

α -Al₂O₃ 单晶中 Fe³⁺ 离子的 电子顺磁共振

金通政 韩世莹 陆云霞

(南京大学现代分析中心)

1987 年 1 月 15 日收到

提 要

本文对 α -Al₂O₃ 单晶体中 Fe³⁺ 离子在室温下, X 波段进行了电子顺磁共振研究, 发现 Fe³⁺ 离子实际上占据四种磁性不等价晶位. 在同一氧离子层间的两种晶位上的 Fe³⁺ 离子具有相同的自旋哈密顿参量, 而不同氧离子层间的晶位上的 Fe³⁺ 离子具有不同的自旋哈密顿参量, 两种自旋哈密顿参量为: (1) $g_{\parallel} = 2.001$, $g_{\perp} = 2.003$, $D = 1679 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, $|a| = 237 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, $a - F = 317 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$; (2) $g_{\parallel} = 2.001$, $g_{\perp} = 2.006$, $D = 1660 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, $|a| = 243 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, $a - F = 338 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$.

一、引 言

α -Al₂O₃ 中的 Al³⁺ 占据四种由六个邻近氧离子构成的具有三角畸变的八面体晶位. 这四种晶位在晶体学上是彼此等价的, 但它们分属于两种磁性不等价晶位. 每个氧离子层间含有两种晶位, 同一个氧离子层间的晶位是磁性等价的, 相邻的两个氧离子层间的晶位则是磁性不等价的^[1]. Корниенко, Прохоров^[2] (КП) 和 Bogle, Symmons^[3] (BS) 最早对 α -Al₂O₃ 中 Fe³⁺ 进行电子顺磁共振 (EPR) 研究, 发现了两组以 c 轴为对称轴的谱线. 当磁场平行 ($\theta = 0^\circ$) 或垂直 ($\theta = 90^\circ$) 于 c 轴时, 两组谱线重合, 当 θ 为其它值时, 两组谱线分裂开, 但都表现出以 c 轴为轴的三角对称性, 只是它们所对应的立方晶场的晶轴绕 c 轴 [111 轴] 有 60° 的相对位移. КП, BS 和 Geschwind^[1] 等人指出这两组谱线来自相邻的两个氧离子层间的 Fe³⁺ 离子, 并具有相同的自旋哈密顿参量. КП 还发现这两组谱线各自又分裂为两组谱线, 但没有作进一步的研究.

我们对 α -Al₂O₃ 中的 Fe³⁺ 离子作了 EPR 研究, 发现共有四组谱线, 它们属于四种磁性不等价晶位上的 Fe³⁺ 离子, 即同一氧离子层间的两种晶位亦是磁性不等价的, 但同一氧离子层间的两种晶位上的 Fe³⁺ 离子有几乎相同的自旋哈密顿参量, 而相邻的两个氧离子层间的 Fe³⁺ 离子的自旋哈密顿参量是不同的.

二、实验方法

用熔盐法生长出薄片状掺 Fe³⁺ 离子的 α -Al₂O₃ 晶体, 用 X 射线衍射方法确定其 c

轴垂直于薄片平面。

室温下,在X波段的TE102型谐振腔中进行EPR测量。先把样品粘在可以绕两个互相垂直轴旋转的支架上, c 轴与磁场间夹角为 $\theta = 22^\circ$ 。使样品绕 c 轴旋转测出共振磁场随方位角 φ 变化的曲线,找出四种晶座的Z-X主平面,然后把样品按选择好的主平面粘在石英管的一端,装入可绕一个轴旋转的支架上, c 轴与石英管轴垂直。转动样品,测出在Z-X主平面内共振磁场随 θ 角变化的曲线。

三、实验结果及分析

当 $\theta = 22^\circ$ 时,共振磁场随 φ 角($\varphi = 0$ 是任意选择的)的变化关系如图1所示。为清楚起见,图1中只给出 $-1/2 \rightarrow +1/2$ 跃迁所对应的四个共振峰的情况。其它跃迁或在其它 θ 角时,变化关系是相同的。

图1中A和B是同一氧离子层间的两个 Fe^{3+} 离子的共振磁场随 φ 角的变化关系,而C和D是与之相邻的一个氧离子层间的两个 Fe^{3+} 离子情形。从图1中可明显看出不同氧离子层间的晶位上的 Fe^{3+} 离子的Z-X主平面约有 57° 相对位移,而同一氧离子层间的两

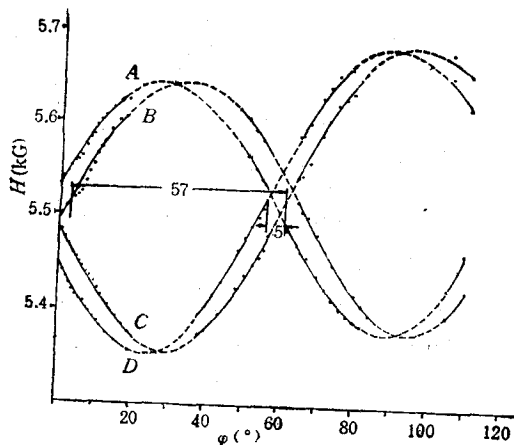


图1 $\theta = 22^\circ$ 时 $-1/2 \rightarrow +1/2$ 跃迁所对应的共振磁场随 φ 角的变化关系 虚线为谱线重叠区域;样品中Fe与Al之比为 10^{-3} ;共振线宽度为10G

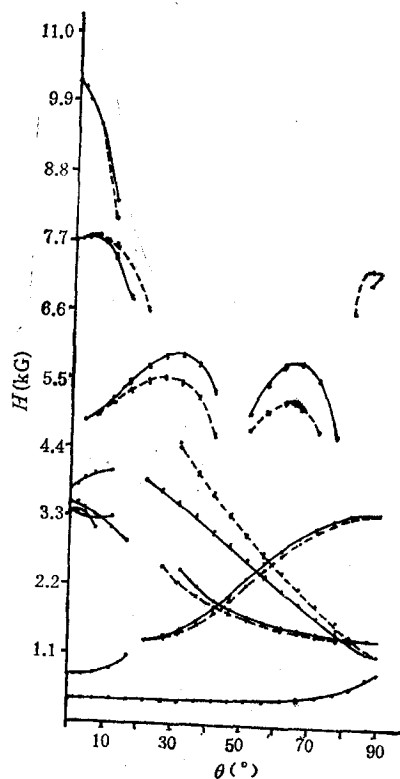
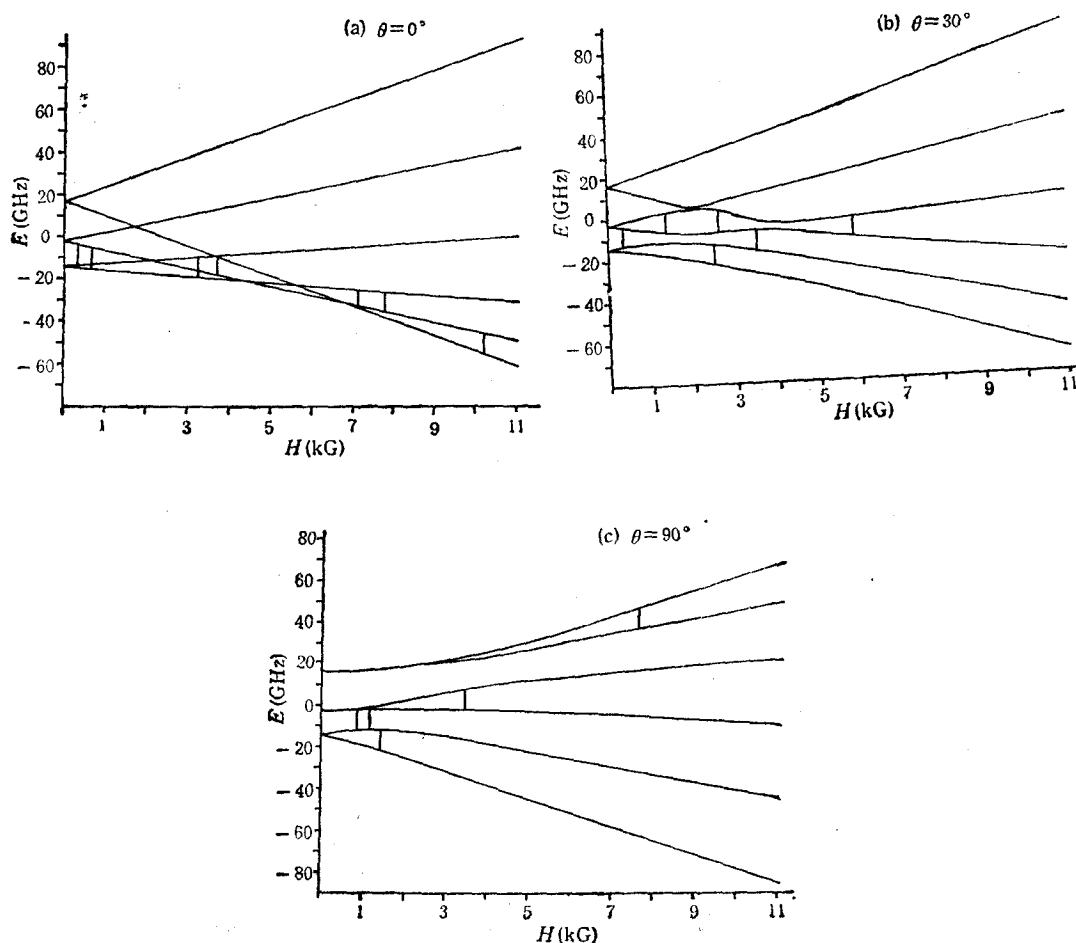


图2 在Z-X主平面内共振磁场随 θ 角的变化关系

1) 因为当 $\theta = 90^\circ$ 或 0° 时,四组谱线完全重合,但 $\theta = 22^\circ$ 是任意选择的。

图3 在 $(10\bar{1}0)$ 平面内,磁场与 c 轴间的夹角 θ 为不同角度时的能级图表1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Fe^{3+} 离子基态的晶场分裂常数(根据 BS 所定的符号)能量单位为 10^{-4}cm^{-1}

	相邻的两个氧离子层		BS	KП
$g_{\parallel}$	2.001	2.001	$g = 2.003$	$g = 2.003$
$g_{\perp}$	2.003	2.006		
D	1679	1660	1679	1684
$ a $	237	243	241	262
$a - F$	317	338	329	334

种晶位上的 Fe^{3+} 离子的 Z - X 主平面约有 5° 相对位移。它们都具有以 c 轴为对称轴的三角对称性。 Fe^{3+} 离子实际上占据着四种磁性不等价晶位。

对某一氧离子层间的 Fe^{3+} 离子在其 Z - X 主平面内共振磁场随 θ 角的变化关系示于图 2。实线代表拟合曲线。双点来自这一氧离子层间的两种 Fe^{3+} 离子,它们之间的差别很小,自旋哈密顿参量几乎相同,因此被当作一种晶座上的离子来处理。另一氧离子层间的 Fe^{3+} 离子的数据点也示于图 2 中,它们并不在其 Z - X 主平面内,所以用虚线相连,

以示区别.

Fe^{3+} 离子的电子组态为 $3d^5$, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中处于高自旋态, 基态为 ${}^6S_{5/2}$. 晶场具有对称性 C_3 , 所以其自旋哈密顿量为

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{s} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3. \quad (1)$$

其中自旋哈密顿参数 B_2^0 , B_4^0 和 B_4^3 与常用的参量 D , F 和 a 之间的关系为

$$B_2^0 = \frac{D}{3}, \quad B_4^0 = \frac{1}{180} (F - a), \quad B_4^3 = -\frac{2\sqrt{2}}{18} a. \quad (2)$$

从(1)式出发, 对图2的曲线组进行最小二乘法拟合^[4], 并对自旋哈密顿矩阵进行严格的数字对角化, 得到这个晶位上的 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿参量. 然后对另三种晶位以相同的方式进行测量和处理, 发现在同一氧离子层间的两种晶位上 Fe^{3+} 的自旋哈密顿参量几乎相同, 而不同氧离子层间的晶位上的 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿参量是不同的. 表1中第一、二列给出两种自旋哈密顿参量值. 为便于比较, 表1中第三、四列给出 KPI 和 BS 的结果.

图2中给出了拟合曲线, 所有数据点都符合得很好. 图3给出 θ 为 0° , 30° , 90° 时的能级图, 并标出吸收峰所在的位置. 从图3中可以看出, 由于不满足 $h\nu \gg D$ 的近似条件, 所以在低场区谱线十分复杂. 反映在图2中低场区出现一些迴线, 故有效 g 因数变化很大, 跃迁几率随 θ 角的变化十分激烈, 迴线不能全部测出.

四、讨 论

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 Fe^{3+} 离子占据四种磁性不等价晶位, 相邻的两个氧离子层间的 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿参量是不同的. KPI 和 BS 仅取 $\theta = 0$ 取向上的谱线, 用微扰近似公式进行参数拟合, 在这个取向上四组谱线是完全重合的, 当然只能得出一组自旋哈密顿参数.

此外, 根据我们的测量结果, 相邻的两个氧离子层间的晶位上的 Fe^{3+} 离子所处晶场的 Z - X 主平面间约有 57° 的相对位移. 但根据 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构, 这个位移应为 51.4° , 这说明 Fe^{3+} 离子取代 Al^{3+} 离子后将导致局部晶场对称性的畸变. Geschwind 等人^[1] 用 Gd^{3+} 取代 Al^{3+} , 则造成 $a = 0$ 的局部晶场对称性的畸变. 与我们的结果比较, 可以认为用不同离子取代 Al^{3+} 后将导致不同的畸变. 同一氧离子层间的两种晶位的磁性不等价性, 可以认为是由两种因素造成的. 第一, 同一氧离子层间的 Al^{3+} 被 Fe^{3+} 取代后, 造成这一层中两种晶位上的局域晶场对称性的微小变化, 以致它们的 Z - X 主平面有几度相对位移. 第二, Fe^{3+} 离子并不正好处在两个氧离子层间的正中间, 而是偏向一边^[1].

参 考 文 献

- [1] S. Geschwind, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **122**(1961), 757.
- [2] Л. С. Корниенко, А. М. Прохоров, *ЖЭТФ* **33**(1957)805.
- [3] G. S. Bogle, H. F. Symmons, *Proc. Phys. Soc.*, **73**(1959), 531.
- [4] S. K. Misra, *J. Magn. Reson.*, **23**(1976), 403.

THE ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY OF Fe ION IN α -Al₂O₃ SINGLE CRYSTAL

JIN TONG-ZHENG HAN SHI-YING SUI YUN-XIA

(Centre of Materials Analysis, Nanjing University)

ABSTRACT

The electron paramagnetic resonance of Fe³⁺ ion in α -Al₂O₃ single crystal has been studied at room temperature in x-band. It is found that Fe³⁺ ions occupy actually four magnetically unequivalent sites. The Fe³⁺ ions in two kinds of sites between adjacent planes of oxygens have same Spin Hamiltonian Parameters (SHP), but have different SHP in the sites between next adjacent planes of oxygens. Two groups of SHP are: (1) $g_{\parallel}=2.001$, $g_{\perp}=2.003$, $D=1679 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $|a|=237 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $a-F=317 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. (2) $g_{\parallel}=2.001$, $g_{\perp}=2.006$, $D=1660 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $|a|=243 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $a-F=338 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.