

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 40 (1967)
Heft: 3

Artikel: Etude de l'environnement cristallin d'ions divalents par résonance paramagnétique de Mn^{2+} dans Al_2O_3 et de Eu^{2+} dans KI
Autor: Porret, F. / Lambert, E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113767>

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: 16.05.2025

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

Etude de l'environnement cristallin d'ions divalents par résonance paramagnétique de Mn^{2+} dans Al_2O_3 et de Eu^{2+} dans KI

par **F. Porret** et **E. Lambert**

Institut de Physique, Université de Neuchâtel

(21 XI 66)

Summary. We have studied the surrounding of divalent ions by electron spin resonance. The measurements have been made in the X bande at room temperature. With Mn^{2+} in Al_2O_3 , we have tested the formalism of the spin hamiltonian in non-cubique crystal field in order to separate the cubic and trigonal contributions. In the case of Eu^{2+} in KI, the observed resonance spectra are compatible with the association of the Eu^{2+} ion with a cationic vacancy in the [110] direction. This association is of importance for the luminescence mechanisms.

Our results concerning KI (Mn^{2+}), CsI (Mn^{2+}) and CsI (Eu^{2+}) are also mentioned. In these cases, the segregation of the paramagnetic centers is the dominant situation.

Nous avons été conduits, dans le cadre des études entreprises à Neuchâtel sur les propriétés de luminescence et de conductibilité ionique des cristaux, en particulier des halogénures d'alcalins, à étudier le comportement d'ions divalents placés dans des champs cristallins non-cubiques intrinsèques ou dûs à des perturbations locales.

Dispositif expérimental

Le spectromètre utilisé travaille dans la bande X; les appareils électroniques d'alimentation et de stabilisation du klystron ont été réalisés à l'Institut. Des cavités cylindriques du type TE 111 en araldite argentées ou dorées par dépôt galvanique ont été développées pour permettre la modulation du champ magnétique à 100 kHz, les bobines sont placées sous la cavité, on utilise ainsi le champ de retour. Le champ

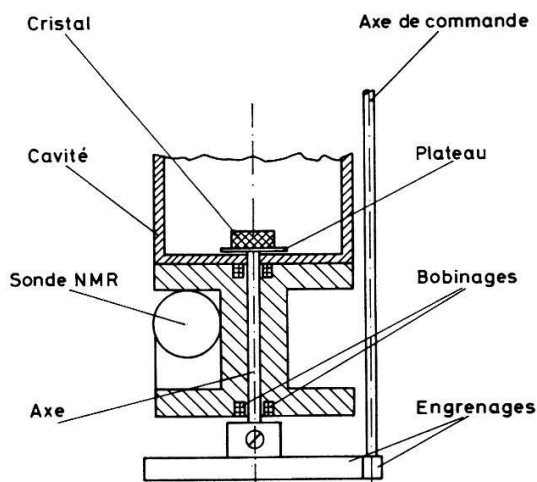


Figure 1

Dispositif d'orientation

magnétique principal est produit par l'aimant «Varian» 4 inches non-tournant. Pour cette raison, nous avons dû mettre au point un dispositif à plaque tournante situé au fond de la cavité (fig. 1) pour orienter les cristaux, l'engrenage permet une précision de 1° sur l'angle.

La sensibilité limite du spectromètre est de $5 \cdot 10^{12}$ spins/Gauss pour une puissance incidente sur la cavité de $100 \mu W$ environ. L'étalonnage du champ magnétique est assuré par une sonde à protons placée sous la cavité. La fréquence de modulation utilisée pour détecter le signal NMR est de 130 Hz.

Etude de Mn^{2+} dans Al_2O_3 ¹⁾

L'intérêt de cette étude était de tester le formalisme de l'hamiltonien de spin en champ non-cubique en vue d'une séparation des contributions cubique et trigonale au champ cristallin.

Théorie. Il est raisonnable de supposer que l'ion Mn^{2+} vient se placer en position de substitution d'un ion Al^{3+} au sein du cristal. Ce processus nécessite la présence d'ions interstitiels Al^{3+} (ou Mn^{3+}) assurant la neutralité du cristal. Cela ne devrait pas conduire à une association par paires de ces ions et des centres paramagnétiques, puisqu'un seul compensateur de charge est suffisant pour trois impuretés divalentes.

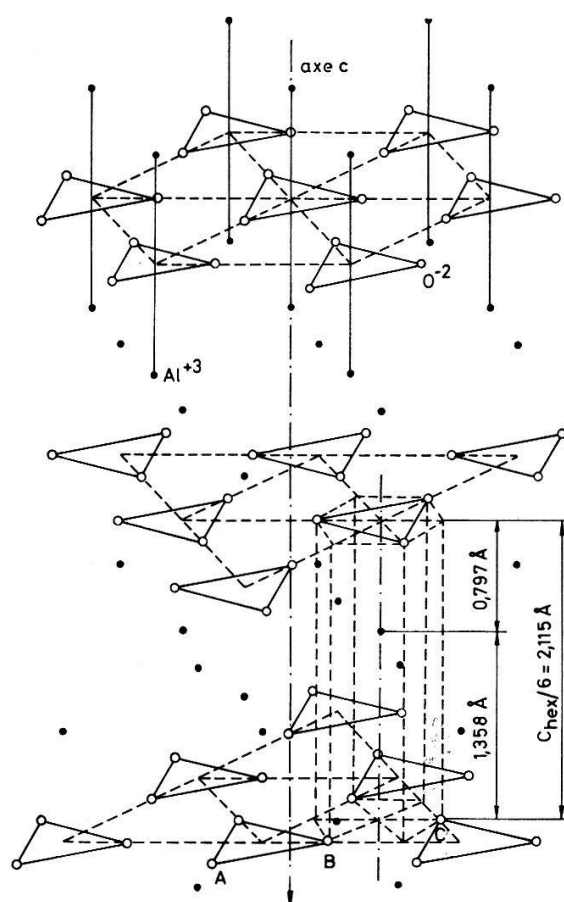


Figure 2

Croquis de la structure de Al_2O_3

¹⁾ Le cristal de Al_2O_3 (Mn^{2+}) nous a été procuré par M. F. K. KNEUBÜHL de l'EPF (Zurich) que nous remercions ici.

Des considérations structurales relatives à l'environnement de Mn^{2+} (fig. 2) mettent en évidence une contribution cubique et trigonale au champ cristallin. En supposant que nous sommes en présence d'un champ faible par rapport à l'énergie d'appariement des électrons de l'ion Mn^{2+} , ce dernier sera dans l'état fondamental ${}^6S_{5/2}$, $I = 5/2$.

Nous avons alors l'hamiltonien de spin suivant (1, 2, 3):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) \\ & + \frac{F}{180} [35 S_z^2 - (30 S(S+1) + 25) S_z^2 - 6 S(S+1) + 3 S^2(S+1)^2] \\ & + \frac{a}{6} \left[S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3 S^2 + 3 S - 1) \right] \\ & + A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - \gamma \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + Q' \left(I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \end{aligned}$$

où (x, y, z) se réfèrent au champ trigonal et (ξ, η, ζ) aux axes d'un cube dont $[111]$ est confondu avec z , axe optique du cristal.

Résultats expérimentaux

Les mesures E.P.R. sont pratiquées à température ambiante. Pour la détermination des paramètres de l'hamiltonien, on a retenu trois orientations $\theta = 0^\circ$, $\theta = 90^\circ$ et $\theta = 10^\circ$ (θ : angle entre axe optique et direction du champ magnétique). Pour cette dernière orientation (voir fig. 3), on a observé les transitions hyperfines «interdites» $\Delta m = \pm 1$ permettant la mise en évidence d'une interaction quadripolaire nucléaire électrique dans l'état S du ion Mn^{2+} . Les résultats suivants ont été obtenus.

$$\begin{array}{ll} g_{\parallel} = 2,0015 \pm 0,0010 & g_{\perp} = 1,9988 \pm 0,0020 \\ A_{\parallel} = -85,0 \pm 0,5 \text{ Gauss} & A_{\perp} = -83,3 \pm 0,5 \text{ Gauss} \\ D = +206,1 \pm 1,0 \text{ Gauss} & a-F = +23,1 \pm 0,5 \text{ Gauss} \\ a = +34 \pm 20 \text{ Gauss} & F = +11 \pm 20 \text{ Gauss} \\ Q' = 0,85 \pm 0,20 \text{ Gauss} & \frac{\gamma \beta_N}{g \beta} = (0,38 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}. \end{array}$$

Ces résultats sont en parfait accord avec d'autres travaux [1, 2, 3]. Les valeurs des coefficients a et F nous permettent de supposer une prépondérance du champ cubique par rapport au champ trigonal. Des résultats similaires ont été obtenus avec Fe^{3+} isoélectronique à Mn^{2+} dans ce même cristal [4].

Q' et $\gamma \cdot \beta_N / g \cdot \beta$ ont été déterminés à partir de la formule

$$\begin{aligned} H_{\frac{1}{2}, m+1 \rightarrow -\frac{1}{2}, m} - H_{\frac{1}{2}, m \rightarrow -\frac{1}{2}, m+1} = & 2 \frac{\gamma \beta_N}{g \beta} \bar{H} + \frac{17}{2} \frac{A_{\perp}^2}{H_0} \\ & - \left[\left(Q' - 4 \frac{A_{\perp}^2 D}{H_0^2} \right) (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{25}{2} \frac{A_{\perp}^2 A_{\parallel}}{H_0^2} \right] (2m+1) \end{aligned}$$

recalculée et en accord avec les travaux de J. SCHNEIDER [5] et de F. WALDNER [6].

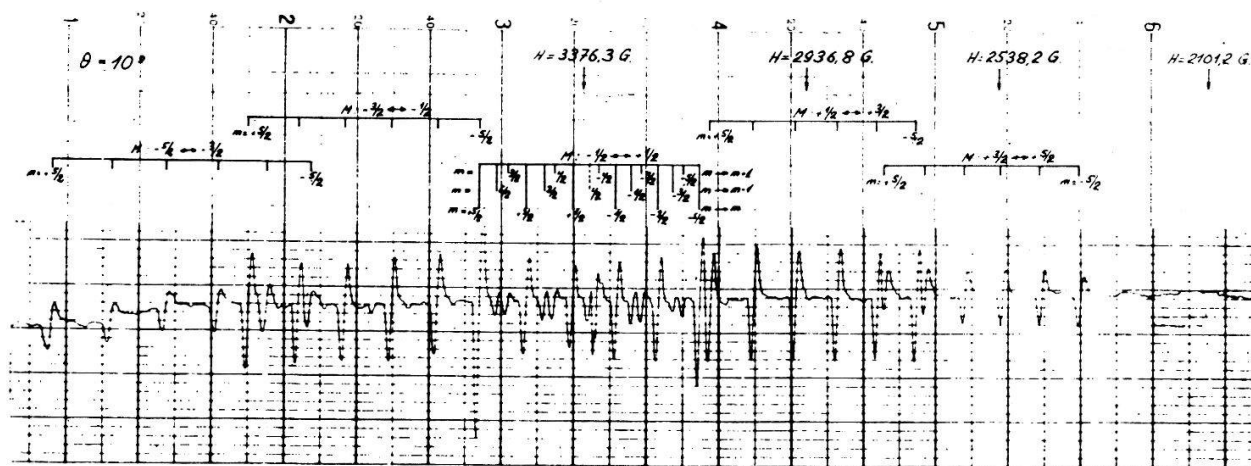


Figure 3

Spectre E.P.R., Al_2O_3 (Mn^{2+}), $\theta = 10^\circ$

Etude de Eu^{2+} dans KI

Pour nous approcher le mieux possible des dimensions des ions divalents Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} avec lesquels sont dotés les cristaux étudiés en luminescence dans notre Institut [7], nous avons choisi Eu^{2+} comme sonde paramagnétique, après avoir utilisé Mn^{2+} pour lequel nous exposerons rapidement les résultats obtenus. Ces mesures devaient mettre en évidence des associations, ion divalent-lacune cationique, qui

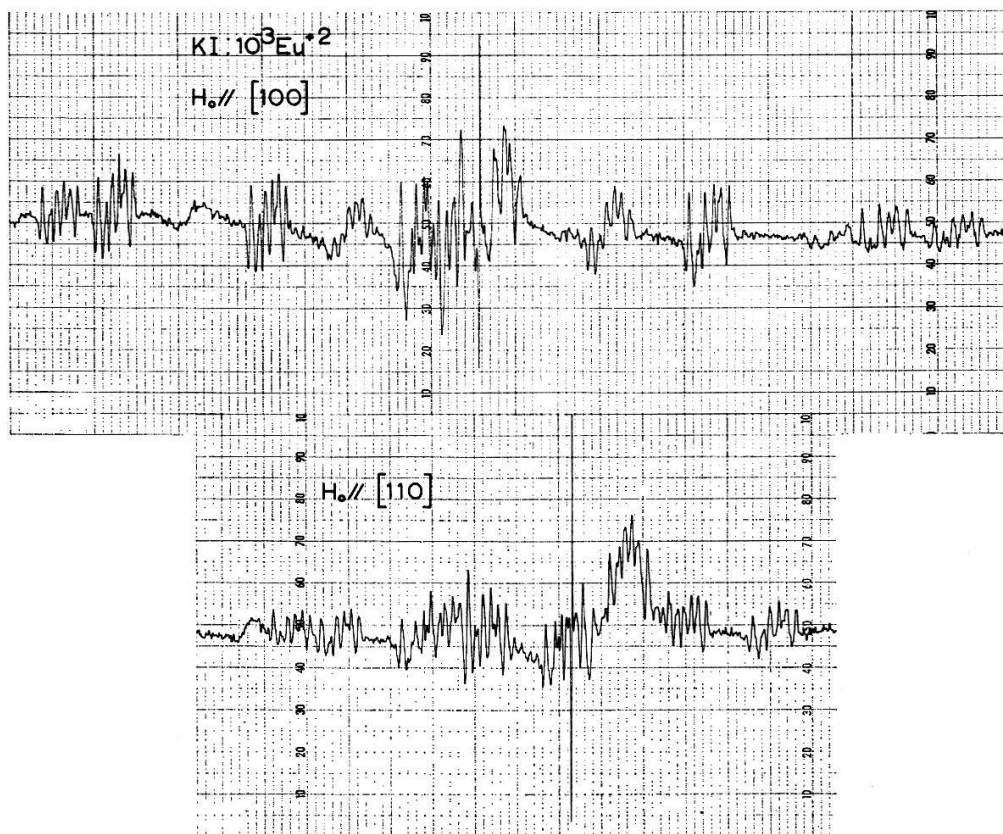


Figure 4

Spectres E.P.R., KI (Eu^{2+}), $H_0 \parallel [100]$ et $H_0 \parallel [110]$

semblent jouer un rôle essentiel dans le mécanisme de la luminescence des iodures d'alcalins.

Le cristal de KI (Eu^{2+}) a été préparé par «zone leveling»; ensuite il a été clivé selon des plans (100). Les mesures sont effectuées à température ordinaire (fig. 4).

Les enregistrements $H_0 \parallel [100]$ et $H_0 \parallel [110]$ montrent pour chaque spectre un nombre élevé de groupes de 6 raies correspondant à $I = 5/2$ de Eu^{2+} . Un champ cubique à l'endroit du ion aurait laissé apparaître uniquement 7 groupes de 6 raies provenant de $J = S = 7/2$ de l'état fondamental $^8S 7/2$ de Eu^{2+} . Il faut donc faire intervenir un champ de symétrie plus basse pour expliquer les résultats. Nous avons dès lors repris le modèle de M. R. RÖHRIG [8], soit l'association du ion Eu^{2+} avec une lacune cationique provenant de la compensation de charge qui assure la neutralité du cristal. Ces paires associées sont orientées selon $[110]$ (voir fig. 5) et ont déjà été observées dans NaCl, KCl et KBr.

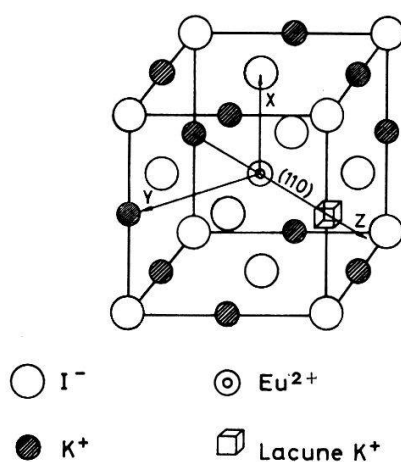


Figure 5

Croquis de l'association

Dans le croquis de l'association donné en fig. 5, on imagine bien la position des 12 associations équivalentes possibles, la lacune pouvant occuper l'endroit de chaque cation représenté.

Pour une direction donnée de H_0 , on a plusieurs spectres visibles.

	Spectres visibles	intensité relative
$H_0 \parallel [100]$	$\theta = 45^\circ$	8
	$\theta = 90^\circ$	4 ($H_0 \parallel X$)
$H_0 \parallel [110]$	$\theta = 0^\circ$	2
	$\theta = 90^\circ$	2 ($H_0 \parallel Y$)
	$\theta = 60^\circ$	8

Les deux spectres avec $\theta = 90^\circ$ ne sont pas identiques puisque $H_0 \parallel X$ dans un cas et $H_0 \parallel Y$ dans l'autre.

Pour l'établissement de l'hamiltonien de spin nous avons retenu un champ de symétrie orthorhombique C_{2v} et comme les électrons responsables du paramagné-

tisme font partie de la couche 4 f , le terme relatif au champ cristallin exprimé en fonction des opérateurs de Stevens est limité à

$$\sum_{l=1}^3 \sum_{m=0}^l B_{2l}^{2m} O_{2l}^{2m}.$$

L'hamiltonien s'écrit:

$$\mathcal{H} = \underset{\sim}{g} \cdot \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \sum_{l=1}^3 \sum_{m=0}^l B_{2l}^{2m} O_{2l}^{2m} + A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}.$$

Nous avons diagonalisé l'hamiltonien pour une direction quelconque du champ magnétique et calculé la variation angulaire des opérateurs en prenant les O_2^{2m} jusqu'au 3ème ordre de perturbation, les O_4^{2m} jusqu'au 1er ordre et nous avons négligé les contributions en O_6^{2m} . Nous avons de plus posé $B_2^0 > 0$ et nous avons négligé l'interaction hyperfine puisque celle-ci ne donne pas d'information particulière sur la structure du champ cristallin.

L'identification des spectres a été laborieuse, elle fut simplifiée par la mesure des spectres dans la bande Q^2). Ainsi nous avons pu constater que l'effet des termes de 2ème ordre était négligeable pour $H_0 \parallel [100]$ le spectre étant identique à celui obtenu dans la bande X. Par contre, les effets de 2ème ordre ont une influence mesurable pour $H_0 \parallel [110]$. La grandeur et le sens des déplacements relatifs ont permis l'identification de quelques groupes distincts de l'enregistrement $H_0 \parallel [110]$.

Nous avons pu mesurer et identifier valablement 11 positions de groupes réparties comme suit:

$$\left. \begin{array}{l} 6 \text{ avec } \theta = 90^\circ \\ 2 \text{ avec } \theta = 0^\circ \\ 3 \text{ avec } \theta = 90^\circ \end{array} \right\} \begin{array}{l} H_0 \parallel [100] \\ \\ H_0 \parallel [110] \end{array}$$

Le spectre $\theta = 60^\circ$ est inutilisable, la plupart de ses groupes s'accumulant au même endroit. Au moyen de ces 11 positions, nous avons adapté les 7 paramètres de l'hamiltonien. Les résultats sont les suivants:

$$\begin{aligned} g_{\perp} &= 1,995 \pm 0,002 \\ g_{\parallel} &= 2,009 \pm 0,010 \\ B_2^0 = D &= 235 \pm 3 \text{ Gauss} \\ B_2^2 = E &= -162 \pm 3 \text{ Gauss} \\ B_4^0 &= -0,05 \pm 0,02 \text{ Gauss} \\ B_4^2 &= -1,2 \pm 0,2 \text{ Gauss} \\ B_4^4 &= +1,0 \pm 0,4 \text{ Gauss} \end{aligned}$$

Sur la base des hypothèses faites pour l'hamiltonien, nous avons pu réduire l'écart entre les valeurs mesurées et calculées pour les positions identifiées à moins de 1%, soit un écart en champ de 30 Gauss au maximum.

Ces résultats, du même ordre de grandeur que ceux obtenus par R. RÖHRIG pour d'autres cristaux, confirment bien le modèle proposé.

²⁾ Mesures effectuées par M. DUPRAZ de l'Institut de Physique de Genève que nous remercions.

Conclusions

Les résultats de KI et CsI avec Mn^{2+} montrent, même après une trempe très brusque, une raie large unique [9], correspondant à des Mn^{2+} groupés en agrégats.

Comme on vient de le voir KI (Eu^{2+}) met en évidence des associations quasi-ponctuelles; il est intéressant de remarquer que le spectre de structure hyperfine disparaît après trois semaines pour former une grande raie: les complexes se rassemblent au voisinage des dislocations pour former des agrégats. Un réchauffement du cristal à 120°C régénère le spectre hyperfin.

Nous avons aussi fait des mesures sur CsI (Eu^{2+}) et nous avons retrouvé la même situation qu'avec CsI (Mn^{2+}), grande raie unique, donc agrégats en prépondérance.

En règle générale, nos constatations montrent qu'à température ordinaire, pour un diamètre de l'ion impureté plus grand ou du même ordre de grandeur que le diamètre du cation, les associations sont détectables. Au contraire, si l'ion impureté est plus petit que le cation, les agrégats se forment en majorité.

Nous sommes heureux de remercier M. le Professeur J. ROSSEL, Directeur de l'Institut, promoteur de ce travail, de son appui et de son intérêt constants. Nos vifs remerciements vont également au personnel technique qui a réalisé les cavités et le dispositif d'orientation.

Ce travail a été réalisé avec l'aide financière du Fonds National pour la Recherche scientifique.

Bibliographie

- [1] W. LOW and J. T. SUSS, PR. 119, 132 (1960).
- [2] V. J. FOLEN, PR. 125, 1581 (1961).
- [3] J. J. KREBS and al., PR. 141, 425 (1965).
- [4] G. S. BOGLE and H. F. SYMMONS, Proc. Phys. Soc. (London) 73, 531 (1959).
- [5] J. SCHNEIDER and S. R. SIRCAR, Z. Naturf. 17a, 651 (1962).
- [6] F. WALDNER, Communication personnelle.
- [7] M. AEGERTER, E. GUCKER, R. HEUBI et J. ROSSEL, Report: Internationales Lumineszenz-Symposium München 1965, p. 292.
- [8] R. RÖHRIG, Phys. Lett. 16/1, 20 (1965).
- [9] F. PORRET, E. SAURER et J. ROSSEL, Helv. phys. Acta. 37, 632 (1964).