

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Résonance magnétique dans les halogénures alcalins
Autor: Schneider, E.-E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738760>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Résonance magnétique dans les halogénures alcalins

par E.-E. SCHNEIDER

King's College in the University of Durham, Newcastle upon Tyne, England

1. INTRODUCTION.

La résonance paramagnétique a joué un rôle important dans le programme de recherches sur la structure réelle des cristaux ioniques suivi à Newcastle depuis une dizaine d'années. En particulier, la résonance du manganèse dans divers cristaux d'halogénures alcalins qui forme le sujet principal de cette communication, nous a permis d'explorer l'intérieur des solutions solides et la nature des précipités d'impuretés d'une manière plus détaillée et plus directe qu'il ne serait possible par les méthodes physiques conventionnelles. En outre, la résonance électronique du LiF irradié par des rayons X qui sera mentionnée d'une façon assez brève, de même que la résonance nucléaire, en cours d'étude à Newcastle, touchent aux problèmes très actuels de la répartition des défauts et son influence sur les propriétés mécaniques de ce matériau.

Les mesures, dont on va discuter les résultats, ont été faites à 9500 Mc/sec par M. P.-A. Forrester et (mesures plus récentes) M. C.-N. Owston, avec le spectromètre hétérodyne à grande sensibilité bien connu [1].

2. RÉSONANCE DU MN DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS.

Les échantillons sont des mono-cristaux contenant du Mn en concentrations de 0.005 à 0.05%. Les cristaux ont été préparés à partir du sel fondu par la méthode de Kyropolous et quelques-uns à partir de la solution sursaturée.

La résonance du Mn dans de tels cristaux se présente sous trois formes assez différentes:

- I. Résonance simple sans structure,
- II. Résonance à six composantes bien résolues,
- III. Spectre « multi-raies » changeant avec l'orientation du cristal.

Celui de ces types de spectre qui se manifeste dans un cas particulier dépend du matériau et de l'histoire thermique du cristal; il est possible d'ailleurs que deux ou trois de ces types apparaissent en même temps superposés.

La résonance simple se trouve dans les cristaux de NaCl et de KCl formés à partir du sel fondu où, dans les conditions normales (cristaux non soumis à un traitement spécial), elle est la seule résonance qui apparaisse; on la trouve également dans les cristaux du NaCl formés à partir de la solution, mais on ne la trouve pas dans les cristaux formés à partir de la solution des autres halogénures alcalins. Le trait le plus frappant de ce type de résonance est sa faible largeur, d'environ 200 gauss dans le ClNa et de 45 gauss dans le ClK, et l'absence d'une structure quelconque. Etant donné que le Mn^{++} sous forme de $MnCl_2$ anhydre concentré a une largeur de résonance de plus de 500 gauss et au contraire à l'état isolé (solution solide diluée [2]) une structure hyperfine à six composantes d'une séparation d'environ 90 gauss, la raie étroite et simple du type I de la résonance du Mn dans les halogénures alcalins démontre l'existence d'une agrégation particulière. Il semble que les ions bivalents du Mn sont concentrés près des lignes de dislocations ou près d'autres défauts du réseau monovalent et forment un groupement régulier dans lequel, les effets d'échange quantique sont plus forts que dans le $MnCl_2$; par conséquent la raie de résonance est plus étroite. Il faut remarquer qu'en général les échantillons ne possèdent aucun précipité visible au microscope ou même à l'ultra-microscope. Donc on arrive à la conclusion que les précipités responsable des effets d'échange doivent être de dimensions inférieures à 0.5μ , c'est-à-dire beaucoup plus petites que celles du réseau de dislocation observable par des méthodes différentes (gravure, décoration [3]).

Le type II du spectre, la résonance à six composantes, apparaît dans tous les cristaux formés à partir de la solution et aussi dans les cristaux de NaCl formés à partir du sel fondu et trempés à haute température. On ne se doute pas que ce spectre est produit par des ions de Mn isolés en position de cations dans le réseau. Dans ce cas le champ cristallin, à symétrie cubique, a un effet négligeable sur la résonance et il y a seulement une structure hyperfine à six composantes, en accord avec le spin nucléaire $5/2$ du Mn. Les valeurs des constantes hyperfines et du facteur g [4] sont indiquées dans le tableau 1. Récemment on a étudié la résonance du ClNa-Mn formé à partir du sel fondu en chauffant la cavité du spectromètre jusqu'à une haute température: le spectre hyperfin apparaît assez subitement à une température d'environ $320^\circ C$ tandis que la résonance

simple décroît et ensuite disparaît complètement. Donc, les ions du Mn isolés paraissent être créés à partir des précipités par une espèce de fusion.

Le spectre III qui, pour une orientation arbitraire du cristal, se compose de presque 200 raies partiellement résolues, pose les problèmes les plus fascinants. A Newcastle on ne l'a observé que dans le ClNa-Mn formé à partir de la fonte. Il commence à apparaître quand les cristaux sont chauffés et son intensité d'équilibre croît rapidement avec la température jusqu'aux plus hautes températures atteintes (environ 400° C). Mais l'étude détaillée du spectre à haute température est rendue difficile par un élargissement des raies individuelles qu'on observe au-dessus de 200° C. C'est pourquoi on a préféré analyser le spectre multi-raies dans la forme meta-stable, qu'on trouve dans les cristaux trempés, à la température ordinaire. Quand la température avant la trempe dépasse 320° C, le spectre II se superpose à la région centrale du spectre III (fig.1).

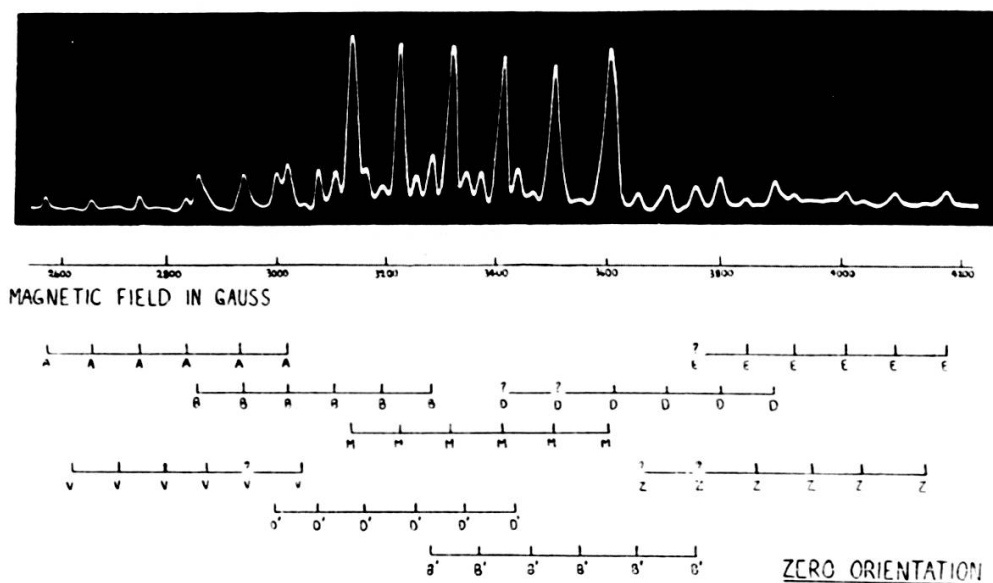


Fig. 1.

Spectre II à six composantes intenses superposé au spectre III multiraies.

Quant à l'origine du spectre multi-raies il est bien sûr, comme nous l'avons indiqué auparavant [5, 6], qu'il s'agit de complexes produits par l'association d'un ion bivalent du Mn avec une vacance positive. Pour le cas d'un Mn en position 000 associé avec une vacance dans une des 12 positions 110 on s'attendrait à un champs cristallin axial conduisant par l'intervention de l'effet Stark à une structure fine de la résonance, $\mathcal{H} = D S_z^2$.

ayant l'axe principal z en direction 110. Watkins et Walker [7, 8] ont trouvé qu'en réalité les axes principaux de la structure fine sont les axes quaternaires, 100 etc. Ainsi ils ont réussi à faire une analyse complète du spectre en le divisant en un spectre principal associé avec des complexes du type 000-110, de structure fine $\mathcal{H}C = D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2)$ (champs cristallins à symétrie rhombique), et un spectre secondaire associé avec

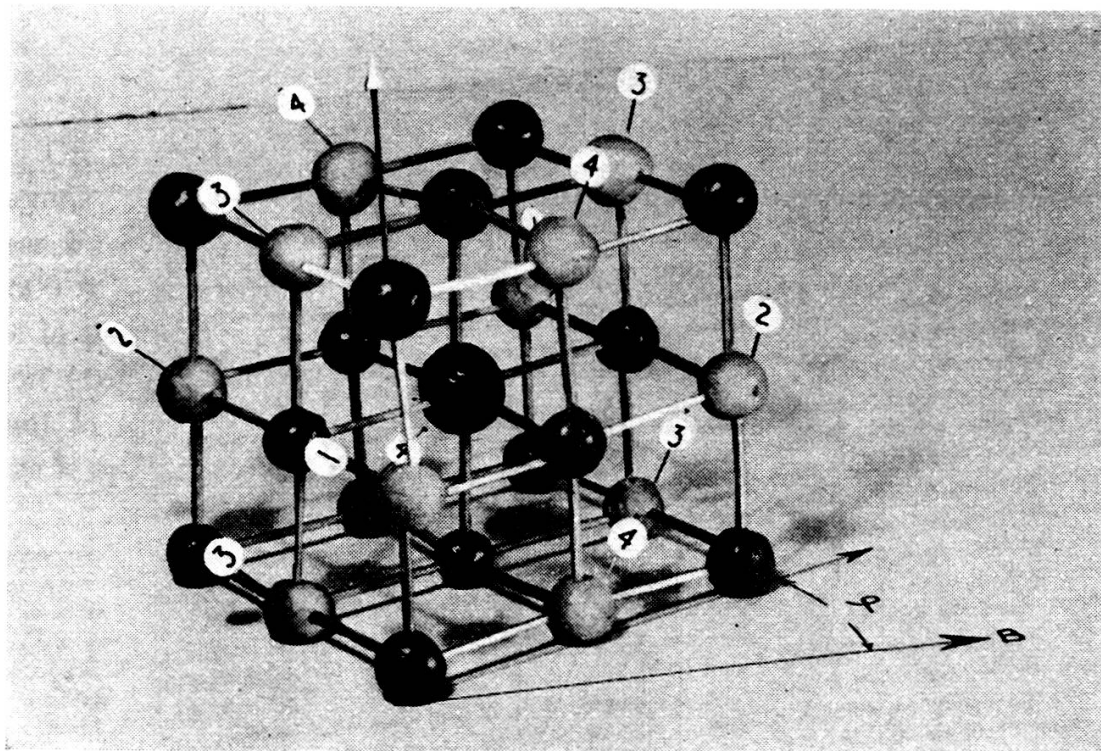


Fig. 2a.

Structure fine en champ cristallin à symétrie rhombique.
Disposition du cristal montrant les quatre groupes de complexes à orientations différentes.

des complexes du type 000-200, de structure fine $\mathcal{H}C = D S_z^2$. Récemment nous avons fait une analyse semblable, nos résultats, donnés dans le tableau 1, sont en accord avec les valeurs de E et D obtenus par Watkins [8]. L'effet faible du champ cristallin à symétrie cubique, de constante « a », et les valeurs anisotropes de la constante hyperfine « A » que nous avons pu constater sont intéressantes du point de vue théorique. La figure 2 donne une idée de la manière compliquée selon laquelle la structure fine à symétrie rhombique se manifeste en présence des quatre groupes de complexes à orientations différentes. Les courbes représentent les positions

de la résonance des composantes de structure fine au premier ordre du calcul des perturbations en fonction de l'orientation du cristal. En réalité, les positions sont modifiées par les termes du second ordre et chacune des 20 raies de structure fine existant pour une valeur générale de φ est décomposée en six composantes hfs. Il y a donc en général 120 composantes et en outre 60 composantes assez faibles produites par les deux groupes de complexes secondaires.

Fine Structure in Rhombic Field

$$\chi_{fo} = D s_x^2 + E(s_x^2 - s_y^2)$$

Orientation φ ($0 - 90^\circ$) (s_x, B) = θ (s_x, B) = $\phi \pm 45$

| Set | s_z | s_x | s_y | | Symbol |
|-----|-------|-------------------|-------------|---------|--------|
| 1 | 001 | 110 | $\bar{1}10$ | 90-180 | oooo |
| | | $\bar{1}\bar{1}0$ | 110 | 270-360 | |
| 2 | 010 | $1\bar{1}0$ | 110 | 0-90 | |
| | | 110 | 110 | 90-180 | |
| 3 | 010 | $10\bar{1}$ | 101 | 90-0 | ——— |
| | | etc. | etc. | 0 | |
| 4 | 100 | $01\bar{1}$ | 011 | 0-90 | ——— |
| | | etc. | etc. | 0 | |

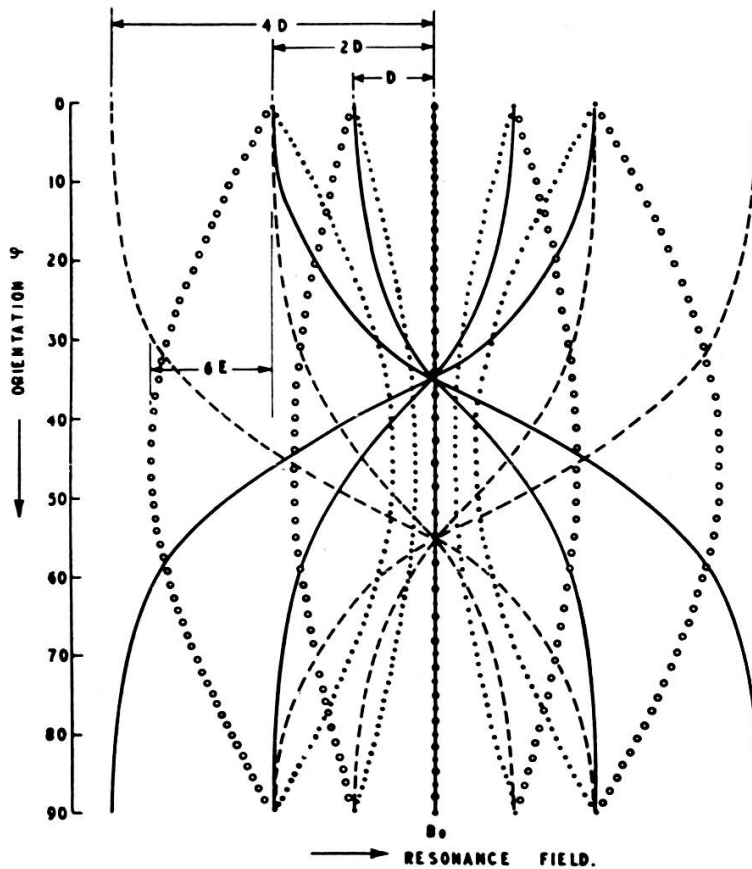


Fig. 2b.

2b. Position théorique au premier ordre des raies de structure fine en fonction de l'orientation φ du cristal.

L'analyse du spectre faite, on peut alors s'occuper de la structure détaillée de l'état de solution solide que le spectre a mis en évidence. Les données de la résonance, en particulier l'accroissement de son intensité avec la température, s'opposent à l'idée d'une répartition au hasard des complexes et s'accordent mieux avec un arrangement assez régulier des complexes lié à la structure réelle des cristaux.

II. Résonance dans *LiF* irradié par rayons X.

On a étudié la résonance dans des cristaux de *LiF* irradiés par des rayons X de 200 kV (doses d'environ $10^5 r$). La concentration des centres F déterminée par mesure de l'absorption optique dans la bande de 2500 Å variait entre $5 \cdot 10^{16}$ et $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La figure 3 est une reproduction de la partie centrale de la résonance. La raie intense de largeur 90 gauss doit être associée aux centres V à cause de son facteur $g = 2.020$ dépassant le facteur des électrons libres de presque 1%. Il semblait d'abord que le spectre superposé à la raie centrale soit composé de 19 raies à sépa-

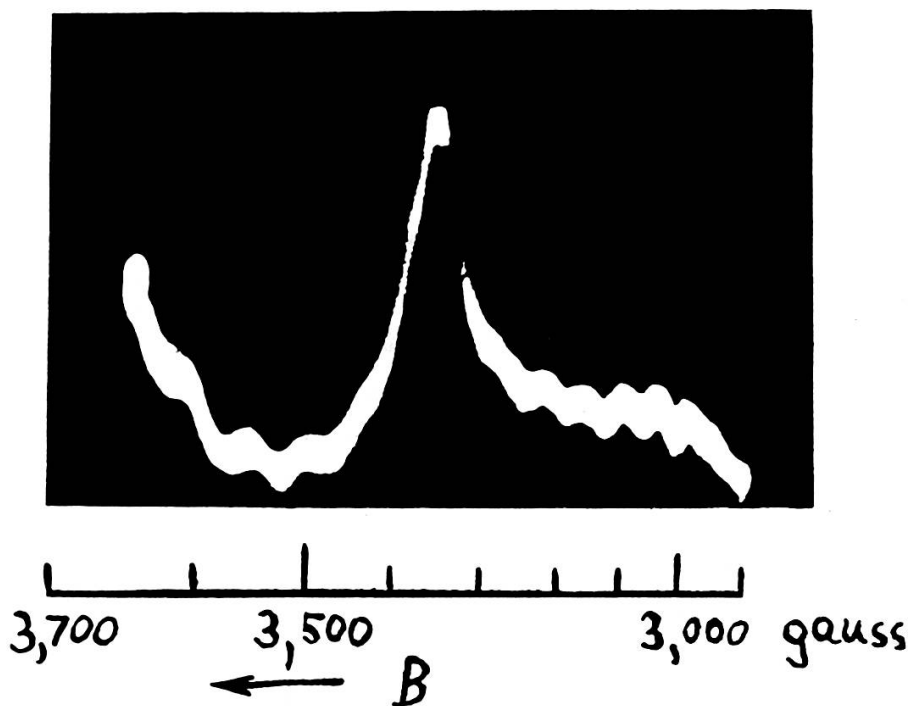


Fig. 3.

Résonance du *LiF* irradié aux rayons X.

ration de 60 gauss [9]. Des mesures récentes à résolution améliorée ont montré que le spectre est plus compliqué. Il est bien probable que la résonance que nous observons à faibles doses d'irradiation est associée avec des centres qui se forment près des défauts, tandis que la résonance observée par Jen et Lord [10] est celle des centres F isolés.

TABLEAU 1.

Constantes de la résonance paramagnétique du Mn dans des cristaux d'halogénures alcalins.

| Type du spectre | Constante | NaCl formé à partir de la | | KCl formé à partir de la | | KBr formé à partir de la solution |
|------------------------------------|--|-------------------------------------|----------------|--------------------------|--------------|-----------------------------------|
| | | fonte | solution | fonte | solution | |
| I. Résonance simple | g | 2.015 | | 2.002 | | |
| II. Résonance à 6 composantes | g A | 2.0011 88.7 | 2.0022 86.6 | | 2.0047 95 | 2.0043 94 |
| III. Spectre multi-raies principal | g D E $A_{ }$ A_{\perp} | 2.0131 144 44 89.3 85.8 | | | | |
| Spectre secondaire | D $A_{ }$ | 130 90 | | | | |

valeurs de D , E , a , A en gauss.

BIBLIOGRAPHIE

1. SCHNEIDER, E. E. et T. S. ENGLAND, *Physica*, 17, 221, 1951.
 2. SCHNEIDER, E. E., *Farad. Soc. Discuss.*, 19, 174, 1955.
 3. DEKEYSER, W., « Defects in Cryst. Solids » (Bristol Conf. 1954), *Phys. Soc.*, 134, 1955.
AMELINCKX, S., *Acta Metallurgica*, 42, 848, 1954.
—— et al., *Phil. Mag.*, 46, 1955.
—— S., *Phil. Mag.* (8), 1, 269, 1956.
 4. FORRESTER, P. A. et E. E. SCHNEIDER, *Proc. Phys. Soc. B.*, 69, 833, 1956.
 5. SCHNEIDER, E. E., « Phys. Soc. Summer Meeting », *Nature*, 172, 443, 1953.
 6. —— et J. E. CAFFYN, « Defects in Cryst. Sol. », *Phys. Soc.*, 74, 1955.
 7. WATKINS, G. D. et R. M. WALKER, *Bull. Am. Phys. Soc.*, sér. II, vol. I, 323, 1956.
 8. WATKINS, G. D., communication privée.
 9. SCHNEIDER, E. E., *Phys. Rev.*, 93, 919, 1954.
 10. JEN, C. K. and N. W. LORD, *Phys. Rev.*, 96, 1150, 1954.
LORD, N. W. and C. K. JEN, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 12, 1956.
LORD, N. W., *Phys. Rev.*, 105, 756, 1957.
-