Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Étude des solides par résonance paramagnétique
Autor: Schneider, E.E.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738569

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

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

Etude des solides par résonance paramagnétique

par E. E. Schneider

King's College (University of Durham), Newcastle upon Tyne, Angleterre

Abstract.

The application of electron spin resonance to the study of solid solutions in ionic crystals and of electronic conduction phenomena in semiconductors and metals is briefly discussed. The formation of electron and hole centres in alkali halides is considered as a model case of radiation effects in solids. The investigation of such centres by ordinary and double resonance techniques is surveyed, including some recent results on irradiated LiF.

Zusammenfassung.

Anwendungen der Elektronenresonanz zur Untersuchungen von festen Loesungen in Ionenkristallen und zum Studium der Elektronenleitung in Halbleitern und Metallen werden kurz beschrieben. Als Modell von Bestrahlungseffekten in Festkoerpern wird die Erzeugung von Elektronen und Defekt-Elektronen-Zentren in Alkali-Halogenid-Kristallen betrachtet und eine Übersicht über deren Untersuchung mittels normaler Elektronenresonanz oder Doppelresonanz gegeben, einschliesslich neuerer Ergebnisse von Resonanzuntersuchungen in roentgen-bestrahltem LiF.

Estratto

L'applicazione della risonanza elettronica dello spin, allo studio di soluzioni solide, nei cristalli ionici, e delle fenomeni della conduzione elettronica nei semiconduttori e nei metalli è discussa brevemente. La formazione dei centri di elettroni e di buche positive negli alogenuri alcalini è considerata come un modello degli effetti di radiazione nei solidi. L'investigazione di tali centri colle tecnice della risonanza ordinaria e della doble risonanza è contemplata, compreso certi nuovi risultati di LiF irradiatio.

Introduction

Dans la séance de ce matin nous avons entendu des communications fascinantes sur la résonance électronique qui ont démontré l'intérêt intrinséque de cette méthode et sa valeur soit pour l'étude des états ionisés des éléments de transition et des terres rares soit pour l'étude de la structure électronique des molécules organiques. Le programme de la présente session

porte l'accent sur les solides. C'est précisément l'étude des solides par résonance magnétique qui est le principal champ de recherches de notre laboratoire à Newcastle. Voilà pourquoi je voudrais bien, dans cet exposé d'introduction vous donner quelques illustrations montrant l'applicabilité étendue de la résonance magnétique dans ce domaine.

Cristaux ioniques.

Pour commencer permettez moi de vous rappeler les travaux sur la résonance du M*n* dans les halogénures alcalins faits par nous [1] et par Watkins [2] et qui ont formé le sujet de communications aux colloques Ampères de Saint-Malo et de Paris. Ils sont un très bon example de l'utilité de la méthode de résonance pour apporter une vue précise sur la nature de l'intérieur des cristaux; en particulier sur le comportement des solutions solides et des cristaux réels [3]. Parmi d'autres recherches utilisant la résonance électronique dans les cristaux ioniques il est intéressant de mentionner les études étendues de Low [4] sur l'effet du champs cristallin cubique, celles de Mueller et d'autres chercheurs [5] sur la résonance dans les cristaux de structure perovskite reliées aux phénomènes ferroélectriques et celles de Wertz [6] sur la résonance dans les cristaux de M*g* O.

Conduction Electronique.

La résonance électronique donne aussi des résultats très utiles dans l'étude du comportement des électrons de conduction dans les semiconducteurs et les métaux. Reprenant les expériences de Kip et ses collaborateurs concernants les semiconducteurs nous avons mesuré en particulier la largeur de la raie de résonance des électrons de conduction dans les cristaux de silicum du type N en fonction de la température [7] (voir fig. 1). Les résultats que nous avons obtenus, confirment la théorie d'Elliott [8] qui prévoit une relation étroite entre le temps de relaxation associé à la largeur de la raie de résonance et le temps de relaxation associé à la conductibilité. La communication que Ingram et Smith [9] donneront tout à l'heure, indiquera les résultats obtenus dans le cas des métaux. Il est intéressant de noter que le problème des électrons de conduction apparaît aussi dans le cas de la résonance dans les grosses molécules organiques irradiées par lumière ultraviolette, ainsi que Ingram et Allen [10] l'ont montré à la séance de ce matin.

Résonance en solides irradiés.

Je voudrais maintenant m'étendre plus en détail sur la résonance des centres F et autres centres d'absorption dans les halogénures alcalins. Ce phénomène forme un cas particuler, ou mieux un cas modèle, des solides irradiés que sont l'un des sujets principaux de cette séance. A propos des centres F je mentionnerai aussi la double résonance constituant l'autre principal sujet.

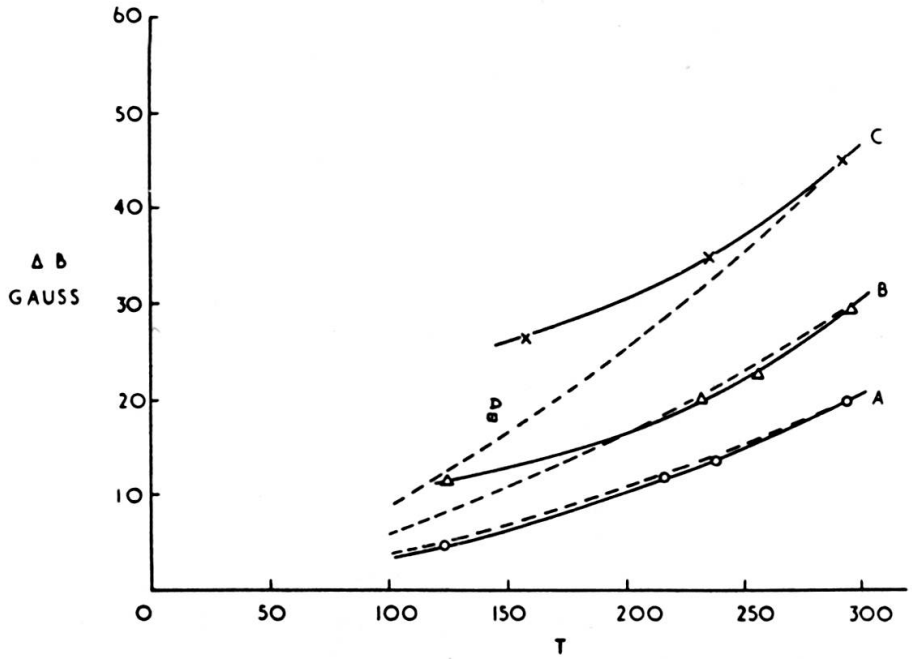

Fig. 1.

Largeur de la raie de résonance des électrons de conduction dans le silicium en fonction de la température.

Formation et résonances des centres F.

La figure 2 nous sera très utile ici pour rappeler comment sont formés les centres F à partir de l'irradiation des cristaux par les rayons X ou toute autre action ionisante. L'électron, arraché à un ion négatif par la radiation, se déplace à travers le cristal jusqu'à ce qu'il soit piégé par l'effective charge positive d'une vacance négative. Le centre F, donc, est constitué par un seul électron qui est alors responsable de la résonance magnétique.

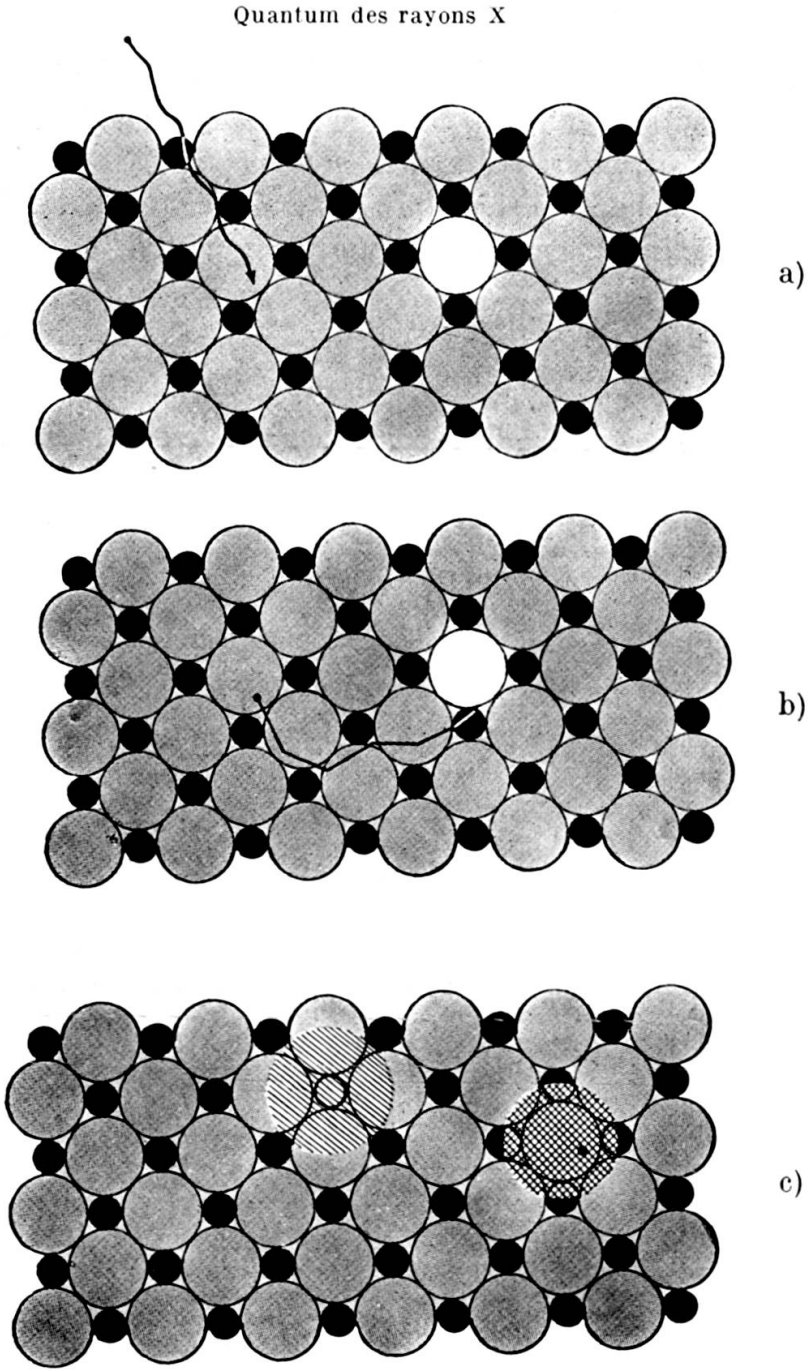

Fig. 2.

Formation des centres F et V par rayons X.

a) Électron et trou produits par absorption d'un quantum.
b) Déplacement de l'électron et du trou à travers le cristal.
c) Centres F et V formés aux vacances négatives et positives.

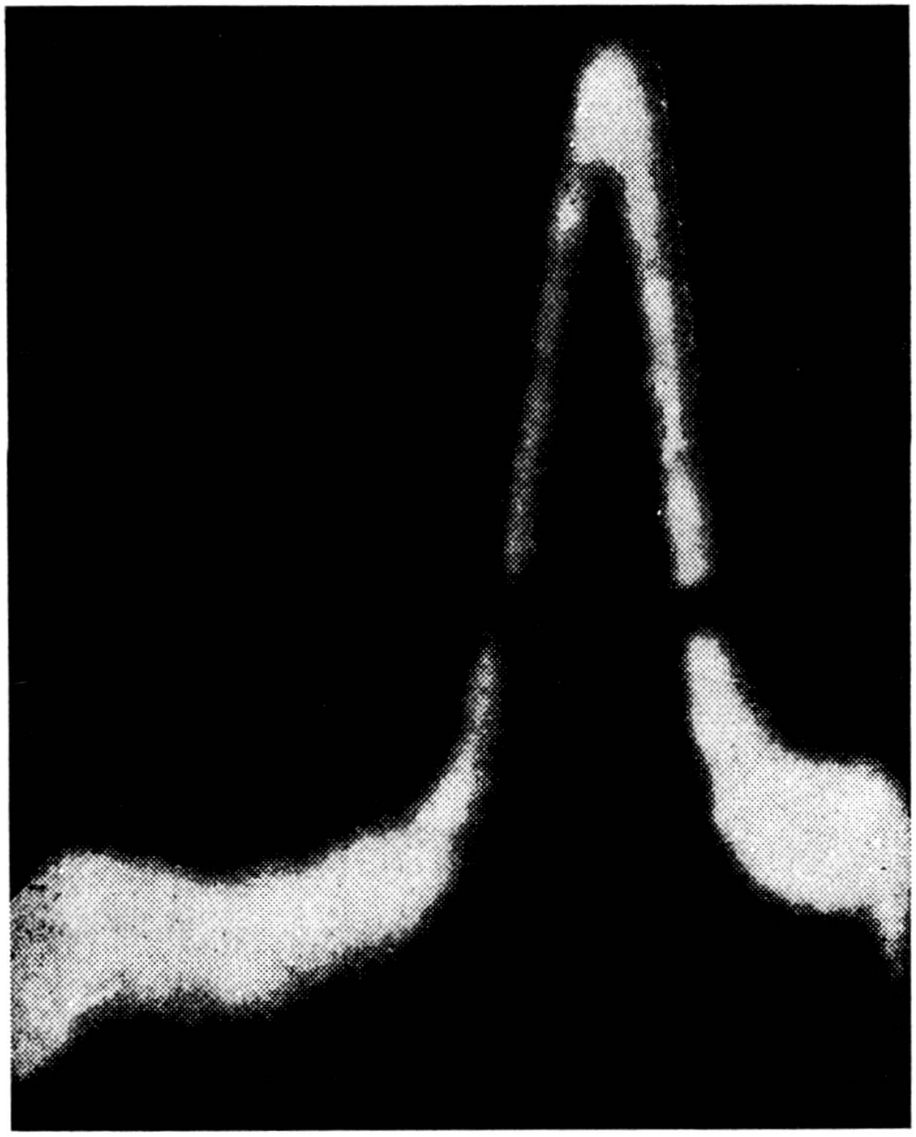

Fig. 3.

Résonance des centres F dans KCl.

La courbe de résonance des centres F dans le KCl irradié montré par la figure 3 n'apparaît pas comme très impressionnante [1] mais son intérêt

[1] Elle présente un certain intérêt historique par le fait qu'elle est la première et la seule photographie publiée d'une résonance de centres F prise au moyen d'un oscilloscope, elle fut présentée en 1950 à Amsterdam à la Conférence sur la Spectroscopie de Radiofréquences [11].

devient très grand par l'interprétation qu'en tire Kittel [12]. En effet Kittel a démontré théoriquement que la résonance simple est en vérité la résultante de dix-neuf composantes hyperfines produites par l'interaction de l'électron avec les noyaux des six cations entourants le centre F, et ayant

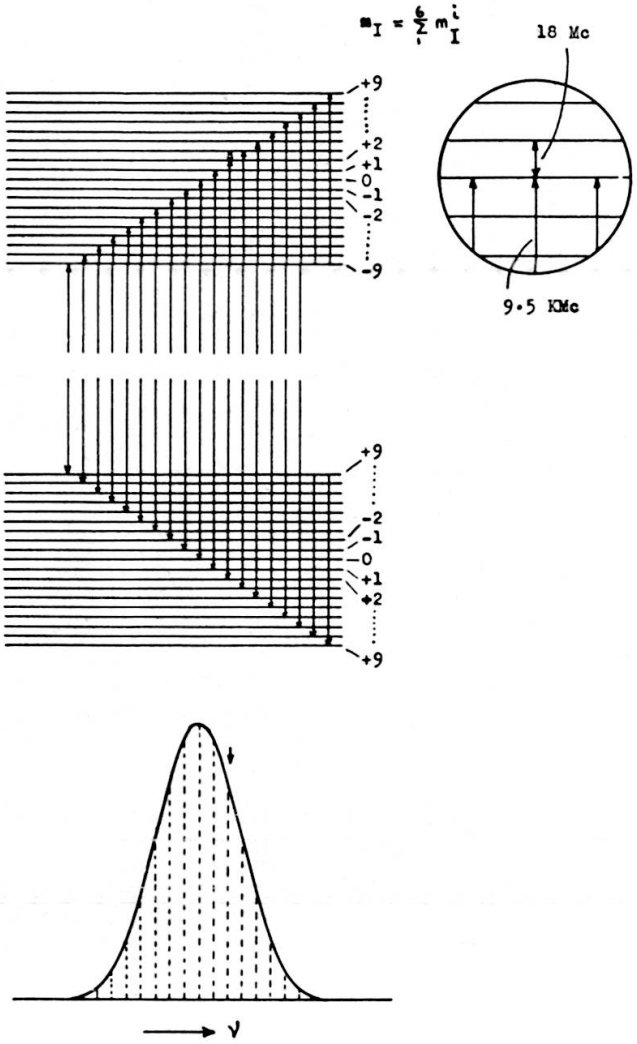

Fig. 4.

La méthode de la double résonance: les niveaux Zeeman et hyperfins du centre F (cercle: schéma magnifié des niveaux hyperfins adjacents utilisés pour la double résonance; en bas: intensités des componantes de la raie de résonance électronique).

des intensités en répartition statistique, approximativement gaussienne. La confirmation expérimentale a été faite par Kittel et Kip [13] en utilisant l'isotope ^{41}K.

La double résonance.

La méthode de la double résonance (ENDOR) introduite par Feher [14] a prouvé d'une manière très directe l'existence de couplage de l'électron non seulement avec les six noyaux voisins mais avec d'autres plus éloignés dans le cristal. Le principe de la méthode de la double résonance est le le suivant (voir fig. 4). On peut observer la résonance électronique correspondant à la transition entre deux niveaux ayant le même m_I, l'intensité de cette résonance étant fixée par les populations des deux niveaux. L'irradiation simultanée du cristal par une seconde fréquence correspondant à la différence d'énergie entre deux niveaux hyperfins adjacents modifie la population de ces niveaux et modifie ainsi l'intensité de la résonance électronique. Donc, la seconde résonance peut être détectée en mesurant l'intensité de la résonance électronique en fonction de la fréquence d'irradiation. Le spectre de double résonance qui a été étudié de cette manière par Feher [15] dans le cas du KCl coloré a montré en détail les diverses interactions de l'électron avec les noyaux non seulement du voisinage immédiat (première couche) mais avec les deuxième et troizième couches d'ions entourant le centre F.

Le couplage hyperfin est donné par la valeur de la fonction d'onde de l'électron à l'emplacement du noyau. De cette façon Feher [16] a pu déterminer dans le silicium la configuration de la fonction d'onde de l'électron à plusieurs mailles de distance dans le réseau cristallin à partir du centre donneur en mesurant le spectre de double résonance produit par le couplage avec les atomes ^{29}Si qui se trouvent en abondance de 5% parmi les ^{28}Si non-magnétiques.

Les centres V.

Retournons maintenant à la figure 2 pour considérer plus en détail les effets de l'irradiation. Nous devons bien voir que le résultat de l'irradiation n'est pas seulement le déplacement d'un électron vers une vacance négative, mais aussi l'apparition d'un trou positif, formé par l'anion duquel l'électron a été arraché. Dans le cas des halogénures alcalins, ce trou positif n'est autre qu'un atome d'halogène. De plus, le trou positif peut se déplacer à travers le cristal, déplacement peut être décrit par une suite de transferts d'électron d'un ion immédiatement voisin. Ce transfert se poursuivra jusqu'à ce que ce « trou positif » soit piégé.

La première explication qui vient à l'esprit est que le piège est formé d'une vacance positive. Dès que le trou positif est capté, l'absence de l'électron étant commune aux six anions entourants la vacance, nous obtenons alors un nouveau centre symétrique, le « antimorphe » du centre F. Mais un centre de cette nature n'a pas encore été mis en évidence. Ce que l'on a trouvé jusqu'à présent, c'est que les trous positifs sont piégés par des processus différents, tous distincts de notre première hypothèse. C'est la

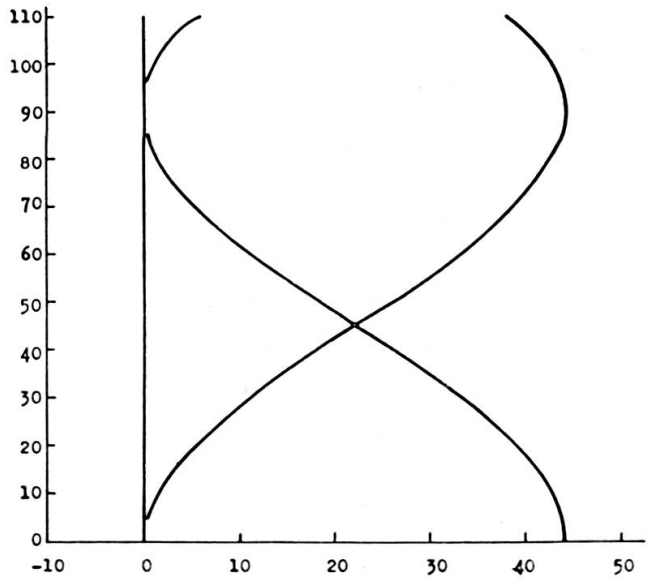

Fig. 5.
Champs de résonance des centres V dans le LiF-Na irradié en fonction de l'orientation du crystal.

résonance magnétique qui a permis Kaenzig et autres chercheurs [17] de résoudre ces problèmes. La méthode de résonance électronique est applicable à ce cas car un « trou positif » contient un électron célibataire et est donc magnétique.

Parmi les centres formés par la capture d'un trou positif et appelés centres V à cause de l'absorption optique dans l'ultra-Violet, le plus important est celui formé par le « self-trapped hole » (trou piégé par lui-même) qui peut être décrit par la notation chimique $(\text{halog})_2^-$ cela signifiant que le trou positif est commun à deux anions voisins. Ce centre n'existe qu'à basses températures. La résonance est caractérisée par un facteur g anisotrope plus grand que celui des électrons libres et une large structure hyperfine produite par le couplage avec les deux noyaux halogènes. Les axes de

symétrie sont ceux du type 110 correspondant aux directions des axes communs aux anions voisins.

Résonance des centres V et F dans LiF.

Dans le cas du LiF, à cause de la valeur ½ du spin nucléaire du fluor, il y a seulement trois composantes hyperfines de la résonance avec une

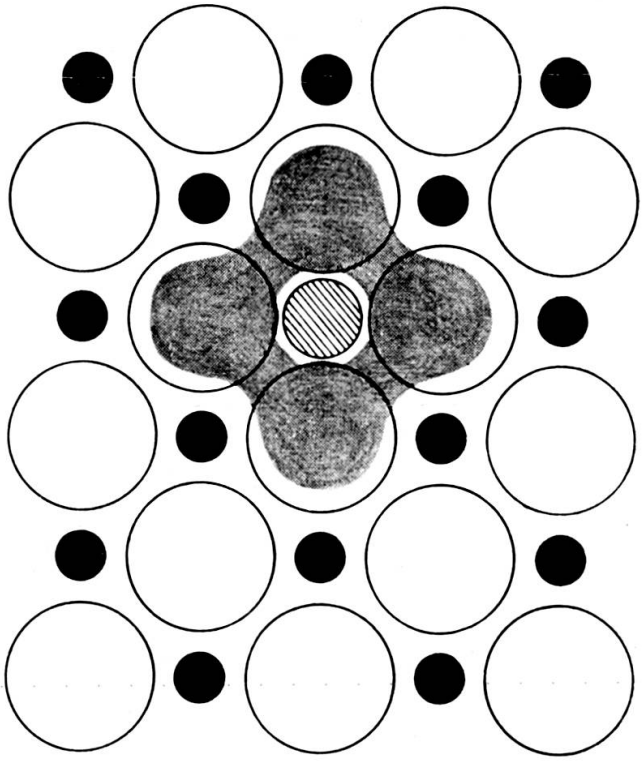

Fig. 6.
Modèle du centre V dans LiF-Na.

séparation maximum environ 900 gauss [17]. Il y a intérêt à mentionner que dans les cristaux du LiF contenant du Na comme impureté nous avons trouvé une résonance [18] qui est stable jusqu'à une température supérieure à 100° C avec des composantes du facteur g voisines de celles du F_2^-, cette résonance ayant la symétrie des axes quaternaires du type 100. La figure 5 montre la position des trois résonances chacune relative à un axe quaternaire du cristal (celui-ci tourne autour d'un des axes quaternaires, placé normalement au champ magnétique). Il semble qu'on ait affaire à un centre V comme indiqué dans la figure 6, le trou positif étant stabilisé par la présence du sodium.

Les cristaux de LiF irradiés sont remarquables aussi par leur comportement vis-à-vis des centres F. Par opposition aux autres halogénures alcalins, les composantes hyperfines de la résonance des centres F sont résolues. Mais, tandis qu'on s'attendait à trouver les 19 composantes hyperfines dues à l'interaction avec les six noyaux de Li, I = 3/2, on trouve un spectre beaucoup plus complexe.

Nous croyons que cette complexité est reliée à la présence de paires de centres F, une paire étant formée de deux centres F voisins et constituant peut-être un centre M [19]. Quelle que soit l'interprétation définitive de ces résultats, il doit être possible d'utiliser la résonance magnétique pour suivre les différentes étapes de la coagulation des centres F dans des particules colloïdales. Et ce problème pourrait être relié à celui mentionné dans la communication de Hedvig [2] qui sera présentée au cours de la présente session.

Conclusions.

En conclusion je voudrais répéter que les phénomènes rapportés ici, propres aux cristaux colorés d'halogénures alcalins, peuvent utilement servir comme modèle pour l'étude du problème général des effets de l'irradiation dans les solides.

J'espère aussi que ce passage en revue a montré suffisamment la puissance d'investigation de la méthode par résonance magnétique pour la résolution d'un large ensemble de problèmes de la physique des corps solides.

Je remercie M. Jean-François Zuber pour l'aide apportée à la rédaction de la version française de cet exposé.

BIBLIOGRAPHIE

1. Schneider, E. E. et J. E. Caffyn, « Defects in Cryst. Sol., » *Phys. Soc.*, *74*, 1955.
   —— et P. A. Forrester, *Proc. Phys. Soc. B.*, *69*, 833, 1956.
   —— *Archives Sc. Genève*, *10*, 120 (1957).
   —— et P .A. Forrester, *Archives Sc. Genève*, *11*, 143 (1958).
2. Watkins, G. D., *Phys. Rev.*, *113*, 79, 91 (1959).
3. Schneider, E. E., *Discuss. Farad. Soc.*, *28*, 122 (1959).
4. Low, W., *Phys. Rev.*, *109*, 247, 256, 265 (1958).
   —— et R. Stahl-Brada, *Phys. Rev.*, *113*, 775; *116*, 561 (1959).
5. Mueller, K. A., *Archives Sc. Genève*, *10*, 130 (1957); *11*, 150 (1958).
   —— *Helv. Phys. Act.*, *31*, 173 (1958).
   —— *Phys. Rev. Lett.*, *2*, 341 (1959).

6. WERTZ, J. E. et P. AUZINS, *Phys. Rev.*, *106*, 484 (1957).
—— et al., *Phys. Rev.*, *107*, 1535 (1957).
—— *Farad. Discuss.*, *26*, 66 (1958).
—— *Farad. Discuss.*, *28*, 136 (1959).
7. LANCASTER, G. et E. E. SCHNEIDER, *Internat. Confer. Semicond.*, Prague (1960).
8. ELLIOTT, R. J., *Phys. Rev.*, *96*, 266 (1954).
9. INGRAM, D. J. E. et B. T. ALLEN, ce Colloque, communic. 212.
10. —— et M. S. A. SMITH, ce Colloque, communic. 211.
11. SCHNEIDER, E. E. et T. S. ENGLAND, *Physica*, *17*, 221 (1951).
12. KAHN, A. H. et C. KITTEL, *C. Phys. Rev.*, *89*, 315 (1953).
13. KIP, KITTEL, LEVY et PORTIS, *Phys. Rev.*, *91*, 1066 (1953).
14. FEHER, G., *Phys. Rev.*, *103*, 834 (1956).
15. —— *Phys. Rev.*, *105*, 1122 (1957).
16. —— *Colloque C.N.R.S.*, LXXXVI, 36 (*Journ. de Phys.*, *19*) (1958).
—— *Phys. Rev.*, *114*, 1219, 1959.
17. CASTNER, T. G. et W. KAENZIG, *J. Phys. Chem. Solids*, *3*, 178 (1957).
KAENZIG, W. et T. O. WOODRUFF, *Phys. Rev.*, *109*, 220 (1959).
—— *J. Phys. Chem. Solids*, *5*, 268 (1958); *9*, 70 (1959).
COHEN, KAENZIG, WOODRUFF, *J. Phys. Chem. Solids*, *11*, 120 (1959).
KAENZIG, W., *Phys. Rev. Lett.*, *4*, 117 (1960).
18. SCHNEIDER, E. E., *Discuss. Farad. Soc.*, *28*, 207 (1959).
OWSTON, C. N., thèse, University of Durham, 1958.
19. VAN DOORN, *C.*, *Z. Phys. Rev. Lett.*, *4*, 236 (1960).
20. HEDVIG, P., ce Colloque, communic. 213.