Analyse par ordinateur de la forme du signal de RPE d'ions O^-_2 et Ti^3+ sur le TiO2 et O^-_2 sur le SnO2

Autor(en): **Hauser, C.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **45 (1972)**

Heft 4

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-114406

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Helvetica Physica Acta
Vol. 45, 1972.

Birkhäuser Verlag Basel

Analyse par ordinateur de la forme du signal de RPE d'ions O_2^- et Ti^{3+} sur le TiO_2 et O_2^- sur le SnO_2

von **C. Hauser**

Ecole polytechnique fédérale, Lausanne, Laboratoire d'optique physique

(25. I. 72)

Résumé. L'analyse du signal de poudre en RPE d'ions O_2^- sur TiO_2 et SnO_2 et de Ti^{3+} dans TiO_2 a été effectuée à l'aide d'un programme de calcul permettant l'obtention des valeurs exactes des champs de résonance et des largeurs de raies selon les axes cristallins. Le programme tient compte d'une variation spatiale de la largeur de la raie de base en fonction de l'orientation des cristallites.

Les ions O_2^- adsorbés sur le TiO_2 et le SnO_2 donnent en RPE les signaux représentés à la figure 1.

Le signal SnO_2 est un signal typique à 3 valeurs de g alors que celui sur TiO_2 est décomposable en 2 signaux A et B à 3 valeurs de g [1], figure 2. On constate que les largeurs de raies ne sont pas indépendantes de la valeur de H (donc de la direction d'orientation des cristallites). Ceci semble d'ailleurs être assez fréquent pour des centres paramagnétiques se trouvant en surface. Dans un article [2], nous avons montré que la dépendance des largeurs de raies selon l'orientation des cristallites prise comme étant une distribution ellipsoïdale, d'axes principaux confondus avec ceux du tenseur g, donnait d'excellents résultats. Cette méthode de calcul mise sur ordinateur nous a permis d'analyser les résultats obtenus ci-dessus.

La figure 3a relative au SnO_2 montre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par calcul avec les valeurs apparentes des paramètres H_1, H_2, H_3, Δh_1, Δh_2 et Δh_3 tels qu'ils sont définis dans cette figure. Les valeurs de H_i sont les champs résonnants selon les axes du tenseur g et Δh_i les largeurs correspondantes.

La figure 3b donne ces mêmes résultats mais après adaptation des 6 paramètres et ceci avec une raie de base lorentzienne. Nous constatons tout d'abord que les résultats apparents peuvent différer passablement des résultats calculés. Cette remarque est d'autant mieux vérifiée que l'on a un gradient important des largeurs de raies en fonction de H, par exemple au voisinage du pic H_1 [2].

Les deux représentations de la figure 3 nous montrent qu'il est dangereux de prendre les valeurs apparentes comme valeurs réelles.

Un même calcul a été fait avec une raie de base gaussienne, figure 4. L'optimalisation est mauvaise, ce qui permet de déduire que la raie de base est lorentzienne.

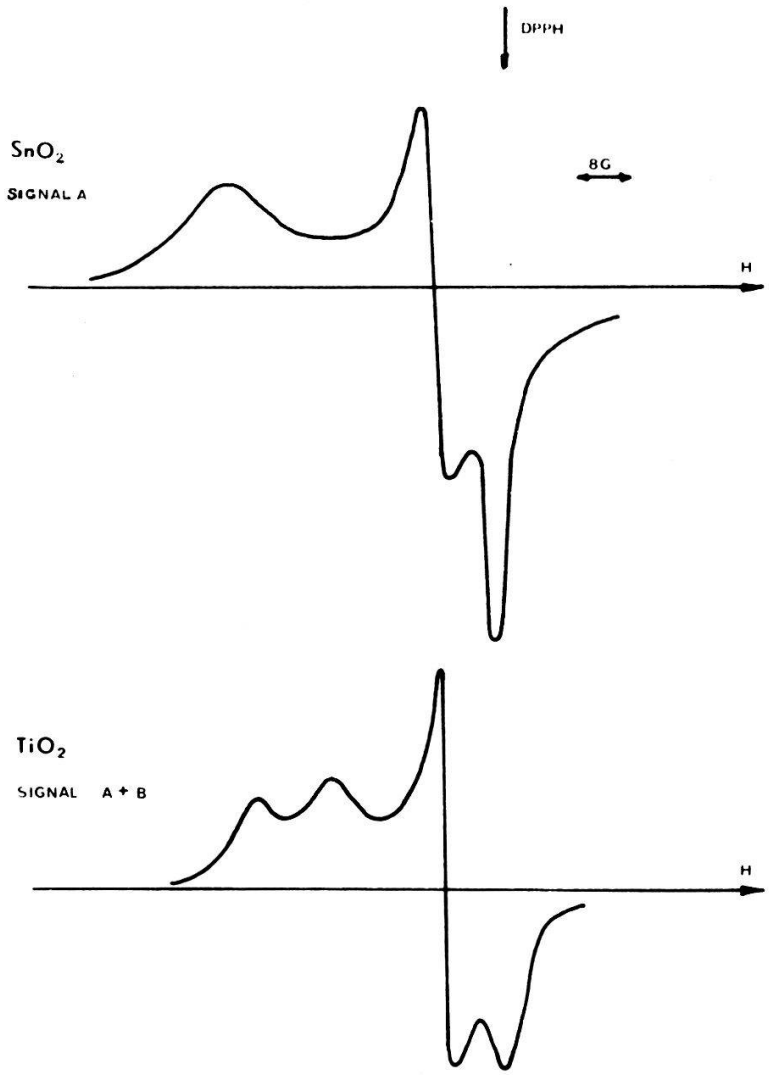

Figure 1
Signaux RPE obtenus après adsorption d'oxygène sur la surface légèrement réduite de SnO_2 et TiO_2.

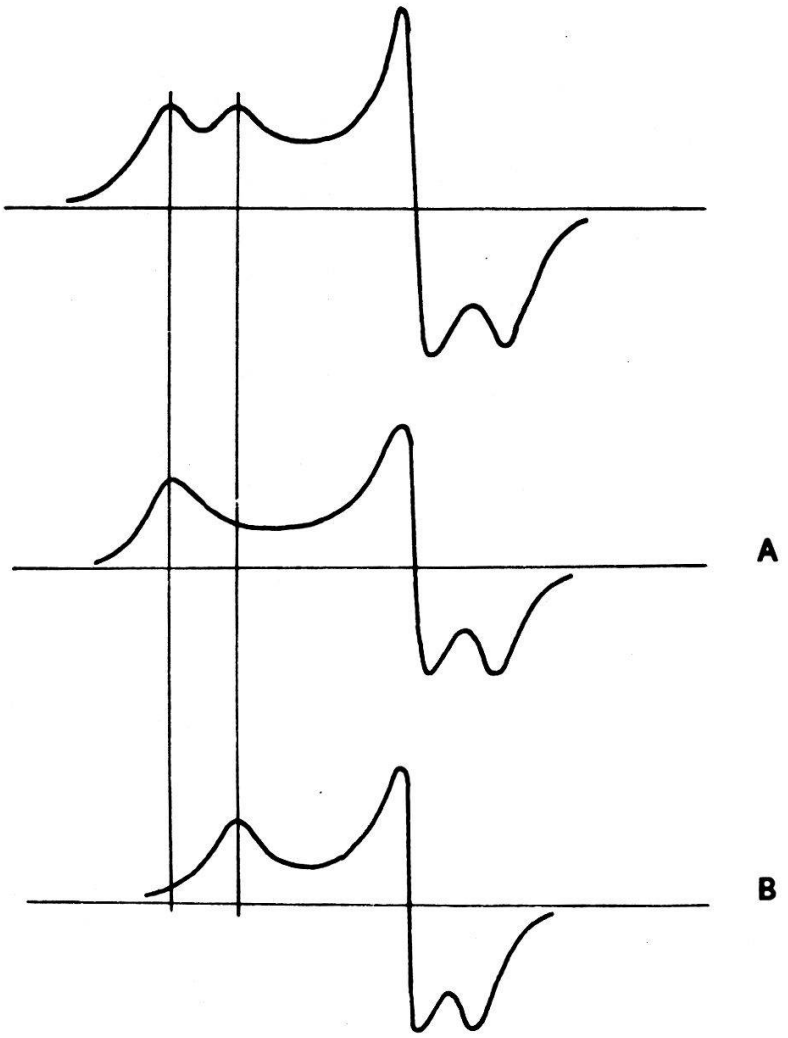

Figure 2
Décomposition du signal obtenu avec TiO_2 en 2 signaux *A* et *B*.

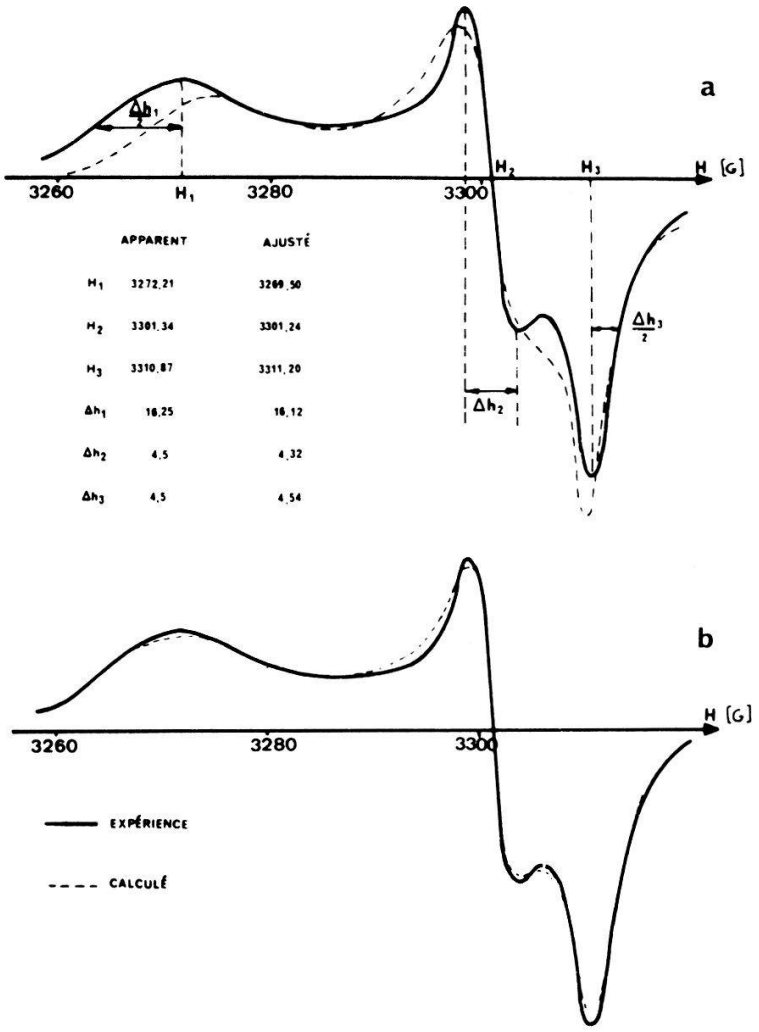

Figure 3
SnO_2 a) Signal A' mesuré et calculé à partir des paramètres apparents tirés de la courbe mesurée.
b) Signal A' mesuré et calculé après optimalisation des paramètres.

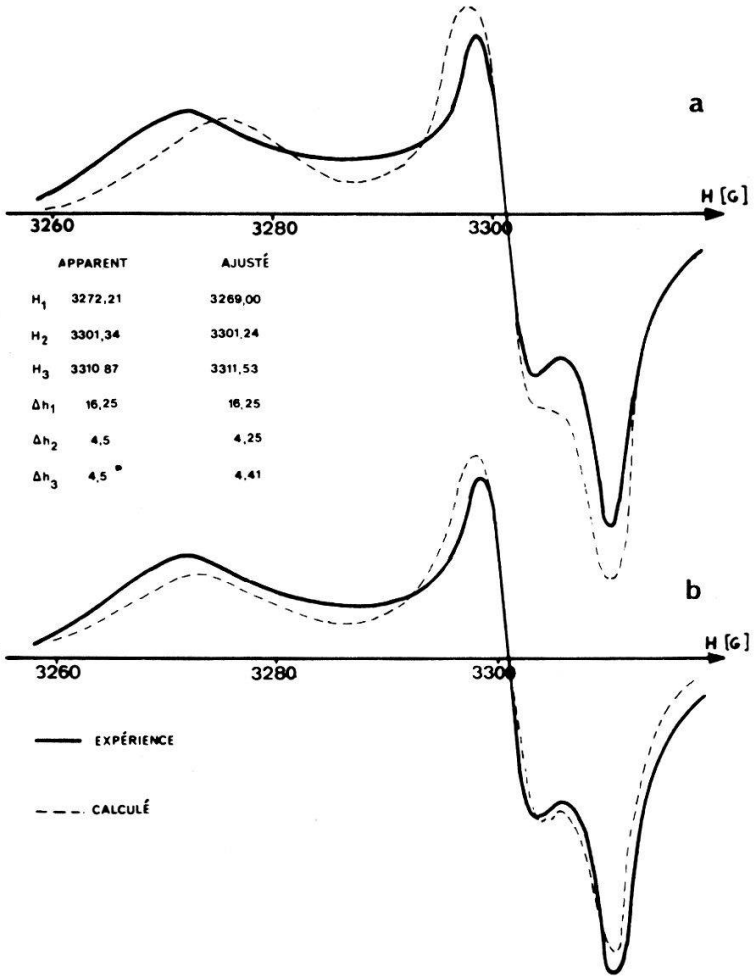

Figure 4
Identique à la Figure 3, mais la raie de base utilisée pour le calcul est gaussienne.

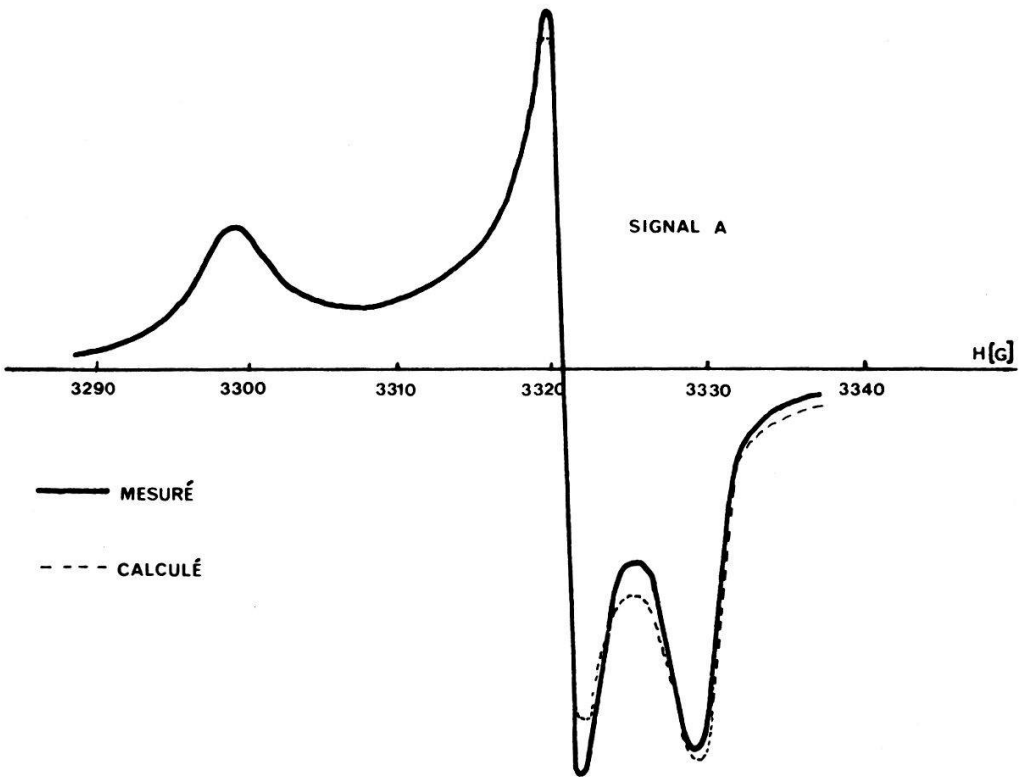

Figure 5
Signal A du TiO_2 mesuré et calculé.

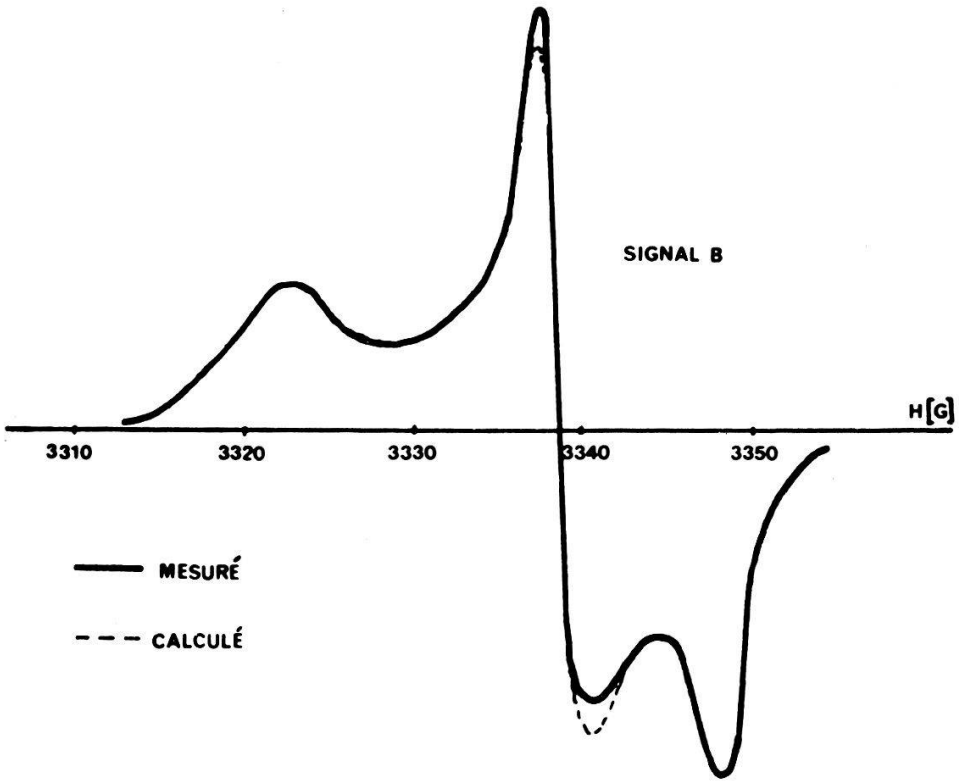

Figure 6
Signal B du TiO_2 mesuré et calculé.

Matière		Centre	g_1	g_2	g_3	Δh_1[G]	Δh_2[G]	Δh_3[G]
TiO_2	A	observé	2,0223	2,0094	2,004	6	1,65	5
		calculé	2,0229	2,00904	2,0036	7,37	1,96	4,64
	B	observé	2,0194	2,0098	2,0042	7,56	3,84	5,53
		calculé	2,0207	2,00977	2,0043	14,003	2,047	4,57
	Ti^{3+}	estimé	1,9758	1,9583	1,938	20	35	25
		calculé	1,9658	1 9586	1,9394	21,7	35,91	42,13
SnO_2	A'	observé	2,02975	2,00908	2,00304	17,39	4,55	4,13
		calculé	2,0305	2,00915	2,00298	13,74	3,65	3,79

Un traitement analogue a été fait pour chacun des centres du TiO_2. Les valeurs apparentes et calculées sont consignées au tableau. On remarque que la courbe calculée approxime de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux, figures 5 et 6.

Cas du Ti^{3+}

Le signal Ti^{3+}, figure 7, est, comme on le voit, suffisamment large pour qu'il offre des difficultés à être interprété. En effet, il n'est guère possible de dire si l'on a 1, 2 ou 3 valeurs de g et quelles sont les valeurs des largeurs intrinsèques des raies dans les directions principales. C'est donc dans un cas comme celui-ci que l'optimalisation peut fournir les plus grands services. Les résultats sont consignés au tableau. Nous

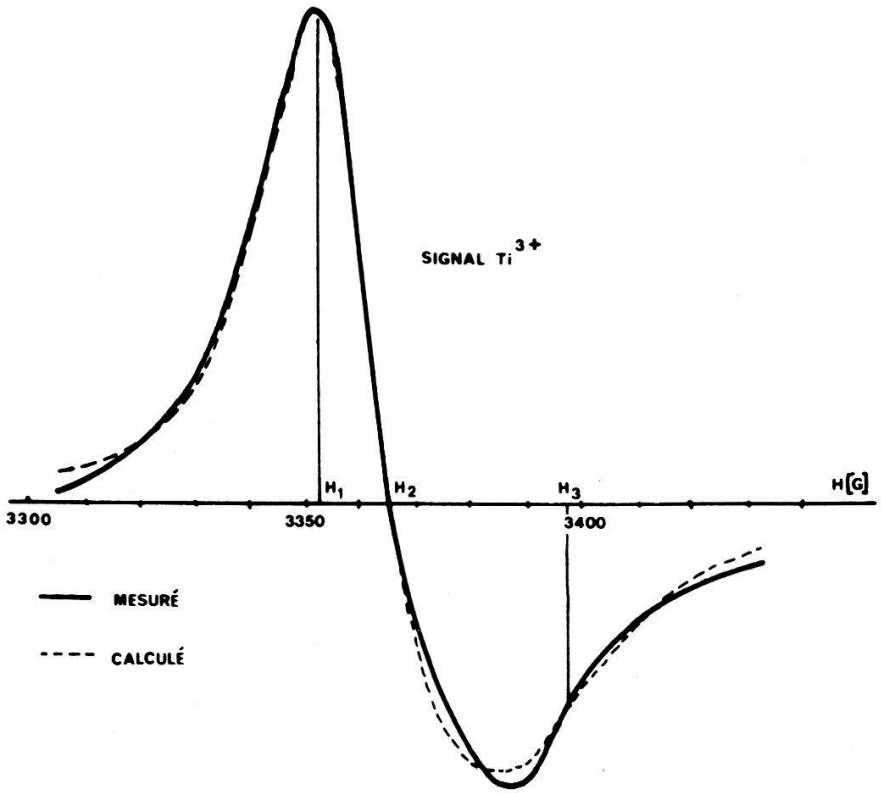

Figure 7
Signal du Ti^{3+} mesuré et calculé.

signalerons qu'en général, les ions Ti^{3+} sont donnés dans la littérature avec 2 valeurs de g,

ou	$g_1 = 1{,}975$	$g_2 = 1{,}958$	[3,4]
	$g_1 = 1{,}976$	$g_2 = 1{,}937$	[4]

Notre modèle nous donne bien ces trois valeurs mais globalement comme un centre à 3 valeurs de g. Nous pensons donc que la raie a effectivement 3 valeurs de g mais que la largeur de raie varie suivant les cas et donne l'aspect d'un centre à 2 valeurs de g, ce qui explique les différentes valeurs trouvées dans la littérature. La forme même de la raie de résonance impose, si l'on veut conaître avec précision ces paramètres, d'optimaliser par ordinateur un modèle sur les résultats pratiques.

Remarque

Il ne faut pas oublier que les signaux représentés sont les dérivées du signal d'absorption et qu'un très léger écart sur le signal d'absorption peut entraîner de grandes différences sur le signal dérivé; aussi peut-on considérer comme très bons les résultats obtenus théoriquement.

En conclusion, nous avons obtenu les différents paramètres vrais des raies de résonance paramagnétique. Ceux-ci peuvent être parfois assez différents des valeurs mesurées à partir des raies enregistrées. Ceci provient du fait que l'on a un gradient de valeur Δh et que les écarts $H_i - H_j$ sont de l'ordre de grandeur des valeurs de Δh. On a donc une grande interaction entre pics, ce qui déplace les maximum apparents de la courbe.

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. Hauser, Helv. phys. Acta, à paraître.
[2] C. Hauser et B. Renaud, Phys. Status Solidi (a), à paraître.
[3] I. Ursu, *La résonance paramagnétique électronique* (Dunod, 1968), p. 380.
[4] M. Che, Ph.D. Thesis. (Faculté des Sciences de Lyon, 1968).