Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Résonance paramagnétique du Cr3+ dans des monocristaux de SrTiO3
Autor: Müller, K. Alexander
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738873

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: 10.08.2025

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

Résonance paramagnétique du Cr^{3+} dans des monocristaux de $SrTiO_3$

par K. Alexander Müller
E.P.F., Zurich

La résonance paramagnétique a été étudiée dans des monocristaux de $SrTiO_3$, obtenus par le procédé Verneuil *. Pour une longueur d'onde de 3,2 cm, les mesures ont été faites en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallins, à la température ambiante et à la température de 80°K.

A 300°K, où le $SrTiO_3$ est cubique, nous observons une raie isotrope pour deux cristaux contenant environ 0,0002%de Cr_2O_3 comme impureté. Afin de pouvoir vérifier si cette raie provenait du Cr, nous avons effectué des mesures avec un cristal doté de 0,005% de Cr_2O_3. Le spectre obtenu montre, en plus de la raie principale qui provient des isotopes pairs du Cr les 4 raies hyperfines de l'isotope Cr^{53} (spin nucléaire $I = {}^3/_2$, abondance 9,5%). La figure 1 montre le spectre obtenu avec ce dernier cristal pour un champ parallèle à [100]. Il y apparaît aussi la raie $+ \frac{1}{2} \leftrightarrow - \frac{1}{2}$ du Fe^{3+}, qui dépend de l'orientation de H par rapport aux axes cristallins [1].

L'isotropie et la largeur des raies du Cr démontrent que l'environnement de l'ion est exactement cubique. La tabelle I indique les valeurs du facteur g et de la constante de structure hyperfine A que nous avons mesurées, ainsi que celles trouvées par Low [2] pour le Cr^{3+} dans le MgO.

Tableau I.

	g	A
$SrTiO_3$	1,9788 ± 0,0007	(15,8 ± 0,1) 10^{-4} cm^{-1}
MgO	1,9800 ± 0,0006	(16,0 ± 0,3) 10^{-4} cm^{-1}

On voit que nos valeurs coïncident dans les limites de l'erreur expérimentale. Dans le MgO, le Cr^{3+} occupe la place de l'ion Mg^{2+} entouré d'un

* Nous tenons à remercier M. le Dr A. Linz, de la Nat. Lead Company, N.Y., pour les monocristaux mis gracieusement à notre disposition.

octaèdre d'oxygène. Dans le $SrTiO_3$, le Ti^{4+} est également entouré d'un octaèdre d'oxygène, d'où nous concluons que la résonance observée provient du Cr^{3+} [configuration $3d^3 = (d\varepsilon)^3$] occupant la place du Ti^{4+}. Le Fe^{3+} occupe également la place du titane dans le $SrTiO_3$ [1]. Les rayons ioniques du Cr^{3+} et du Fe^{3+} sont très proches de celui du Ti^{4+} *).

Le facteur g que nous obtenons est plus grand que celui mesuré dans des cristaux hydratés. D'après Owen [4], ce fait peut être expliqué par la

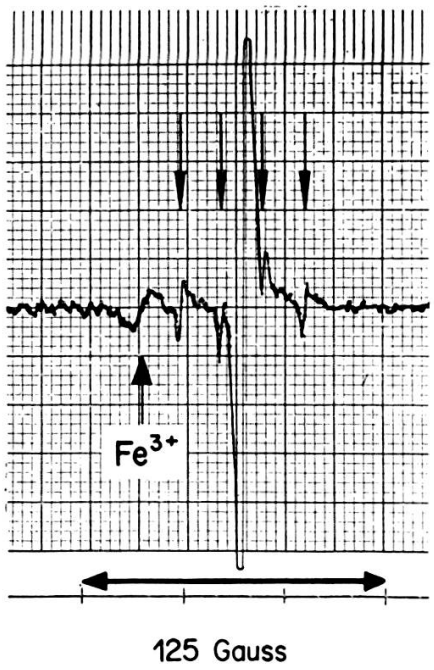

Fig. 1.

Résonance paramagnétique du Cr^{3+} dans le $SrTiO_3$ à 300° K. Les flèches indiquent les 4 raies provenant de l'isotope Cr^{53} avec un spin nucléaire de $I = 3/2$.

présence de liaison covalente. Pour les ions M^{3+} du groupe de transition du fer, les orbites $d\gamma$ peuvent former une liaison σ avec les orbites $2p_\sigma$ et $2s$ des oxygènes environnants et de même les orbites $d\varepsilon$ peuvent former des liaisons π avec les orbites $2p_\pi$. La réduction de la constante hyperfine A indique également la présence de liaison covalente. Van Wieringen a montré la réduction de A avec l'augmentation de la liaison homopolaire pour le Mn^{2+} dans un grand nombre de substances. Pour le Fe^{3+}, nous avions présumé que la déviation des raies de quelques pour cent par rapport aux

* De récentes mesures sur le $SrTiO_3$: MnO_2 indiquent la résonance du Mn^{4+}, à la place du Ti^{4+} [3].

valeurs théoriques de l'Hamiltonien est due à une contribution de liaison covalente. Cette hypothèse est appuyée par les mesures du Cr^{3+} qui, en raison de sa grandeur et de sa charge, devrait présenter une liaison semblable à celle du Fe^{3+} avec la configuration $3d^5 = (d\varepsilon)^3 (d\gamma)^2$.

A la température de l'azote liquide, nous observons aussi la raie principale et les 4 raies de la structure hyperfine de l'isotope 53, le champ magnétique extérieur étant parallèle à la direction [111]. D'autre part, si le champ magnétique extérieur est parallèle à la direction [100], la raie principale se décompose en 5 raies équidistantes. Ceci concorde avec le résultat obtenu par la résonance du fer trivalent dans le $SrTiO_3$, qui avait démontré que le cristal est composé de domaines tétragonaux au-dessous du changement de phase commençant à 100°K [1]. Pour un champ magnétique en direction [100], on obtient trois raies de structure fine provenant des domaines parallèles au champ magnétique, les deux raies latérales étant distantes de 2D de la raie centrale; les domaines perpendiculaires au champ magnétique (dans les directions [010] et [001]) donnent également lieu à 3 raies, mais de séparation D. (Hamiltonien $\mathcal{H} = g\beta SH + D\,[S_z^2 - \frac{1}{3} S\,(S + 1)]$). Les raies centrales des deux groupes sont cependant confondues et on obtient ainsi 5 raies séparées par D les unes des autres, la raie centrale étant la plus intense. Nous trouvons $D = (4{,}0 \pm 0{,}3)\,10^{-4}\ cm^{-1}$. Pour H parallèle à [111], on n'obtient pas de structure fine puisque $D\,(3\,cos^2\Theta - 1) = 0$, Θ étant l'angle entre le champ magnétique extérieur et l'axe tétragonal d'un domaine.

1. Müller, K. A., *Helv. Phys. Acta*, *31*, 173 (1958).
2. Low, W., *Phys. Rev.*, *105*, 801 (1957)
3. Müller, K. A., à publier.
4. Owen, J., *Proc. Roy. Soc.*, *A 227*, 183 (1955).
5. van Wieringen, J. S., *Faraday Soc. Disc.*, *19*, 118 (1955).