

- [1] G. RIUS et A. HERVE
1er Symposium latino-américain de Résonance Magnétique
Lima, Juillet 1973
G. RIUS
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1974)
G. RIUS et A. HERVE
Solid State Communications, 15, 421 (1974)
A. HERVE et G. RIUS
Bulletin semestriel DRF n° 5, 1er semestre 1974, p. 24-29
- [2] R. PICARD
Mémoire de diplôme d'ingénieur CNAM, Juin 1975
R. PICARD, G. RIUS, C. SANTIER et A. HERVE
Bulletin semestriel DRF n° 6, 2ème semestre 1974, p. 160-166
- [3] B.H. ROSE and D.L. COWAN
Solid State Communications, 15, 775 (1974)
- [4] G. RIUS et A. HERVE
Workshop on defects in MgO, Pisgah Inn, (USA) Mai 1975
G. RIUS, R. PICARD, C. SANTIER et A. HERVE
A paraître dans le Journal de Physique, Février 1976

b) Résonance Paramagnétique Electronique du Fe^{4+} dans le quartz améthyste (R.T. COX)

Le nom "améthyste" désigne des cristaux de quartz qui se distinguent par leur couleur pourpre. L'origine de cette coloration constitue l'un des plus vieux problèmes de la minéralogie physique : après de nombreux travaux, il semble acquis que l'absorption optique est due à des impuretés de fer, mais l'état exact du fer dans le réseau de quartz n'est pas encore connu avec certitude. Cette question intéresse donc le physicien du solide étudiant les défauts ponctuels ; signalons en outre l'importance d'études fondamentales de l'absorption optique de l'impureté fer dans SiO_2 étant donné l'application potentielle aux communications téléphoniques des fibres optiques en verre à base de silice.

Lors d'un séjour à l'Australian National University, Canberra, nous avons étudié les spectres IR, visibles et UV de l'améthyste en lumière polarisée. Cette étude a été complétée par des mesures faites avec le spectrophotomètre Cary 17 de la Section de Résonance Magnétique du DRF. Nous avons interprété nos résultats à l'aide d'un modèle proposé par LEHMANN et MOORE [1]. Ces auteurs attribuent la coloration améthyste à l'impureté fer qui occuperait les sites silicium (symétrie C_2) et se trouverait dans l'état de valence peu commun Fe^{4+} (configuration $3d^4$) ; cet ion serait généré par irradiation ionisante d'origine naturelle (radioactivité) qui transforme les Fe^{3+}

introduits lors de la croissance cristalline ; l'absorption visible (5500 Å) correspondrait à une transition de type "transfert de charge" entre les quatre ligands oxygènes et l'ion Fe^{4+} . Cependant, les spectres optiques ne fournissent pas assez de renseignements pour permettre de les attribuer définitivement à Fe^{4+} et nous avons donc recherché le spectre de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) de cet ion. Ce travail a été effectué avec des spectromètres 9 GHz et 35 GHz ; nous avons également fait des mesures à 16 GHz en adaptant à un spectromètre bande X construit au laboratoire [2] un pont bande K aimablement prêté par Monsieur CHAMEL du Laboratoire de Spectrométrie Physique (U.S.M.G).

Pour réduire l'effet obscurcissant des spectres très complexes des ions Fe^{3+} présents dans les échantillons, nous avons commencé notre étude en employant des puissances hyperfréquences élevées à 4 K. L'ion Fe^{3+} (état 6S) n'absorbe qu'une faible puissance d'ondes hyperfréquences à cette température car il ne peut pas retransmettre une grande puissance au réseau. Ainsi, sur le fond des raies Fe^{3+} saturées, nous avons pu observer les raies R.P.E. d'un nouveau centre paramagnétique dont le temps de relaxation spin-réseau est relativement court.

Ce centre possède la symétrie C_2 . Puisque le quartz est un cristal trigonal, le centre peut occuper trois sites identiques situés sur les trois axes C_2 . Cependant, nous observons que l'un des trois sites est beaucoup plus peuplé que les deux autres (jusqu'à 20 fois plus). De telles anomalies d'occupation de sites sont déjà bien connues pour les ions Fe^{3+} et Al^{3+} se substituant au silicium dans le quartz : lors de la croissance cristalline, les trois tétraèdres O_4 qui vont être équivalents par symétrie dans le cristal ne le sont pas vis-à-vis des faces de développement (faces rhomboédriques) et ils absorbent différemment les impuretés.

Chaque site ne donne qu'une raie de R.P.E. Les trois raies restent visibles à 77 K mais elles sont très élargies à 300 K, sans doute par l'effet d'une relaxation spin-réseau devenue très rapide. Nous avons mesuré avec précision les positions de raie à 77 K. Pour un site donné, en fonction de l'angle θ entre son axe C_2 et le champ magnétique H, la leur du champ de résonance suit bien une loi très simple :

$$H(\theta) = \frac{H(\theta = 0^\circ)}{\cos \theta}$$

A la fréquence $\nu = 35$ GHz, $H(0^\circ)$ est voisin de 3000 Gauss, c'est-à-dire près d'une valeur de g_{eff} égal à 8 (le facteur gyromagnétique effectif est défini par $h\nu/\beta H$, où β est le magnéton de Bohr).

La valeur g_{eff} égale à 8 suggère que nous avons affaire à une transition entre les deux niveaux $M = \pm 2$ d'un centre ayant son vrai facteur gyromagnétique g voisin de 2, ces deux niveaux étant séparés par $4 g\beta H$ environ. Un tel centre doit avoir un spin total $S = 2$ (excepté dans le cas de paires d'ions, une valeur entière de S plus grande que 2 est impensable). Le schéma des niveaux que nous proposons pour expliquer le spectre R.P.E. est donné dans la figure 13 : pour obtenir la dépendance en $1/\cos \theta$ de $H(\theta)$, indépendamment de tout angle azimutal ϕ , il faut supposer que le champ cristallin possède une composante dominante de symétrie cylindrique autour de l'axe $C_2 \equiv z$. Cette composante sépare les cinq états du spin 2 en trois niveaux $M = 0, M = \pm 1$ et $M = \pm 2$; le champ rhombique plus faible dédouble les "doublets non-Kramers" $M = \pm 1$ et $M = \pm 2$ (le champ cubique peut également fournir une contribution importante au dédoublement du niveau ± 2).

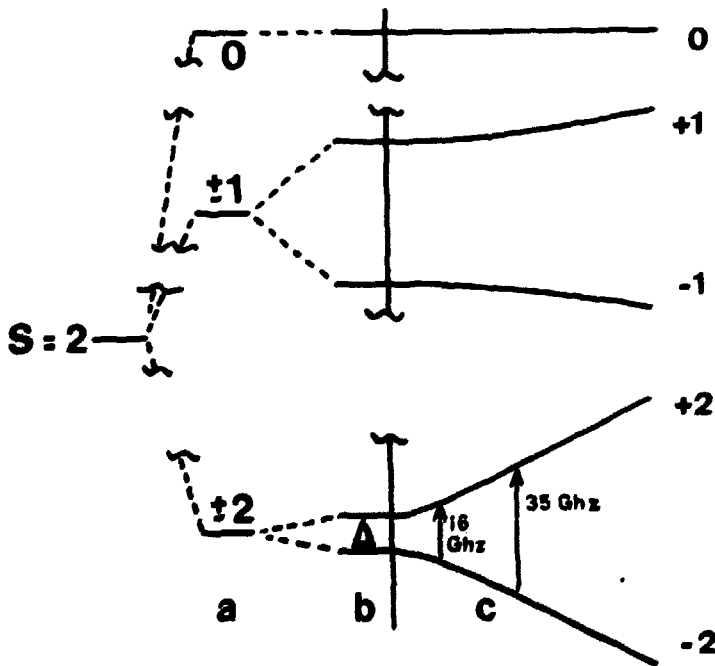


Fig. 13 - Effet d'un champ cristallin (a) de symétrie cylindrique et (b) de symétrie C_2 agissant (par l'intermédiaire des couplages spin-orbite et spin-spin) sur les niveaux d'un spin $S=2$; (c) effet d'un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe C_2 .

Un champ magnétique H appliqué parallèlement à l'axe C_2 modifie les énergies de la manière indiquée dans la figure 13. Remarquons surtout que l'existence de la séparation initiale Δ du doublet ± 2 fait que l'effet Zeeman sur ce doublet n'est pas linéaire ($\approx 4 g_x \delta H$), sauf à champ très élevé. Les mesures du champ de résonance $H(0^\circ)$ à deux fréquences, 35 et 16 GHz, nous ont donc permis de déterminer d'une part le dédoublement $\Delta = 10.18$ GHz, d'autre part le facteur $g_x = 1.986$.

La transition R.P.E. ne peut pas être obtenue avec les spectromètres 9,0 - 9,5 GHz (bande X) puisque Δ est trop grand. De plus, l'absence d'une raie $-1 \rightarrow +1$, même à 35 GHz, indique que le dédoublement en champ nul du niveau ± 1 est plus grand que 35 GHz. Enfin, signalons que la dépendance en $1/\cos \theta$ de la position de la raie s'explique selon la théorie donnée par TINKHAM pour Fe^{2+} ($S = 2$) dans $2nF_2$ [3] : les états quantiques sont des fonctions propres d'un opérateur S_z où z reste fixe dans la direction C_2 , et l'effet Zeeman disparaît pour $H \perp z$, du moins avec les champs magnétiques dont nous disposons (20 kGauss).

La valeur $S=2$ du spin élimine comme défauts possibles toutes les impuretés sauf les ions $3d^4$ ou $3d^6$ (4 électrons ou 4 trous dans la couche 3d) ; en outre, l'absence de structures hyperfines permet d'éliminer V, Cr, Mn, Co, Cu. De toute façon, nous observons que pour un échantillon donné le rapport des populations des trois sites du centre est très similaire à celui mesuré pour les ions Fe^{3+} occupant les sites silicium. Ceci nous fait penser que le centre $S=2$ est un ion de fer substitué à un silicium. Puisque le facteur g est nettement inférieur à la valeur 2,0023 qui est celle d'un spin libre, nous choisissons la configuration d^4 (Fe^{4+}) plutôt que d^6 (Fe^{2+}).

Dans un champ tétraédrique cubique (T_d), l'ion Fe^{4+} serait dans un état fondamental 5T_2 . Pour expliquer la polarisation des spectres optiques de l'améthyste à partir du modèle Fe^{4+} , nous avons supposé que la distorsion C_2 sépare l'état 5T_2 en 5A , 5B , 5B , avec le 5A comme fondamental. Or, la même hypothèse expliquerait les spectres de R.P.E. : sous l'effet des couplages spin-orbite et spin-spin, la dégénérescence de spin de l'état fondamental 5A (avec $S=2$ et $g = 2.00$) serait levée de la manière déjà indiquée dans la figure 13 et le facteur g deviendrait inférieur à 2.

Il reste à établir si ce centre paramagnétique est réellement le centre responsable de la coloration améthyste. Nous avons déjà trouvé une corrélation qualitative mais nous ne voudrions pas formuler d'affirmations

définitives avant d'avoir pu faire des mesures quantitatives sur les mêmes échantillons avec un spectrophotomètre et avec un spectromètre R.P.E. Puisque les échantillons pour la R.P.E. sont obligatoirement petits, ceci nécessitera le montage dans le Cary d'un dispositif employant un système de microscopes.

- [1] G. LEHMANN et W.J. MOORE
Science 152, 1061 (1966)
G. LEHMANN, Z. NATURFORSCH
22a, 2080 (1967)
- [2] R. PICARD
Mémoire du diplôme d'ingénieur C.N.A.M. (1975)
- [3] M. TINKHAM
Proc. Phys. Soc. A68, 258 (1975)
Proc. Roy. Soc. A236, 535 (1956)

2.1.5 - Cristaux moléculaires

2.1.6 - Cristaux ferroélectriques à liaison hydrogène

Mise en évidence par R.P.E. de transformations radicalaires à la transition de phase para-ferroélectrique du cristal de KH_2AsO_4 irradié (J. GAILLARD et P. GLOUX)

Nous étudions depuis quelques années les radicaux créés par irradiation dans les cristaux à liaison hydrogène ferroélectriques ou antiferroélectriques de la famille du KDP (KH_2PO_4) [1]. Nous serons ici plus précisément concernés par l'étude de défauts dans le cristal ferroélectrique de KDA (KH_2AsO_4).

L'irradiation aux rayons gamma à température ambiante crée dans les cristaux de KDA plusieurs radicaux de type AsO_4^{4-} ou AsO_3^{2-} [2]. De récentes études par R.P.E. à température variable nous ont fourni d'intéressantes observations sur le comportement de ces radicaux. Nous avons constaté que diverses transformations affectaient les radicaux initiaux. Ces transformations sont à relier à la mobilité des atomes dans le réseau : d'une part en phase paraélectrique on sait qu'il existe en particulier une dynamique des protons dans les liaisons hydrogène O-H...O, d'autre part lors de la transition de phase para-ferroélectrique se produit un changement de la structure, c'est-à-dire une réorganisation de l'ensemble des atomes.