Mesure des temps de relaxation spin-réseau des ions paramagnétiques par une méthode magnéto-optique

Bernard Hagene

► To cite this version:

Bernard Hagene. Mesure des temps de relaxation spin-réseau des ions paramagnétiques par une méthode magnéto-optique. *Revue de Physique Appliquée*, 1967, 2 (4), pp.270-274. 10.1051/rphysap:0196700204027001 . jpa-00242804

HAL Id: jpa-00242804

<https://hal.science/jpa-00242804>

Submitted on 1 Jan 1967

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PETIT-LE DU (G.), AUBRÉE (J.), Brevet français n° 1.432.731 délivré le 14-2-1966.
- [2] VERNEUIL (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1902, **135**, 791.
- [3] REISS (F. A.), *Crystal Growth : Proceed. I.C.C.G.*, Boston, juin 1966, 63.
- [4] HALDEN (F. A.), SEDLACEK (R.), *Rev. Scient. Instr.*, 1963, **34**, 622.
- [5] REED (T. B.), *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 2534.
- [6] WHITE (E. A. D.), *Nature (G.B.)*, 1961, **191**, 901.
- [7] LINARES (R. C.), *J. Appl. Phys.*, 1964, **35**, 433.
- [8] CERCLET (M.), Rapport interne CNET : Document n° PCM 138, 1965.
- [9] LAUDISE (R. A.), BALLMAN (A. A.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2655.
- [10] MARAIS (M.), Rapport interne CNET : Document n° PCM 133, 1965.
- [11] PALADINO (A. E.), ROTTER (B. D.), *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1964, **47**, 465.
- [12] CHARVAT (F. R.), SMITH (J. C.), NESTOR (O. H.), *Crystal Growth : Proceed. I.C.C.G.*, Boston, juin 1966, 45.
- [13] PEREZ Y JORBA (M.), COLLONGUES (R.), *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 1964, **1**, 21.
- [14] COCKAYNE (B.), CHESSNAS (M.), GASSON (D. B.), *J. Mat. Sc.*, 1967, **1**, 7.
- [15] KOOY (C.), COUWENBERG (H. J. M.), *Rev. Techn. Philips*, 1962, **23**, 155.
- [16] SCHAFFER (P. S.), *Comm. Symposium Ceramics Processed Subconventional Temperatures*, Chicago, avril 1964.
- [17] SELLERS (D. J.), HEUER (A. H.), RHODES (W. H.), VASILOS (T.), *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, **50**, 217.
- [18] SIL'NICHENKO (V. G.), GRITSSENKO (M. M.), *Sov. Phys. Crystall.*, 1965, **9**, 647.
- [19] ALFORD (W. J.), STEPHENS (D. L.), *J. Am. Ceram. Soc.*, 1963, **46**, 193.

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

TOME 2, DÉCEMBRE 1967, PAGE 270.

MESURE DES TEMPS DE RELAXATION SPIN-RÉSEAU DES IONS PARAMAGNÉTIQUES PAR UNE MÉTHODE MAGNÉTO-OPTIQUE

Par BERNARD HAGENE,

Laboratoire de Radioélectricité, Faculté des Sciences de Rennes.

Résumé. — Si on perturbe par un procédé quelconque la température de spin d'un cristal paramagnétique, la détermination instantanée de la rotation Faraday optique permet de suivre la loi d'évolution de cette température et on dispose d'une méthode de mesure directe du temps de relaxation spin-réseau T_1 . On décrit un appareillage qui permet d'enregistrer la rotation Faraday instantanée, dans des champs de 0 à 4 000 gauss, et d'en déduire les temps de relaxation supérieurs à 10^{-4} seconde. On étudie les conditions optima permettant d'obtenir la meilleure sensibilité et le minimum de distorsion du signal. La perturbation de la température de spin est obtenue par addition rapide d'un champ magnétique supplémentaire créé par des bobines supraconductrices. Intérêt et limites de la méthode.

Abstract. — After disturbing the spin temperature of a paramagnetic crystal by any process, the instantaneous determination of the optical Faraday rotation allows one to follow the course of this temperature as a function of time, and we thus have a direct method for measuring the spin-lattice relaxation time T_1 . We describe an apparatus for recording the Faraday rotation, in fields between 0 and 4 000 gauss, from which the relaxation times higher than 10^{-4} s can be deduced. We study the best conditions for obtaining the highest sensitivity and minimum of distorsion. We disturb the spin temperature by sudden addition of a magnetic field produced by superconducting coils. Advantages and limitations of the method are discussed.

Introduction. — Kastler [1] a proposé d'appliquer l'effet Faraday optique souvent important présenté à basse température par certains sels paramagnétiques à la détection des transitions entre niveaux de spin, par exemple en résonance paramagnétique électro-

nique, et des expériences ont été réalisées en particulier par Rieckhoff et Griffiths [2].

Si on perturbe par un procédé quelconque la température de spin d'un cristal, la détermination instantanée de la rotation Faraday β permet de suivre

la loi d'évolution de cette température et on dispose d'une méthode de mesure directe du temps de relaxation spin-réseau T_1 . Si la loi est exponentielle, on a :

$$\Delta n = C\beta = \Delta N + (\Delta n - \Delta N) e^{-t/T_1}$$

Δn = différence entre les populations des niveaux $\pm m$,
 ΔN = différence lorsque l'équilibre thermique est réalisé.

Daniels et Rieckhoff [3], puis Kalbfleisch [4], [5] ont ainsi pu étudier le temps de relaxation de quelques éthylsulfates de terres rares, en employant comme procédé de perturbation la variation instantanée du champ magnétique extérieur (aimantation ou désaimantation adiabatique).

Cette dernière méthode présente un avantage important : non résonnante, elle permet d'étudier la relaxation dans un large domaine du champ magnétique, en particulier en champ faible.

Nous avons étudié et réalisé sur ce principe un appareillage destiné à la mesure des temps de relaxation supérieurs à 10^{-4} seconde, dans des champs magnétiques de 0 à 4 000 gauss.

1. Principe de l'appareillage. — Une onde lumineuse plane polarisée rectilignement traverse le cristal paramagnétique soumis à un champ magnétique H constant et parallèle à la direction de propagation de cette onde. Le cristal est placé dans l'hélium liquide, et son axe optique est également parallèle à H . Le plan de polarisation de la lumière tourne d'un angle β .

On ajoute brutalement un champ ΔH parallèle à H , et on enregistre le courant délivré par le photomultiplicateur PM placé derrière un analyseur (fig. 1), c'est-à-dire la variation de β en fonction du temps.

De l'enregistrement on tire la valeur de T_1 .

FIG. 1.

2. Montage optique. — 2.1. CONDITIONS A REMPLIR.

— Si les méthodes de mesure de très petits pouvoirs rotatoires ont fait l'objet de nombreux travaux (cf. la revue bibliographique de Badoz [6]), la plupart d'entre elles ne sont utilisables que pour des mesures de phénomènes statiques. Les méthodes dynamiques sont beaucoup moins développées : il existe quelques exemples de mesures d'effets magnéto-optiques dans des champs magnétiques pulsés [7], [8], et Kalbfleisch [4] a donné la description d'un montage destiné précisément à des études de relaxation spin-réseau.

Un tel montage doit répondre à trois conditions :

- Le signal détecté doit être constant en l'absence de phénomène; on doit en particulier éliminer les fluctuations de la source lumineuse.
- Ce signal ne doit pas être déformé, ce qui impose une bonne linéarité de détection. La forme du signal définit la largeur minimum de bande passante des étages amplificateurs.
- On doit rechercher la sensibilité maximum, donc étudier soigneusement le rapport signal sur bruit.

2.2. COMPENSATION DES VARIATIONS DE LUMINANCE DE LA SOURCE. — Suivant une disposition déjà adoptée par Bor et Przybylski [9] et par Margerie [10], le faisceau issu de la source S est divisé en deux par un miroir semi-transparent M_1 (fig. 2). Les deux faisceaux

FIG. 2.

traversent les polariseurs P_1 , P_2 et les analyseurs A_1 , A_2 . Seul le faisceau (1) traverse l'élément actif EA dont on étudie les propriétés.

Les tensions recueillies sur les charges d'anode des photomultiplicateurs PM_1 et PM_2 sont appliquées, après amplification, aux plaques de déviation verticale $Y_1 Y'_1$ d'un oscilloscope différentiel. On rend les gains des deux photomultiplicateurs égaux en les permutant sur un même faisceau et en agissant sur le potentiel d'une des dynodes de PM_2 . De même, on s'assure que les gains des amplificateurs sont égaux. Lorsque l'équilibre entre les deux tensions V_1 et V_2 est réalisé, une variation de luminance de la source ne le modifie pas. Si l'élément actif modifie l'équilibre d'une valeur δV :

$$V_1 = V_2 + \delta V$$

et si la source fluctue d'un coefficient F , le signal détecté δV fluctue de $F \delta V$.

La source ayant une certaine surface et les variations de luminance n'étant pas identiques sur toute cette surface, il est évidemment nécessaire de ne pas diaphragmer les faisceaux après leur division sur le miroir M_1 . Il reste cependant que les cathodes des PM n'ont pas une sensibilité constante sur toute leur surface.

Enfin, il faut que les instabilités de gain des PM soient identiques, ce qu'on obtient à peu près en les alimentant à partir de la même source. Il en est de même pour les amplificateurs.

2.3. ROTATION MINIMUM DÉCELABLE. — Nous calculons le rapport signal sur bruit à la sortie du photomultiplicateur PM_1 . Soit I son courant d'anode. Il est la somme de trois termes :

— un courant donné par la loi de Malus

$$(1 - k) I_0 \sin^2 \beta$$

I_0 étant la valeur de I lorsque l'analyseur est parallèle à la vibration sortant de l'élément actif ($\beta = 90^\circ$) et k étant le facteur de dépolarisation de la lumière;

— un courant kI_0 dû à la lumière dépolarisée par les éléments que traverse le faisceau ($0 < k < 1$);

— un courant d'obscurité que nous négligerons, étant donné l'importance des angles β que nous utiliserons et du flux lumineux tombant sur le PM.

On a donc sensiblement :

$$I = kI_0 + (1 - k) I_0 \sin^2 \beta \quad (1)$$

et, pour une petite variation $\Delta\beta$ de la direction de vibration lumineuse :

$$\Delta I = (1 - k) I_0 \Delta\beta \sin 2\beta. \quad (2)$$

Le bruit de Shottky d'un photomultiplicateur se traduit par un courant d'anode dont le carré moyen est [11] :

$$\overline{\Delta i^2} = 2eG \Delta f I \frac{p}{p-1}$$

e = charge de l'électron, G = gain du PM, Δf = bande passante, I = courant d'anode, p = facteur d'émission ($p \simeq 4$) (au-dessous de 1 Hz, cette expression n'est plus valable, et le bruit tend à augmenter) :

$$\overline{\Delta i^2} \simeq \frac{8}{3} eG \Delta f I_0 [(1 - k) \sin^2 \beta + k] \quad (3)$$

et pour un signal ΔI donné par (2), on a le rapport signal sur bruit :

$$\frac{S}{B} = \frac{\Delta I}{\sqrt{\overline{\Delta i^2}}} = \frac{(1 - k) \sqrt{I_0} \Delta\beta \sin 2\beta}{\sqrt{\frac{8}{3} eG \Delta f [(1 - k) \sin^2 \beta + k]}}. \quad (4)$$

Cette expression appelle plusieurs remarques :

a) Nous n'avons pas tenu compte du bruit introduit par la résistance d'anode du PM et l'amplificateur ; ceci est justifié si le courant d'anode et la résistance sont suffisamment grands, et nous nous sommes placés dans ce cas.

b) Si i_0 est le courant de cathode du PM lorsque $\beta = 90^\circ$, on a $I_0 = Gi_0$ et il semble, en reportant dans (4), que S/B soit indépendant de G . Mais comme le courant d'anode I ne peut dépasser une certaine valeur sans détériorer le PM, on a intérêt, si on dispose de suffisamment de lumière, à diminuer G pour augmenter i_0 en gardant I constant.

c) S/B est proportionnel au terme :

$$T = \frac{(1 - k) \sin 2\beta}{\sqrt{(1 - k) \sin^2 \beta + k}}.$$

Nous avons tracé sur la figure 3 cette fonction pour quelques valeurs de k .

FIG. 3.

On voit que, k étant fixé par les conditions de l'expérience, on peut choisir la valeur de β donnant la valeur maximum de T , donc de S/B .

Pratiquement, dans tous les cas où k est compris entre 1 % et 50 %, on peut se fixer une valeur de β voisine de 30° .

d) Nous n'avons tenu compte que du bruit d'un des PM. En réalité, en faisant la différence des tensions issues des deux PM (tensions très voisines), le rapport signal sur bruit est divisé par $\sqrt{2}$.

Nous donnons à titre d'exemple la sensibilité obtenue dans les conditions suivantes :

Source de lumière : arc au mercure à haute pression OSRAM HBO 100 W. On isole la raie verte ($546 \text{ m}\mu$) par un filtre interférentiel ($\tau = 29 \%$, $\Delta\lambda = 7 \text{ m}\mu$).

Polariseur et analyseur = Glazebrooks sur le faisceau (1), Polaroids sur le faisceau (2).

Photomultiplicateur : 150 AVP de la Radiotechnique. Bande passante des amplificateurs : 10^3 Hz .

L'élément actif est un cylindre de flint de 15 mm de long. Le facteur de dépolarisation est inférieur à 0,1 %, mais nous avons choisi $\beta = 10^\circ$ pour conserver une bonne linéarité de détection.

Dans ces conditions, en définissant la rotation minimum décelable $\Delta\theta_m$ comme celle qui se traduit par un signal détecté égal au bruit, nous avons obtenu :

$$\Delta\theta_m \simeq 40''.$$

Notons que nous avons pu doubler la sensibilité en plaçant le filtre sur le faisceau (1) après le miroir M_1 qui est alors simplement une glace sans tain. L'expérience montre que les variations de luminance de la source n'entraînent pas de variations sensibles du

spectre émis et que la compensation des deux faisceaux, l'un en lumière monochromatique, l'autre en lumière totale, s'effectue normalement.

2.4. LINÉARITÉ DE LA DÉTECTION. — Dans l'expression (2), nous avons écrit que ΔI variait linéairement avec $\Delta\beta$. En réalité, lorsque β varie de $\Delta\beta$, I varie de $\Delta I'$:

$$\Delta I' = (1 - k) I_0 [\sin^2(\beta + \Delta\beta) - \sin^2\beta]$$

et nous pouvons caractériser le défaut de linéarité par :

$$L = \frac{\Delta I' - \Delta I}{\Delta I'}$$

c'est-à-dire :

$$L = 1 - \frac{2 \Delta\beta \sin 2\beta}{\cos 2\beta - \cos 2(\beta + \Delta\beta)}.$$

Pratiquement, en nous imposant $\Delta\beta < \frac{\beta}{10}$, le terme L ne dépasse pas 2 % lorsque β est voisin de 30°.

2.5. INFLUENCE DE L'ELLIPTICITÉ DE LA VIBRATION. — Dans de nombreux cas pratiques, on ne peut éviter que la vibration issue de l'élément actif soit plus ou moins elliptique. Si on définit l'ellipticité par $\tan \varphi = \frac{a}{b}$, rapport du petit axe au grand axe, on peut montrer que le signal détecté défini dans l'expression (2) devient :

$$(\Delta I)_e = (1 - k) I_0 \Delta\beta \sin 2\beta \cdot \left[\frac{1 - \tan^2 \varphi}{1 + \tan^2 \varphi} \right]$$

et le facteur qui s'introduit est égal à 0,92 pour $\varphi = 11^\circ$ et à 0,72 pour $\varphi = 22^\circ$.

On peut donc admettre une ellipticité importante sans perdre beaucoup de sensibilité.

3. Mesure des temps de relaxation. — 3.1. MODULATION DU CHAMP MAGNÉTIQUE. — On modifie les populations des niveaux de spin de l'échantillon en ajoutant au champ appliqué H un champ ΔH périodique de forme carrée. La variation ΔH doit évidemment s'effectuer en un temps très inférieur au temps de relaxation, et il ne peut être question de la créer par des bobines placées sur les pièces polaires de l'électro-aimant.

Nous avons donc placé deux bobines de Helmholtz dans l'hélium liquide, fixées rigidement au fond du cryostat, leur axe étant parallèle au champ extérieur. Elles sont bobinées avec du fil supraconducteur (alliage Nb-Zr) et sont alimentées par des batteries, à travers un transistor commandé par une bascule bistable et une résistance d'une dizaine d'ohms qui permet d'abaisser la constante de temps du circuit à quelques dizaines de microsecondes. L'amplitude de ΔH atteint une centaine de gauss, valeur qu'on ne peut guère dépasser sans qu'apparaissent des vibrations des bobines lorsque le champ extérieur atteint 2 000 gauss.

3.2. FONCTION EXPONENTIELLE DE RÉFÉRENCE. — Lorsque la relaxation s'effectue suivant une loi exponentielle, il est commode de mesurer immédiatement le temps de relaxation en comparant sur l'écran de l'oscilloscope le signal détecté par le photomultiplicateur à une fonction exponentielle de même récurrence et de constante de temps réglable. Cette fonction est produite à partir du signal carré délivré par la bascule qui commande l'application de ΔH et d'un circuit RC où C est constitué par des décades de capacités de précision.

Le schéma général de ces circuits est donné sur la figure 4.

FIG. 4.

3.3. EXEMPLE DE RELAXATION SPIN-RÉSEAU. — Nous donnons sur la figure 5 un exemple de relaxation spin-réseau obtenu sur un monocristal d'éthylsulfate de dysprosium de 4 mm d'épaisseur, dans les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} T &= 2,13 \text{ }^\circ\text{K}; & H &= 2\,500 \text{ G}; \\ \Delta H &= 65 \text{ G}; & \lambda &= 438 \text{ m}\mu. \end{aligned}$$

Le temps de relaxation est de 13 millisecondes.

FIG. 5.

4. Limites de la méthode. — 4.1. LIMITES LIÉES A L'APPAREILLAGE. — Le faisceau lumineux traversant l'hélium liquide, il est très difficile d'effectuer des mesures au-dessus du point λ de l'hélium (2,18 °K). Kahle et coll. [12] ont pu cependant éliminer les perturbations dues aux bulles d'hélium gazeux au-dessus du point λ au moyen d'une méthode analogue à celle que nous avons employée pour éliminer les instabilités de la source lumineuse.

La sensibilité de la méthode décroît lorsque H croît, le rapport $\frac{\Delta H}{H}$ ne pouvant être maintenu constant puisque ΔH est limité vers les valeurs supérieures (cf. § 3.1).

Le moyen utilisé pour perturber les populations est relativement lent, et on ne peut mesurer avec précision des temps de relaxation inférieurs à 10^{-4} seconde.

4.2. LIMITES LIÉES AUX CRISTAUX. — Les échantillons doivent être monocristallins et transparents, et présenter un effet Faraday suffisamment important : c'est pourquoi l'étude des ions dilués est rarement possible. Notons cependant que les procédés d'extraction des signaux du bruit peuvent être utilisés dans ce cas.

En principe, la méthode est applicable aux cristaux biaxes comme aux uniaxes, mais au prix d'une difficulté supplémentaire considérable, le cristal devant être orienté de manière très précise par rapport au faisceau lumineux qui doit lui-même être bien parallèle.

Nous remercions vivement M. J. Salaün, étudiant à la Faculté des Sciences de Rennes, pour sa participation active à la mise au point de ce travail.

Manuscrit reçu le 22 juin 1967.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KASTLER (A.), *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 953.
- [2] RIECKHOFF (K. E.) et GRIFFITHS (D. J.), *Canad. J. Phys.*, 1963, **41**, 33.
- [3] DANIELS (J. M.) et RIECKHOFF (K. E.), *Canad. J. Phys.*, 1960, **38**, 604.
- [4] KALBFLEISCH (H.), *Z. Physik*, 1964, **181**, 13.
- [5] KALBFLEISCH (H.), *Z. Physik*, 1965, **188**, 186.
- [6] BADOZ (J.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 143 A.
- [7] WALKER (M. J.) et RAYMOND (R. C.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **11**, 766.
- [8] VAN ITTERBEEK (A.), VAN DRIESSCHE (W.) et MYNCKE (H.), *Bull. Soc. Belge Phys.*, 1965, **4**, 389.
- [9] BOR (J.) et PRZYBYLSKI (J.), *J. Scient. Instr.*, 1963, **40**, 108.
- [10] MARGERIE (J.), *Publ. Sci. Tech. Minist. Air.*, 1966, NT-155.
- [11] GRIVET (P.) et BLAQUIÈRE (A.), *Le bruit de fond*, Masson & C^{ie}, 1958.
- [12] KAHLE (H. G.), KUMP (U.) et KALBFLEISCH (H.), *Z. Physik*, 1965, **188**, 193.