

单晶 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 的 ESR 谱研究*

侯碧辉^{1)†} 李 勇²⁾ 刘国庆¹⁾ 张桂花¹⁾ 刘凤艳¹⁾ 陶世荃¹⁾

¹⁾ 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

²⁾ 清华大学化学系, 北京 100084)

(2004 年 3 月 16 日收到, 2004 年 4 月 26 日收到修改稿)

用室温电子自旋共振 (ESR) 实验研究单晶 LiNbO_3 中 Mn^{2+} 的精细结构和超精细结构. 对 ESR 谱的分析得出, 零磁场的能级分裂数值: 自旋角动量能级 $\left| \pm \frac{1}{2} \right|$ 与 $\left| \pm \frac{3}{2} \right|$ 之间的间隔为 $\Delta\epsilon_1 = -587 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 而 $\left| \pm \frac{3}{2} \right|$ 与 $\left| \pm \frac{5}{2} \right|$ 之间的能级间隔为 $\Delta\epsilon_2 = -2633 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 其各向异性朗德因子 $g_{\parallel} = 2.1810$, $g_{\perp} = 2.0937$, 精细结构常数 $D = -536 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 超精细结构常数 $A_{\parallel} = 88.36 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 81.20 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 即精细结构相互作用要比超精细结构相互作用大得多. 另外, 特别值得提到的是实验中还发现两组明显的禁戒跃迁, $\left| -\frac{3}{2} \right| \leftrightarrow \left| \frac{1}{2} \right|$ 和 $\left| -\frac{1}{2} \right| \leftrightarrow \left| \frac{5}{2} \right|$.

关键词: 单晶, 精细结构, 超精细结构, 禁戒跃迁

PACC: 7530H, 7630D, 4270

1. 引 言

LiNbO_3 晶体是一种受到广泛重视的、优良的光折变晶体, 尤其是其中的掺杂离子起很重要的作用^[1,2]. 该晶体在室温直到铁电-顺电相变的居里温度 ($T_c = 1210^\circ\text{C}$) 具有 $3m(C_{3v})$ 点群对称性. 其晶系结构情况为按三方晶系, $a_0 = 0.54944\text{nm}$, $\alpha = 55^\circ 22'$, 晶胞内含有二个分子; 按六方晶系, $a_0 = 0.51483\text{nm}$, $c_0 = 1.3863\text{nm}$, 晶胞内有六个分子^[3]. 其结构类似于 Al_2O_3 的结构, 但沿 c 轴, 即 $[111]$ 方向, LiNbO_3 中的锂-氧畸变的八面体晶场与铌-氧畸变的八面体晶场相对有 60° 的转动. 在 LiNbO_3 晶体中掺过渡金属如 Fe, Mn 后, 这些离子的浓度与价态数都会影响该晶体的光折变行为^[1]. 而掺杂离子 Fe^{3+} , Mn^{2+} 都具有顺磁性, 可以通过 ESR (电子自旋共振) 来研究 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 的精细结构和超精细结构, 及

其与光折变行为的关系. 本文从样品的 ESR 谱研究 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 单晶的各向异性的顺磁特征.

早在上世纪 60 年代, Danner 等人就对 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}$ 单晶进行了 ESR 实验研究^[4], 之后, Herrington 等人也对 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}$ 单晶进行了 ESR 实验研究^[5]. 他们对五组精细结构的 ESR 谱进行了分析, 从实验上测出了零场分裂常数, 并就这五组符合选择定则的精细结构 ESR 跃迁进行了讨论. 在此实验的基础上, 理论工作者对此做了许多理论分析. Yeom, Choh 等人^[6] 应用重叠模型从理论上揭示了 Mn^{2+} 离子替代 Nb^{5+} 比替代 Li^+ 的可能性更大, 并且从实验上测出了 Mn^{2+} 的零磁场能级分裂为

$$\Delta\epsilon_1 = \Delta\epsilon_{\left| \pm \frac{1}{2} \right| \rightarrow \left| \pm \frac{3}{2} \right|} = -1450 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta\epsilon_2 = \Delta\epsilon_{\left| \pm \frac{3}{2} \right| \rightarrow \left| \pm \frac{5}{2} \right|} = -2899 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

与此相反, Zaldo 和 Agulló-López 等人^[7] 用 EXAFS 实验研究 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}^{2+}$, 分析得出 Mn^{2+} 占据的主要是 Li^+ 位. 无论 Mn^{2+} 替代的是 Li^+ 还是 Nb^{5+} , Mn^{2+} -氧

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: G19990330) 和自然科学基金 (批准号: 69977005) 资助的课题.

† E-mail: houbh@bjut.edu.cn, 电话: (010) 67392201.

八面体晶场,对 Mn^{2+} 的 ESR 谱的影响都是一样的, ESR 谱能确认的是替位的 Mn 离子的价态确实有 Mn^{2+} ,这在晶体中造成局部的电荷不平衡,但这种局部的电荷不平衡正是 $LiNbO_3$ 晶体优良的光折变性能的根源^[2]. 本文报告 $LiNbO_3:Mn$ 单晶样品的电子自旋共振实验波谱,及其得出的有关精细和超精细结构. 该样品的精细和超精细结构,除了与上述工作类似的五组正常跃迁,该样品的精细和超精细结构结果与 Danner^[4]和 Yeom, Choh 等人^[6]的有些不同;实验还发现有两组禁戒跃迁,ESR 谱共有七组峰,而且每组峰又分裂为六条超精细线.

2. 实 验

本实验所用的晶体是用提拉法生长的掺有 Mn 离子的 $LiNbO_3$ 晶体,其中 Mn 的含量是 0.07%,用 x 射线衍射的方法确定出该实验晶体样品的结晶系 c 轴.

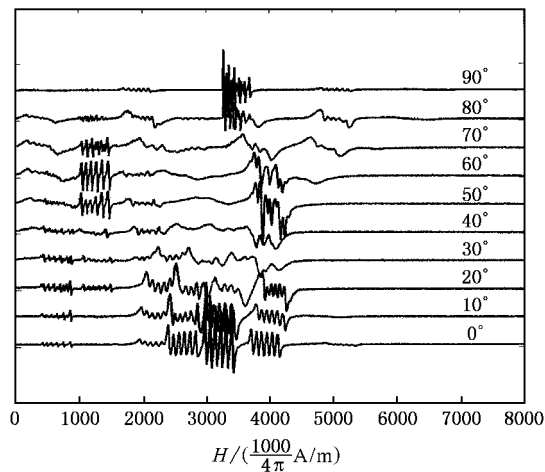


图1 磁场 H 与晶轴 c 成不同夹角 θ 的 ESR 谱

在室温下,采用 Bruker 公司的 ER200D-SRC 型 x 波段的 ESR 波谱仪,磁场强度用 ER 035M NMR 高斯计记录,微波频率用 SP 3382A 频率计测定. 本实验频率为 9.7596GHz. 将样品固定在转角器上,样品的 c 轴在垂直于磁场 H 的平面内转动时,ESR 谱不随转角变化,始终是图 1 中 $\theta = 90^\circ$ 的 ESR 谱. 这表明 ESR 实验反映了 $LiNbO_3$ 晶场的单轴各向异性,朗德因子张量的分量 $g_x = g_y = g_\perp$,这是与晶体的结构特征相一致的,这样就可以任意选取磁场 H 平行于 c 轴的平面. 为了较精确地确定磁场 H 与 c 轴的夹角 θ ,实验还采用了二维转角器样品架. 在选取的磁

场 H 平行于 c 轴的平面内转动样品, $\theta = 0^\circ$ 是磁场 H 平行于样品晶轴 c 时的夹角,图 1 是样品在不同夹角 θ 情况的 ESR 谱.

为了精确地测定朗德因子 g 的值,另外,对 θ 等于 0° 和 90° 的 ESR 实验添加了定标样品 Li-TCNQ,其 g 因子为 2.00252,从而分别得出样品各向异性朗德因子 $g_{\parallel} = 2.1810$, $g_{\perp} = 2.0937$.

3. 结果分析

为了便于讨论,将图 1 中, $\theta = 0^\circ$,即 $H \parallel c$ 时的波谱单独展示在图 2. 自旋体系的哈密顿量是^[8]

$$\hat{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \vec{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \vec{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \vec{D} \cdot \mathbf{S} + g_n \beta_n \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}, \quad (1)$$

其中 β 是玻尔磁子, \mathbf{H} 是外磁场矢量, \vec{g} 是朗德因子张量, \mathbf{S} 是电子自旋角动量矢量, \vec{A} 是电子自旋与核自旋相互作用的超精细相互作用张量, \mathbf{I} 是核自旋角动量矢量, \vec{D} 是在零磁场下由于晶场的 Kramers 效应引起的电子自旋能级分裂, β_n 是核朗德因子. 其中第四项很小一般不考虑.

经过分析得出上述 ESR 谱是 Mn^{2+} 替代 Li^+ 或者 Nb^{5+} 的 ESR 谱,而且离子的价态是 Mn^{2+} . 不论 Mn^{2+} 替代的是 Li^+ 还是 Nb^{5+} , Mn^{2+} -氧八面体晶场,对 Mn^{2+} 的 ESR 谱的影响都是一样的,没有发现处于不同晶位 Mn^{2+} 的 ESR 谱.

由于 Mn^{2+} 的 $S = 5/2$,由此产生的正常跃迁应该是五组,而我们在实验中一共发现了七组峰,如图 1 和图 2 所示. 对具有单轴各向异性的单晶样品,确定了晶轴的 ESR 实验,主要是得到与 \vec{g} 张量有关的 g_{\parallel} 和 g_{\perp} ,与超精细相互作用 \vec{A} 有关的常数 A_{\parallel} 和 A_{\perp} ,以及与零场分裂 \vec{D} 有关的电子自旋能级

$$\left| \pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2} \right| \text{ 之间的能级间隔 } \Delta \epsilon_1 \text{ 和 } \left| \pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{5}{2} \right| \text{ 之间的能级间隔 } \Delta \epsilon_2 \text{ 等数值. 这样就可以不必详细地求解薛定谔方程,而直接利用 } \theta = 0^\circ \text{ 和 } \theta = 90^\circ \text{ 的 ESR 实验结果较方便地得出上述数值. 虽然 } \vec{g} \text{ 和 } \vec{D} \text{ 是张量,但在 } \theta = 0^\circ \text{ 时(1)式中第一项能级随磁场的变化是线性的,而第三项,是零场分裂,采用简单图象的分析,由(1)式中的第一项和第三项得出在 } \theta = 0^\circ \text{ 时的能级随磁场的变化,以及对应的 ESR}$$

场 H 平行于 c 轴的平面内转动样品, $\theta = 0^\circ$ 是磁场 H 平行于样品晶轴 c 时的夹角,图 1 是样品在不同夹角 θ 情况的 ESR 谱.

能级跃迁情况,如图 3 所示.在磁场为零时 Kramers

简并的 m_s 能级由低到高是 $\left| \pm \frac{5}{2} \right|$, $\left| \pm \frac{3}{2} \right|$,

$\left| \pm \frac{1}{2} \right|$. 由于图 2 中 ESR 谱的第 1 峰组比第 7 峰组

信号强,从磁场由弱变强的情况下电子数目统计分布的能量布居情况考虑第 1 峰组的能级应当比第 7 峰组的能级低.从图 3 既可以看出在该实验中符合选择定则 $\Delta m_s = \pm 1$ 的正常跃迁,又可以看出该实验中发现的禁戒跃迁.各组峰与所对应的能级跃迁

分别为第 1 峰组是 m_s 在 $\left| -\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2} \right|$ 之间的跃

迁属于正常跃迁;第 2 峰组是 m_s 在 $\left| -\frac{3}{2} \leftrightarrow$

$\left| \frac{1}{2} \right|$ 之间的跃迁,是禁戒跃迁 $\Delta m_s = 2$;第 3 峰组是

m_s 在 $\left| -\frac{1}{2} \leftrightarrow \left| \frac{5}{2} \right| \right|$ 之间的跃迁,是禁戒跃迁 Δm_s

$= 3$;第 4 峰组是 m_s 在 $\left| -\frac{3}{2} \leftrightarrow \left| -\frac{1}{2} \right| \right|$ 之间的跃

迁属于正常跃迁;第 5 峰组是 m_s 在 $\left| -\frac{1}{2} \leftrightarrow$

$\left| \frac{1}{2} \right| \right|$ 之间的跃迁,属于正常跃迁;第 6 峰组是 m_s 在

$\left| \frac{1}{2} \leftrightarrow \left| \frac{3}{2} \right| \right|$ 之间的跃迁,属于正常跃迁;第 7 峰组

是 m_s 在 $\left| \frac{3}{2} \leftrightarrow \left| \frac{5}{2} \right| \right|$ 的跃迁产生的,属于正常跃迁.

显然,禁戒跃迁信号的强度比正常跃迁信号弱得多.

其中的两组禁戒跃迁:第 2 峰组是 $\Delta m_s = 2$;第 3 峰组是有 $\Delta m_s = 3$,分别在磁场为 $1318 \times \frac{1000}{4\pi} \text{A/m}$

和 $2178 \times \frac{1000}{4\pi} \text{A/m}$ 处.产生禁戒跃迁的原因可能是在那个磁场区域几个能级彼此靠得很近而形成混合态,因而使得电子的跃迁有可能发生.第 2 峰组的中心磁场为 $1318 \times \frac{1000}{4\pi} \text{A/m}$,从图 3 可以看出 $m_s = \frac{1}{2}$

的能级与 $m_s = -\frac{1}{2}$ 以及 $m_s = \frac{3}{2}$ 的能级彼此靠得很

近,而 $\left| -\frac{3}{2} \leftrightarrow \left| -\frac{1}{2} \right| \right|$ 跃迁是符合选择定则的.第

3 峰组的中心磁场为 $2178 \times \frac{1000}{4\pi} \text{A/m}$, $m_s = \frac{5}{2}$ 的能

级与 $m_s = \frac{1}{2}$ 以及 $m_s = \frac{3}{2}$ 的能级彼此靠得很近,而

$\left| -\frac{1}{2} \leftrightarrow \left| \frac{1}{2} \right| \right|$ 跃迁也是符合选择定则的.这也就是禁戒跃迁信号比正常跃迁信号的强度弱得多的原因.在图 3 的能级跃迁中,第 1 至第 6 组峰的共振磁场与能级图上所示的跃迁符合得很好,只是第 7 组峰略有差别,即实验所得的共振场略低于理论算得的共振场,这是由于在磁场较强时发生的频散现象,使得高场时实验的谐振频率发生变化,或者说能级随磁场的变化略偏离线性的结果.

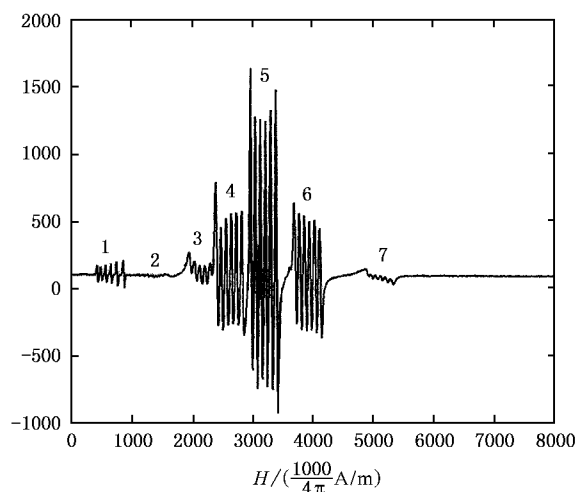


图 2 $H//c$ 的 ESR 谱

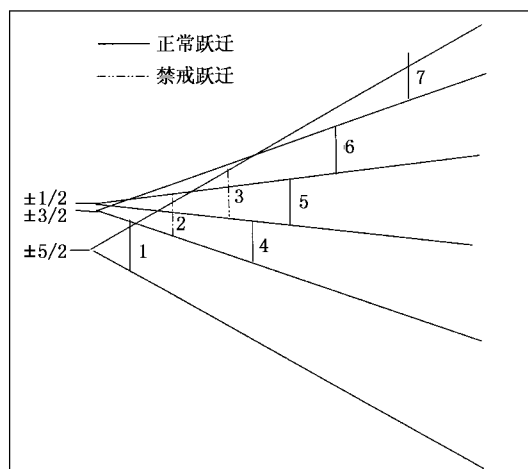


图 3 $H//c$ 的能级跃迁

级与 $m_s = \frac{1}{2}$ 以及 $m_s = \frac{3}{2}$ 的能级彼此靠得很近,而

$\left| -\frac{1}{2} \leftrightarrow \left| \frac{1}{2} \right| \right|$ 跃迁也是符合选择定则的.这也就是

禁戒跃迁信号比正常跃迁信号的强度弱得多的原因.在图 3 的能级跃迁中,第 1 至第 6 组峰的共振磁场与能级图上所示的跃迁符合得很好,只是第 7 组峰略有差别,即实验所得的共振场略低于理论算得的共振场,这是由于在磁场较强时发生的频散现象,使得高场时实验的谐振频率发生变化,或者说能级随磁场的变化略偏离线性的结果.

由图 2 的实验结果,及图 3 的线性能级分裂,用几何的方法就可以求得零场分裂的具体数值,其中各个量的计算方法如下:

$$g_{//} = \frac{h\nu}{\beta H_{//}} = 56.856$$

$$\times \frac{9.7400\text{GHz}}{3.190(1000(4\pi))(\text{kA/m})} = 2.1810,$$

$$g_{\perp} = \frac{h\nu}{\beta H_{\perp}} = 56.856$$

$$\times \frac{9.7392\text{GHz}}{3.323(1000(4\pi))(\text{kA/m})} = 2.0937.$$

从图 2 中读出七组峰中每一组的第三条与第四条的中间磁场分别为精细结构分裂的共振磁场： $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6, H_7$. 在图 3 中利用线性关系的几何方法，就可以推出： $|\Delta\epsilon_1| = \nu \left(1 - \frac{H_4}{H_5}\right)$ ，代入具体的数值，然后就得到 $|\Delta\epsilon_1| = 587 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$. 因为 Kramers 效应，分裂的能级 $\pm \left|\frac{1}{2}\right|$ 比 $\pm \left|\frac{3}{2}\right|$ 高，所以

$\Delta\epsilon$ 取负值，即 $\Delta\epsilon_1 = -587 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ；同理可以得到 $|\Delta\epsilon_2| = \left(1 - \frac{H_1}{H_5}\right)\nu$ ，由于 $\pm \left|\frac{3}{2}\right|$ 的能级比 $\pm \left|\frac{5}{2}\right|$ 的高，所以 $\Delta\epsilon_2 = -2633 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$.

$$D = (\Delta\epsilon_1 + \Delta\epsilon_2)6 = -536 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1[6]}.$$

从实验结果可以发现精细结构常数 D 是远大于超精细结构常数 A 的，这是由于 Mn^{2+} 处在对称性较低的 LiNbO_3 晶场中。 Mn^{2+} 处在对称性较高的 ZnS 晶场中时超精细结构常数 A 就比精细结构常数 D 大^[9]。 $|\Delta\epsilon_1|$ 和 $|\Delta\epsilon_2|$ 是 Mn^{2+} 离子配位的氧离子畸变八面体晶场的 Kramer 效应导致自旋态的六重简并能级发生部分分裂的能级间隔， $|\Delta\epsilon_1|$ 比其他人的结果小的原因，可能主要与晶体生长的方法和条件有关。

表 1 由 ESR 实验得出的 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 晶体的有关精细结构和超精细结构的数据

	本文实验	文献 [6]	文献 [5]	文献 [4]
$\Delta\epsilon_1 = \left \pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2} \right (10^{-4} \text{cm}^{-1})$	-587	-1450		
$\Delta\epsilon_2 = \left \pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{5}{2} \right (10^{-4} \text{cm}^{-1})$	-2633	-2899		
$D/10^{-4} \text{cm}^{-1}$	-536	-724.5	724.5	
$g_{//}$	2.1810 ± 0.0005	1.997	2.0002	1.990 ± 0.005
g_{\perp}	2.0936 ± 0.0005	2.009		1.990 ± 0.005
$A_{//}/10^{-4} \text{cm}^{-1}$	88.36		79	-78.4
$A_{\perp}/10^{-4} \text{cm}^{-1}$	81.20			

在图 1 和图 2 的 ESR 谱图中可以看到所有七组峰几乎都是由等强度等间距的六条谱线组成，这是由于 Mn^2 的核磁矩 $I = 5/2$ ，而产生的超精细分裂，由 (1) 式中第二项可知超精细能级分裂与磁场强度无关，在 (1) 式中第四项很小的情况下是等间距的六条线谱， $A_{//}$ 就取两条近邻线谱间距的磁场值对应的能量， $A_{//} = 87.7 \times (1000(4\pi))(\text{A/m}) = 88.36 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ；由图 1 中 $\vartheta = 90^\circ$ 的 ESR 谱得出 $A_{\perp} = 80.6 \times (1000(4\pi))(\text{A/m}) = 81.20 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ 。将其他文献中由 ESR 谱得到的参数一并列在表 1 中。引起差别的原因是多方面的，主要有晶体样品结构差别，也有实验误差。

从表中可以看出本实验得到的 g 因子结果比其他文献偏大，如上所述我们是采用了标准样品 LiTCNQ 对 g 因子的值进行确准。

4. 结 论

在磁场平行于晶轴的方向上， $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 晶体的 ESR 谱有七组峰，其中有五组正常跃迁，两组禁戒跃迁。由各向异性 ESR 谱得出 g 因子张量为： $g_{//} = 2.1810, g_{\perp} = 2.0937$ ；零场分裂的能级 $|\Delta\epsilon_1|$ 和 $|\Delta\epsilon_2|$ 进而得出零场分裂常数 $D = -536 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ，超精细相互作用常数 $A_{//} = 88.36 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ， $A_{\perp} = 81.20 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ 。发现了 $\left| -\frac{3}{2} \leftrightarrow \left| \frac{1}{2} \right. \right.$ 和 $\left. \left| -\frac{1}{2} \leftrightarrow \left| \frac{5}{2} \right. \right. \right.$ 两组明显的禁戒跃迁。 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 晶体的 ESR 实验证明掺杂替位的 Mn 离子的价态确

实有 Mn^{2+} 。不论 Mn^{2+} 替代的是 Li^+ 还是 Nb^{5+} , Mn^{2+} -氧八面体晶场,对 Mn^{2+} 的 ESR 谱的影响都是一样的,没有发现处于不同晶位 Mn^{2+} 的 ESR 谱,这样替位的 Mn^{2+} 在晶体中造成局部的电荷不平衡,这种局部的电荷不平衡正是 LiNbO_3 晶体优良的光折变性能的根本。

零场分裂的能级 $|\Delta\epsilon_2|$ 与其他人的结果接近,而 $|\Delta\epsilon_1|$ 比其他人的结果小得多,这也就使得在

10^5 A/m 到 1.75×10^5 A/m 磁场范围几个相近的能级彼此形成混合态,而导致发生两组禁戒跃迁。 $|\Delta\epsilon_1|$ 和 $|\Delta\epsilon_2|$ 是反映 Mn^{2+} 离子配位的氧离子畸变八面体晶场情况的, $|\Delta\epsilon_1|$ 比其他人的结果小的原因,可能主要与晶体生长的方法和条件有关。

感谢复旦大学分析测试中心陈士明教授,在 ESR 实验中用二维转角器对样品的定位测试给予的指导和帮助。

- [1] Song L J, Chen Y Q and Shi L S 2003 *Jouranal of the Chinese Ceramic Society* **31** 157 [in Chinese] 宋立君、陈永秋、石连升 2003 硅酸盐学报 **31** 157]
- [2] Liu Y W *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 880 [in Chinese] 刘友文等 2000 物理学报 **49** 880]
- [3] Zhang K C 1987 *Modern Crystal Basis* (I) (Beijing : Science Press) p213 [张克从 1987 近代晶体学基础(上册)(北京:科学出版社)第 213 页]
- [4] Danner J C, Ranon U and Stamires D N 1968 *Chem. Phys. Letters*, **2** 605
- [5] Herrington J B, Dischler B and Schneider J 1972 *Solid State Phys.* **10** 509
- [6] Yeom T H, Choh S H, Chang Y M and Rudowicz C 1994 *Phys. Stat. Sol. b* **185** 417
- [7] Zaldo C *et al* 1989 *Solid State Commu.* **71** 243
- [8] Qiu Z W 1980 *Spectrometer of Electron Spin Resonance* (Beijing : Science press) p30 [in Chinese] 裘祖文 1980 电子自旋共振波谱(北京:科学出版社)第 30 页]
- [9] Hou B H *et al* 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 1733 [in Chinese] 侯碧辉等 1989 物理学报 **38** 1733]

ESR study of the Mn^{2+} center in $LiNbO_3$ *

Hou Bi-Hui^{1)†} Li Yong²⁾ Liu Guo-Qing¹⁾ Zhang Gui-Hua¹⁾ Liu Feng-Yan¹⁾ Tao Shi-Quan¹⁾

¹⁾ College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

²⁾ Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 16 March 2004 ; revised manuscript received 26 April 2004)

Abstract

Fine structure and hyperfine structure of Mn^{2+} in $LiNbO_3$ are analyzed with electron spin resonance (ESR) at room temperature. It is concluded that the zero-field splitting of energy levels of electron spin angular moment between $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ and $\left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ is $\Delta\epsilon_1 = -587 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and that between $\left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ and $\left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle$ is $\Delta\epsilon_2 = -2633 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. The anisotropic Lande factors are $g_{//} = 2.1810$, and $g_{\perp} = 2.0937$. The fine structure constant is $D = -536 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and hyperfine structure constants are $A_{//} = 88.36 \text{ cm}^{-1}$ and $A_{\perp} = 81.20 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. The interaction action of the fine structure is larger than that of the hyperfine structure. In addition, it is worth paying special attention to the fact that two forbidden transitions $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| \frac{1}{2} \right\rangle$ and $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| \frac{5}{2} \right\rangle$ are found.

Keywords : single crystal, fine structure, hyperfine structure, forbidden transition.

PACC : 7530H, 7630D, 4270

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G19990330) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69977005)

† E-mail : houbh@bjut.edu.cn