,8 \text{ cm}^{-1} \pm 0,2
 \end{array}$$

Cette constatation nous a fait supposer qu'il s'ajoutait au champ cristallin ternaire une composante de symétrie inférieure. Nous pensons que la valeur de  $\delta_{\text{B}}$  nous indique la séparation des deux composantes

du sous niveau fondamental par le champ cristallin de basse symétrie ; les deux autres valeurs déterminées correspondant alors aux séparations des sous niveaux excités E.

En nous appuyant sur ces remarques, nous attribuons aussi la séparation  $\delta = 13 \text{ cm}^{-1}$  des raies à  $16798$  et  $16786 \text{ cm}^{-1}$  à l'effet de cette composante de basse symétrie sur un sous niveau E de  ${}^1D_2$ . Ce dernier  $\delta$ , bien que 10 fois plus grand que ceux relevés précédemment est encore environ 100 fois inférieur à la séparation totale par le champ cristallin ternaire de certains niveaux tels  ${}^1I_6$ ,  ${}^1G_4$ , ou  ${}^3H_6$  (cf tableau 12); il ne semble pas déraisonnable de penser qu'il puisse provenir d'une perturbation considérée comme très faible par rapport à l'intensité du champ de symétrie ternaire. Ces dédoublements nous paraissent dans tous les cas trop grands pour être dus totalement à l'effet Jahn-Teller dynamique <sup>(64)</sup> et pour être rapprochés de ceux observés par SCOVIL et STEVENS <sup>(65)</sup>, BAKER et BLEANEY <sup>(66)</sup> dans les ethylsulfates, ou CULVAHOUSE et coll. <sup>(67)</sup> dans les nitrates doubles.

Les séparations dues au champ cristallin de basse symétrie étant très faibles, nous allons les négliger en première approximation et déterminer, entre  $C_3$  et  $D_3$ , quel est le groupe ternaire le plus approché correspondant au site de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ; pour cela, regardons quelle est la différence entre les deux du point de vue formel : dans le cas du groupe  $C_3$ , les niveaux ont deux symétries possibles notées A ou E et rappelons les règles de sélection (p.29)

$$A \leftrightarrow A : \pi \qquad A \leftrightarrow E : \sigma \qquad E \leftrightarrow E : \pi, \sigma$$

autrement dit, il n'y a pas de transitions totalement interdites ; il en va différemment pour  $D_3$  où les niveaux ont trois symétries possibles  $A_1$ ,  $A_2$  et E et où les règles de sélection s'énoncent comme suit :

$$\begin{array}{lcl}
 A_1 \longrightarrow A_1 & \left. \vphantom{A_1 \longrightarrow A_1} \right\} & \text{interdites} \\
 A_2 \longrightarrow A_2 & & \\
 A_1 \longrightarrow A_2 & & \pi \\
 A_1 \longrightarrow E & \left. \vphantom{A_1 \longrightarrow E} \right\} & \sigma \\
 A_2 \longrightarrow E & & \\
 E \longrightarrow E & & \pi, \sigma
 \end{array}$$

et il y a donc des transitions interdites.

Or dans nos résultats expérimentaux, nous obtenons un nombre de raies inférieur à celui prévu dans le cas d'une symétrie  $C_3$ : en premier lieu nous n'avons pu mettre en évidence que cinq sous-niveaux sur six de  ${}^3H_4$ , dont trois de symétrie E, il manque donc un sous-niveau non dégénéré A. En second lieu, dans le spectre de fluorescence issu de  ${}^3P_1$ , en lumière polarisée, la raie à  $20935 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la transition entre le sous-niveau  ${}^3P_1(A)$  non dégénéré, et  ${}^3H_4(229\text{cm}^{-1})$  (E + A) est polarisée en  $\sigma$ .

Ceci peut s'expliquer si la symétrie est  $D_3$ , en supposant que dans ce cas l'absence de composante en  $\pi$  ou  $\sigma$  corresponde à une transition interdite ; pour le groupe  $D_3$  les décompositions des niveaux sont les suivantes .

$$\begin{array}{l}
 {}^3H_4 : 2A_1 + A_2 + 3E \\
 {}^1D_2 \text{ et } {}^3P_2 : A_1 + 2E \\
 {}^3P_0 : A_1 \\
 {}^3P_1 : A_2 + E
 \end{array}$$

Il s'ensuit que pour  ${}^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4$  il y a deux transitions  $A_1 \longrightarrow A_1$ , donc interdites, et que dans  ${}^3P_1 \longrightarrow {}^3H_4$  il y a une transition  $A_2 \longrightarrow A_2$  donc interdite : ceci laisse penser que le sous-niveau de  ${}^3H_4$  à  $229 \text{ cm}^{-1}$  est de symétrie  $E + A_2$  puisque seule se manifeste une transition  $\sigma$  dans la fluorescence de  ${}^3P_1$ , ci-dessus décrite.

Dans cette hypothèse, il reste deux sous-niveaux  $A_1$  qui ne devraient pas se manifester dans les transitions  ${}^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4$ , or nous avons trouvé un sous-niveau non dégénéré à  $87 \text{ cm}^{-1}$ , à partir de la transition  ${}^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4(87 \text{ cm}^{-1})$ ; le fait que  ${}^3H_4(87 \text{ cm}^{-1})$  soit un sous-niveau  $A_1$  pourrait expliquer la très faible intensité de la raie correspondant à la transition ci-dessus. En anticipant sur les résultats des calculs, nous précisons que le sous niveau de  ${}^3H_4$  non localisé expérimentalement est situé vers  $800 \text{ cm}^{-1}$ ; la seule transition dans laquelle il pourrait conformément aux règles de sélection se manifester, soit  ${}^3P_1(A_2) \longrightarrow {}^3H_4(A_1:800 \text{ cm}^{-1})$  a une fréquence de l'ordre de  $20370 \text{ cm}^{-1}$ , pratiquement confondue avec celle de  ${}^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4(229 \text{ cm}^{-1})$  (à  $20365 \text{ cm}^{-1}$ , qui donne une raie très large et très intense; la raie correspondante ne serait donc pas décelable. D'autre part, si le groupe était  $C_3$  cette situation à  $800 \text{ cm}^{-1}$  permettrait de voir très bien les



Niv.	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	S	- 96 -		Fa	P.F.	Z.F.	calcul	
			P.A.	Z.A.					
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	22490	A	x					x	
	22461	E	x		x			x	
	22348	E	x		x			x	
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	21306	E		x	x				
	21277	E	x	x	x				
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	21202	E	x	x	x			x	
	21163	A		x				x	
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	20594	A		x				x	
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	16832	A	x					x	
	16799	E	x					x	
	16786	E	x					x	
	16694	E	x	x	x			x	
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	7099	A				x			
	7096	A				x			
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	7084	E				x		
		6919	E				x		
		6698	E				x		
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	5285	E				x			
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	4266	E				x	x		
	4087	A				x			
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	2308	E				x			
	2237	E + A				x	E	x	
	2232					x			
	2267	A				x			
	2197	E				x	x		
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	229	E	x		x	x		x	
		A	x			x			
	179	E	x		x	x		x	
	87	A				x			
	0	E	x	x	x	x		x	

Tableau 8 - Ce tableau indique la fréquence des sous niveaux dont la symétrie a été déterminée, suivie de cette symétrie (S). Les critères ayant permis de l'établir sont indiqués par une croix dans la colonne correspondante - P.A., polarisations en absorption; Z.A., effet Zeeman en absorption; Fa, effet Faraday; P.F., polarisations en fluorescence; Z.F., effet Zeeman en fluorescence. Dans la dernière colonne sont indiqués les douze sous niveaux qui ont été introduits d'emblée dans les calculs.

transitions  ${}^1D_2 \longrightarrow {}^3H_4(8000 \text{ cm}^{-1})$  et  ${}^3P_2 \longrightarrow {}^3H_4(800 \text{ cm}^{-1})$  que l'on n'observe pas

Précisons aussi que l'influence d'une symétrie d'ordre inférieur à 3, si elle peut permettre des transitions interdites pour un groupe ternaire, ne peut interdire celles déjà permises; elle peut tout au plus en modifier la polarisation; en effet, dans les sous groupes de  $C_3$  et  $D_3$  il n'y a pas de transitions totalement interdites.

Tous ces raisonnements et ces coïncidences nous incitent à penser que le groupe ternaire le plus approché du groupe de  $AlLaO$ , tel qu'il peut se manifester à travers les spectres de l'ion  $Pr^{3+}$  à faible concentration dans ce sel, est  $D_3$ . C'est donc dans cette hypothèse que nous conduirons nos calculs.

Dans le tableau 8 sont indiqués les sous-niveaux dont nous connaissons la symétrie, et la méthode ayant permis de la déterminer; faute de pouvoir distinguer pour tous les sous-niveaux non dégénérés si la symétrie est  $A_1$  ou  $A_2$ , nous les appellerons plus simplement A.

Les niveaux dont tous les sous-niveaux d'une même symétrie ont été identifiés (tableau 8 dernière colonne) peuvent être introduits d'emblée dans les calculs, afin de conduire à une détermination approximative des paramètres  $B_k^q$ .

## 6- INTERPRETATION THEORIQUE DU SPECTRE ELECTRONIQUE DE L'ION $Pr^{3+}$ .

### A-Paramètres introduits

Nous avons déjà écrit p. 31 l'hamiltonien du système sous la forme de la somme des termes existant pour l'ion libre et d'un terme  $H_c$  dû

à l'action du champ cristallin sur cet ion, ceci dans le cas où il n'y a pas de champ magnétique appliqué.

Nous avons exprimé la première partie de cet hamiltonien en fonction de 7 paramètres:  $E_0, E_1, E_2,$  et  $E_3$ , combinaisons linéaires des intégrales de Slater  $F_0, F_1, F_2$  et  $F_3$ , représentant l'interaction coulombienne entre les électrons f.,  $\zeta$  constante de couplage spin-orbite,  $\alpha$  et  $\gamma$  paramètres d'interaction linéaire avec les autres configurations.

Nous avons (p.32) mis la seconde partie  $H_c$  de l'hamiltonien sous la forme :

$$H_c = \sum_{kq} A_k^q \langle r^k \rangle U_q^k = \sum_{kq} B_k^q U_q^k$$

Nous allons réduire le nombre de ces coefficients  $B_k^q$  à l'aide principalement de considérations de symétrie ; en particulier, nous avons déjà établi que q devait être multiple de 3. D'autre part, on peut montrer que, pour une configuration  $f^N$  k est pair et  $\leq 2l$  ; en effet, dans le calcul explicite des éléments de matrice des opérateurs  $C_q^k$  entre les électrons  $l$  intervient le symbole  $3j \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ , différent de zéro seulement si k est pair et  $\leq 2l$ .

$B_0^0$  est un terme constant qui déplace l'ensemble de la configuration et nous n'en tiendrons pas compte. Il reste donc :

$$B_2^0, B_4^0, B_4^3, B_4^{-3}, B_6^0, B_6^3, B_6^{-3}, B_6^6, B_6^{-6}$$

Pour le groupe de symétrie  $C_3$  tous ces coefficients sont différents et l'on n'établit de relation simple qu'entre deux d'entre eux de signes de q opposés, mais dans le cas de  $D_3$  on montre que :

$$B_4^3 = B_4^{-3}, \quad B_6^3 = B_6^{-3}, \quad B_6^6 = B_6^{-6}$$

cependant pour éviter d'avoir des éléments de matrice imaginaires,

nous ferons les calculs dans le cas du groupe  $C_{3v}$ , isomorphe de  $D_3$ , pour lequel  $B_4^3 = -B_4^{-3}$ ,  $B_6^3 = +B_6^{-3}$ ,  $B_6^6 = +B_6^{-6}$ . L'hamiltonien cristallin peut alors s'écrire :

$$H_c = B_2^0 U_0^2 + B_4^0 U_0^4 + B_4^3 (U_3^4 - U_{-3}^4) + B_6^0 U_0^6 + B_6^3 (U_3^6 - U_{-3}^6) + B_6^6 (U_6^6 + U_{-6}^6)$$

où les coefficients  $B_k^q$  sont les 6 paramètres du champ cristallin que nous cherchons à déterminer.

#### B- Première évaluation des paramètres

Dans le cas d'une symétrie  $C_{3v}$ , N. PELLETIER-ALLARD a calculé la position des niveaux d'énergie d'un ion  $Pr^{3+}$ , dont la configuration fondamentale est  $f^2$ , en fonction des 13 paramètres mentionnés précédemment ; ceci nécessite en particulier le calcul des éléments des deux matrices correspondant aux deux degrés de dégénérescence des sous niveaux dans un champ cristallin de symétrie ternaire.

Tous les calculs nécessaires à cette étude ont été effectués sur la calculatrice UNIVAC 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay à l'aide de programmes mis au point au laboratoire Aimé Cotton<sup>(68)(69)(70)(71)</sup>.

Pour diagonaliser les deux déterminants séculaires correspondant aux deux types de symétrie E et A des sous niveaux, des valeurs approximatives des paramètres ont été introduites. Chaque diagonalisation est suivie d'une optimisation des paramètres par la méthode des moindres carrés, pour laquelle on introduit les fréquences expérimentales.

$E_0$	6256 $\pm$ 4
$E_1$	4855 $\pm$ 3
$E_2$	20.9 $\pm$ 0.1
$E_3$	463 $\pm$ 0.2
$\alpha$	19 fixé
$\zeta$	755 $\pm$ 2
$\overline{\Delta E}$	$\pm$ 26
$\gamma$	- 56

Tableau 9 - Valeurs introduites des paramètres  
relatifs à l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , en  $\text{cm}^{-1}$ .

$B_2^0$	178
$B_4^0$	442
$B_4^3$	- 460
$B_6^0$	1600
$B_6^3$	1000
$B_6^6$	1800

Tableau 10 - Valeurs introduites des paramètres  
relatifs au champ cristallin (en  $\text{cm}^{-1}$ )

A l'issue de cette optimisation, on obtient les valeurs de l'écart quadratique moyen  $\overline{\Delta E}$  au sens de RACAH, soit

$$\overline{\Delta E} = \sqrt{\frac{\sum \delta E^2}{n - p}} \quad (*)$$

sur les fréquences introduites, ainsi que le jeu de paramètres correspondant.

En commençant notre interprétation, nous n'avons introduit que les 12 sous niveaux-indiqués dans la dernière colonne du tableau 8, ce qui ne permettait pas de faire varier d'emblée tous les 13 paramètres ; notre étude a par conséquent été menée de façon très progressive. Nous avons, dans un premier temps, traité indépendamment les termes relatifs à l'ion libre et ceux relatifs au champ cristallin.

En ce qui concerne les paramètres relatifs à l'ion libre, les écartements des sous-niveaux issus du niveau  $^3P$  ont permis de déterminer  $\zeta$ , constante de couplage spin-orbite. En tenant compte des fréquences moyennes expérimentales des cinq termes  $^3H$ ,  $^1G$ ,  $^1D$ ,  $^3P$  et  $^1I$  considérées comme positions des termes en champ cristallin nul, nous avons obtenu des valeurs approximatives pour les paramètres  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ , et  $E_3$  par un calcul de moindres carrés en gardant  $\alpha$  fixé à sa valeur trouvée par SUGAR pour l'ion libre <sup>(47)</sup>. Ces résultats se trouvent consignés dans le tableau 9 ainsi que l'écart quadratique moyen  $\overline{\Delta E}$  ;  $\zeta$  n'a été introduit que dans le calcul complet de l'hamiltonien, avec une valeur égale à celle obtenue pour le coeur  $f^2$  de la configuration  $f^2(d + s)$  de Pr III <sup>(72)</sup>. JUDD a publié peu après sa valeur dans l'interprétation des niveaux du praséodyme <sup>(73)</sup>

\* - Dans cette formule  $\delta E$  est l'écart pour chaque sous niveau entre la valeur expérimentale et la valeur calculée, n le nombre de sous niveaux introduits et p le nombre de paramètres variables.

En ce qui concerne les termes de l'hamiltonien cristallin, on peut effectuer une évaluation de  $B_2^0$  en considérant que  ${}^3P$  est en première approximation isolé. Il ne dépend que de  $B_2^0$ , puisque les éléments de matrice diagonaux entre deux états  $|\eta S, L, J, M\rangle$  des opérateurs  $U^k$  sont nuls pour des valeurs de  $k$  supérieures à  $2L$ ;  $B_2^{0q}$  peut donc être évalué à partir des séparations des différents sous-niveaux de chaque niveau  ${}^3P$ . Nous l'avons estimé à partir de  ${}^3P_1$  qui est le seul niveau de  $J = 1$ , ce qui permet de penser que les fonctions d'onde correspondantes seront très peu mélangées à celles des autres termes et que l'écart entre les sous niveaux restera constant lorsqu'on fera varier les autres paramètres de l'hamiltonien.

De même  ${}^1D_2$  ne dépend que de  $B_2^0$ ,  $B_4^0$  et  $B_4^3$  et ces deux derniers paramètres ont été estimés à partir des séparations entre le sous-niveau de symétrie A et les deux de symétrie E provenant de  ${}^1D_2$ . Ces résultats sont forcément très approximatifs car on peut prévoir que les fonctions d'onde de  ${}^1D_2$  seront très mélangées, ne serait ce qu'à celles de  ${}^3F_2$  ou  ${}^3P_2$ .

L'évaluation des  $B_6^q$  ne pouvait se faire aussi simplement et nous avons du, en fixant  $B_2^0$ ,  $B_4^0$  et  $B_4^3$  faire varier séparément chacun des trois paramètres  $B_6^0$ ,  $B_6^3$  et  $B_6^6$  en maintenant fixes les 2 autres afin de nous rendre compte de leur influence sur la position des niveaux d'énergie. Les courbes représentant les variations de ces dernières ont montré que la symétrie E du sous niveau de base entraînait pour  $B_6^0$  une valeur positive et relativement élevée et, d'autre part, que l'allure du spectre calculé se rapprochait de celle du spectre expérimental lorsque les  $B_6^q$  étaient du même ordre de grandeur; enfin, nous avons choisi d'introduire dans le calcul complet de l'hamiltonien les valeurs inscrites dans le tableau 10.

### C-Calculs effectués et résultats obtenus

Bien qu'une première estimation des 13 paramètres ait été ainsi faite, il n'a pas été possible tout de suite de les faire varier simultanément vu le petit nombre de sous-niveaux que nous pouvions introduire à priori ; nous avons tout d'abord fixé les paramètres dont les variations avaient les influences les plus faibles sur la position des sous-niveaux ou que nous estimions connaître assez bien

(ex.  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $\zeta$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  ou  $B_2^0$ )

Ceci nous a permis d'approcher par le calcul l'allure de notre spectre expérimental et, par là même, d'introduire d'autres sous-niveaux dans le déterminant séculaire correspondant à leur symétrie, et de commencer des calculs de moindres carrés. De proche en proche, nous avons libéré de plus en plus de paramètres en même temps que nous pouvions introduire davantage de sous-niveaux. A ce propos, il faut noter que la symétrie d'un sous-niveau peut être déterminée expérimentalement, mais il n'est pas toujours possible d'affirmer qu'il soit le  $n^e$  de cette symétrie dans l'ordre des fréquences du groupe correspondant, ce qui empêche d'introduire sa valeur dans les diagonalisations. Ainsi, par approximations successives, ces calculs ont finalement mené à la détermination de tous les paramètres et à l'attribution précise de toutes les raies électroniques du spectre de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ .

Le tableau 11 contient les valeurs définitives des 13 paramètres calculées par variation simultanée de 12 d'entre eux. 42 niveaux expérimentaux, appartenant à tous les termes sauf  $^1S_0$  ont été introduits. L'écart entre les 2 sous niveaux de  $^3P_1$  dépendant à 99,7 % du seul paramètre  $B_2^0$ , nous avons fixé celui-ci à la valeur correspondant à l'écart observé; introduit comme paramètre variable dans les moindres carrés, il se fixe très mal ( $105 \pm 69$ ) tout en n'améliorant en rien l'ensemble des résultats.



$E_0$	$6960 \pm 25$
$E_1$	$4800 \pm 8$
$E_2$	$21.8 \pm 0.1$
$E_3$	$461 \pm 0.5$
$\alpha$	$22 \pm 0.6$
$\gamma$	$-57.7 \pm 2.6$
$\zeta$	$751.3 \pm 2.2$
$B_2^0$	$185.2$ fixé
$B_4^0$	$694 \pm 89$
$B_4^3$	$-782 \pm 56$
$B_6^0$	$2302 \pm 112$
$B_6^3$	$1612 \pm 79$
$B_6^6$	$1612 \pm 81$

Tableau 11 - Valeurs des paramètres pour l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$   
(en  $\text{cm}^{-1}$ ). Ecart quadratique moyen  $\overline{\Delta E} = \pm 23 \text{ cm}^{-1}$ .

L'écart quadratique moyen obtenu dans ce calcul est de  $\pm 23 \text{ cm}^{-1}$ , soit une erreur relative entre données expérimentales et valeurs calculées de 1‰ sur l'ensemble de la configuration, et la figure 28 permet de comparer les résultats théoriques et expérimentaux de positions et symétrie des sous niveaux. Bien que la configuration ait été calculée dans son ensemble, les sous niveaux ont été regroupés par niveaux pour faciliter la lecture du schéma ; les valeurs des énergies observées et calculées se trouvent dans le tableau 12..

#### D-Détermination de la symétrie des sous-niveaux non dégénérés

A l'issue de chaque diagonalisation, nous connaissons les fonctions d'onde des sous niveaux développées suivant les états  $|M_J\rangle$ ; l'examen de celles-ci va nous permettre de distinguer pour les sous niveaux non dégénérés ceux de symétrie  $A_1$  et ceux de symétrie  $A_2$ .

Dans le groupe  $C_{3v}$ , pour un niveau de  $J$  donné, les fonctions de base des représentations  $A_1$  et  $A_2$  peuvent être exprimées comme des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques  $Y_{J, \pm M_J}$ . Prenons l'exemple de  $J = 4$  pour lequel les sous niveaux non dégénérés correspondent à  $M_J = -3, 0$  et  $+3$  ; les opérations de symétrie de  $C_{3v}$  reviennent à multiplier la fonction d'onde par  $(e^{2i\pi/3}, e^{4i\pi/3}, e^{6i\pi/3})$  et  $(e^{-2i\beta}, e^{2i(-\beta+2\pi/3)}, e^{2i(-\beta+4\pi/3)})$ .  $Y_{4,0}$  ne change pas quelle que soit l'opération de symétrie appliquée, elle est donc fonction de base de  $A_1$ , représentation identité (cf. tableau 2), la table de caractères de  $C_{3v}$  est identique à celle de  $D_3$ ,

La somme suivante

$$\begin{aligned} Y_{4,3} + Y_{4,-3} &= -\cos \alpha \sin^3 \alpha e^{3i\beta} + \cos \alpha \sin^3 \alpha e^{-3i\beta} \\ &= -2i \cos \alpha \sin^3 \alpha \sin 3\beta \end{aligned}$$

Sous-niveaux et sym.	sym. calc.	Energies observées (cm <sup>-1</sup> )	Energies calculées (cm <sup>-1</sup> )	∫ E	Sous-niveaux et sym.	sym. calc.	Energies observées (cm <sup>-1</sup> )	Energies calculées (cm <sup>-1</sup> )	∫ E
<sup>1</sup> S <sub>0</sub> , A	A <sub>1</sub>		50419		<sup>3</sup> F <sub>3</sub> , A	A <sub>1</sub>	6685	6701	-16
<sup>3</sup> P <sub>2</sub> , A	A <sub>1</sub>	22490	22529	-39	" , E		6698	6698	0
" , E		22461	22488	-27	" , A	A <sub>1</sub>	6496	6508	-12
" , E		22348	22390	-52	" , E		6504	6506	- 2
<sup>1</sup> I <sub>6</sub> , A	A <sub>1</sub>		21757		" , A	A <sub>2</sub>	6394	6391	3
" , A	A <sub>2</sub>		21728		<sup>3</sup> F <sub>2</sub> , E		5285	5281	4
" , A	A <sub>1</sub>		21640		" , A	A <sub>1</sub>	5275	5256	19
" , E			21639		" , E		5248	5245	3
" , E			21617		<sup>3</sup> H <sub>6</sub> , A	A <sub>1</sub>		4870	
" , A	A <sub>2</sub>		21560		" , E		4895	4851	44
" , E		21306	21314	- 8	" , E		4844	4833	11
" , E		21277	21263	14	" , A	A <sub>2</sub>	4438	4452	-14
" , A	A <sub>1</sub>		21224		" , E		4384	4373	11
<sup>3</sup> P <sub>1</sub> , E		21202	21175	27	" , A	A <sub>1</sub>	4337	4334	3
" , A	A <sub>1</sub>	21163	21136	27	" , E		4266	4276	-10
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> , A	A <sub>1</sub>	20594	20556	38	" , A	A <sub>1</sub>	4276	4264	12
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> , A	A <sub>2</sub>	16832	16837	- 5	" , A	A <sub>2</sub>	4087	4104	-17
" , E		16792	16789	3	<sup>3</sup> H <sub>5</sub> , E			2660	
" , E		16694	16681	13	" , A	A <sub>2</sub>		2647	
<sup>1</sup> G <sub>4</sub> , E		10438	10430	8	" , E		2308	2300	8
" , A	A <sub>2</sub>		10118		" , A	A <sub>2</sub>	2267	2255	12
" , E		10075	10078	- 7	" , E		2234	2238	- 4
" , A	A <sub>1</sub>	9695	9683	12	" , A	A <sub>1</sub>	2234	2236	
" , E			9642		" , E		2197	2183	14
" , A	A <sub>1</sub>		9634		<sup>3</sup> H <sub>4</sub> , A	A <sub>1</sub>		755	
<sup>3</sup> F <sub>4</sub> , E			7128		" , E		229	237	- 8
" , A	A <sub>2</sub>	7099	7126	-27	" , A	A <sub>2</sub>	229	228	1
" , E		7084	7109		" , E		179	188	- 9
" , A	A <sub>1</sub>		7017		" , A	A <sub>1</sub>	87	145	-58
" , E		6919	6907	12	" , E		0	-9	9
" , A	A <sub>1</sub>		6905						

Tableau-12 - Comparaisons des énergies observées et calculées de l'ion Pr<sup>3+</sup>.

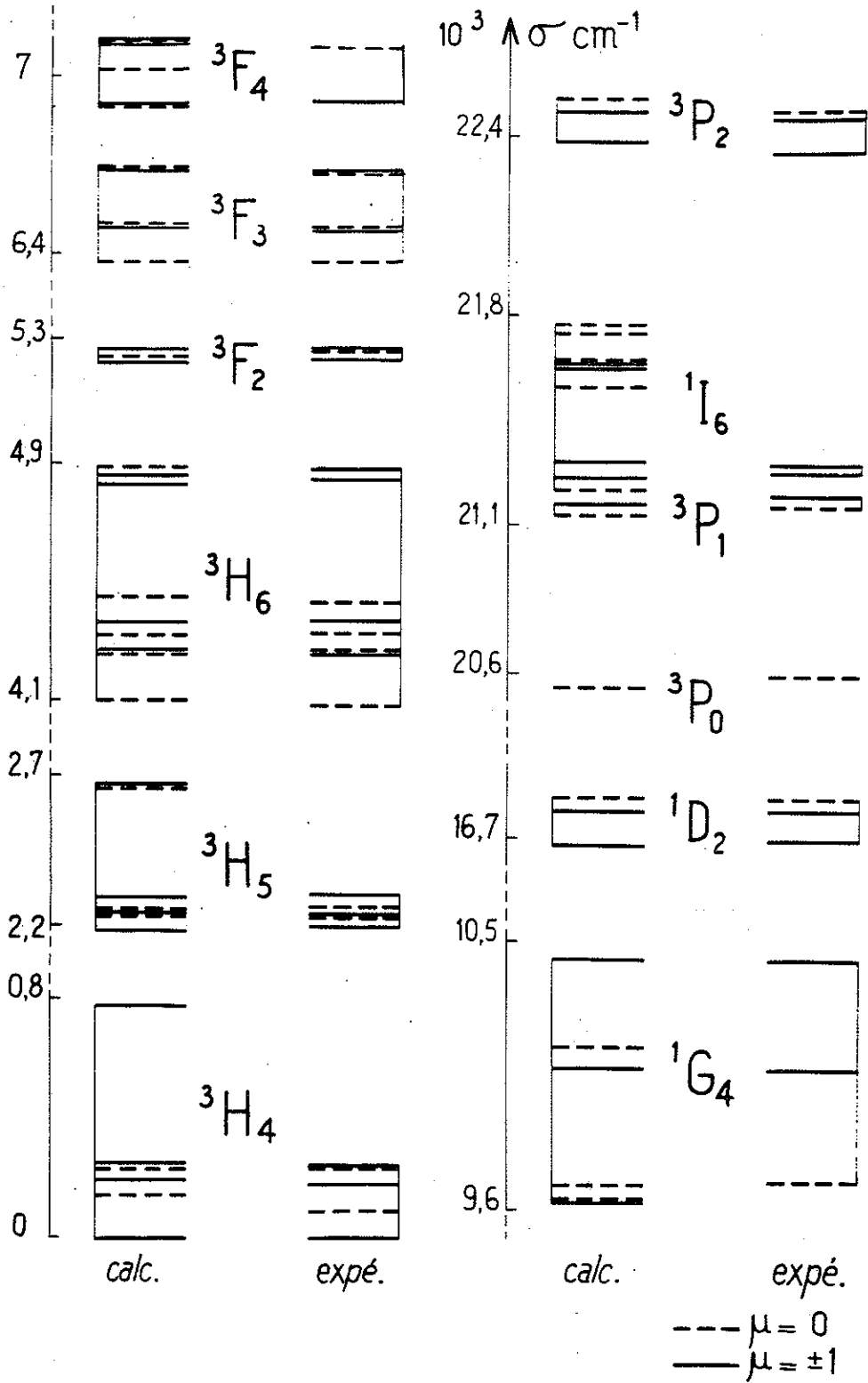


Figure 28 - Ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  : comparaison des énergies calculées et expérimentales des sous niveaux.

est proportionnelle à  $\sin 3\beta$  qui ne change pas dans les diverses opérations du groupe  $C_{3v}$ ,  $Y_{4,3} + Y_{4,-3}$  est donc une fonction de base de la représentation  $A_1$ .

On montre de même que  $Y_{4,3} - Y_{4,-3}$  est proportionnel à  $\cos 3\beta$  qui change de signe lorsqu'on le multiplie par  $e^{-2i\beta}$ ; cette différence est donc fonction de base de la représentation  $A_2$ .

Notre calcul paramétrique a été fait dans le cas du groupe  $C_{3v}$  en ne considérant qu'une seule matrice pour les sous niveaux non dégénérés, mais d'après la remarque précédente, établie dans le cas de  $J=4$ , les fonctions d'onde correspondant à une symétrie  $A_1$  auront les coefficients de  $|M_J = 3\rangle$  et de  $|M_J = -3\rangle$  de même signe, alors que ces mêmes coefficients pour une symétrie  $A_2$  auront des signes opposés.

Un raisonnement identique fait pour des valeurs de  $J$  allant de 3 à 6 conduit aux résultats relevés dans le tableau suivant

Signes comparés des coefficients de  $|M_J\rangle$  et de  $|-M_J\rangle$

J	$M_J$ et $-M_J$	cas de $A_1$	cas de $A_2$
3	-3 et + 3	$\equiv$	$\neq$
4	" " "	$\neq$	$\equiv$
5	" " "	$\equiv$	$\neq$
6	" " "	$\neq$	$\equiv$
	-6 et + 6	$\equiv$	$\neq$

Cette remarque nous a permis de distinguer les sous niveaux de symétrie  $A_1$  et  $A_2$  dans les résultats de nos calculs (tableau 12). Nous pouvons ainsi constater en particulier, que les sous niveaux de  ${}^3H_4$  à  $145 \text{ cm}^{-1}$  et  $755 \text{ cm}^{-1}$  sont bien de symétrie  $A_1$ , et que celui situé à  $228 \text{ cm}^{-1}$  est de symétrie  $A_2$ , comme nous l'avions proposé pour expliquer l'aspect de nos spectres.

E - Evaluation de rapports de paramètres à partir de la structure

crystallographique

Nous avons comparé les rapports  $B_4^3/B_4^0 = b_4^3/b_4^0$ ,  $B_6^3/B_6^0 = b_6^3/b_6^0$ , et  $B_6^6/B_6^0 = b_6^6/b_6^0$  trouvés par les calculs paramétriques aux rapports  $b_4^3/b_4^0$ ,  $b_6^3/b_6^0$  et  $b_6^6/b_6^0$  évalués à partir des données structurales (tableau 14, colonnes 1 et 2).

Cette dernière évaluation est faite à l'aide de la formule

$$b_k^q = (-1)^q \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{g_j e^2}{r_j^{k+1}} Y_{k,-q}(\alpha_j, \beta_j)$$

les grandeurs nécessaires à ce calcul sont d'une part les harmoniques sphériques

$$Y_{4,0} = \frac{\sqrt{9}}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{64}} (35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3)$$

$$Y_{4,-3} = \frac{\sqrt{9}}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sqrt{35}}{\sqrt{16}} \cos\alpha \sin^3\alpha e^{-3i\beta}$$

$$Y_{6,0} = \frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{16} (231\cos^6\alpha - 315\cos^4\alpha + 105\cos^2\alpha - 5)$$

$$Y_{6,-3} = \frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sqrt{105}}{16} (11\cos^3\alpha - 3\cos\alpha) \sin^3\alpha e^{-3i\beta}$$

$$Y_{6,-6} = \frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sqrt{231}}{32} \sin^6\alpha e^{-6i\beta}$$

et d'autre part, les angles  $\alpha$  et  $\beta$  et les distances à l'ion lanthane ou praséodyme; nous tiendrons compte pour avoir une approximation suffisante, des ions voisins de la maille élémentaire, qui entourent un ion terre rare, c'est à dire 12  $O^{--}$  et 8  $Al^{+++}$ , et nous considérerons les

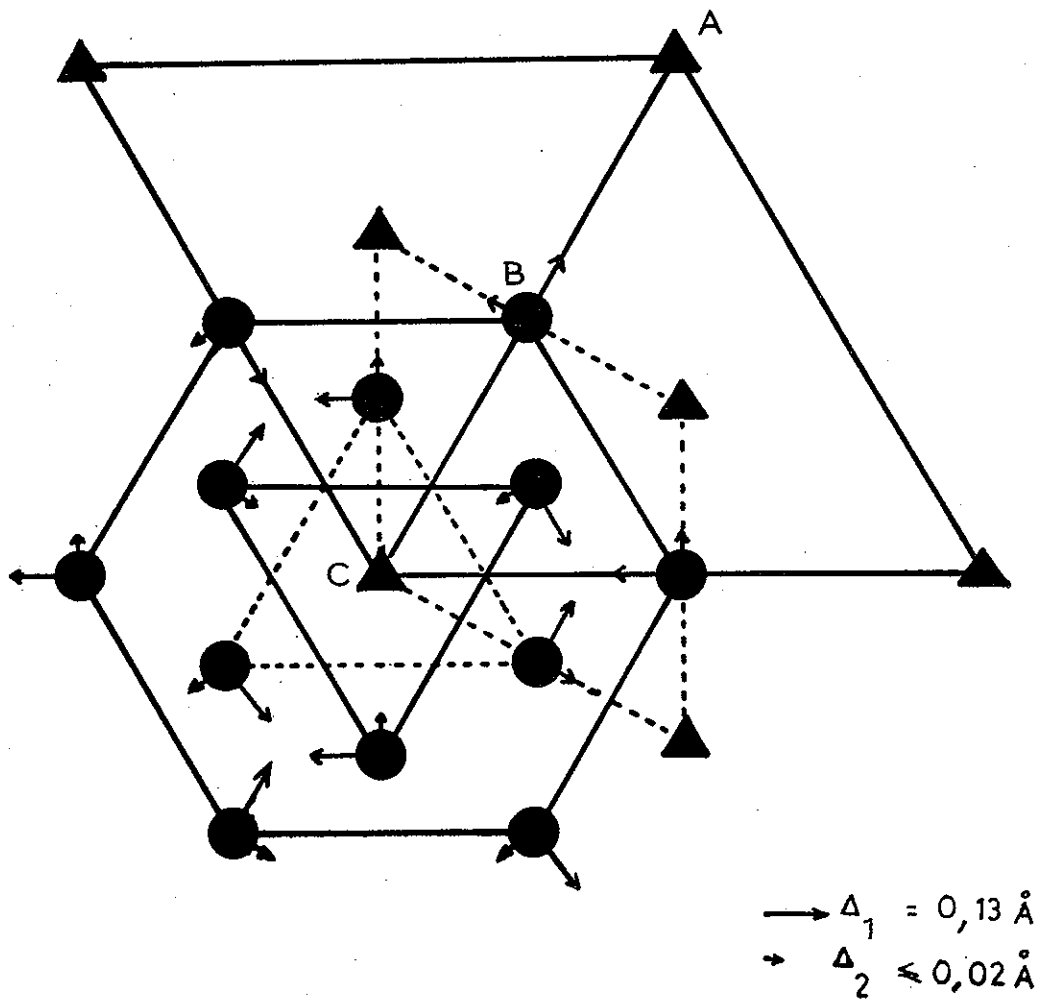


Figure 29 - Déplacements des atomes d'oxygène hors des positions relatives à la pérovskite idéale dans  $\text{AlLaO}_3^{(20)}$ ; les déplacements  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  correspondent à une rotation des oxygènes autour de l'axe ternaire égale à  $6^\circ$ .

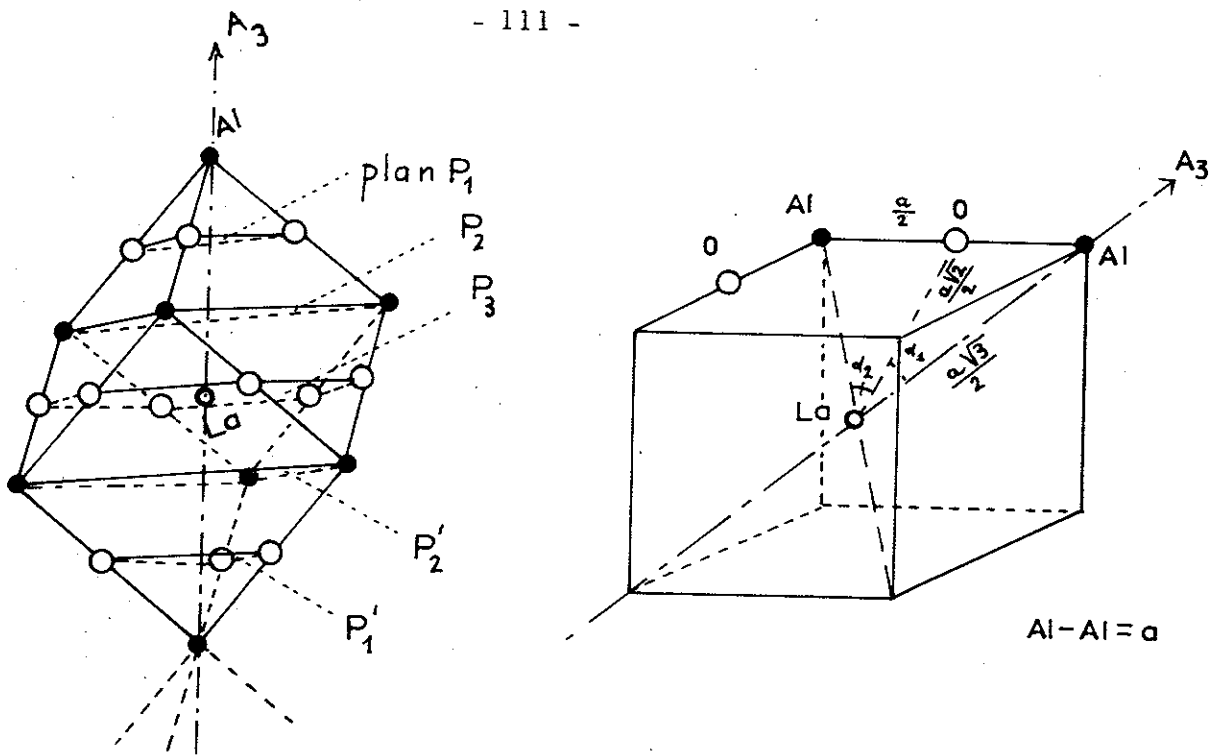


Figure 20 - Maille pérovskite non déformée de coté a .

ions	O <sup>-</sup> plans P <sub>1</sub> et P' <sub>1</sub>		O <sup>-</sup> plan P <sub>3</sub>		Al <sup>+++</sup> sur A <sub>3</sub>		Al <sup>+++</sup> plans P <sub>2</sub> et P' <sub>2</sub>	
nombre	3	3	3	3	1	1	3	3
distance à La	$a/\sqrt{2}$	$a/\sqrt{2}$	$0,95a/\sqrt{2}$	$1,05a/\sqrt{2}$	$a\sqrt{3}/2$	$a\sqrt{3}/2$	$a\sqrt{3}/2$	$a\sqrt{3}/2$
cos $\alpha$	$\sqrt{2}/\sqrt{3}$	$-\sqrt{2}/\sqrt{3}$	0	0	1	-1	1/3	-1/3
sin $\alpha$	$1/\sqrt{3}$	$-2/\sqrt{3}$	1	1	0	0	$2\sqrt{2}/3$	$2\sqrt{2}/3$
$\beta$	$-6^\circ + 2p\pi/3$	$66^\circ + 2p\pi/3$	$-30^\circ + 2p\pi/3$	$30^\circ + 2p\pi/3$			$0^\circ + 2p\pi/3$	$\pi/3 + 2p\pi/3$

Tableau 13 - Positions des atomes d'une maille AlLaO<sub>3</sub> (maille pérovskite déformée), en coordonnées sphériques ( $\rho, \alpha, \beta$ ) en prenant l'ion La<sup>3+</sup> comme origine, l'axe ternaire pour axe z, et un axe passant par l'ion La<sup>3+</sup> et le milieu de deux oxygènes pour axe Ox.



déplacements des ions de  $\text{AlLaO}_3$  par rapport à ceux de l'édifice de la maille pérovskite (cubique), indiqués sur la figure 29 . Tout ceci conduit aux données consignées dans le tableau 13 .

Développons le calcul dans le cas de  $b_4^3/b_4^0$

$$\frac{b_4^3}{b_4^0} = \frac{(-1)^3 \sum_j g_j / \rho_j^5 \sqrt{35/4} \cos \alpha_j \sin^3 \alpha_j e^{-3i\beta_j}}{(-1)^0 \sum_j g_j / \rho_j^5 \frac{1}{8} (35 \cos^4 \alpha_j - 30 \cos^2 \alpha_j + 3)} = \frac{-2 \sqrt{35} N}{D}$$

$$= \frac{-2 \sqrt{35} \left[ \underset{D}{N(\text{O}^{2-}, \text{plans } P_1, P_1')} + \underset{D}{N(\text{O}^{2-}, \text{plan } P_3)} + \underset{D}{N(\text{Al}^{3+}, \text{axe})} + \underset{D}{N(\text{Al}^{3+}, \text{plans } P_2, P_2')} \right]}{\underset{D}{\quad} \quad \underset{D}{\quad} \quad \underset{D}{\quad} \quad \underset{D}{\quad}}$$

$$\begin{aligned} N(\text{O}^{2-}, \text{plans } P_1, P_1') &= (-2) (\sqrt{2}/a)^5 \cdot \sqrt{2}/\sqrt{3} \cdot 1/(\sqrt{3})^3 \left[ e^{-3i(-6)} + e^{-3i(-6+2\pi/3)} + \dots + \dots \right] \\ &= \quad \quad \quad \left[ 3.2 \cos 18^\circ \right] = 2(\sqrt{2})^5/a^5 \cdot 2\sqrt{2}/3 \cdot 0,9511 \end{aligned}$$

$$N(\text{O}^{2-}, \text{plan } P_3) = 0 \text{ car } \cos \alpha = 0$$

$$N(\text{Al}^{3+}, \text{axe}) = 0 \text{ car } \sin \alpha = 0$$

$$\begin{aligned} N(\text{Al}^{3+}, \text{plans } P_2, P_2') &= +3(2/a\sqrt{3})^5 \left[ (1/3)(2\sqrt{2}/3)^3 (e^{-3i \cdot 0} + \dots + \dots) \right. \\ &\quad \left. - (1/3)(2\sqrt{2}/3)^3 (e^{-3i\pi/3} + \dots + \dots) \right] \\ &= 2^5/a^5 (\sqrt{3})^5 \cdot 2^4 (\sqrt{2})^3 / 3^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d'ou } -2\sqrt{35} N &= -2\sqrt{35}/a^5 \left[ -2(\sqrt{2})^6 \cdot 2/3 \cdot 0,951 + 2^5/(\sqrt{3})^5 \cdot (\sqrt{2})^3 / 3^2 \cdot 2^4 \right] \\ &= 11,84/a^5 \left[ 10,14 - 10,32 \right] \end{aligned}$$

l'intérieur de la parenthèse est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur cette différence ; autrement dit, le signe est indéterminé et la

quantité mal définie. Un calcul similaire conduit à  $D = -11,12$ . En bref, il est impossible de donner une évaluation de  $b_4^3/b_4^0$ .

Il n'en est pas de même pour les autres rapports dont les valeurs sont reportées dans la colonne 2 du tableau 4. Nous avons également calculé ces rapports dans le cas d'une symétrie cubique non déformée et les résultats sont inscrits dans la dernière colonne du tableau suivant:

	calcul paramétrique	sym. tern. déformée	symétrie cubique
$b_4^3/b_4^0$	-1,1	indét.	-1,18
$b_6^3/b_6^0$	0,70	0,57	0,60
$b_6^6/b_6^0$	0,70	0,66	0,63

- Tableau 14 -

Dans ce dernier cas, on peut remarquer que la valeur -1,1 à laquelle le rapport  $b_4^3/b_4^0$  s'est fixé est en bon accord avec celle que nous avons introduite à partir des séparations entre les sous niveaux E de  ${}^1D_2$ .

A partir de ces résultats il est intéressant de constater que, malgré la déformation ternaire existant dans la maille  $AlLaO_3$ , les valeurs trouvées sont encore assez proches de celles du calcul paramétrique. D'autre part, au cours des approximations successives, nous avons remarqué la grande variabilité du rapport  $B_4^3/B_4^0$  lors de faibles variations des  $B_6^q$ , ce qui correspond bien à l'indétermination numérique trouvée dans le calcul structural de ce rapport. En comparant les résultats des

calculs des rapports de  $b_k^q/b_k^{q'}$  obtenus à partir de la structure déformée et à partir des calculs paramétriques, on peut dire d'une part, qu'ils sont cohérents pour  $b_4^3/b_4^0$ , et d'autre part très satisfaisants pour  $b_6^6/b_6^0$ ; le désaccord de 18% pour  $b_6^3/b_6^0$  ne dépasse pas l'ordre de grandeur de ceux trouvés pour d'autres sels (20% pour  $B_6^6/B_6^0$  dans  $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+(74)(12)}$ ).

F- Comparaison des facteurs de séparation spectroscopique expérimentaux et théoriques.

A partir des fonctions d'onde des sous-niveaux de symétrie E, obtenues par l'étude paramétrique développée précédemment, nous avons calculé les valeurs des facteurs de séparation spectroscopique des sous-niveaux dont nous avons observé la décomposition Zeeman. La comparaison peut se faire à partir du tableau suivant (tableau 15)

s. niv.	fréq. calc.	g// calc.	g// exp.
$^1I_6$	21314 $\text{cm}^{-1}$	8, 24	6
"	21263 "	4, 32	3, 1
$^3P_1$	21175 "	2, 96	2, 6
$^1D_2$	16681 "	0, 63	0, 84
$^3H_6$	4276 "	0, 09	1, 4
$^3H_5$	2236 "	3, 90	3, 7
"	2183 "	2, 04	2, 1
$^3H_4$	0 "	0, 30	0, 73

Tableau 15 -

On ne peut s'attendre à un meilleur accord étant donnée la grande sensibilité des coefficients des fonctions d'onde à de faibles variations d'énergie, l'existence d'une composante de basse symétrie du champ cristallin dont nous n'avons pas tenu compte, et enfin l'orientation imparfaite de nos échantillons.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ION  $Tm^{3+}$   
DANS L'ALUMINATE DE LANTHANE

Les mêmes niveaux d'énergie que ceux de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  (configuration  $f^2$ ) se retrouvent pour l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  (configuration  $f^{14-2}$ ), mais à des fréquences tout à fait différentes, car tous les paramètres déterminés pour la praséodyme prennent d'autres valeurs pour le thulium bien que les éléments de matrice restent identiques.

D'après les études déjà faites pour l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , les niveaux  ${}^3P_2$ ,  ${}^1I_6$ ,  ${}^3P_1$  et  ${}^3P_0$  se situent entre  $38000$  et  $35000 \text{ cm}^{-1}$  dans une région où la transmission pratiquement nulle de la matrice ne permet pas d'observer les raies correspondant aux transitions d'absorption ultraviolette partant du niveau de base  ${}^3H_6$ .  ${}^1D_2$ , vers  $28000 \text{ cm}^{-1}$ , est à la limite de la bonne transmission de  $\text{AlLaO}_3$  et peut être étudié par absorption. De la même façon, dans le visible  ${}^1G_4$ ,  ${}^3F_2$ ,  ${}^3F_3$  et  ${}^3F_4$  peuvent être atteints alors que  ${}^3H_4$  et  ${}^3H_5$  le sont par absorption infrarouge <sup>(24)</sup>(tableau 16).

Aucune fluorescence observable dans le visible ne se manifeste lors d'excitations par lampes au tungstène 1000 W ou au xénon pour un cristal dopé à 0,5% de thulium trivalent.

### 3-ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET

L'absorption de  ${}^3H_6 \longrightarrow {}^1D_2$  à basse température (fig 31) montre une large bande structurée intense surtout dans le spectre  $\pi$  mais gardant toujours en  $\sigma$  une faible composante dont la finesse dépend de la température, et deux raies plus fines, l'une en  $\pi, \sigma$  et l'autre en  $\sigma$  suggérant respectivement deux transitions  $E \rightarrow E$  et  $E \rightarrow A$

ceci laisse supposer un sous niveau de base  ${}^3H_6(0\text{ cm}^{-1})$  de symétrie E. Le deuxième sous-niveau E de  ${}^1D_2$  pourrait se trouver à une fréquence voisine de celle de la raie faible et large mentionnée plus haut ; on retrouve ici une analogie avec la raie  ${}^3H_4(0\text{ cm}^{-1}) \rightarrow {}^3P_1(E)$  du spectre de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  élargie en  $\pi$  par les interactions entre ions terre rare.

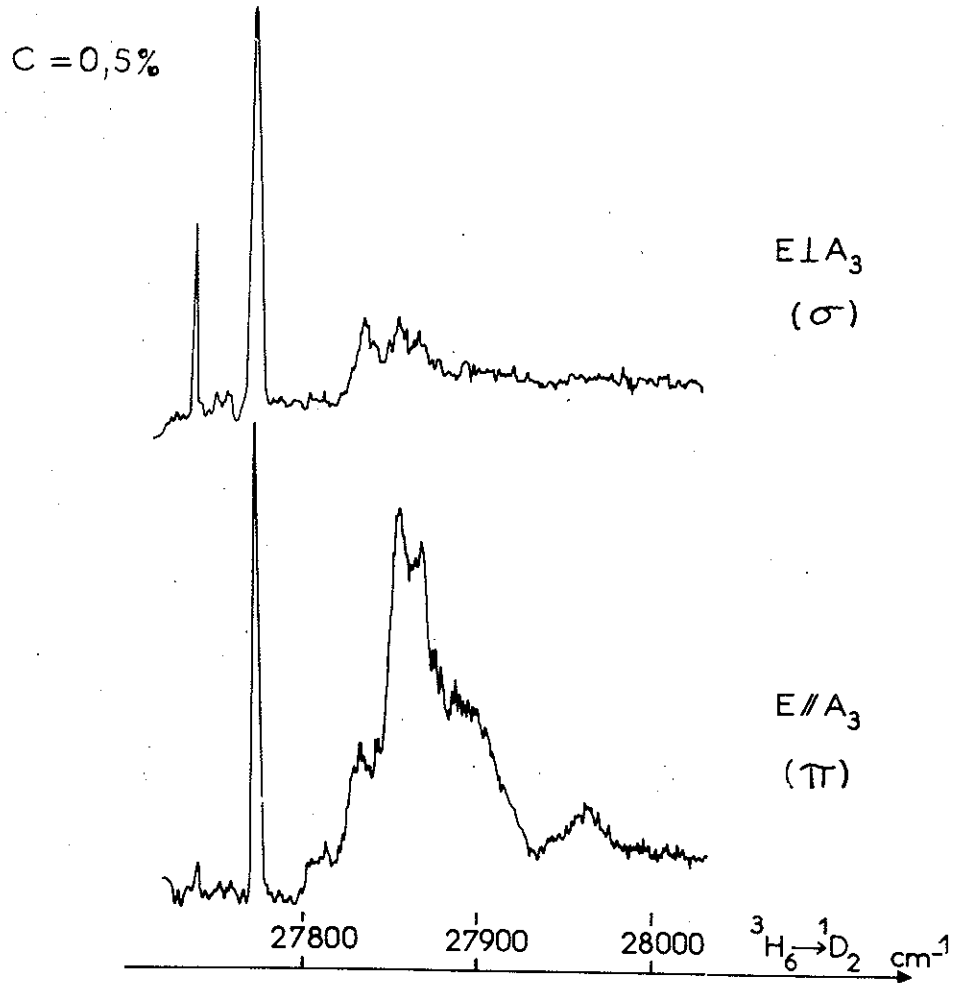


Figure 31 - Région des transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ ;  $T = 4,2^\circ\text{K}$ ,  $C = 0,5\%$ . Spectres au JARELL-ASH et enregistrements microdensitométriques.

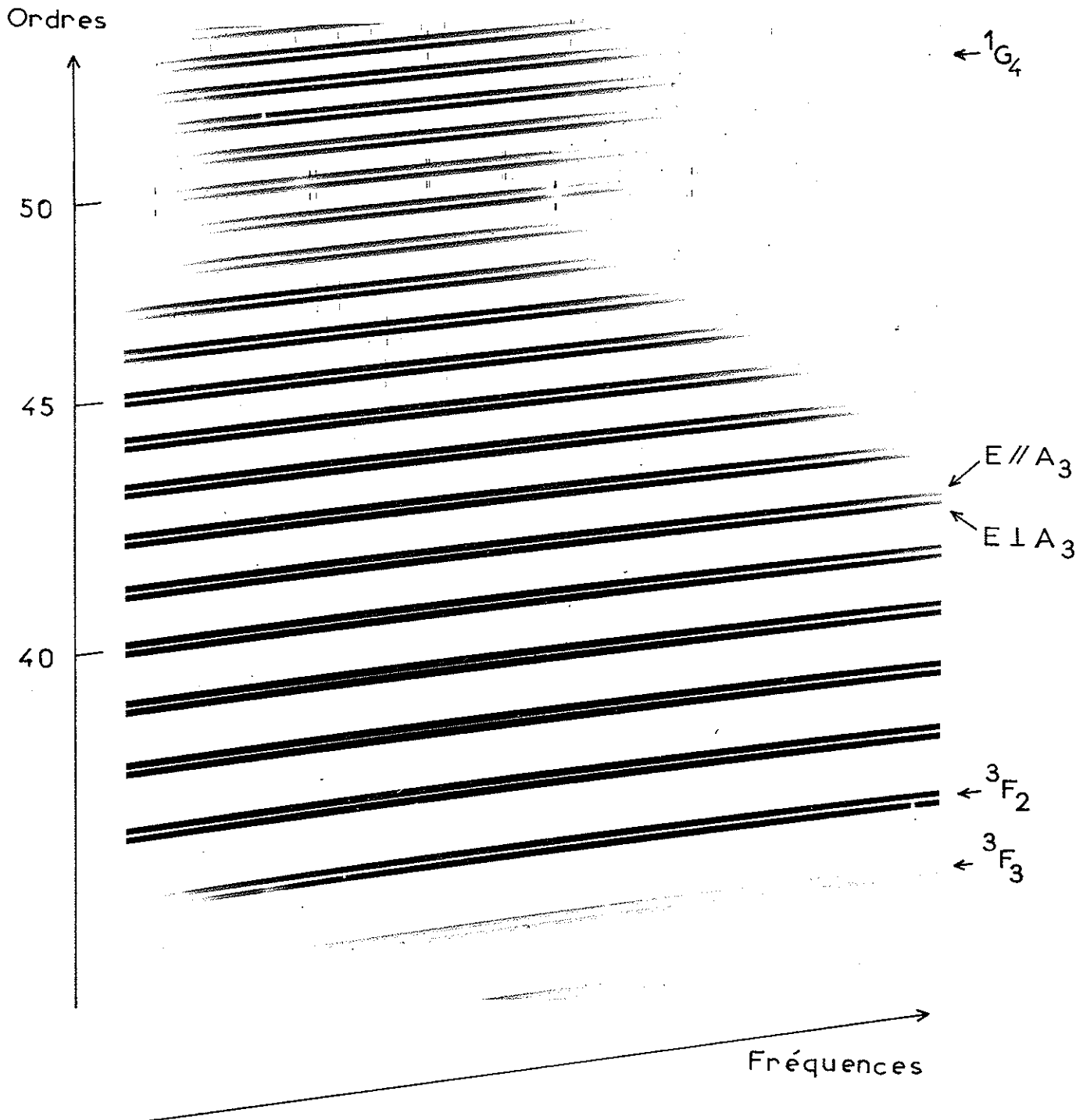


Figure 32 - Spectre de l'ion  $Tm^{3+}$  dans  $AlLaO_3$ ,  
région du visible;  $T=1,7^\circ K$ ,  $C=0,5\%$ .

## 2-ABSORPTION DANS LE VISIBLE

### A-Basse température jusqu'à T = 20°K

#### a-Méthode photographique

Les raies sont en général faibles et larges et nous n'observons pas toutes les transitions existant à basse température dans l'hypothèse d'un champ cristallin de symétrie ternaire.

La comparaison des spectres étudiés en lumière polarisée avec l'axe  $A_3$  perpendiculaire puis parallèle au faisceau de lumière incidente confirme qu'il s'agit de transitions dipolaires électriques.

Comme dans les spectres de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  les raies les plus fines de chaque groupe sont celles de plus basses fréquences, les sous-niveaux électroniques excités correspondant n'étant pas perturbés par les composantes vibroniques des sous niveaux inférieurs.

Entre 1,7 et 20°K le spectre reste le même (fig.32): de ce groupe de raies situé dans la région des transitions  ${}^3H_6 \longrightarrow {}^1G_4$ , il faut retirer les deux raies marquées d'une astérisque (\*) sur la figure 33 : elles correspondent aux deux raies 21163 et 21202  $\text{cm}^{-1}$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  qui se trouve à l'état d'impureté dans le cristal dopé au thulium.

La raie de plus haute fréquence de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , polarisée en  $\sigma$  a une largeur de 5  $\text{cm}^{-1}$  et peut être multiple. La largeur des deux composantes de fréquence immédiatement inférieure, l'une en  $\pi$ ,  $\sigma$  l'autre en  $\sigma$ , est de l'ordre de 2,5  $\text{cm}^{-1}$  et c'est dans cette limite que nous considérons leur unicité. La dernière raie a, principalement en  $\pi$  deux composantes séparées d'environ 1,3  $\text{cm}^{-1}$  et d'intensités comparables quelle que soit la température.



En gardant l'hypothèse d'un sous niveau  ${}^3H_6(0\text{cm}^{-1})$  de symétrie E, et en constatant qu'une transition  $E \rightarrow A$  ne peut avoir de composante en  $\pi$ , nous proposerons les 2 raies centrées à  $21082\text{ cm}^{-1}$  et celle à  $21256\text{ cm}^{-1}$  comme correspondant aux trois sous-niveaux de symétrie E, car elles existent au moins en  $\pi$ .  $21421$  et  $21212\text{ cm}^{-1}$  seraient deux des trois sous-niveaux de symétrie A prévus.

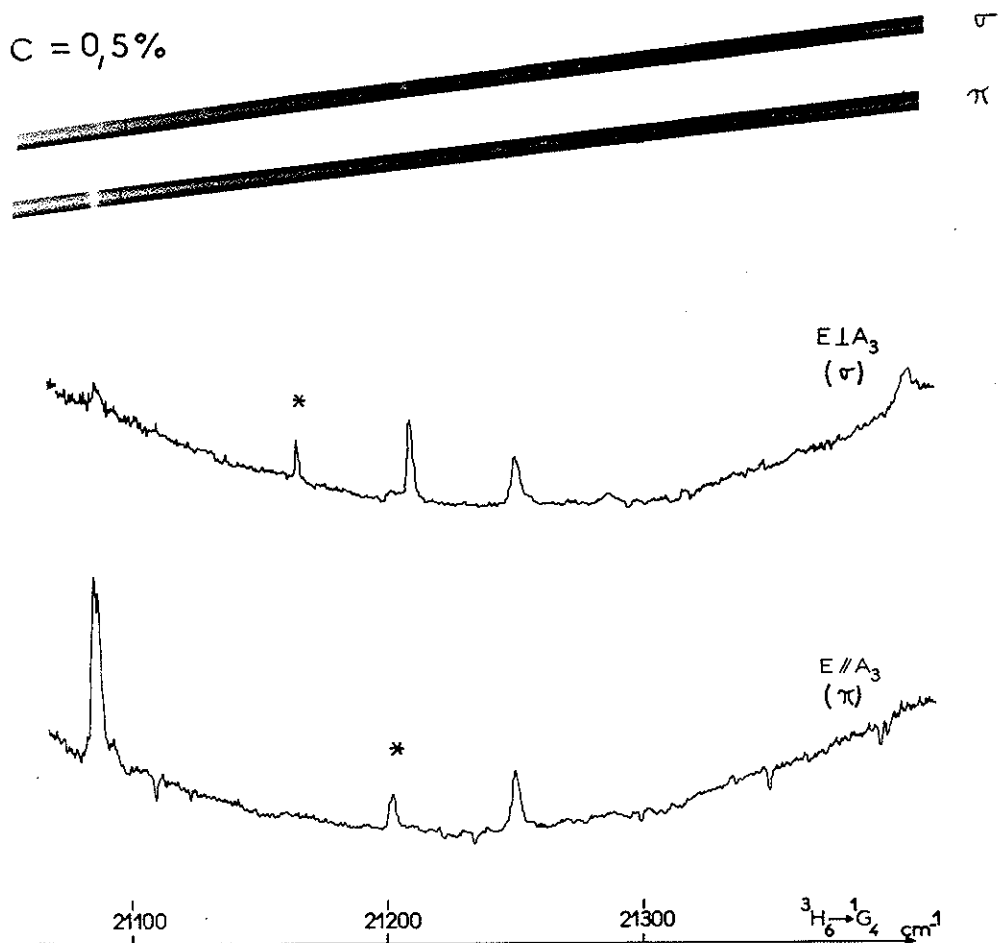


Figure 33 - Région des transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ ;  $T=4,2^\circ\text{K}$ ,  $C=0,5\%$ . Spectres pris au REOSC et enregistrements microdensitométriques.

Dans la région de  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$ , toujours à basse température (fig 34), les deux raies fines observées à 15112,5 et 15039,5  $\text{cm}^{-1}$  sur les trois attendues se voient surtout en  $\sigma$ ; elles pourraient correspondre aux deux transitions  $E \rightarrow E$  de  ${}^3H_6(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow {}^3F_2$ . A petite dispersion, en lumière naturelle, on observe une troisième raie très faible à 15177  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond peut être à la transition  $E \rightarrow A$  de  ${}^3H_6(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow {}^3F_2$ .

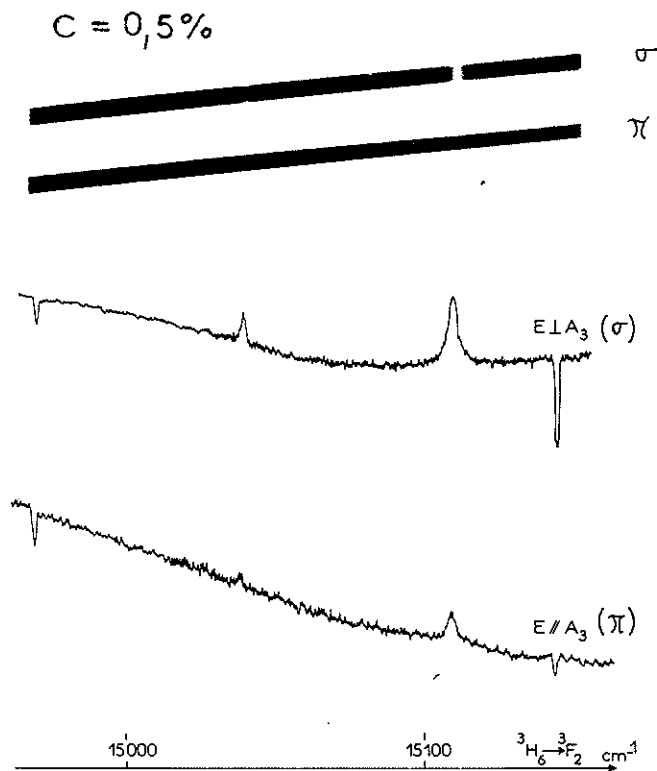


Figure 34 - Région des transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$ ,  $T=4,2^\circ\text{K}$ ,  $C=0,5\%$ . Spectres pris au REOSC et enregistrements microdensitométriques.

En ce qui concerne la partie du spectre pouvant être attribuée à des transitions  ${}^3H_6(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow {}^3F_3$  (fig. 35), le problème est plus complexe car, d'une part, les raies les plus fines ont déjà  $5\text{cm}^{-1}$  de large et toutes les structures ne sont peut être pas résolues et d'autre part, l'existence d'un certain nombre de composantes faibles d'origine vibrationnelle conduit à un nombre de raies supérieur à celui attendu. Pour ce groupe, on ne peut donc donner d'attributions plus précises.

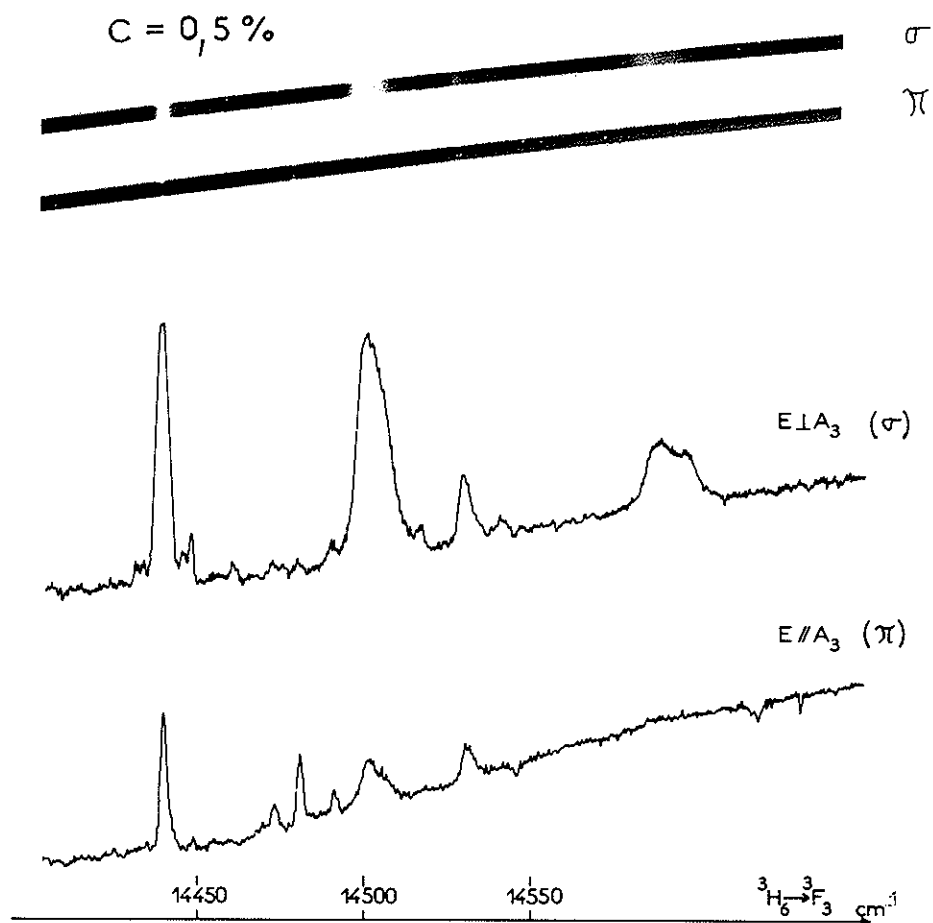


Figure 35 Région des transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$ ; T=4, 2°K, C=0, 5%. Spectres pris au REOSC et enregistrements microdensitométriques.

Dans la région des transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ , on distingue (fig. 36) six composantes dans l'enregistrement microdensitométrique ; l'une d'elle (à  $12884 \text{ cm}^{-1}$ ) est très nettement polarisée en  $\pi$ , ce qui permet de localiser un sous-niveau de symétrie E. On peut voir aussi de petites composantes adjacentes par exemple à  $12625 \text{ cm}^{-1}$  et  $12592 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$ .

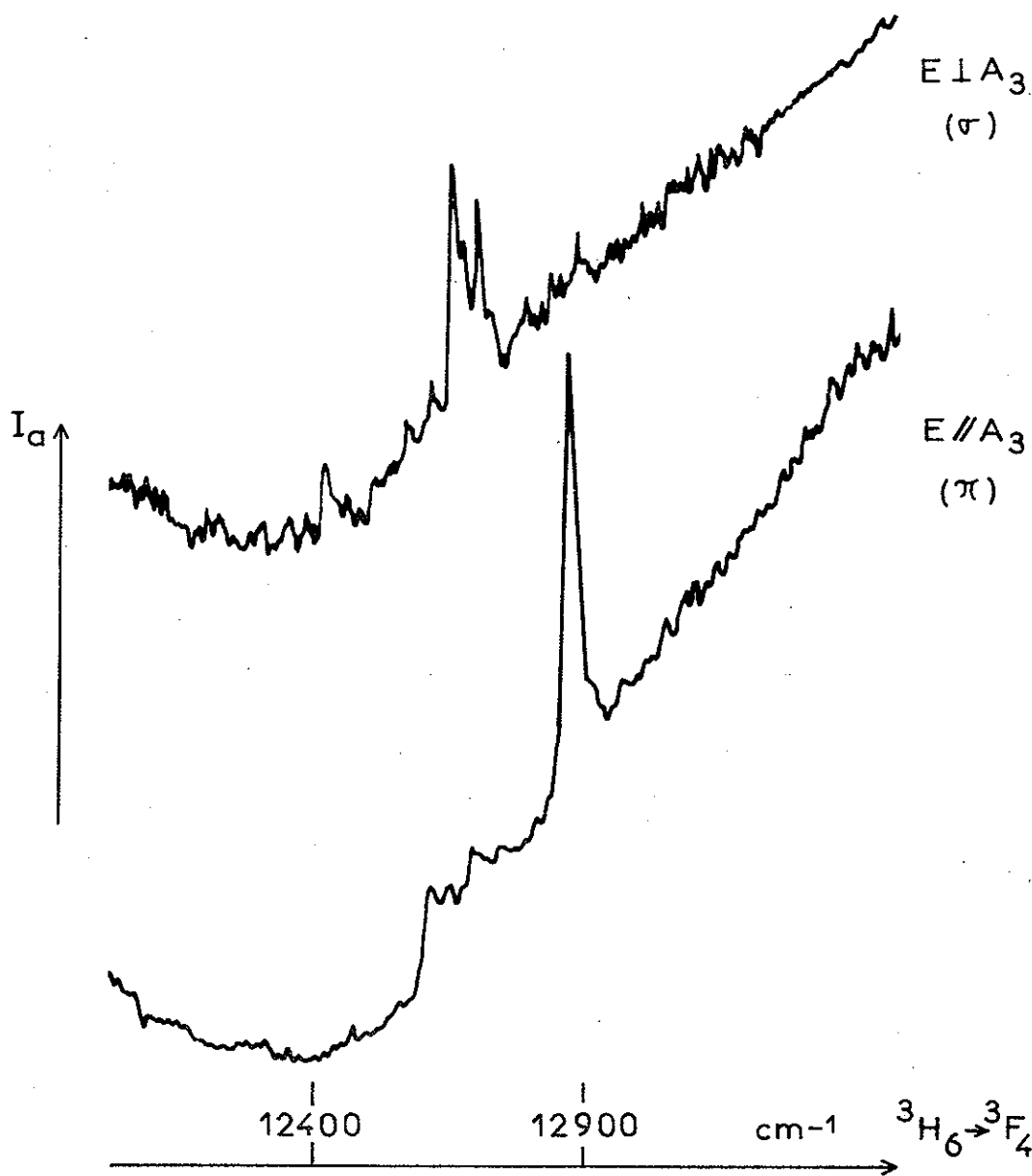


Figure 36 - Région des transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ;  $T=4, 2^\circ\text{K}$ ,  $C=0, 5\%$ . Enregistrements microdensitométriques des spectres pris au HUET A II;  $I_a$  : intensité d'absorption.

$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)	E // A <sub>3</sub>		E ⊥ A <sub>3</sub>		g//	transitions
		I.	L.	I.	L.		
27865	3588	TF	Tl				} ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$
27774	3599,5	F	m	F	m		
27740	3604			F	e		
21421	4667			f	l		} ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$
21256	4703	f	e	f	e	1,5	
21212	4713			f	e		
21082,8	4741,9	F	te	tf	e	< 1	
21081,5	4742,2	F	te	tf	e	< 1	
15177	6587						} ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$
15112,5	6615			F	m	1	
15039,5	6647			m	m		} ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$
14598	6850			m	Tl		
14587	6853			m	Tl		
14541,5	6875			tf	l		
14529,5	6880,5	f	l	m	l		
14509	6890			tf	e		
14506	6892	tf	l	m	l		
14501	6894	f	l	F	l		
14490	6899	tf	m	tf	e		
14480	6904	f	e	tf	m	1,7	
14476	6906			tf	m		
14472	6908	tf	m	tf	m		
14461	6913	tf	m	tf	e		
14448	6919			tf	m		
14446	6920			tf	m		
14440	6923,5	F	m	F	l	1,6	
14434	6926	tf	m	tf	m		
14432	6927	tf	m	tf	m		
12884	7763	F	m				} ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$
12723	7858			f	m		
12702	7870			F	m		
12677	7886			f	m		
12660	7897			F	m		
12625	7919			tf	m		
12592	7939			tf	m		
12422	8048			f	m		
8425	11366						} ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$
5981	16714						} ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$
5972	16741						
5951	16799						
5808	17213						
5792	17261						
5713	17499						

Tableau 16 - Fréquences et longueurs d'onde des raies de l'ion Tm<sup>3+</sup> dans AlLaO<sub>3</sub> à basse température, C=0,5%. Notation : cf tableau 4, g// facteur de séparation spectroscopique pour A<sub>3</sub>⊥H.

B - A température supérieure à 20°K.

a - Méthode photométrique

Les enregistrements avec le S.I.A.C., réalisés entre 22000 et 14000  $\text{cm}^{-1}$  de 20° en 20°, de la température de l'hydrogène liquide à 100°K, contiennent peu de raies nouvelles par rapport au spectre basse température, mais confirment l'existence d'une raie très faible à 15177  $\text{cm}^{-1}$ , que l'on attribue à une transition  ${}^3\text{H}_6(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow {}^3\text{F}_2$ . (fig 37).

Dès 40°K, dans le groupe correspondant aux transitions  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ , on remarque une nouvelle composante à 21146  $\text{cm}^{-1}$ , dont l'absorption croît avec la température ; elle est distante d'environ 66  $\text{cm}^{-1}$  et 110  $\text{cm}^{-1}$  des deux raies électroniques de fréquence immédiatement supérieure 21212 et 21256  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ .

De même dès 40°K, on observe une composante faible à 14378  $\text{cm}^{-1}$ , et vers 60°K, une autre à 14339  $\text{cm}^{-1}$  ; elles sont respectivement à 62 et 111  $\text{cm}^{-1}$  de la raie électronique intense située à 14440  $\text{cm}^{-1}$  appartenant au groupe de transitions  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ . A cette température, le rapport des populations entre deux niveaux distants de 111  $\text{cm}^{-1}$  est de 0,075 et il est raisonnable de penser que les transitions partant d'un sous-niveau de  ${}^3\text{H}_6$  situé à cette fréquence sont détectables par spectroscopie optique.

Le niveau de base  ${}^3\text{H}_6$  a donc probablement deux sous-niveaux situés respectivement vers 65 et 110  $\text{cm}^{-1}$ .

b - Méthode photographique

Toujours pour ce groupe de transitions  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ , à petite dispersion et en lumière polarisée, on peut observer la raie correspondant à  $\Delta\sigma = 110 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$  et en  $\pi$  alors que celle à  $\Delta\sigma = 65 \text{ cm}^{-1}$  se

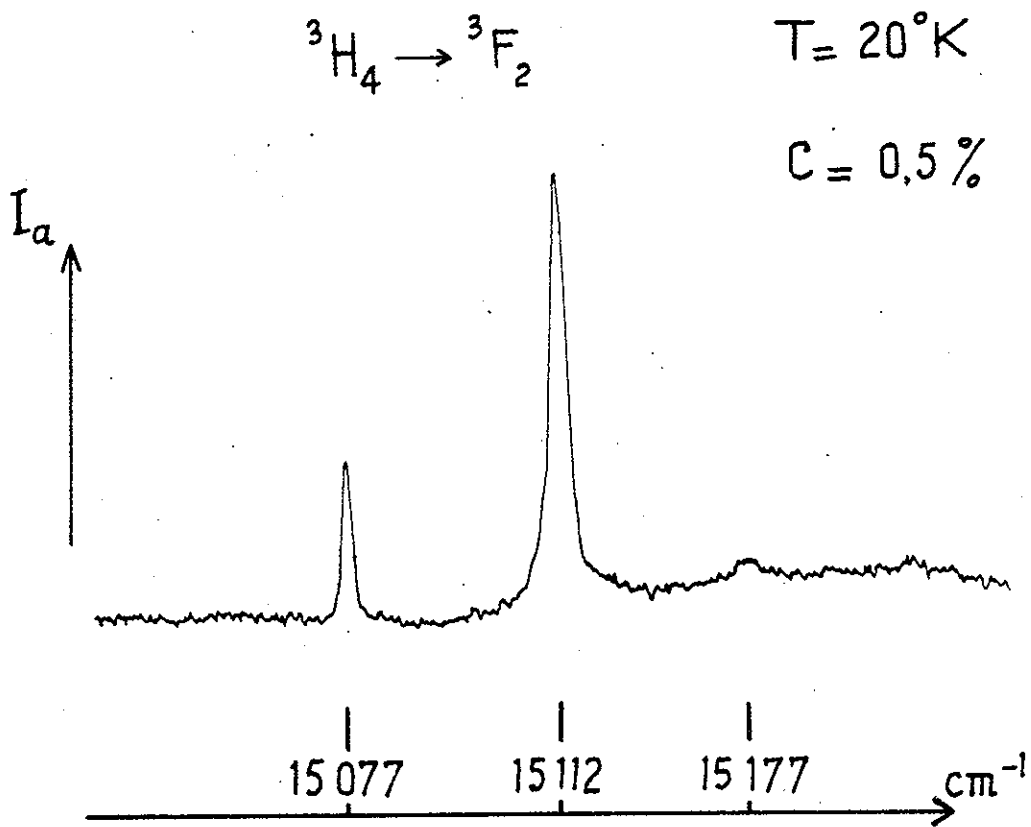


Figure 37 - Enregistrements au S.I.A.C. des raies du spectre de l'ion  $Tm^{3+}$  correspondant aux transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$ ;  $T=20^\circ K$  et  $C=0,5\%$ .

voit principalement dans le spectre  $\sigma^-$ . Cette dernière peut donc correspondre à une transition  $E \rightarrow E$  dont l'intensité en  $\pi$  est très faible (comme l'effet Zeeman nous incitera aussi à le penser). Dans cette hypothèse, le sous-niveau de  ${}^3H_6$  à  $65 \text{ cm}^{-1}$  peut être de symétrie E ou A, mais celui à  $110 \text{ cm}^{-1}$  est forcément de symétrie E, une transition  $E \rightarrow A$  ne pouvant se voir en  $\pi$ .

### 3- ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

Le niveau  ${}^3H_5$  ne donne lieu qu'à une seule composante d'intensité notable à basse température à  $5713 \text{ cm}^{-1}$ , mais le niveau  ${}^3H_4$  donne six raies d'absorption ; elles sont toutes très larges ( $\approx 7 \text{ cm}^{-1}$  en moyenne) et il est hasardeux d'affirmer que ce sont les six raies attendues pour les transitions  ${}^3H_6(0 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow {}^3H_4$  : certaines peuvent être doubles et d'autres provenir de transitions vibrationnelles. A  $T = 77^\circ\text{K}$ , on retrouve des composantes à  $65$  et  $110 \text{ cm}^{-1}$  de raies électroniques.

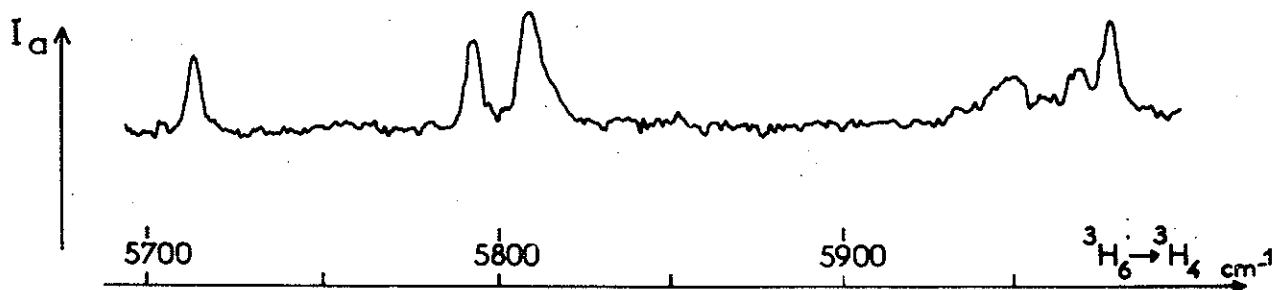


Figure 38 - Région des transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ ;  $T=4, 2^\circ\text{K}$ ,  $C=0, 5\%$ . Enregistrement microdensitométrique du spectre pris au CODERG en lumière naturelle;  $I_a$  : intensité d'absorption.



4- RESULTATS OBTENUS PAR EFFET ZEEMAN.

L'influence d'un champ magnétique sur les sous niveaux de l'ion thulium trivalent dans  $\text{AlLaO}_3$  a été étudiée en ce qui concerne les transitions  $^3\text{H}_6(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow ^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_2$  et  $^3\text{F}_3$ . Les spectres ont été pris à grande dispersion pour des températures de l'échantillon de  $20^\circ\text{K}$ ,  $4,2^\circ\text{K}$  et  $1,7^\circ\text{K}$ . De l'observation de ces spectres, les remarques générales suivantes peuvent être faites : aucune décomposition n'est observée lorsque l'axe  $A_3$  est perpendiculaire à la direction du champ magnétique  $H$  ; pour  $A_3$  parallèle à  $H$ , à  $20^\circ\text{K}$ , toutes les raies sont au moins dédoublées et, pour chacun de ces doublets, l'intensité de la composante de plus basse fréquence décroît au profit de celle de plus haute fréquence lorsqu'on augmente la valeur du champ magnétique  $H$ . La même observation est à faire lorsque,  $H$  restant constant, on diminue la température. Cette dépendance de l'intensité des raies en fonction du champ magnétique et de la température montre que l'on observe ainsi le dédoublement du sous niveau de base, ce qui confirme la symétrie  $E$  de ce dernier.

Lors de transitions  $E \rightarrow E$ , nous devrions observer quatre composantes: ceci ne se produit que pour la décomposition de la raie  $6904\text{\AA}$  ( $14480\text{ cm}^{-1}$ ) et pour des valeurs élevées de  $H$  ; dans ce cas on peut calculer la valeur du facteur de séparation spectroscopique  $g_E$  du niveau excité en plus de celui du niveau de base  $g_B$ .

Dans le cas où l'on observe uniquement un dédoublement, il reste encore 2 possibilités : il s'agit de transitions  $E \rightarrow A$  auquel cas on observe en  $\sigma$  une séparation égale à  $g_B \beta H$ , ou bien il s'agit de transitions  $E \rightarrow E$  et l'on observe dans une seulement des deux polarisations permises  $\beta H (g_B - g_E)$  ou  $\beta H (g_B + g_E)$ , les composantes existant

dans l'autre polarisation ayant sans doute une intensité très faible. De toute façon, nous constatons que les valeurs des  $g_E$  sont très faibles et que les séparations auxquelles elles donnent lieu sont difficilement observables. On peut cependant donner quelques valeurs à 20% près qui sont consignées dans le tableau 16 .

##### 5-REMARQUES SUR L'ETABLISSEMENT DU SPECTRE ELECTRONIQUE DE L'ION $Tm^{3+}$ dans $AlLaO_3$

Dans cette étude du spectre de l'ion  $Tm^{3+}$  pour une concentration  $C$  égale à 0,5%, nous avons constaté en premier lieu la faible intensité des raies qui est d'ailleurs caractéristique de cet ion dans un cristal et empêche dans la plupart des cas de faire une étude complète de ses niveaux d'énergie. Il arrive même que le nombre des raies observées soit inférieur à celui que l'on déduit de la théorie des groupes (ex.  $^1G_4$ ). Mais d'autre part, à cette concentration, on observe pour d'autres groupes de raies, des composantes vibrationnelles ou dues à des interactions entre ions terres rares.

Pour atteindre à une connaissance du spectre de  $Tm^{3+}$  dans  $AlLaO_3$  très supérieure à celle que nous avons acquise, il faudrait avoir à sa disposition un choix important de cristaux différemment dopés et étudier l'affinement de chaque raie en fonction de  $C$  jusqu'à sa disparition, pour décider de sa nature ; malheureusement même cette méthode peut rester sans effet car les composantes restent encore larges lorsqu'elles deviennent très faibles.



CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ION  $\text{Nd}^{3+}$

DANS L'ALUMINATE DE LANTHANE

L'ion libre  $\text{Nd}^{3+}$ , de configuration  $f^3$ , possède 41 niveaux d'énergie distribués sur  $70\,000\text{ cm}^{-1}$  environ; le nombre d'électrons est impair donc tous les sous-niveaux vont garder une dégénérescence au moins double, dégénérescence de Kramers, qui pourra être levée par l'action d'un champ magnétique H.

Pour effectuer le calcul de la position des sous niveaux en considérant l'ensemble de la configuration, il est nécessaire d'introduire un grand nombre de données expérimentales: or, certains groupes de sous-niveaux, proches les uns des autres, se mélangent en rendant difficile une interprétation à priori.

Nous proposons une première interprétation en ce qui concerne le spectre d'absorption de la région du visible: pour cela, nous avons confronté nos résultats avec ceux connus pour plusieurs sels de néodyme différents, et remarqué une grande analogie entre la position moyenne des niveaux que nous déterminons et ceux du  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ <sup>(75)(76)</sup>. A notre connaissance le spectre du bromate a été interprété sans tenir compte du couplage intermédiaire<sup>(77)</sup> aussi nous avons préféré comparer nos spectres à ceux encore assez voisins de  $(\text{Nd} + \text{La})\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , que WYBOURNE<sup>(78)</sup> a interprété théoriquement, du moins en ce qui concerne la position des niveaux.

Comme dans les études précédentes sur les ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ , il a été nécessaire d'utiliser une concentration très faible pour identifier certaines raies électroniques.

En outre, en commençant l'étude expérimentale de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ , nous avons observé dans le spectre d'absorption de la région du visible quelques structures dues à des interactions entre ions terre rare présentant entre elles un certain nombre de points communs que nous nous sommes efforcé de dégager. Dans ce but, nous avons

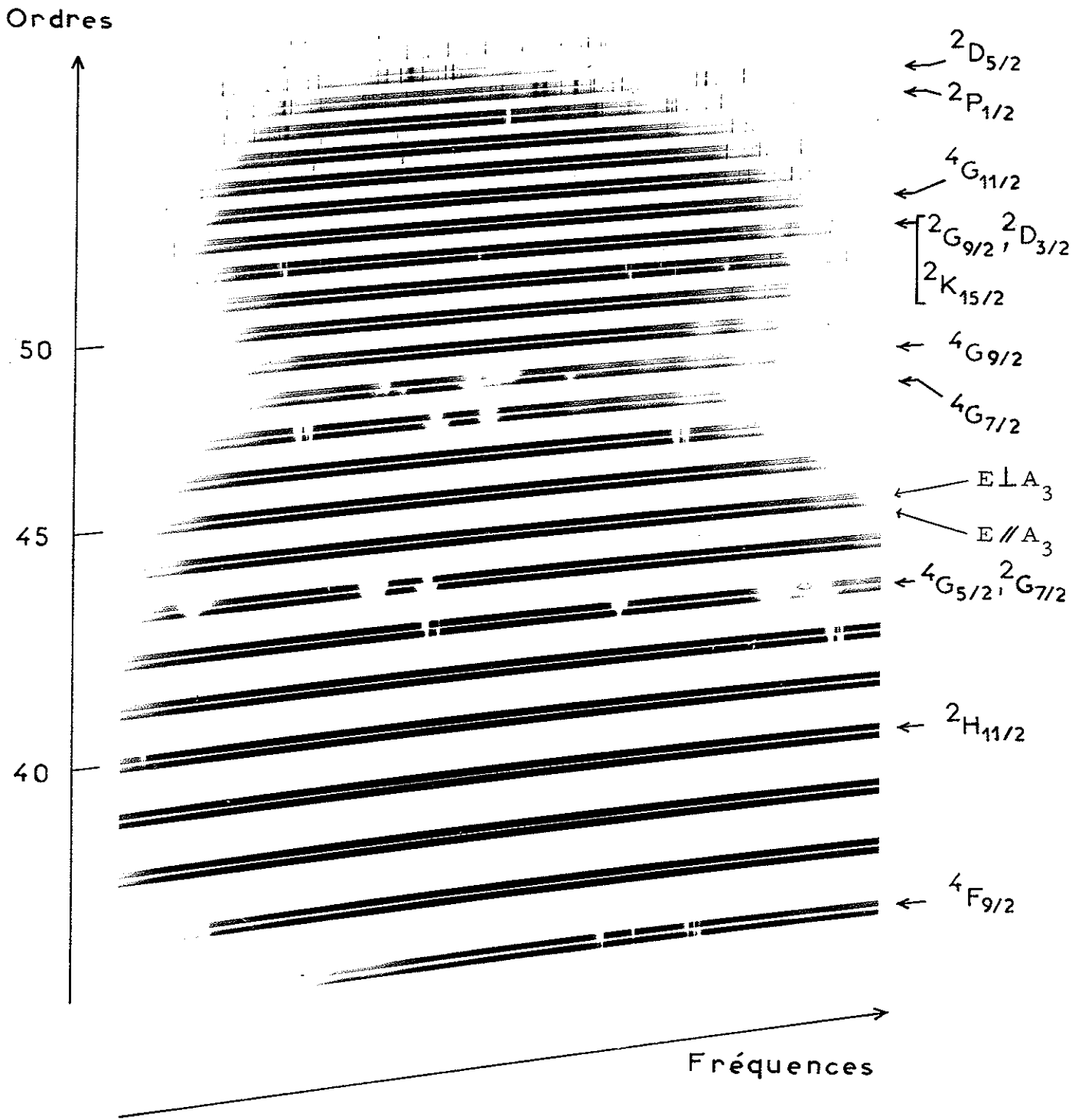


Figure 39 - Spectre de l'ion  $Nd^{3+}$  dans  $AlLaO_3$  pris au REOSC; région du visible.  $T=1,7^\circ K$ ,  $C=1\%$ .

travaillé avec des cristaux très minces (jusqu'à 43/100 mm d'épaisseur), et réalisé le spectre de Zeeman de ces structures pour différentes valeurs du champ magnétique entre 4000 et 40000  $\text{Oe}$ . Nous avons également observé ce qu'elles devenaient dans  $\text{AlNdO}_3$ .

Pendant ce temps, PRINZ et COHEN<sup>(79)</sup> ont fait une étude très complète de raies apparemment semblables, sur des trichlorures de terres rares non hydratés dopés au néodyme, et nous avons pu comparer nos résultats avec les leurs.

## 1 - CRISTAUX FAIBLEMENT DOPES

### A- Absorption dans le visible

Les concentrations C utilisées sont de 1 % et inférieures à 0,001 %. Les spectres ont été faits en lumière polarisée, dans le visible, avec le spectrographe REOSC et enregistrés au microdensitomètre. L'évolution en fonction de la température a été observée à partir d'expériences réalisées à 300°K, 77°K, 20°K, 4, 2°K et 1,7°K.

La figure 39 représente la totalité du spectre obtenu pour  $T=1,7^\circ\text{K}$  et  $C=1\%$  ainsi que les groupements auxquels nous attribuons a priori les raies observées.

Dans la région du visible comprise entre 24000 et 14000  $\text{cm}^{-1}$ , les niveaux de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  se groupent dans un certain nombre de domaines qui sont conventionnellement représentés par des lettres majuscules allant de I à B par fréquences décroissantes, ainsi qu'il est indiqué dans le tableau ci-dessous. L'ordre des niveaux est celui trouvé théoriquement par WYBOURNE<sup>(78)</sup> pour  $(\text{Nd} + \text{La}) \text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à partir des résultats expérimentaux de DIEKE et HEROUX.

${}^2D_{5/2}$ ${}^2P_{1/2}$	${}^4G_{11/2}$ ${}^2G_{9/2}$ ${}^2D_{3/2}$ ${}^2K_{15/2}$	${}^4G_{9/2}$	${}^4G_{7/2}$
I	H - G	F	E

${}^2K_{13/2}$ ${}^4G_{5/2}$ ${}^2G_{7/2}$	${}^2H_{11/2}$	${}^4F_{9/2}$
D	C	B

Le niveau fondamental est  ${}^4I_{9/2}$ . Les figures 40 à 46 représentent les enregistrements des spectres de l'ion  $Nd^{3+}$  avec les lettres des différents groupements correspondant aux régions spectrales dans lesquelles ils se trouvent pour la plupart des sels de néodyme trivalents. Sur ces figures on peut faire une remarque quasi générale, suivant laquelle, pour un ensemble relativement isolé de transitions, celles de fréquences les plus élevées donnent des raies beaucoup plus larges que celles de plus basses fréquences qui ne sont affectées par aucun sous-niveau excité de vibration; ceci est particulièrement visible sur les raies des groupes I, G, F, E et D.

Les résultats obtenus pour  $T = 1,7^\circ K$  sont consignés dans le tableau 17, la lettre c indiquant qu'une mesure a pu être faite à faible concentration; dans la dernière colonne figure le niveau excité intervenant. Les fréquences ont été mesurées à partir de différentes plaques correspondant à différents temps de pose; ceci explique que le nombre de composantes relevé dans le tableau, soit égal à celui observable sur les enregistrements (fig. 40 à 46) et non exactement à celui de la figure. 39.



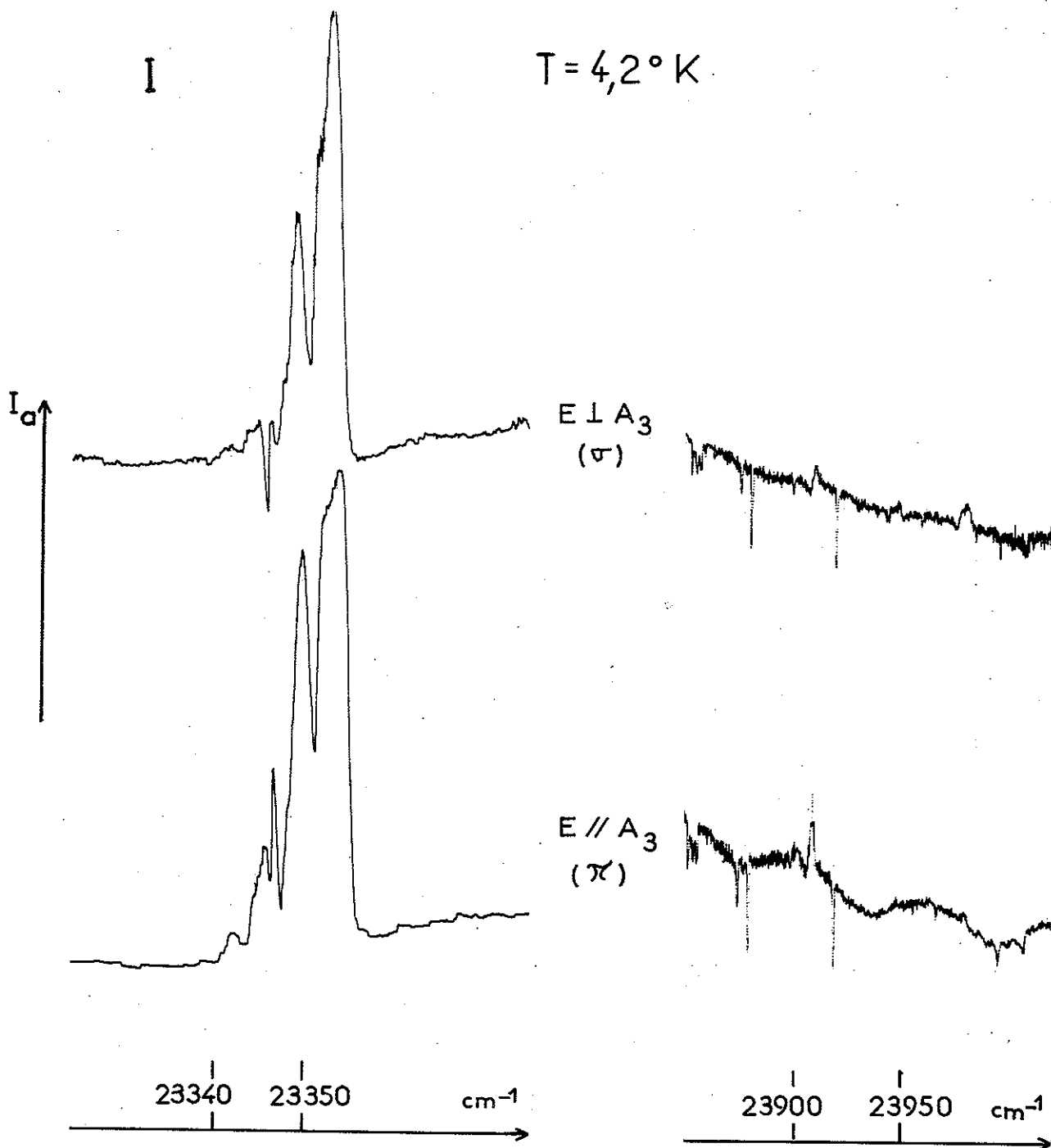


Figure 40 - Absorption de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_2$  ;  
région des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}, {}^2D_{5/2}$

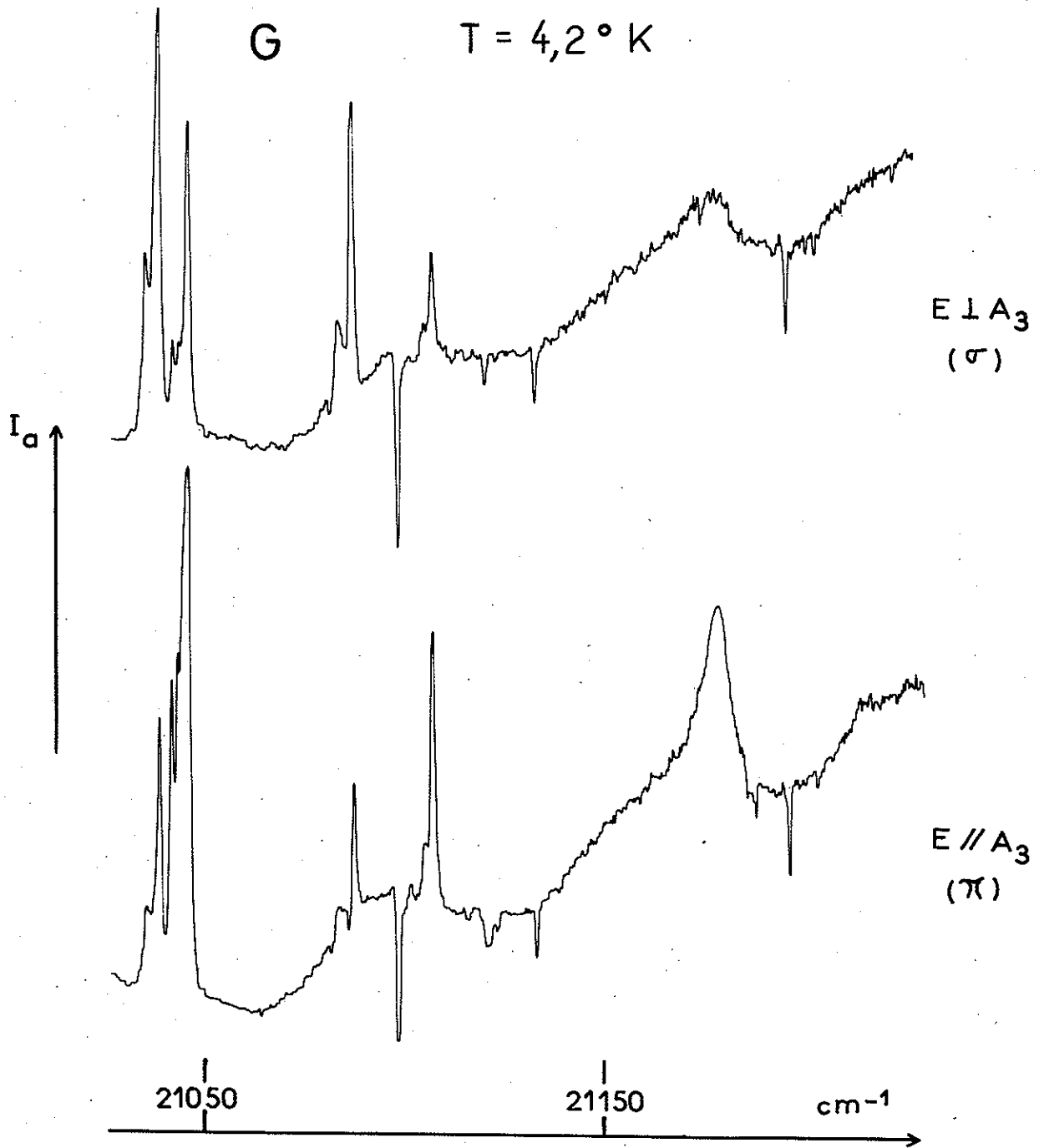


Figure 41 - Absorption de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ ;  
région des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}, {}^2G_{9/2}$

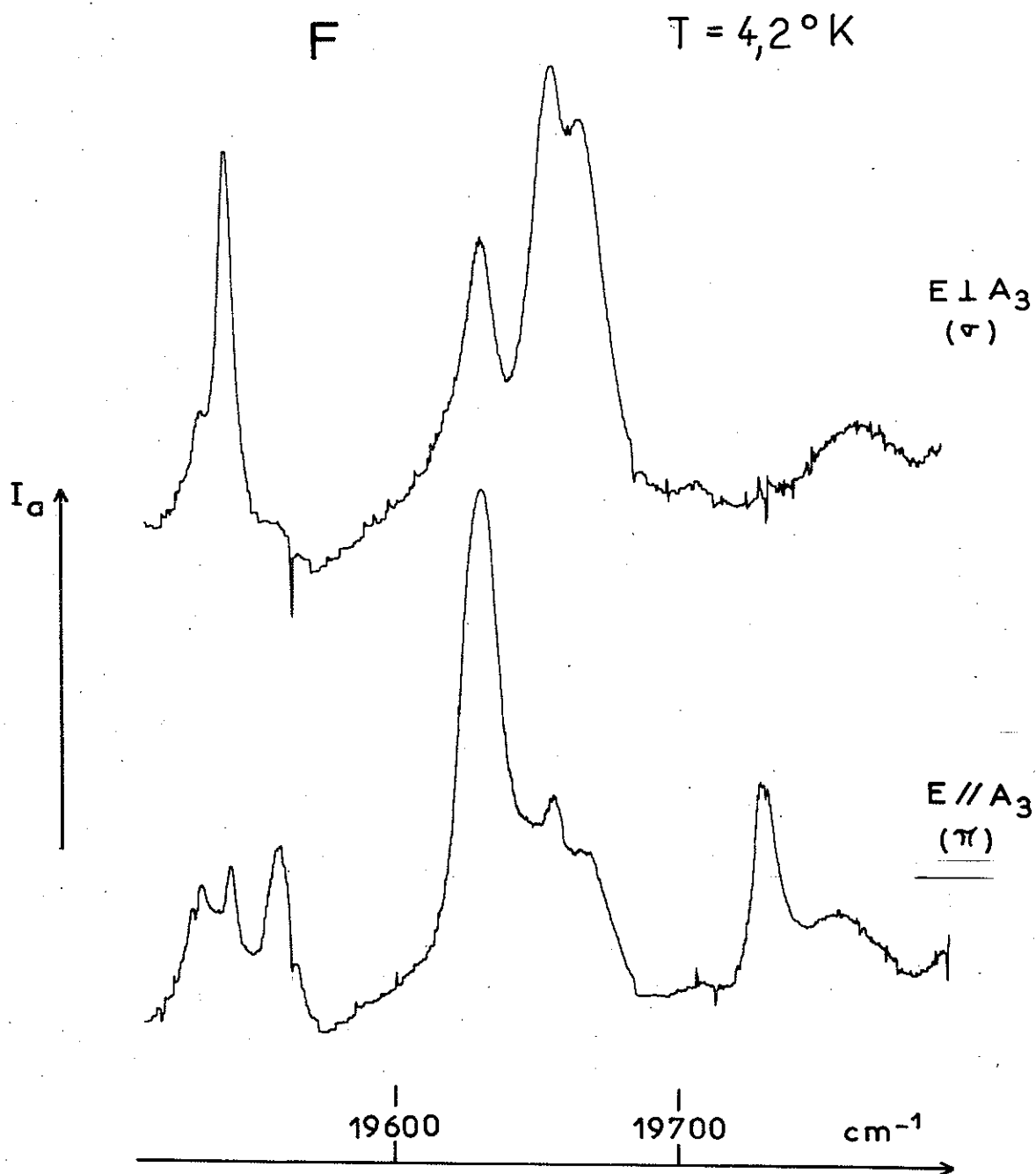


Figure 42 - Absorption de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ ;  
région des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$

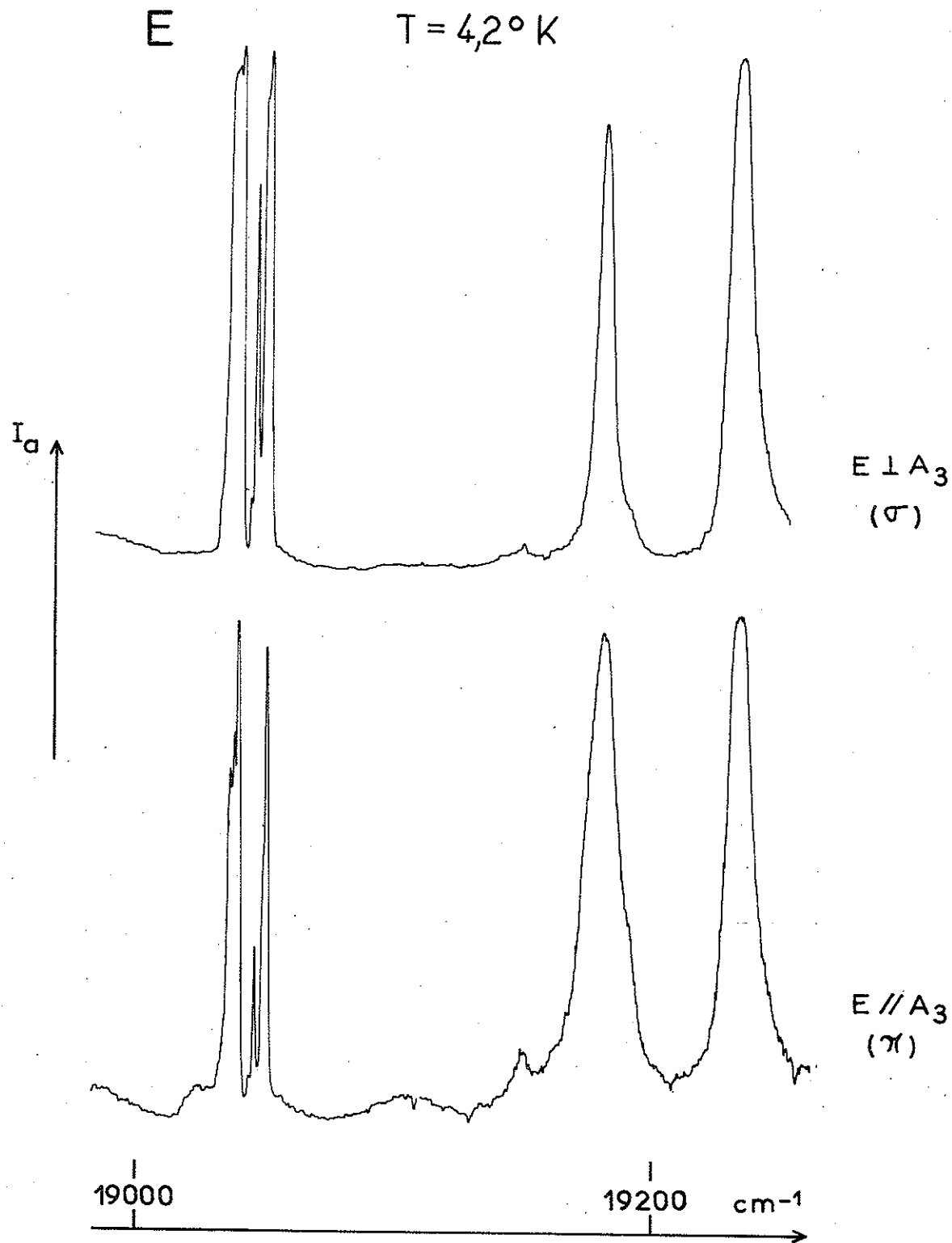


Figure 43 - Absorption de l'ion  $Nd^{3+}$  dans  $AlLaO_3$ ;  
région des transitions  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$

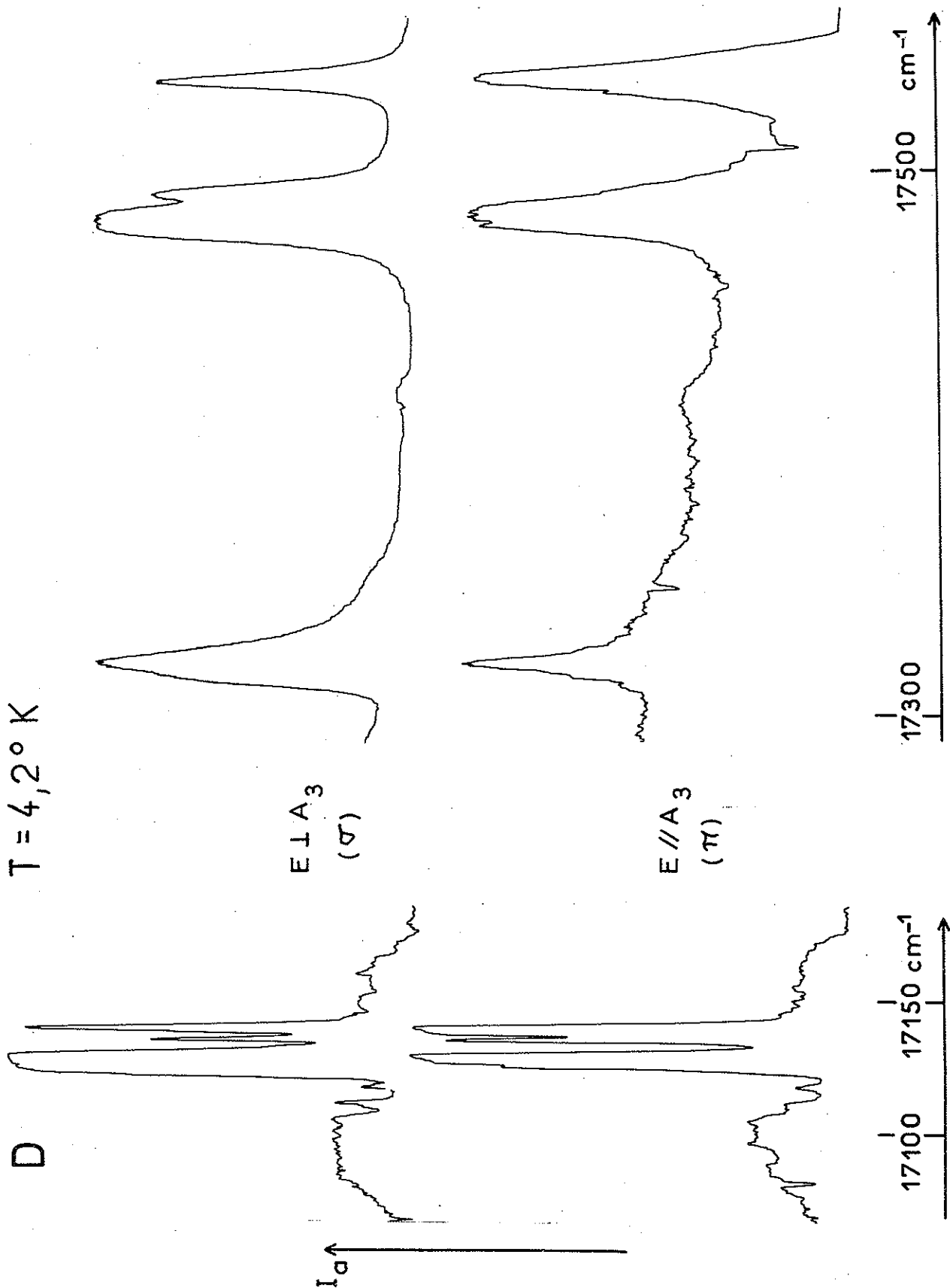


Figure 44 - Absorption de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  ; région des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2}$

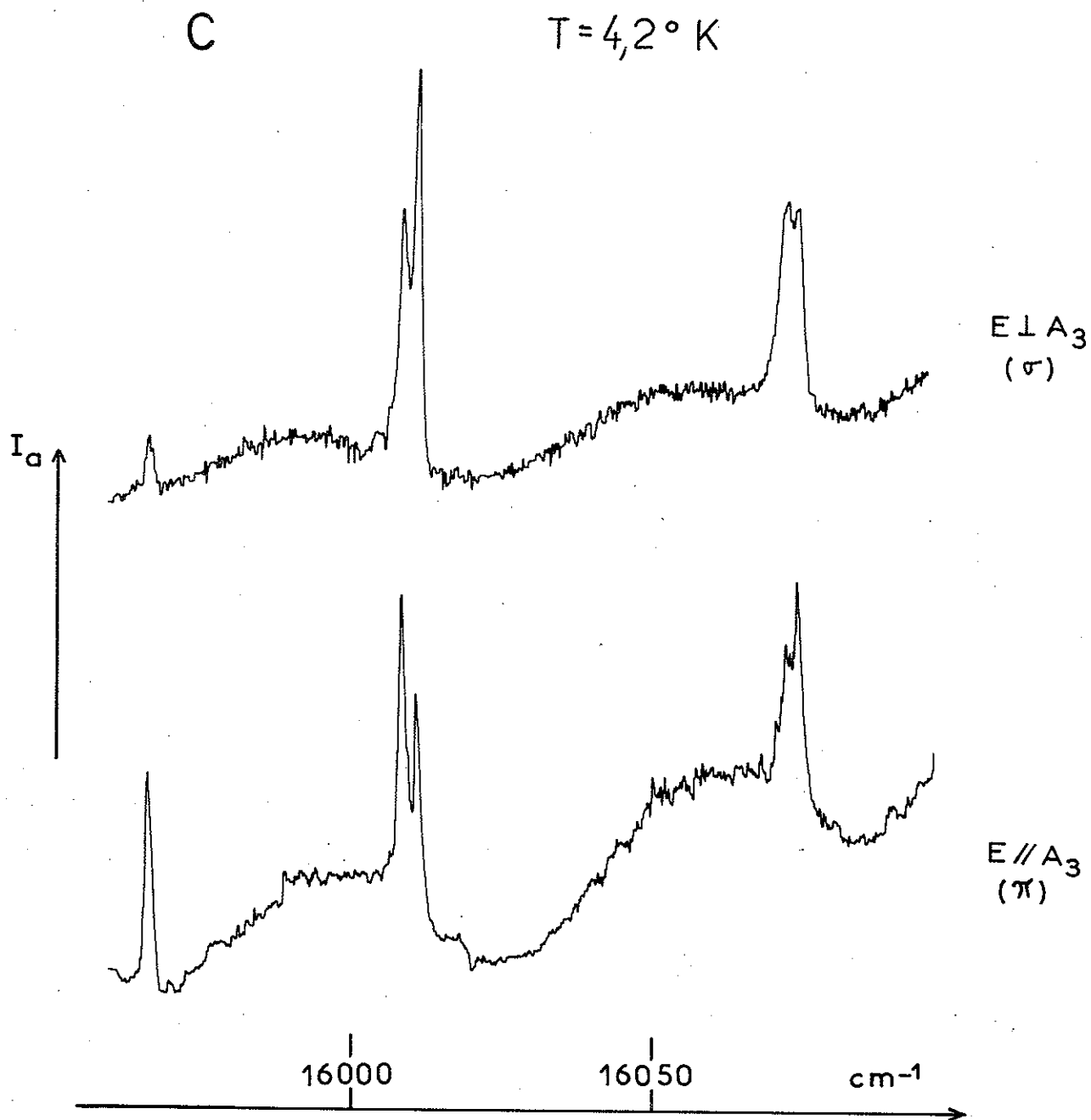


Figure 45 - Absorption de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ ;  
région des transitions  $4I_{9/2} \rightarrow 2H_{11/2}$

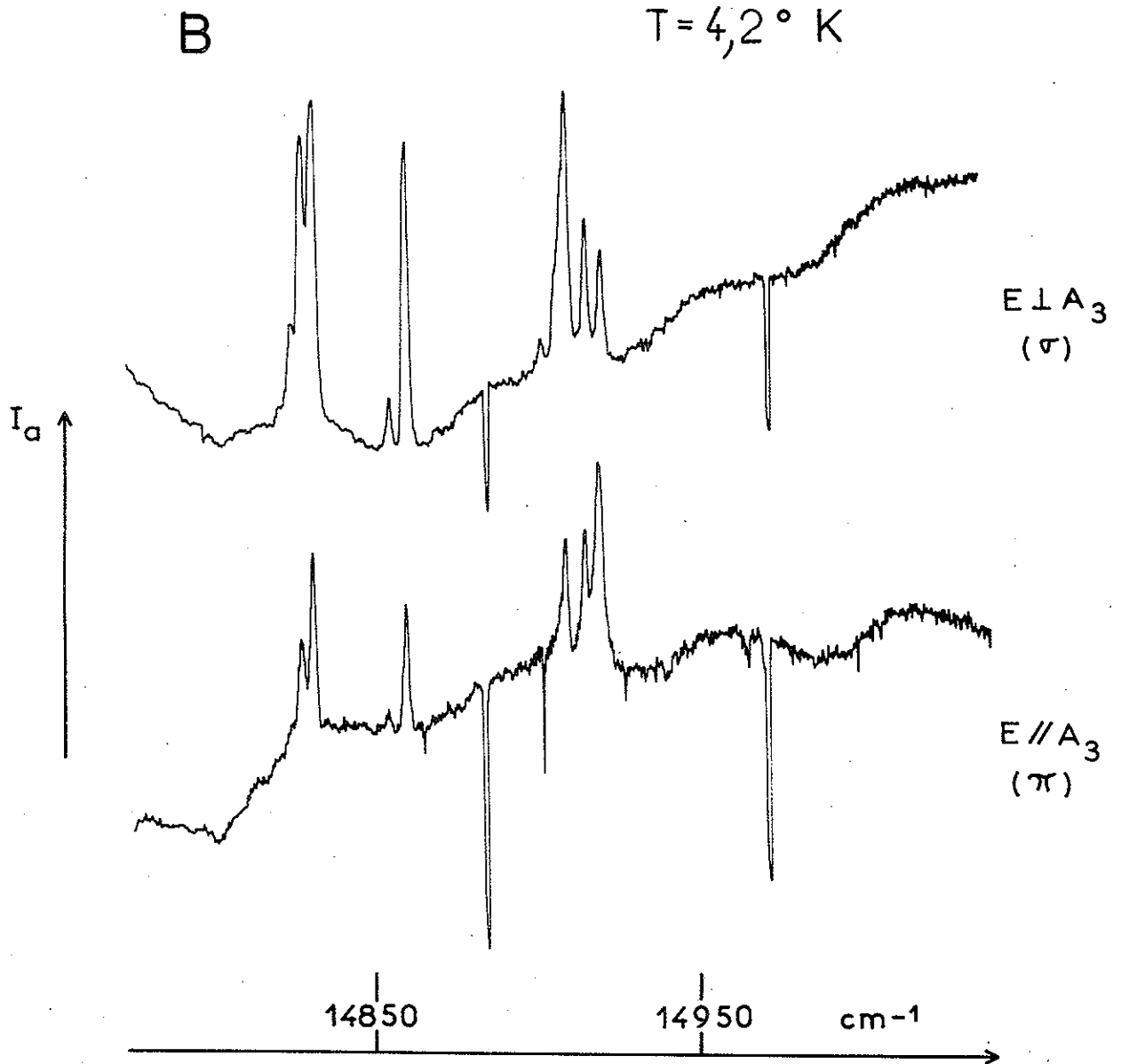


Figure 46 - Absorption de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  ;  
Région des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$

E ⊥ A <sub>3</sub>					E // A <sub>3</sub>				
Gr. sp.	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	I	L	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	I	L	niv. exc.
I	c 23978	4169,3	tf	l	23978	4169,3	tf	l	} <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>
"	c 23943	4175,4	tf	l					
"	c 23908	4181,5	tf	l					
e	c 23354	4280,7	TF	e	23354	4280,7	TF	e	} <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>
	23352	4281,1	F	e	23352	4281,1	TF	e	
	23350	4281,4	m	e	23350	4281,4	F	e	
	23346	4282,2	f	e	23346	4282,2	m	e	
	23344	4282,5	tf	e	23344	4282,5	tf	e	
	23342	4282,9	tf	e	23342	4282,9	tf	e	
H-G	c 21759	4594,4	tf	tl		4994,4	tf	l	} <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>
"	c				21270	4700,1	TF	l	
"	e c 21258	4702,8	TF	l					} <sup>2</sup> G <sub>9/2</sub> <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> <sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>
"	e c				21168	4722,8	F	l	
"	e c 21102	4737,6	f	e	21102	4737,6	f	e	
"					21100	4738,9	tf	e	
"	e c 21084	4741,6	m	e	21084	4741,6	f	e	
"	21081	4742,3	tf	e					
"	21079	4742,7	f	e					
"	e c 21045	4750,4	m	e	21045	4750,4	TF	e	
"					21043	4750,8	F	e	
"	21041,5	4751,2	tf	e	21041,5	4751,2	F	e	
"	e c 21039	4751,7	m	e	21039	4751,7	m	e	
"	21035	4752,6	f	e					
F	c 19765	5058,0	f	tl	19765	5058,0	f	tl	} <sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>
"					19787	5065,2	m	tl	
"	c 19667	5083,2	F	tl	19669	5082,7	m	tl	
"	19657	5085,8	TF	tl	19656	5086,1	m	tl	
"	c 19628	5093,3	m	tl	19629	5093,1	TF	tl	
"	c				19551	5113,4	m	tl	
"	c 19533	5118,1	TF	tl	19533	5118,1	f	tl	
"	19522	5121,0	tf	l	19522	5121,0	f	l	
E					19330	5171,6	tf	l	} <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>
E e	c 19235	5197,4	TF	tl	19235	5197,4	TF	tl	
"	e c 19180	5212,3	F	tl	19180	5212,3	TF	tl	
"	19147	5221,3	tf	l	19147	5221,3	tf	l	
"	e c 19049	5248,1	TF	e	19049	5248,1	TF	e	
"	19046,5	5248,85	F	e	19047	5248,85	f	e	
"	19044	5249,5	F	e	19044	5249,5	f	e	

(voir suite du tableau page suivante)



(suite du tableau)

E ⊥ A <sub>3</sub>					E // A <sub>3</sub>				
Gr. sp.	σ (cm <sup>-1</sup> )	λ (Å)	I	L	σ (cm <sup>-1</sup> )	λ (Å)	I	L	niv. exc.
E	19042	5230,1	tf	e	19042	5230,1	tf	e	} <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>
e	c 19038	5251,2	TF	e	19038	5251,2	TF	e	
"	19036	5251,7	F	e	19036	5251,7	F	e	
					19035	5252,0	m	e	
D	e c 17538	5700,3	F	tl	17538	5700,3	TF	tl	} <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>
"	e c 17496	5714,0	F	l					
e	c 17486	5717,3	TF	tl	17486	5717,3	TF	tl	
"	c 17419	5739,3	f	tl	17418	5739,3	tf	tl	
{N <sub>2</sub> }	c 17348	5762,7	f	l	17348	5762,7	f	l	
"	e c 17320	5772,0	TF	tl	17320	5772,0	TF	l	
"	e c 17142,5	5881,85	F	l	17142,5	5831,85	TF	e	
					17141	5832,3	m	e	
"	17138	5833,4	f	tl	17138	5833,4	F	e	
"	e c 17132	5835,4	TF	e	17132	5835,4	TF	e	
"	17130	5836,1	F	e	17129,5	5836,26	m	e	
"	17127,5	5836,95	F	e	17127,5	5836,95	f	e	
"	17119	5839,8	tf	e	17119	5839,8	f	e	
"	17113	5841,9	tf	e					
"	17106,5	5844,10	tf	e	17106	5844,3	tf	e	
"	17102	5845,6	tf	e					
					17098	5847,0	tf	e	
					17089	5850,1	tf	e	
C	c 16166 <sup>+</sup>	6184	tf	e	16166	6184	tf	e	} <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>
"	e c 16074	6219,5	tf	e	16074	6219,5	tf	e	
"	c 16072	6220,4	m	e	16072	6220,4	f	e	
"	c 16011,5	6243,8	TF	e	16011,5	6243,8	m	e	
"	c 16009	6244,7	F	e	16009	6244,7	F	e	
"	c 16005	6246,3	tf	e					
"	c 15967,5	6261,0	tf	e	15967,5		F	e	
B	e c 14918,5	6701,2	f	e	14918,5	6701,2	TF	e	} <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>
"	14914	6703,2	f	e	14914	6703,2	m	e	
"	e c 14908	6705,9	F	e	14908	6705,9	m	e	
"	14900	6709,5	tf	e	14900	6709,5	tf	e	
"	e c 14859	6728,1	TF	e	14859,5	6727,8	m	e	
"	14853,5	6739,6	tf	e	14854	6730,3	tf	e	
"	14831	6740,8	TF	e	14831	6740,8	F	e	
"	e c 14827,5	6742,5	TF	e	14827,5	6742,5	f	e	
"	14823,5	6744,2	tf	e					

Tableau 17 - Fréquences et longueurs d'onde à basse température de l'ion Nd<sup>3+</sup> dans AlLaO<sub>3</sub>; C=1%.

notations - e, raies observables à C 0,001% ; c, raies attribuées à des transitions électroniques. TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible tf, très faible; tl, très large l, large; e, étroite; te, très étroite.

$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)
23353,1 ± 0,3	4280,88 ± 0,05	17541 ± 0,3	5699,3 ± 0,1
21258	4702,8	17497,3 ± 0,3	5713,5 ± 0,1
21162	4724,1	17487,7 ± 0,3	5716,7 ± 0,1
21102	4737,55	17319,6 ± 0,5	5772,5 ± 0,15
21084	4741,6	17143,4 ± 0,3	5831,5 ± 0,1 (π)
21046,4 ± 0,4	4750,08 ± 0,1	17133,1 ± 0,3	5835,0 ± 0,1 (σ)
21039,6 ± 0,3	4751,61 ± 0,08	14920,1	6700,5 ± 0,2
19235,2 ± 0,2	5197,35 ± 0,05	14909,1	6705,4 ± 0,2
19181,5 ± 0,3	5211,90 ± 0,06	14859,5	6727,8 ± 0,2
19049	5248	14831,1	6740,8 ± 0,2
19038	5251		

Tableau 18 - Raies de l'ion Nd<sup>3+</sup> observables à basse température C=0,01%

$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) <sub>T = 77°K</sub>	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) <sub>T = 4,7°K</sub>	$\Delta\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
23219	23354	135
23213	"	121
20981	21102	123
19115	19147	122
19060	19180	120
18929	19048	119
18917	19036	119
17226	17348	122
17202	17320	118
17190	17321	131
17023	17143	120
17012	17132	120
16998	17132	134
15889	16011	122
15884	16009	125
14784,5		
14775,5		
14770		
14718		
14705		
14700		

Tableau 19 - comparaisons des fréquences des raies nouvelles de l'ion Nd<sup>3+</sup> observables à 77°K et de celles des sous niveaux excités correspondants.  $\Delta\sigma$ : fréquences des sous niveaux de <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> intervenant.

niveaux	groupe spectral	(Nd+La)Cl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O théor.	(Nd+La)Cl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O expé.	Nd(BrO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O expé	(Nd+La)AlO <sub>3</sub> expé
<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	I	23880cm <sup>-1</sup>	23874	23915	23940
<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>					
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	G-H F'	21826			21759
<sup>2</sup> G <sub>9/2</sub>		21255			
<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>		21247			21152
<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>		21027			
<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub> -	F	19720	19564	19610	19630
<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub> -	E	19320	19115	19172	19100
<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	D	18978			
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>		17356			
<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>		17354	17321	17365	17330
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> -	C	15985	15997	16028	16020
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> -	B	14903	14807	14877	14867

Tableau 20 - Positions moyennes des groupes de raies de ( Nd+La)Cl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O , Nd (BrO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O et (Nd + La) AlO<sub>3</sub> obtenues expérimentalement , et de(Nd + La) Cl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O résultant des calculs.

A 77 et 300°K apparaissent des raies correspondant à des transitions entre les sous-niveaux supérieurs du niveau de base et les niveaux excités ; leurs fréquences sont indiquées dans le tableau 19 (cf.  $\left. \begin{matrix} 4 \\ 1 \\ 9/2 \end{matrix} \right\}$ )

Pour une concentration de l'ordre de  $C \approx 0,001\%$ , on peut encore observer un certain nombre de composantes, relevées avec leurs caractéristiques dans le tableau 18, homologues des raies marquées c dans le tableau 17. Dans le cas du néodyme, il n'est pas possible de faire la distinction entre une symétrie  $C_3$  ou  $D_3$  du site de l'ion, à partir des spectres d'absorption ; en effet, tous les sous-niveaux restent au moins doublement dégénérés (dégénérescence de Kramers) donc entre toutes les transitions  $(A_1 + A_2) \rightarrow (A_1 + A_2)$  sur lesquelles pourrait éventuellement se faire la distinction,  $A_1 \rightarrow A_2$  sera toujours permises.

A partir de l'examen du spectre à basse température, nous prendrons comme fréquences des transitions électroniques soit celles des raies observables à très basse concentration, soit celles du milieu des raies larges très intenses pour  $C = 0,1\%$ .

Les figures 47, 48, 49 nous montrent les positions des raies de  $(Nd+La)O_3$ , observées à basse température, que nous pensons être dues à des transitions purement électroniques, comparées à celles observées pour  $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et  $(Nd+La)Cl_3 \cdot 6H_2O$  par DIEKE et HEROUX<sup>(76)</sup>. Dans le tableau 20 nous avons reporté les fréquences moyennes des niveaux (moyenne de celles des deux raies extrêmes), d'une part calculées par WYBOURNE à partir des résultats expérimentaux sur  $(Nd+La)Cl_3 \cdot 7H_2O$ , d'autre part extraites des spectres de  $(Nd + La)Cl_3 \cdot 7H_2O$  et  $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , et enfin celles résultant de nos expériences. Examinons dans quelle mesure ces comparaisons peuvent nous être utiles pour attribuer les groupes de raies observées. (tableau 17)

### Groupe I

Ce groupe ne pose aucun problème et l'on peut supposer que les trois transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$  attendues correspondent aux trois raies de plus hautes fréquences et que le sous-niveau de  ${}^2P_{1/2}$  est situé vers  $23353,1 \pm 0,3$  puisque la raie correspondante est observable à très basse concentration.

### Groupe H-G

D'après le tableau 17 et la comparaison avec  $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , il y a tout lieu de penser que la raie faible isolée vers 21759 est due à une transition vers  ${}^4G_{11/2}$  (groupe H). Dans le cas du chlorure, DIEKE et HEROUX, considérant une raie intense vers  $20658 \text{ cm}^{-1}$  comme provenant d'une transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$  (F') (il en est de même dans les éthylsulfates), mais pour l'aluminate il n'y a pas de raie isolée qui puisse recevoir une telle attribution et le groupe centré vers  $21152 \text{ cm}^{-1}$  doit être attribué à l'ensemble des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^2K_{15/2}$ .

### Groupe F

Le groupe correspondant à F est bien isolé et l'on peut penser que les 5 raies électroniques relevées correspondent à l'ensemble des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ .

### Groupe E

De même, nous pensons observer les 4 raies attendues à partir des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ .

### Groupe D

Nous observons 8 raies (cf. § sur  ${}^4I_{9/2}$ ) qui peuvent a priori provenir de transitions électroniques alors que l'on attend 7 raies

pour l'ensemble des transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ , les états de ces deux derniers niveaux étant probablement très mélangés.

#### Groupe C

Ce groupe est dû sans nul doute aux transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  pour lesquelles nous attendons et observons en fait six raies ; cependant, parmi celles-ci, la raie à  $16166 \text{ cm}^{-1}$  en pointillé sur la figure est très faible et n'a pu être observée que par enregistrement au spectromètre S. I. A. C. Nous pensons cependant qu'il s'agit bien d'une transition vers un sous-niveau électronique car ce groupe de raies garde dans  $\text{AlNdO}_3$  pur une structure très voisine de celle obtenue pour  $C=1\%$ , et la raie homologue à celle de  $16166 \text{ cm}^{-1}$  est d'intensité appréciable ( fig. 51).

#### Groupe B

Nous pouvons attribuer ce groupe aux transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  ; il devrait avoir 5 composantes. Or pour  $C=1\%$  six sont d'intensités comparables et pour  $C \approx 0,001\%$  on ne distingue que 4 raies faibles et fines. Sa grande intensité, et le fait qu'elle soit du côté des hautes fréquences par rapport à une composante électronique relativement proche (cf p. 141) nous incitent à attribuer la raie à  $14831 \text{ cm}^{-1}$  à la cinquième transition électronique.

Nous avons ainsi donné, pour autant que le mélange des états de certains niveaux le permettait, une interprétation du spectre d'absorption de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  à basse température et observé, en particulier, un nombre de sous-niveaux égal au nombre prévu pour 6 niveaux bien définis. L'étude des spectres d'absorption à plus haute température nous a permis d'obtenir quelques renseignements sur la structure du niveau fondamental.

Niveau  ${}^4I_{9/2}$   
 -----

Les deux polarisations de la structure à  $23354 \text{ cm}^{-1}$  obtenues pour  $C = 0,1\%$  étant d'intensités très voisines, de même que les deux polarisations de la raie fine à  $23533 \text{ cm}^{-1}$  pour  $C = 0,001\%$ , nous proposons une symétrie E pour le sous-niveau de base; en effet le niveau supérieur de la transition à  $23353 \text{ cm}^{-1}$  est  ${}^3P_{1/2}$ , de symétrie E, et une transition observable en  $\pi$  et  $\sigma$  est de nature  $E \rightarrow E$ . Ce résultat est cohérent avec les polarisations expérimentales des trois raies de  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$ .

Sur le tableau 19 on peut lire successivement la fréquence de chaque raie nouvelle apparue entre  $77$  et  $4^\circ\text{K}$ , la fréquence de la raie du spectre à basse température ayant même sous-niveau excité, et la différence des deux. On remarque qu'il existe deux composantes respectivement à  $135$  et  $121 \text{ cm}^{-1}$  de la raie à  $23354 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au sous-niveau excité  ${}^2P_{1/2}$  ce qui suggère l'existence de deux sous-niveaux de  ${}^4I_{9/2}$  vers  $135$  et  $121 \text{ cm}^{-1}$ ; on peut en trouver confirmation en lisant la colonne trois du tableau 19. Les différences  $\Delta\sigma$  de l'ordre de  $120$  et  $135 \text{ cm}^{-1}$ ; pour les fréquences de  $14784,5$  à  $14700 \text{ cm}^{-1}$ , sont trop nombreuses pour que l'on puisse en tirer des conclusions sûres.

Pour la réalisation de ces spectres à haute température, la concentration est de  $1\%$  afin que les intensités d'absorption soient suffisantes, et les raies nouvelles à  $77^\circ\text{K}$  sont probablement élargies par les vibrations et les interactions; il en résulte un manque de précision dans la mesure de la fréquence des raies électroniques partant des différents sous-niveaux de  ${}^4I_{9/2}$ .

Remarque: du tableau 19, nous déduisons que la raie à  $17348 \text{ cm}^{-1}$ , très faible à basse température, représente une transition électronique car il lui correspond, à  $77^\circ\text{K}$ , une composante distante de  $122 \text{ cm}^{-1}$ .

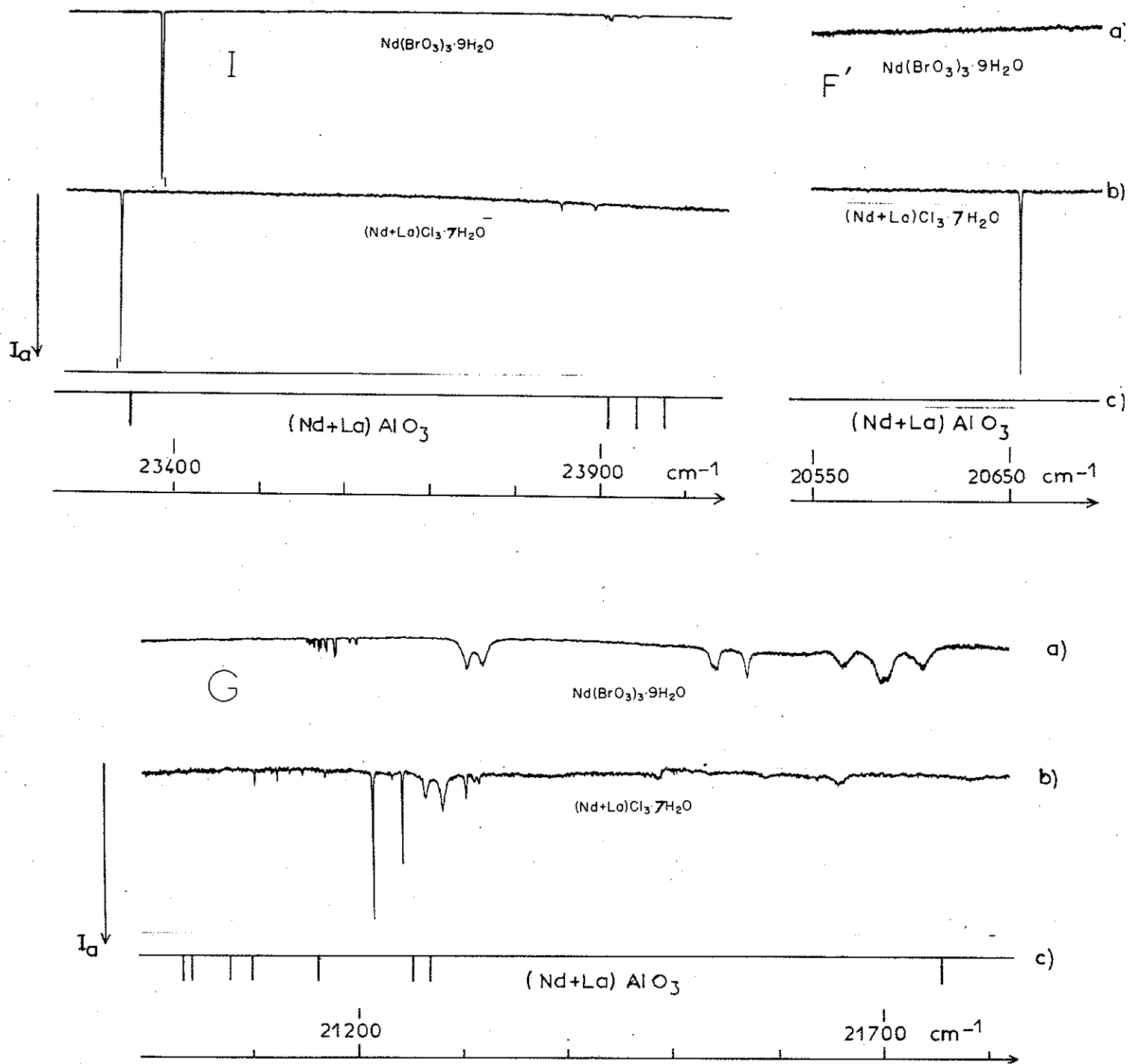
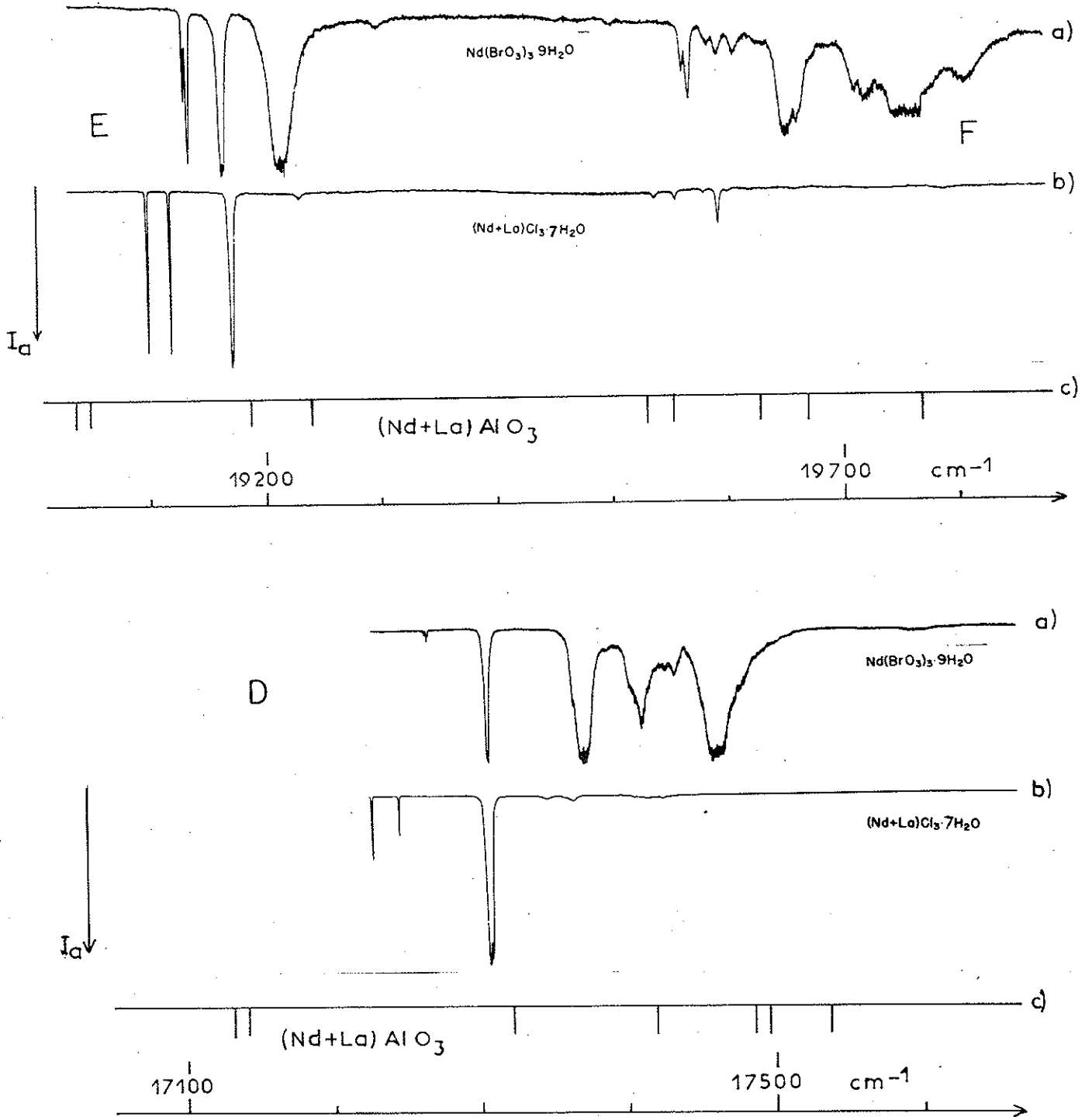


Figure 47 - Groupes de raies I, G et F' de l'ion  $Nd^{3+}$  dans: a)  $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$   
 b)  $(Nd+La)Cl_3 \cdot 7H_2O$ , c)  $(Nd+La)AlO_3$ , à basse température et en  
 lumière naturelle.  $I_a$  : intensité d'absorption.





**Figure 48** - Groupes de raies F, E et D de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans: a)  $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  b)  $(\text{Nd}+\text{La})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , c)  $(\text{Nd}+\text{La})\text{AlO}_3$ , à basse température et en lumière naturelle.  $I_a$ : intensité d'absorption.

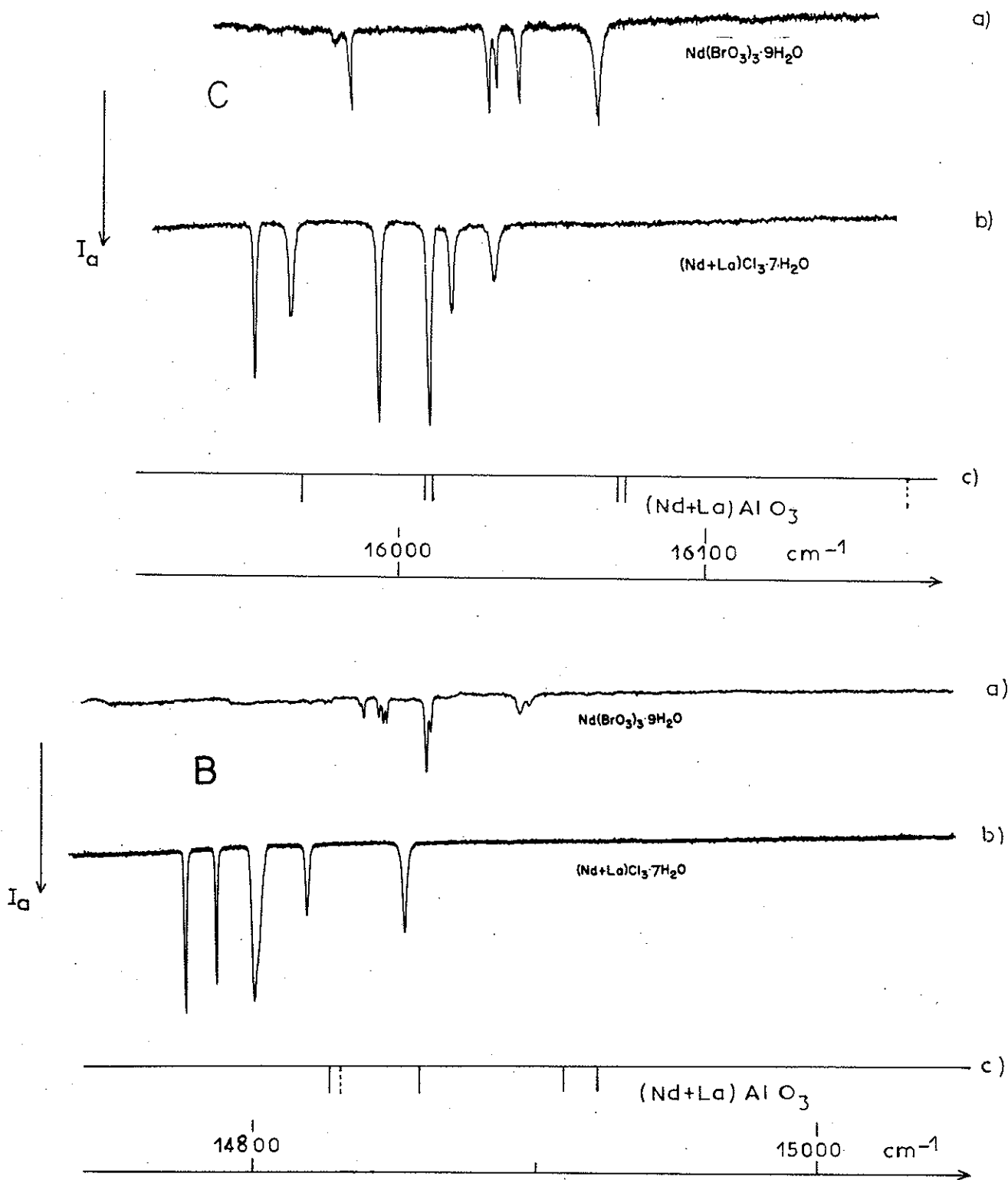


Figure 49 - Groupes de raies C et B de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans: a)  $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , b)  $(\text{Nd}+\text{La})\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , c)  $(\text{Nd}+\text{La})\text{AlO}_3$ , à basse température et en lumière naturelle.  $I_a$  : intensité d'absorption.

B-Remarques sur quelques structures, satellites de raies  
électroniques

Sur les enregistrements des groupes I, G, E, D et B correspondant à une concentration  $C=1\%$  (fig. 40 à 46), à une température de  $1,7^\circ\text{K}$  et à une épaisseur du cristal d' environ 4 mm, nous avons remarqué que le profil des raies de plus basses fréquences laissait supposer un spectre assez complexe. En utilisant des échantillons très faiblement dopés, nous avons déterminé la fréquence correspondant aux raies électroniques pures et constaté que celle-ci correspondait à la plus haute fréquence de raie décelable dans chaque profil. Les structures observées sont donc satellites de raies électroniques subsistant à faibles concentrations, que nous appellerons les raies "parentes", et situées du côté des basses fréquences par rapport à celles ci.

Un fait remarquable est que le même motif se reproduit plusieurs fois dans le spectre, se rattachant aux raies parentes  $23354\text{ cm}^{-1}$  du groupe I,  $21045$  et  $21039\text{ cm}^{-1}$  du groupe H-G,  $19049$  et  $19038\text{ cm}^{-1}$  du groupe E,  $17320$  et  $17132\text{ cm}^{-1}$  du groupe D: la raie électronique est élargie du côté des basses fréquences par une série de raies d'intensités décroissantes, ou de même intensité, mais d'intervalles entre elles croissants ; puis on observe une raie isolée parfois suivie d'un autre cortège de raies faibles. S'il se trouve à quelques  $\text{cm}^{-1}$  une autre raie parente, le satellite qui l'accompagne ne donne pas de composantes isolées.

Les polarisations sont les mêmes que celles des raies électroniques dans la plupart des cas, mais le fait que nous observions pour

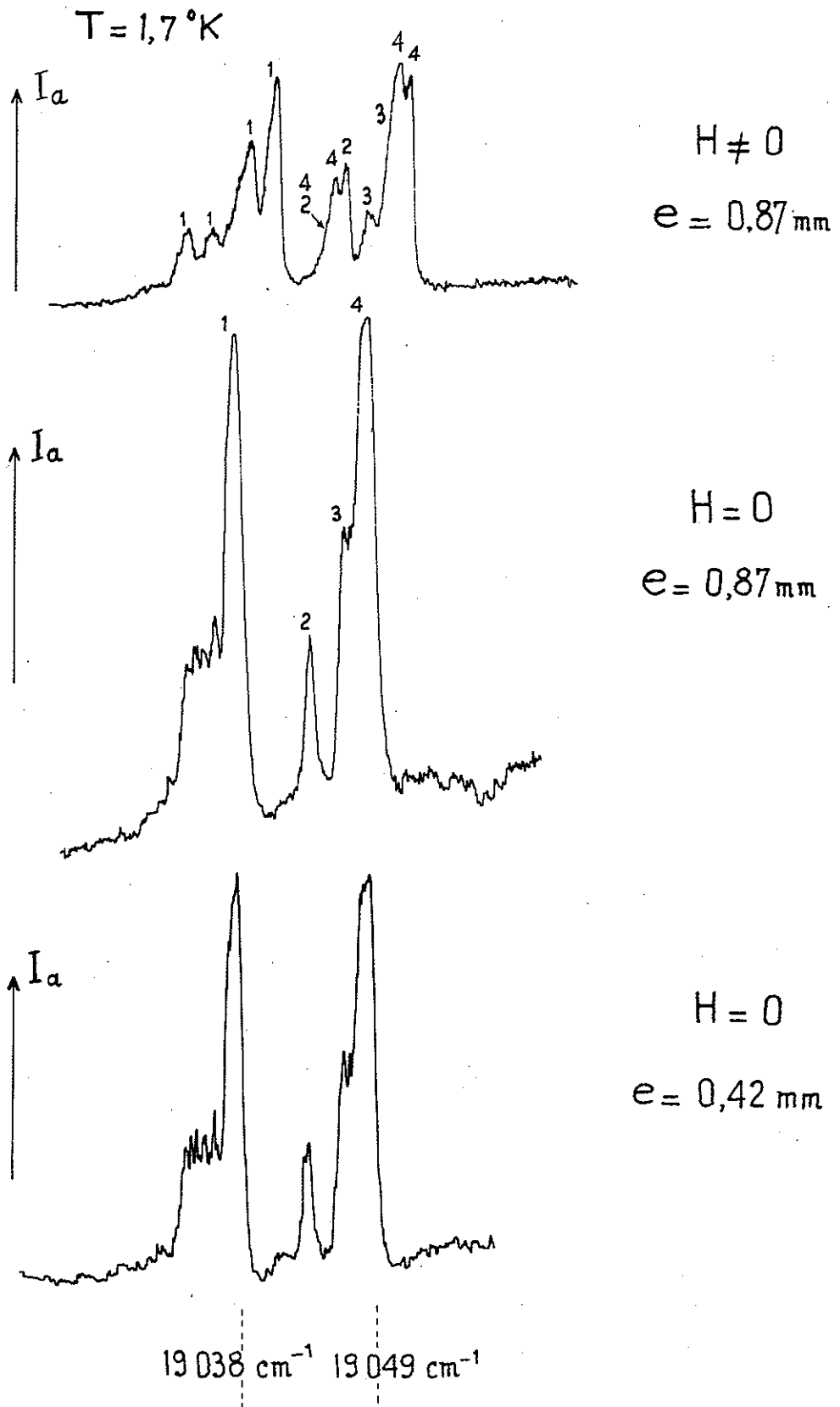


Figure 50 - Structures vibrationnelles accompagnant les raies électroniques 1 à  $19039 \text{ cm}^{-1}$  et 4 à  $19049 \text{ cm}^{-1}$ , pour  $e=0,87$  et  $0,42 \text{ mm}$ ; effet Zeeman correspondant à  $e=0,87 \text{ mm}$  et  $40000 \text{ \AA}$ .

toutes les structures des composantes en  $\pi$  et en  $\sigma$  tend à montrer que les polarisations peuvent être différentes de celles permises pour la raie parente ( par exemple  $17320 \text{ cm}^{-1}$ , observable en  $\pi$  seulement à faible concentration, a des satellites en  $\pi$  et  $\sigma$  ).

La composante la plus éloignée d'une raie parente que nous ayons observée est à  $32 \text{ cm}^{-1}$  de celle ci, mais son intensité est très faible. Pour un écartement de  $10 \text{ cm}^{-1}$  les intensités sont encore appréciables, c'est à dire environ 1/100 de celle de la raie électronique pure. Cependant l'absorption est trop forte pour que l'on puisse distinguer les composantes les unes des autres.

Nous avons donc diminué l'épaisseur d'un cristal taillé perpendiculairement à l'axe ternaire jusqu'à  $87/100 \text{ mm}$  et  $42/100 \text{ mm}$ . La plupart des structures sont devenues trop faibles avant d'être résolues, mais celles correspondant aux raies à  $17320$  et  $17330 \text{ cm}^{-1}$  et à  $19038$  et  $19049 \text{ cm}^{-1}$  sont, au contraire particulièrement bien observables. Pour ces deux dernières, et pour une épaisseur de  $42/100 \text{ mm}$  à  $1,7^\circ \text{K}$ , les composantes les plus fines sont larges de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  environ, ce qui correspond à la résolution maximum de notre appareil, et une étude à plus haute résolution est en cours sur un appareil HYPEAC. On peut cependant déjà voir que ces satellites ont souvent une structure de doublet.

L'action d'un champ magnétique a pour effet de brouiller la structure quasi régulière observée près de la raie à  $19039 \text{ cm}^{-1}$  (fig 50), mais le profil constitué par cette dernière (notée 1) et les premières raies satellites qui l'accompagnent reste invariant dans les déplacements des composantes Zeeman ce qui montre que les décompositions sont les mêmes pour\* l'ensemble des trois raies notées 2, 3 et 4.

\*  
... la raie électronique et ses satellites. Nous avons pu voir que les décompositions paraissent les mêmes pour ...

## 2 - SEL PUR AlNdO<sub>3</sub>

Pour AlNdO<sub>3</sub>, la symétrie du cristal s'est légèrement modifiée par rapport à celle de AlLaO<sub>3</sub>; les paramètres du champ cristallin ont des valeurs différentes de celles qu'ils ont pour C = 0, 1% et on ne peut plus déterminer la fréquence de la raie électronique pure. On ne peut donc constater si les raies satellites sont d'un côté ou des deux côtés des raies parentes; il est à noter que dans ce cas certaines structures s'étendent sur 60 cm<sup>-1</sup>.

Ces quelques remarques sur AlLaO<sub>3</sub> faiblement dopé et sur AlNdO<sub>3</sub> sont à rapprocher d'une étude très complète faite par PRINZ et COHEN<sup>(79)</sup> de semblables structures dans les chlorures. Cette comparaison ne met pas de désaccord en évidence si ce n'est que les raies que nous observons semblent pour la plupart d'intensité dix fois supérieure à celles dans les chlorures et que, dès une concentration de 1% , PRINZ et COHEN observent des composantes des deux côtés de la raie électronique. Nous pensons qu'il s'agit de raies provenant de transitions électroniques de quelques ions situés dans des sites distordus par rapport au site prévu. Les auteurs ci dessus mentionnent l'attraction que les dislocations exercent sur les impuretés. Ceci pourrait expliquer que plusieurs ions Pr<sup>3+</sup> se trouvent dans des sites voisins déformés et donnent lieu à des raies provenant d'ions associés par paires, ce qui leur confère une structure de doublet. Nous savons que notre matrice AlLaO<sub>3</sub> est loin d'être parfaite, comme le montre son examen au microscope polarisant, mais ce qui nous semble curieux est que les différentes composantes de ces structures semblent indépendantes de l'échantillon choisi.

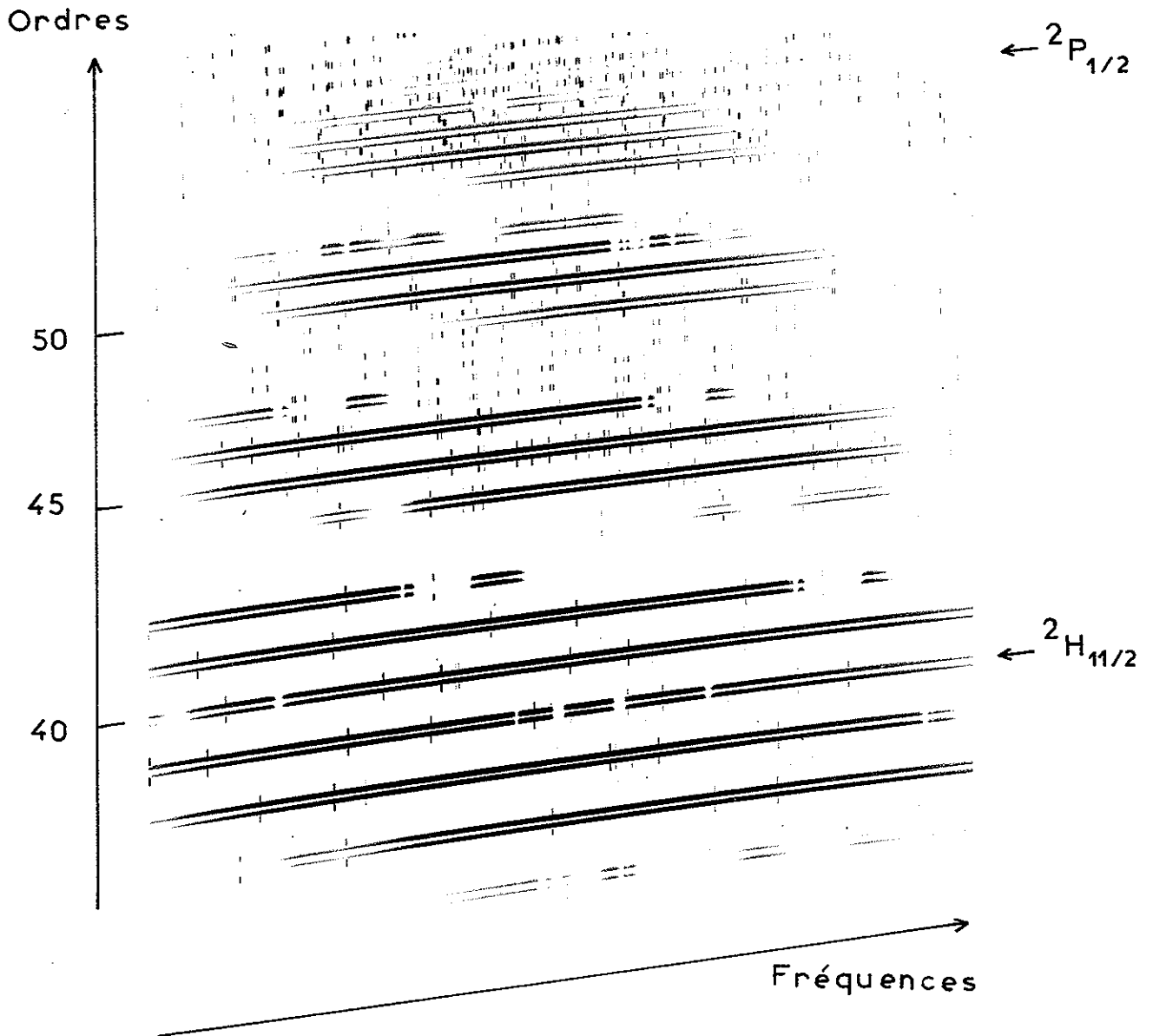


Figure 51 - Spectre de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  en lumière naturelle, région du visible;  $T=1,7^\circ\text{K}$ .

## CONCLUSION

Nous avons développé l'étude des spectres optiques de trois ions de terre rare,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ , partiellement substitués à l'ion  $\text{La}^{3+}$  dans une matrice cristalline d'aluminate de lanthane, et montré qu'une détermination précise des raies purement électroniques dues à ces ions nécessitait une étude très approfondie des spectres correspondants étant donné le nombre et la diversité des phénomènes parasites qui apparaissent.

En ce qui concerne l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , nous avons établi son spectre électronique à partir de cristaux contenant des dopages différents en ions terres rares grâce à l'emploi des techniques d'absorption et de fluorescence, à des températures descendant jusqu'à  $1,7^\circ\text{K}$  et en lumière polarisée.

L'examen de la symétrie des sous niveaux, déduite de la polarisation ou de l'effet Zeeman des raies correspondantes, nous a fait proposer  $D_3$  comme symétrie au site de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , ce qui confère au cristal le groupe de symétrie  $R\bar{3}c$ . Nous considérons comme faible et locale la déformation de très basse symétrie autour de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , traduite par le dédoublement de plusieurs raies.

Basées sur la théorie paramétrique du champ cristallin, les évaluations des paramètres  $B_k^q$  faites par une méthode d'optimisation par moindres carrés à partir de la position théorique des niveaux d'énergie d'un ion de configuration  $f^2$  placé dans un site de symétrie  $C_{3v}$ , isomorphe de  $D_3$ , ont conduit à des résultats satisfaisants : 42 sous-niveaux (sur 61 théoriques) ont été classés, et ceci pour la variation



simultanée des treize paramètres introduits répartis comme suit : quatre se rapportent à l'interaction coulombienne des électrons 4 f, un au couplage spin-orbite, deux à l'interaction linéaire de configuration et six au champ cristallin. L'écart quadratique moyen  $\overline{\Delta E}$ , de  $23 \text{ cm}^{-1}$ , obtenu pour la variation simultanée de douze paramètres (la valeur de  $B_2^0$  très bien déterminée à partir du spectre a été fixée) correspond, pour l'ensemble de la configuration à 1/1000 du domaine des fréquences introduites. Du fait de la présence de bandes isolées, non résolues dans le spectre ( $21700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2730 \text{ cm}^{-1}$ , un certain nombre de résultats expérimentaux ne pouvaient pas être pris en compte dans le calcul précédent ; cependant, les résultats de celui-ci nous ont permis d'attribuer ces bandes à des transitions vers des niveaux bien déterminés, et d'expliquer ainsi la quasi totalité des spectres réalisés.

A notre connaissance, cette étude est la première effectuée en tenant compte simultanément de tous les paramètres que nous avons introduits, et les résultats obtenus montrent l'efficacité d'un tel traitement complet de l'hamiltonien.

Enfin, l'examen des fonctions d'onde résultant de ces calculs nous a permis de distinguer celles se rapportant aux sous-niveaux  $A_1$ , de celles se rapportant aux sous-niveaux de symétrie  $A_2$  et de conclure au bien fondé des attributions que nous avions faites pour les différents sous-niveaux non dégénérés de  ${}^3H_4$ .

Pour l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  dans la même matrice, nous avons identifié les différents groupes de raies d'absorption et mis en évidence les difficultés que présente l'établissement complet du spectre électronique, étant donnée la faible intensité de certains groupes de raies en même temps que l'abondance de raies parasites pour d'autres groupes, à une même concentration.

De la même façon, l'étude expérimentale du spectre d'absorption de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  pour différentes concentrations, nous a permis de localiser un certain nombre de sous-niveaux électroniques de cet ion, et de poser ainsi les bases d'un travail semblable à celui que nous avons effectué sur l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ; les paramètres  $B_k^q$  trouvés pour ce dernier peuvent alors être utilisés dans les calculs comme paramètres de départ.

Nous avons pu faire quelques remarques systématiques sur des structures, satellites de raies électroniques, que nous attribuons à des interactions entre des ions terres rares proches les uns des autres.

En ce qui concerne le praséodyme, l'ordre de grandeur de la durée de vie du niveau  ${}^3P_0$  nous a permis d'une part, d'observer une importante fluorescence à partir de ce niveau vers un certain nombre de sous-niveaux de l'infrarouge, et d'autre part de mettre en évidence, lors d'une puissante excitation à température ordinaire, l'équilibre thermique de population entre la totalité des sous-niveaux électroniques du visible de fréquence supérieure à celle de  ${}^3P_0$ . Nous avons montré que, à basse température, la désexcitation de ces niveaux se faisait de façon non radiative au profit du niveau  ${}^3P_0$ .

Nous avons pu en éclairant le cristal par une radiation ultraviolette de fréquence bien déterminée, observer simultanément la fluorescence à partir de deux niveaux du visible traduisant une excitation des ions praséodyme par paires.

Toutes ces études et ces remarques nous montrent le grand intérêt de la matrice  $\text{AlLaO}_3$ , tant pour les possibilités qu'elle offre d'étudier le champ cristallin créé par les ions qui la constituent, que pour celles d'étudier les spectres de fluorescence des ions dopants et les phénomènes de transfert d'énergie.



REFERENCES

- 1-GIBBS, WILBER, WHITE, Phys. Rev. 29, 790 , (1929)
- 2-H. A. BETHE, An. der. Phys. , 3, 133, (1929)
- 3-R. BRUNETTI, Z. OLLANO, Nuov. Cim., 6, 345, (1929)
- 4-F. H. SPEDDING, Phys. Rev. , 58, 255, (1940)
- 5-H. A. BETHE, F. H. SPEDDING, Phys. Rev. , 52, 454, (1937)
- 6-W. G. PENNEY, G. J. KYNCH, Proc. Roy. Soc. A170, 112, (1939)
- 7-W. G. PENNEY, R. SCHLAPP, Phys. Rev. , 41, 194, (1932)
- 8-E. V. CONDON, G. H. SHORTLEY, Theory. of Atomic Spectra, Univ. Press. Cambridge, (1935)
- 9-K. W. H. STEVENS, Proc. Phys. Soc. , A65, 209, (1952)
- 10-R. J. ELLIOT, K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. , A215, 437, (1952)
- 11-R. J. ELLIOT, K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. , A219, 387, (1953)
- 12-B. R. JUDD, Proc. Roy. Soc. , A251, 134, (1959)
- 13-H. M. CROSSWHITE, G. H. DIEKE, J. Chem. Phys. , 35, 1535, (1961)
- 14-E. Y. WONG, I. RICHMAN, J. Chem. Phys. , 36, 1889, (1962)
- 15-J. D. AXE, G. H. DIEKE, 37, 2364, (1962)
- 16-F. VARSANYI, G. H. DIEKE, J. Chem. Phys. , 36, 2951, (1962)
- 17-L. G. DE SCHAZER, G. H. DIEKE, J. Chem. Phys. , 38, 2190, (1963)
- 18- K. S. THOMAS, S. SINGH, G. H. DIEKE, J. Chem. Phys. , 38, 9, 2180, (1963)
- 19-B. R. JUDD, Proc. Roy. Soc. , 132, 458, (1955)
- 20-C. ZELVER, Thèse Paris, (1967) et réf. citées
- 21-E. LOH, Phys. Rev. 140, A1463, (1965)
- 22-F. MARTIN-BRUNETIERE, à paraître
- 23-N. PELLETIER-ALLARD, F. MARTIN-BRUNETIERE, à paraître
- 24-F. MARTIN-BRUNETIERE, J. FUERXER, C. R. Acad. Sc. Sé. du 17. 3. (1969)

- 25-NARAY, I. SZABO, *Naturwiss.*, 31, 202, et 466, (1943)
- 26-S. GELLER, V. B. BALA, *Acta. Cryst.*, 9, 1019, (1956)
- 27-L. COUTURE, F., BRUNETIERE, F. FORRAT, P. TREVOUX,  
C.R. Acad.Sc., 256, 3046, (1963)
- 28-C. de RANGO, G. TSOUCARIS, CH. ZELVER, *Acta. Cryst.*  
20, part.4, 590, (1966)
- 29-K. A. MULLER, E. BRUN, B. BERIGHETTI, J. E. DRUMHELLER,  
F. WALDNER, *Phys. Let.*, 9, 223, (1964)
- 30-A. M. ANTHONY, VUTIEN LOC, C.R. Acad. Sc., 260, 1383, (1965)
- 31-F. FORRAT, R. JANSEN, P. TREVOUX, C.R. Acad. Sc. Paris, 256, 1271, (1963)
- 32-H. FAY, C. D. BRANDLE, *J. Appl. Phys.*, 38, 3045, (1967)
- 33-J. BROCHARD, K. H. HELLWEGE, *Z. Physik*, 135, 620, (1963)
- 34-J. FUERXER, Thèse de 3ème cycle, Orsay, (1967)
- 35-A. BAYLE, J. ESPIARD, C. BRETON, M. CAPET, L. HERMAN,  
*Revue d'Optique*, 11, 585, (1962)
- 36-E. P. WIGNER, *Group Theory and its applications to the quantum  
mechanics of atomic spectra*, Acad. Press. N. Y., (1959)
- 37-M. TINKHAM, *Group Theory and quantum mechanics*, Mc Graw-Hill, NY (1964)
- 38-G. F. KOSTER, J. O. DIMMOCK, R. G. WHEELER, H. STATZ,  
*Properties of the thirty-two point groups*, M. I. T. Press, Cambridge,  
Mass., (1963)
- 39-J. MARGERIE, *J. de Phys.* 26, 268, (1965)
- 40-G. RACAH, *Phys. Rev.*, 62, 438, (1942, II)
- 41-J. P. ELLIOT, B. R. JUDD, W. A. RUNCIMAN, *Proc. Roy. Soc. A*, 240, 509, (1957)
- 42-C. W. NIELSON, G. F. KOSTER, *Spectroscopic coefficients for the  $p^n$ ,  $d^n$   
and  $f^n$  configurations*- MIT Press. (1963)
- 43-ROTENBERG, BIVINS, METROPOLIS, WOOTEN; *The 3-J and 6-J  
Symbols*, Technology Press, NY
- 44-D. B. FITCHEN, R. H. SILSBEE, T. A. FULTON, E. L. WOLF,  
*Phys. Rev. Let.*, 11, 275, (1963)
- 45-L. MERKER, K. D. HERRINGTON, *Appl. Optics*, 3, 1311, (1964)

- 46-F. MARTIN-BRUNETIERE, R. JANSEN, C.R. Acad.Sc.Paris,259,2629,(1964)
- 47-J. SUGAR, J. Opt. Soc. Amer. , 53, 831, (1963)
- 48-H. M. CROSSWHITE, G. H. DIEKE, WM. J. CARTER, J.Chem.Phys. 43,2047,(1965)
- 49-T. BEN-MENA, Thèse Orsay, (1968)
- 50-F. MARTIN-BRUNETIERE, C.R. Acad. Sc. Paris, 261, 1657, (1965)
- 51-F. MARTIN-BRUNETIERE, C. DELSART, C.R Acad. Sc. Paris,263,572,(1966)
- 52-C. DELSART, C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 744, (1966)
- 53-YAMANOTO, S. MAKISHIMA, S. HIONOYA, J. Phys. Soc. Jap. 23, 6, 1321(1967)
- 54-C. DELSART, J. FUERXER, F. MARTIN-BRUNETIERE, N. PELLETTIER -  
ALLARD, C.R. Acad. Sc. Paris, 268, 85, (1969)
- 55-C. DELSART, J. FUERXER, F. MARTIN-BRUNETIERE, C.R Acad.Paris,  
264, 815, (1967)
- 56-B. DERIGHETTI, J. E. BRUMHELLER, F. LAVES, K. A. MULLER,  
F. WALDNER, Acta. Cryst. , 18, 557, (1965)
- 57-S. HÜFNER, L. HOLMES, F. VARSANYI, L. G. VAN UITERT  
Phys. Let. , 25A, 301, (1967)
- 58-S. HÜFNER, H. SCHUCHERT, N. SKRIBANOWITZ, Naturfor. , 22A, 573,(1967)
- 59-H. SCHUCHERT, S. HÜFNER, R. FAULHABER, J.Appl. Phys. 39, 1137,(1968)
- 60-B. BLEANEY, R. J. ELLIOT, H. E. D. SCOVIL, Proc.Phys.Soc. , A64, 933, (1951)
- 61-G. A. PRINZ, Phys. Let. , 20, 323, (1966)
- 62-G. A. PRINZ, Phys. Rev. 152, 474, (1966)
- 63-A. H. COOKE, J. of Materials Science, 3, 402, (1968)
- 64-H. A. JAHN TELLER, Proc. Roy. Soc. , A161, 220, (1937)
- 65-H. E. D. SCOVIL, K. W. H. STEVENS, Proc. Phys. Soc. , A65, 954, (1962)
- 66-J. M. BAKER, F. R. S. BLEANEY, Proc. Phys. Soc. , 245, 156, (1957)
- 67-J. W. CULVAHOUSE, D. P. SCHINKE, D. FOSTER, Phys. Rev. Let., 18, 117, (1967)
- 68-Y. BORDARIER, A. CARLIER, NGUYEN-NGOC-CHAN, Programme  
AGENAC de calcul de formules suivant l'algèbre de RACA, Brochure  
en préparation

- 69-Y. BORDARIER, Programme ASSAC de regroupement des résultats d'AGENAC, brochure en préparation.
- 70-Y. BORDARIER, P. DAGOURY, Programme DIAGAC de diagonalisation et de calcul des dérivées des énergies et des g, Orsay, (1968)
- 71-Y. BORDARIER, Programme GRAMAC d'optimisation des paramètres par moindres carrés, brochure en préparation.
- 72-S. FENEUILLE, N. PELLETIER-ALLARD, Physica, 40, 347; (1968)
- 73-B. R. JUDD, H. M. CROSSWHITE, H. CROSSWHITE, Phys. Rev. 169, 130; (1968)
- 74-B. R. JUDD, Proc. Roy. Soc., A241, 414, (1957)
- 75-G. H. DIEKE, L. HEROUX, Phys. Rev. 103, 1227; (1956)
- 76-G. H. DIEKE, L. HEROUX, U. S. Atomic Energy Commission Report NYO- 3977, (1955)
- 77-R. A. SATTEN, J. Chem. Phys., 21, 637, (1952)
- 78-B. G. WYBOURNE, J. Chem. Phys. 32, 639, (1960)
- 79-G. A. PRINZ, E. COHEN, Phys. Rev., 165, 335, (1968)

TABLE DES MATIERES

---

INTRODUCTION	3
MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DE $\text{AlLaO}_3$	9
I-TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES THEORIQUES UTILISEES	13
1-Techniques expérimentales	15
A-Cristaux employés	15
a-Provenance et méthode de fabrication	15
b-Qualité	15
c-Taille et orientation	17
B-Dispositifs utilisés	17
a-Basses températures-Cryostats	17
b-Etudes d'absorption	19
-Appareils dispersifs	20
-Sources	21
c-Etudes de fluorescence	22
-Appareils dispersifs	22
-Sources	22
d-Etudes en champ magnétique	23
2-Méthodes Théoriques	23
A-Utilisation des propriétés de symétrie	23
a-Action du champ cristallin et règles de sélection	23
b-Effet Zeeman, règles de sélection	29
B-Etude de l'Hamiltonien	30
a-Forme de l'hamiltonien	30
b-Calcul des éléments de matrice	33
c-Calcul des facteurs de séparation spectroscopique	35



II-ETUDE DE L'ION $\text{Pr}^{3+}$ DANS L'ALUMINATE DE LANTHANE	57
1-Spectre de la Matrice $\text{AlLaO}_3$	39
2-Cristaux faiblement dopés	39
A-Absorption visible	41
a-Résultats spectrographiques	41
b-Résultats spectrométriques	53
c-Détermination de la symétrie des sous-niveaux du visible	56
d-Absorption à très haute résolution	59
B-Absorption infrarouge	60
C-Fluorescence	65
a-Résultats spectrographiques	65
b-Comparaison du spectre d'absorption infrarouge et du spectre de fluorescence	70
c-Détermination du spectre de vibration	71
d-Equilibre thermique au dessus de $^3\text{P}_0$ excitation par une raie laser	71
e-Fluorescence par excitation de paires d'ions	75
f-Résultats spectrométriques	77
D-Résultats obtenus par effet Zeeman	80
a-En absorption	80
-Etude de la transition centrée à $21202 \text{ cm}^{-1}$ en fonction du champ magnétique	84
b-En fluorescence	87
3-Sel de concentration élevée	87
4-Sel Pur $\text{AlPrO}_3$	90
5-Remarques sur l'établissement du spectre électronique de l'ion $\text{Pr}^{3+}$	92
6-Interprétation théorique du spectre électronique de l'ion $\text{Pr}^{3+}$ .	97
A-Paramètres introduits	97
B-Premières évaluations des paramètres	99
C-Calculs effectués et résultats obtenus	103
D-Détermination de la symétrie des sous-niveaux non dégénérés	105
E-Evaluation de rapports de paramètres à partir de la structure	109

F-Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques des facteurs de séparation spectroscopique	114
III - ETUDE DE L'ION $Tm^{3+}$ DANS L'ALUMINATE DE LANTHANE	115
1-Absorption dans l'ultraviolet	116
2-Absorption dans le visible	119
A-A basse température	119
a-Méthode photométrique	119
B-A température supérieure à 20°K	125
a-Méthode photométrique	125
b-Méthode photographique	125
3-Absorption dans l'infrarouge	127
4-Résultats obtenus sur effet Zeeman	128
5-Remarque sur l'établissement du spectre électronique de l'ion $Tm^{3+}$	129
IV-ETUDE DE L'ION $Nd^{3+}$ DANS L'ALUMINATE DE LANTHANE	130
1-Cristaux faiblement dopés	132
A-Absorption dans le visible	132
B-Remarques sur quelques structures satellites de raies électroniques	152
2-Sel Pur $AlNdO_3$	155
CONCLUSION	157
REFERENCES	160





