

钛酸锶单晶 (SrTiO₃) 的电子顺磁共振

乔 荣 文

(中国科学院物理研究所)

1981年3月4日收到

近年来, Müller, Unoki^[1-4] 等人用火焰法生长的 SrTiO₃ 晶体作为样品,利用它含有微量的 Fe³⁺ 顺磁杂质的特点,可以观察到 Fe³⁺ 的顺磁谱线,并通过测量 Fe³⁺ 的电子顺磁共振谱随温度的变化,对 SrTiO₃ 晶体的相变过程进行了详细的研究,第一次指出了 SrTiO₃ 单晶在 110K 处的相变是刚性氧八面体绕立方轴旋转了一个角度. Müller 等人还从电子顺磁共振谱的谱形在相变过程中的变化,研究了 SrTiO₃ 的临界动力学,并估算了 SrTiO₃ 中的中心峰的宽度^[5]. 我们采用助熔提拉法生长的 SrTiO₃ 单晶作为样品,在室温和液氮温度下进行了电子顺磁共振谱的测量. 结果没有发现 Fe³⁺ 的电子顺磁共振谱,却观察到一条很强的 Ti³⁺ 的顺磁谱. SrTiO₃ 单晶中出现 Ti³⁺,是由于单晶生长中缺氧所致. 如果将样品进行退火处理(重新吸氧),这些 Ti³⁺ 即变成 Ti⁴⁺,对退过火的样品再进行电子顺磁共振测量时,那条原来很强的谱线变得很弱,随着退火时间增长,谱线的强度逐渐减弱直至完全消失.

一、SrTiO₃ 中含有 Ti³⁺ 顺磁离子时的理论分析

我们认为观察到的 SrTiO₃ 晶体中的电子顺磁共振谱线(图 2)是 Ti³⁺ 的顺磁共振谱线. Ti 的电子组态是 [Ar]3d²4s². 在正常的 SrTiO₃ 晶体中, Ti 是正四价, Ti⁴⁺ 没有电子顺磁共振现象. 当 Ti 为正三价时, 3d 壳层剩了一个未配对电子,因而可以产生电子顺磁共振. 现来计算一下它的电子顺磁共振谱.

SrTiO₃ 单晶在室温下是钙钛矿型结构,

Ti⁴⁺ 位于六个氧离子组成的八面体的中心(见图 1),处在一个立方对称的晶场中. 当缺氧时, O²⁻ 跑掉一个, Ti⁴⁺ 变成 Ti³⁺, 而 Ti³⁺ 就处在一个轴对称的晶场中.

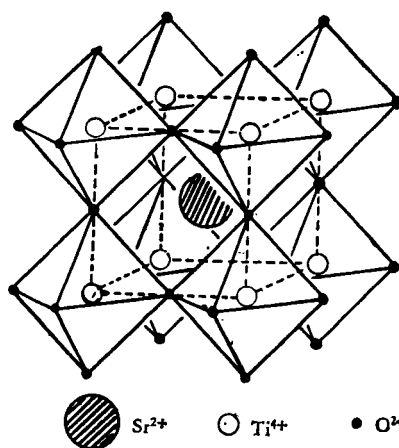


图 1 SrTiO₃ 单晶的晶体结构

Ti³⁺ 离子在轴对称晶场中的等效自旋哈密顿量^[6]为

$$\mathcal{H}_s = \beta g_{\parallel} H_x S_x + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y), \quad (1)$$

式中 $H_{x,y,z}$ 是外磁场 H_0 在 x, y, z 方向的分量, $S_{x,y,z}$ 是自旋算符 S 在 x, y, z 方向的分量, $g_{\parallel, \perp}$ 是 z 方向(轴对称方向)和 x, y 方向的劈裂 g 因子, β 是玻尔磁子. 因为 Ti³⁺ 只有一个顺磁电子, 所以 $S = \frac{1}{2}$. 我们用 $|\frac{1}{2}\rangle$ 和 $|\frac{-1}{2}\rangle$ 来表示两个基态. 现求在外场 H_0 作用下基态能级的劈裂情况.

设外磁场 H_0 平行 z 轴, 这时 $H_x = H_0, H_y = H_z = 0$, 得到

$$\mathcal{H}_s = \beta g_{\parallel} H_0 S_x. \quad (2)$$

用微扰论计算时,久期方程为

$$\begin{vmatrix} \left\langle \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_s \right| -\frac{1}{2} \right\rangle - E & \left\langle \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_s \right| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left\langle -\frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_s \right| \frac{1}{2} \right\rangle & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_s \right| -\frac{1}{2} \right\rangle - E \end{vmatrix} = 0. \quad (3)$$

将(2)式代入(3)式中,求出各矩阵元后可得

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \beta g_{\parallel} H_0 - E & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \beta g_{\parallel} H_0 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

由此求得的能量为

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \beta g_{\parallel} H_0. \quad (5)$$

这表明了能量的劈裂 ($E_+ - E_-$) 随 H_0 线性增加,其劈裂因子为 g_{\parallel} .

若 H_0 平行于 x 轴,这时 $H_x = H_0, H_y = H_z = 0$, 所以 $\mathcal{H}_s = \beta g_{\perp} H_0 S_x$. 同理可求得

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \beta g_{\perp} H_0. \quad (6)$$

当外场 H_0 沿 x 方向时,能量劈裂因子为 g_{\perp} . H_0 平行于 y 轴时,与 x 方向相同.

当取外磁场 H_0 平行于 SrTiO_3 单晶某一个立方轴时,由于缺氧的位置可以发生在任何一个立方轴的方向,因此 $H_0 // z$ 轴, $H_0 // x$ 轴, $H_0 // y$ 轴等三种情况均存在. 如果 $g_{\parallel} \neq g_{\perp}$, 则应该观察到两条谱线. 若 $g_{\parallel} = g_{\perp}$, 应只有一条谱线. 我们的实验得到一条谱线, 这说明 $g_{\parallel} = g_{\perp}$. 由实验测得 $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.97$.

二、实验测量和分析

实验所用样品是用助熔提拉法生长的 SrTiO_3 单晶, 尺寸为 $2 \times 2 \times 4 \text{mm}^3$. 经 X 光定向固定. 所用测试仪器是 (日) JES-3BX 型顺磁共振波谱仪, 频率为 3cm . 室温下测得的未经退火的 SrTiO_3 单晶的电子顺磁共振谱如图 2 所示, 这时所加外磁场 H_0 沿晶体的 $\langle 100 \rangle$ 方向. 图 2 中六条等距的谱线是 Mn^{2+} 的标准谱线, 借以校准磁场. 较高的谱线是 Ti^{3+} 谱线. 由图中谱线的位置, 可测出 Ti^{3+} 的 g 因子来, 结果 $g = g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.97$.

我们还在液氮温度下测量了 SrTiO_3 晶体

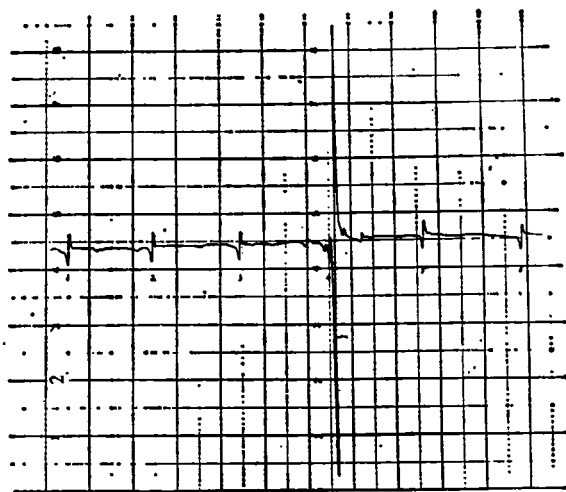


图 2 SrTiO_3 单晶(未经退火)在室温下的电子顺磁共振谱

的电子顺磁共振. 由于低温下 Ti^{3+} 与 Ti^{2+} 之间的电子转移变得更容易了, 因此晶体的电阻率减小, 样品的高频损耗增加. 这时含有样品的谐振腔的优值降低, 使画出来的谱线基线变得起伏很大(噪声很大).

若将 SrTiO_3 样品进行退火处理, 然后再进行电子顺磁共振测量, 其结果(图 3 所示)与退火前不同. 这时, 由于 Ti^{3+} 的谱线变得很弱, 因此将仪器的放大倍数增大了十倍. 图 3 中六条等距的谱线仍是 Mn^{2+} 标线, Ti^{3+} 的谱线明

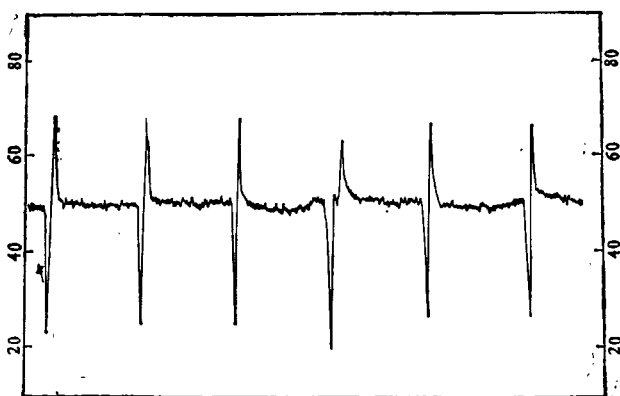


图 3 经退火处理后 SrTiO_3 晶体的电子顺磁共振谱
(下转 253 页)