

用順磁共振法測定順磁單晶的晶軸

張光昭

(物理系)

摘要: 本文介紹一種測定順磁單晶的磁性晶軸的方法,它是根據順磁共振波譜隨角度變化的對稱性來確定的。這種方法的優點在於全部工作都可在波譜儀上進行,而不必借助於其他儀器;操作也比較簡單、容易。測量精確度可達 0.5° 。

一 引言

測定順磁晶體的晶軸對於順磁共振波譜和固體量子器件的研究具有極其重要的意義。一般可用 x 射綫分析法來研究晶體的結構,決定晶體形態軸(Crystallographic axis)。這種方法比較精確,但分析計算比較複雜,而且,必須有 x 射綫設備;再者,這種方法也不能決定磁性複合體的軸(axis of the magnetic complexes)——以下簡稱為磁性晶軸,它只能依賴於順磁共振法才能準確確定。

本文介紹一種測定順磁單晶的磁性晶軸的方法,它是根據順磁共振波譜隨角度變化的對稱性來確定的。此法的精確度取決於測試設備,而遠比光學的方法準確。用此法確定磁性晶軸在某些方面的應用,例如量子放大器的設計,已經足夠了。本文還介紹了用此法測定磁性晶軸的實驗裝置和測量方法。

二 原理

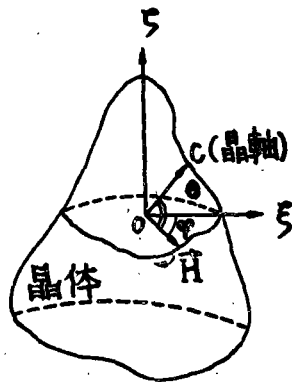
根據晶場的對稱性,順磁晶體可以分為具有立方對稱的,三角對稱的,四方對稱的和菱形對稱的晶體。立方對稱的晶體是各向同性的。其餘晶體是各向異性的,它們具有對稱軸——磁性晶軸。它們的波譜是隨磁性晶軸同恒定磁場的夾角而改變的,這種變化可以借助於自旋哈密頓量來描述。例如,對於紅寶石的順磁共振波譜,它可以借助於下列形式的自旋哈密頓量來描述:〔1〕

1964年12月5日,收到

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta g_{11} H_z \hat{S}_z + \beta g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + D [\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} s(s+1)],$$

这里是选晶体的三角对称轴为 z 轴, 有效自旋 $S=3/2$, β , D , g_{11} 和 g_{\perp} 为常数。从上述的自旋哈密顿量可以计算出, 在恒定磁场 H 同晶轴 z 的不同夹角 θ 下, 铬离子的自旋能级, 从而可以决定在一定频率下, 各能级间产生共振跃迁的谱线位置。Schulz DuBois^[1]进行了详细的计算, 在 3 cm 波段的计算结果如附图一所示。

在测量时, 将顺磁单晶放在腔式波谱仪的谐振腔中。恒定磁场的方向能绕晶体旋转。当旋转恒定磁场的方向时, 磁性晶轴同恒定磁场之间的夹角 θ 也随旋转角 φ 而变化(如图一所示), 因而波谱也随旋转角 φ 而变化。例如对于红宝石, 实验上所得到的波谱随旋转角 φ 的变化如附图二所示。从立体图解或附图二都容易看出, 当恒定磁场垂直或平行于磁性晶轴所在的平面时, 波谱在该点都具有对称性(如附图二中的A点和B点)。而且, 比较附图一和二, 很容易判别 $\theta=90^\circ$ 的对称点(即附图二中的A点)。如果事先不知道波谱随角度变化的理论曲线, 仍然可以从实验上判断 $\theta=90^\circ$ 的对称点。



图一 恒定磁场 H 绕晶体旋转时的立体图解

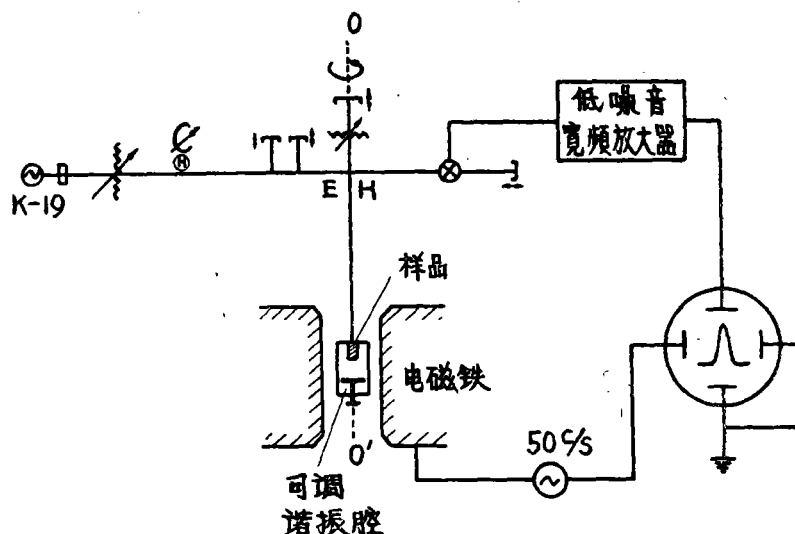
这时, 改变晶体的位置, 同样可以找出波谱随旋转角 φ 变化的二个对称点, 且其中必有一个对称点的谱线位置与前一实验的一个对称点的谱线位置相同, 这个对称点就是 $\theta=90^\circ$ 的对称点。因此, 这样就可以决定磁性晶轴所在的一个平面。改变晶体的位置, 用同样的方法可以决定磁性晶轴所在的另一个平面。这两个平面的交线即为磁性晶轴。

在实际的测量过程中, 并不必详细作出如附图二所示的波谱随旋转角 φ 的变化图, 而只需旋转恒定磁场, 找出谱线位置具有比较尖锐的对称性的点(如附图二中的A点), 并根据谱线的位置判断磁性晶轴所在的那个平面。

三 实验装置和测量方法

利用顺磁共振法测定顺磁单晶的晶轴需要3cm波段的反射腔式波谱仪一套, 如图二所示。可以利用微波系统固定不动, 而电磁铁绕旋转轴 oo' 转动; 也可以利用电磁铁固定不动, 而微波系统绕旋转轴 oo' 转动。我们是利用后者的情况。

在我们的实验装置中, 谐振腔是用谐振频率可调的 $H_{0,11}$ 反射腔。它同波导的耦合是在谐振腔固定的一底上, 在磁场最大的地方开一小孔作磁耦合。样品可用聚



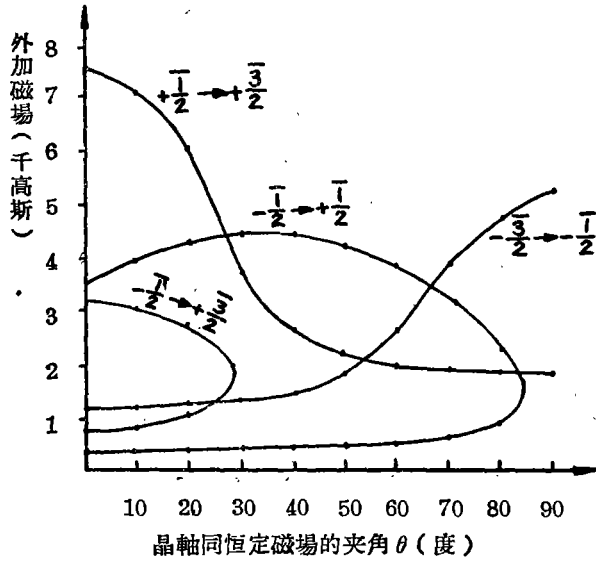
图二 用順磁共振法測定順磁單晶的晶軸的實驗裝置

苯乙炔膠粘在該底的正中央（如果樣品較小，可用聚苯乙烯塊把它墊高，使它處在高頻磁場較強的地方）。而且，諧振腔的上下兩底均做成可很方便地拆開的。

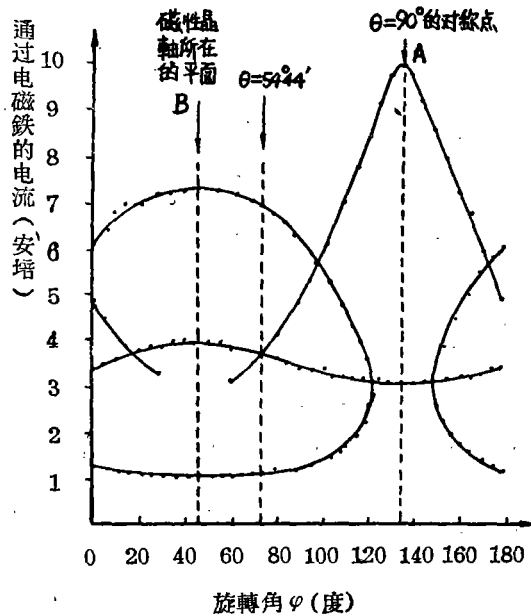
測試時將樣品選取任一取向固定在諧振腔內，將微波系統繞 $00'$ 軸旋轉，每旋轉 5° 記錄一次譜綫的位置，即共振磁場（如果有多條譜綫，則將所有譜綫的位置都記下）。當旋轉過 180° 後，將實驗結果作如附圖二所示的波譜隨旋轉角 φ 的變化圖。從圖中可以發現兩個對稱點A和B，根據譜綫的位置可以判別 $\theta=90^\circ$ 的對稱面（A點）和磁性晶軸所在的平面（B點）。用這種方法決定磁性晶軸所在的平面的精確度達 $\pm 0.5^\circ$ ，（在實際測量過程中，只需在具有比較尖銳對稱性的對稱點附近旋轉 $50^\circ-60^\circ$ 即可。）

改變晶體的取向，用同樣的方法可以決定磁性晶軸所在的另一個平面。這兩個平面的交綫即為磁性晶軸。

用上述的方法測定磁性晶軸時，需要在晶體表面畫出磁性晶軸所在的平面。由於在晶體表面作圖的誤差，會嚴重影響測量的精確度。而且，如果晶體很小，在晶體表面作圖是不可能的。如果利用能使晶體在二度空間自由旋轉的諧振腔，那麼就可以避免這些缺點。例如，如果晶體不僅能繞垂直軸 $00'$ 旋轉，而且也能繞水平軸旋轉，那麼，首先將晶體繞水平軸旋轉，用上述的方法找出磁性晶軸所在的平面，然後使該平面同水平面重合，將晶體繞垂直軸 $00'$ 旋轉，這樣就可以精確確定磁性晶軸垂直或平行於恒定磁場時的位置，而不必借助於晶體表面作圖。



附圖一 在頻率為9.30KMHz時紅寶石的共振波譜隨角度的變化(引自文獻[1])



附圖二 紅寶石波譜隨轉角phi的變化(黑點為實驗結果)

感謝：本文蒙林貽堃、丘秉生和肖國屏同志的討論和幫助，在此表示感謝。

参 考 文 献

- [1] E.O.Schulz-Du Bois, BSTJ.38,271,1959.

The Determination of the Axis of the Magnetic Complexes of Paramagnetic Single Crystals by Means of Paramagnetic Resonance Method

Chang Guang-jou

Abstract

A new method for the determination of the axis of the magnetic complexes of paramagnetic single crystals by using the symmetry of angular dependence of EPR spectrum has been described. This method has the following advantage: The experiment can be carried out satisfactorily with the EPR spectrometer alone and the procedures are simpler and easier than the ordinary methods. The accuracy of measurement can be as high as 0.5° .