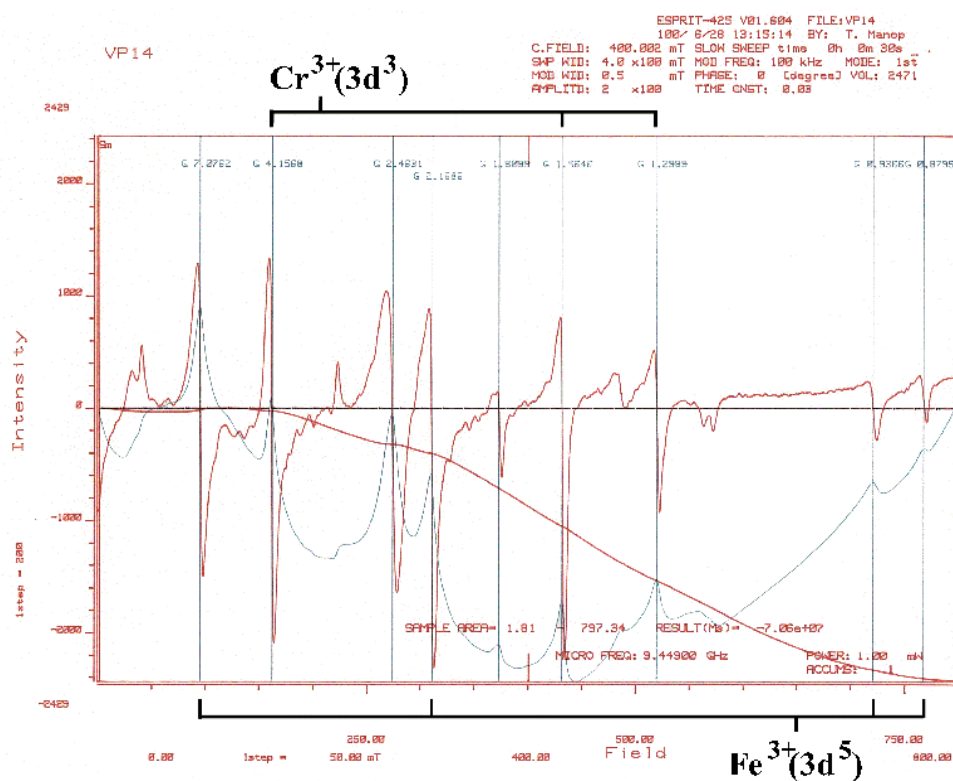
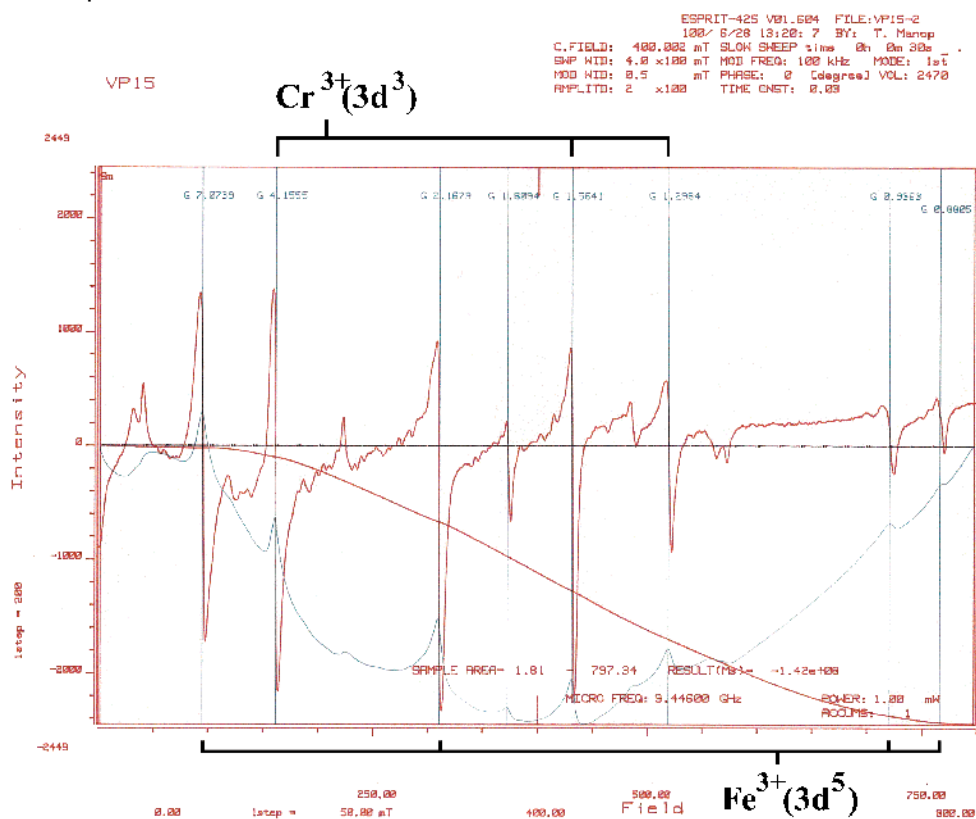
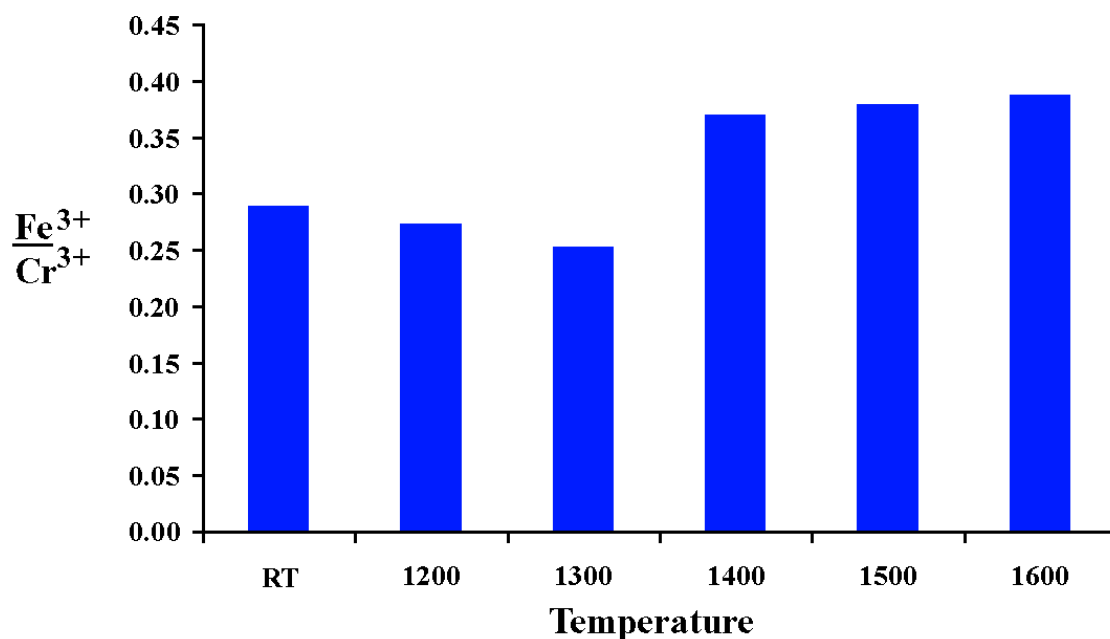




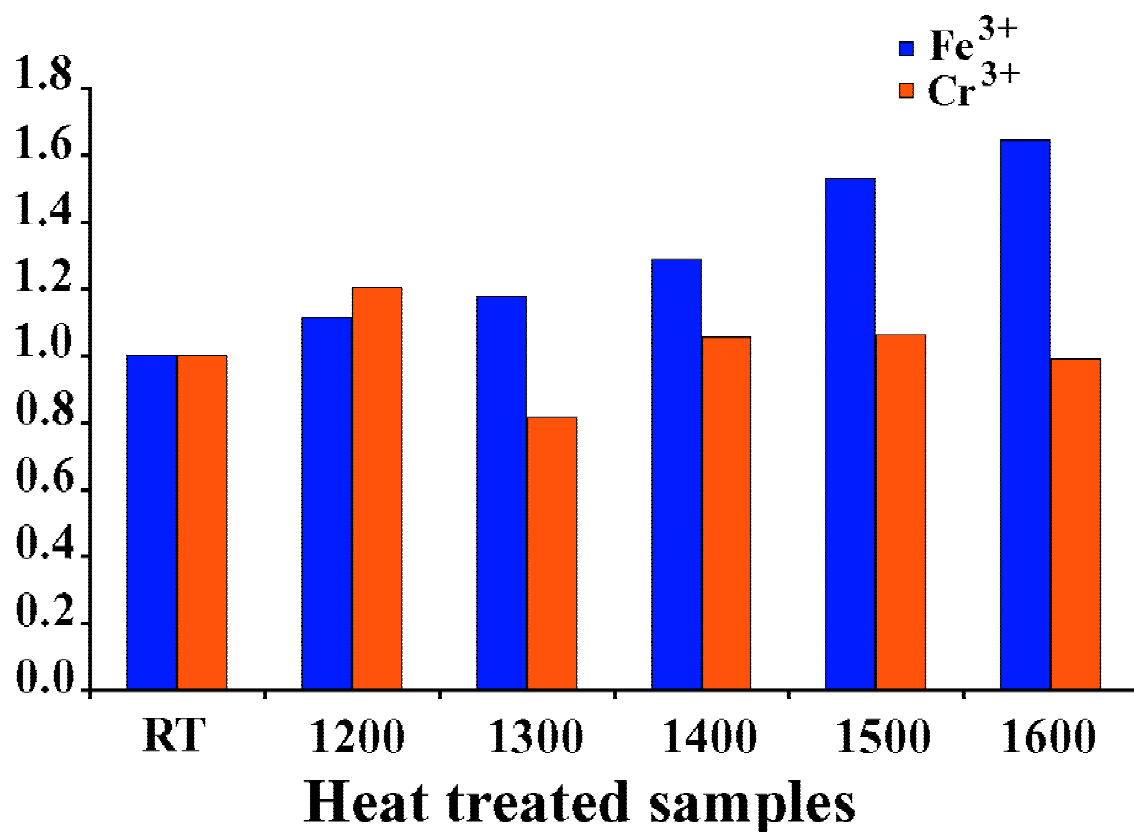
รูปที่ 36 ESR spectrum ของผงทับทิมหลังเผาที่ 1400 °C ในบรรยากาศออกซิเจน VNP14



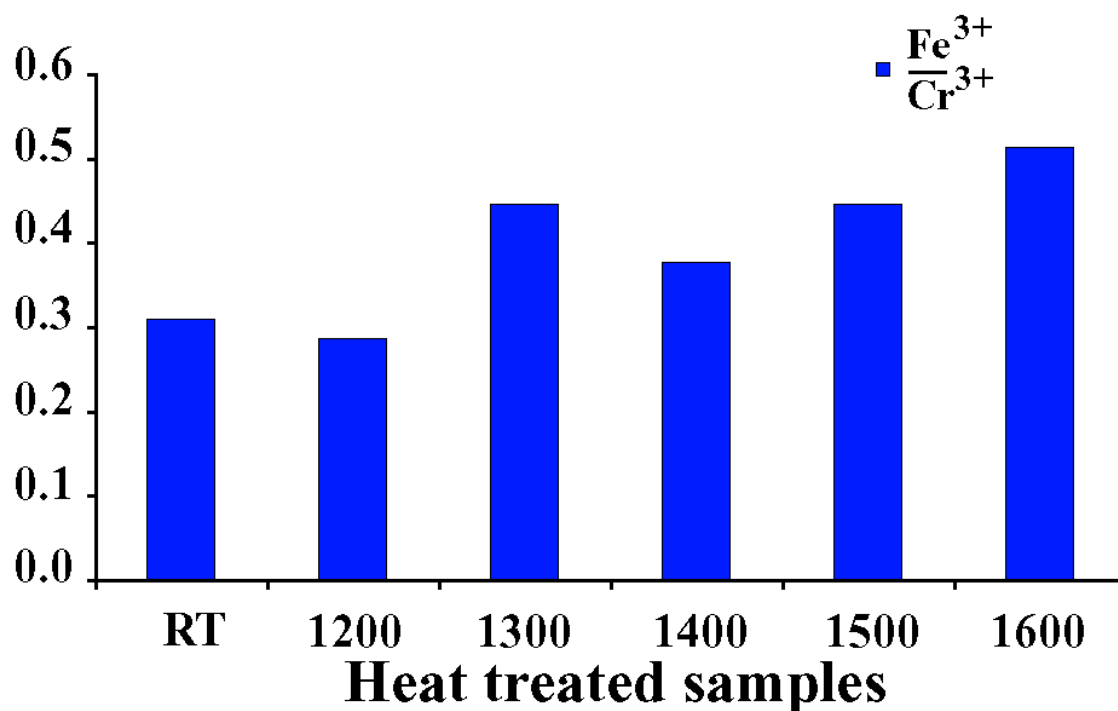
รูปที่ 37 ESR spectrum ของผงทับทิมหลังเผาที่ 1500 °C ในบรรยากาศออกซิเจน VNP15



รูปที่ 40 แสดงอัตราส่วนของ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ของผงทึบที่อุณหภูมิต่าง ๆ (VNP)



รูปที่ 41 แสดงอัตราส่วนของ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ของผงทึบที่อุณหภูมิต่าง ๆ (CHN)

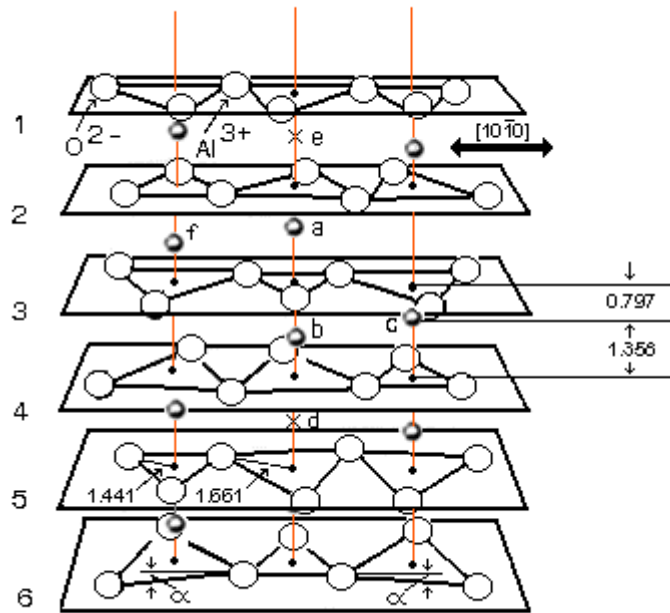


รูปที่ 42 แสดงอัตราส่วนของ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ของผงทึบที่อุณหภูมิต่าง ๆ (CHN)

2.8 การวิเคราะห์ ESR Spectrum สำหรับผลึกทึบ

นำทึบที่สีแดงแกมม่วง ขนาด 2-3 มม. จำนวน 1 เม็ด ไปวัด ESR spectra ทั้งก่อนเผา และหลังเผาในออกซิเจน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยนำไปติดกับ Sample Holder ของ Goniometer และวางให้แกนสมมาตร (Symmetry axis, $\vec{c}$) ของผลึกทึบ ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก H วัด ESR spectra เมื่อหมุนทึบรอบแกนสมมาตรทุกๆ 15 องศา ตั้งแต่ 0 องศา จนถึง 180 องศา ได้ ESR spectra ชุดที่หนึ่ง นำไปหาความสัมพันธ์ระหว่าง Resonant magnetic field H_r กับมุม (φ) ที่หมุนไป จากนั้นวัด ESR spectra จากผลการทดลอง จะสามารถใช้หาค่า ESR parameter ทั้งหมดได้โดย Computer Simulation

จากโครงสร้างของผลึกทึบตามรูปที่ 43 จะพบว่าตำแหน่งของไอออน Al^{3+} ซึ่งอยู่บนแกนสมมาตร ของ Hexagonal unit cell เหมือนกับว่ามีอยู่ 2 ตำแหน่ง เช่น ที่ตำแหน่ง b และ c โดยตำแหน่งทั้งสองนี้ จะอยู่ห่างจากระนาบที่สามของ O^{2-} 1.358 Å และ 0.797 Å ตามลำดับ แต่ถ้าพิจารณาในเชิงโครงสร้างและสมมาตรแล้ว ตำแหน่งของ Al^{3+} ในระนาบต่างๆ ยังเหมือนกันด้วย (a,b,c และ f เหมือนกัน) อย่างไรก็ตาม เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก ตำแหน่งของ Al^{3+} ในระนาบที่ติดกันจะไม่เหมือนกัน นั่นคือตำแหน่ง a และ c จะไม่เหมือนกัน (Magnetically inequivalent sites) แต่ตำแหน่งของ Al^{3+} ในระนาบเดียวกันของ O^{2-} ยังคงเหมือนกันอยู่ (b เหมือนกับ c และ f เหมือนกับ a)



รูปที่ 43 โครงสร้างของทับทิมแสดงตำแหน่ง Al^{3+} และ O^{2-}

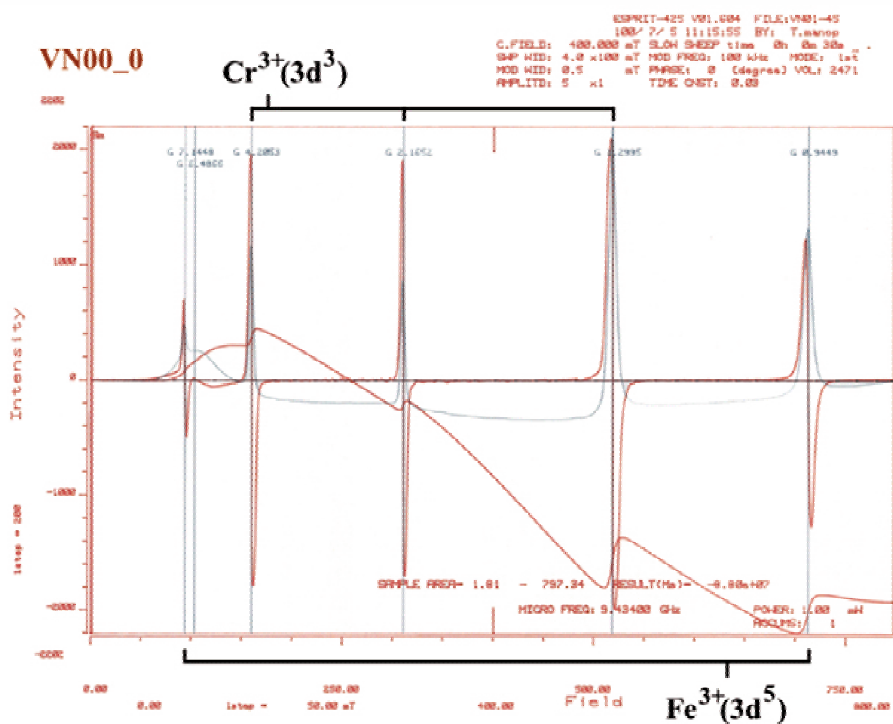
เมื่อไอออนของ Al^{3+} ถูกแทนที่ด้วย Fe^{3+} หรือ Cr^{3+} ซึ่งอยู่ใน Cubic และ Trigonal field ของ O^{2-} จะสามารถเขียนในรูปของ Hamiltonian (ไม่รวม Zeeman term) ได้ดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{2}{3}B_4(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0$$

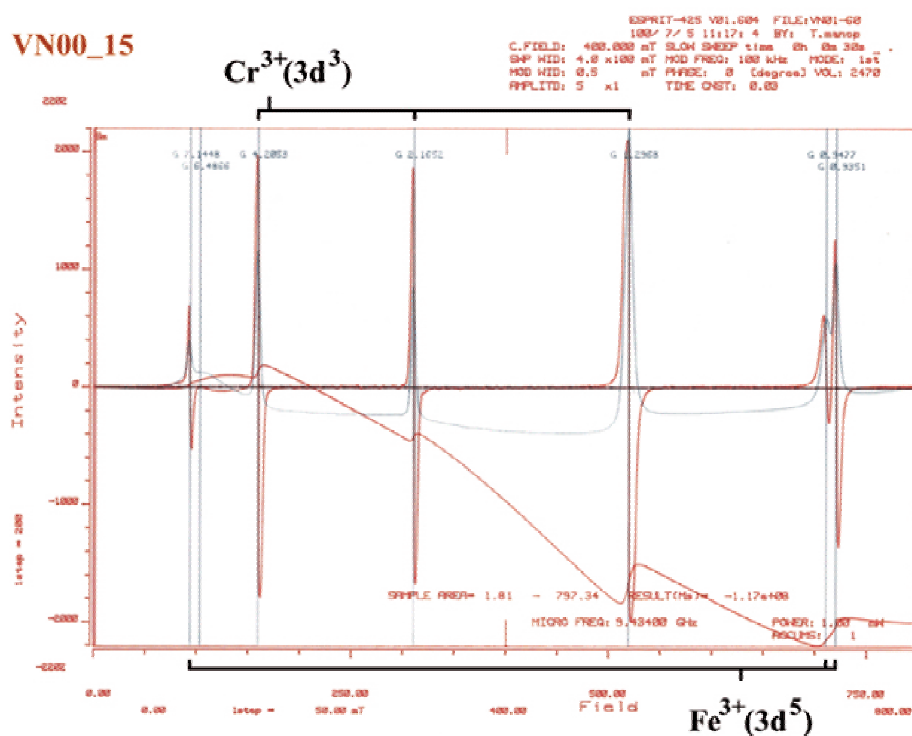
Cubic field Trigonal field

โดยที่ O_n^m เป็น Spin operator ซึ่งจะมีคุณสมบัติเหมือนกับ Spherical harmonics $Y_{nm}(\theta, \varphi)$ ส่วน B_n^m เป็นสัมประสิทธิ์จะขึ้นอยู่กับขนาดของ Crystal field และจะหาได้จากผลการทดลอง เนื่องจากผลึกทับทิมที่มาจากประเทศเวียดนาม จะแตกตามฐานของ Hexagonal cell คือ ระนาบ (0001) นอกจากนี้ยังพบว่าในทับทิมก่อนเผาไหม้ ไอออนของเหล็ก Fe^{3+} และ Cr^{3+} จะเข้าแทนที่ตำแหน่งของ Al^{3+} ซึ่งอยู่บนแกน c แต่จะอยู่สูงหรือต่ำกว่าตำแหน่งของ Al^{3+} เล็กน้อย โดยที่ไอออน Fe^{3+} จะอยู่ใกล้ระนาบของ O^{2-} มากกว่าไอออน Cr^{3+} เนื่องจาก Fe^{3+} เป็นไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่าจึงถูกดึงเข้าไปใกล้ระนาบของ O^{2-} มากกว่า จาก ESR spectra ของทับทิมตัวอย่าง ที่ทำการวัดก่อนเผา เมื่อให้แกนสมมาตรตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก และหมุนผลึกทับทิมไปครั้งละ 15 องศา (มุม φ) รอบแกนสมมาตร c จะพบว่าตำแหน่ง Resonant absorption peak H_r ของ Fe^{3+} จะขึ้นอยู่กับการหมุนไปอย่างมากและจะมีสมมาตรแบบ C_{3v} เมื่อไอออน Fe^{3+} ไปแทน Al^{3+} ในตำแหน่ง b,c และ a,f ในรูปที่ 43 คือเมื่อหมุนไป 120° จะเหมือนเดิมตาม spin operator O_4^3 เนื่องจาก O_4^3 equivalent กับ $Y_{43}(\theta, \varphi)$ คือเป็นฟังก์ชันของ $xz(x^2 - 3y^2)$ โดยที่แกน z

เป็นแกนสมมาตรของผลึก เพราะฉะนั้นความสัมพันธ์ระหว่าง Resonant absorption peak H_r กับมุม φ จะเป็น $\cos 3\varphi$ คือ จะเหมือนเดิมทุกครั้งเมื่อหมุนไป 120° ตัวอย่างของ ESR spectra แสดงไว้ในรูปที่ 44-45



รูปที่ 44 ESR spectrum ของทับทิมเม็ดก่อนเผา ก่อนหมุน (VN00_0)



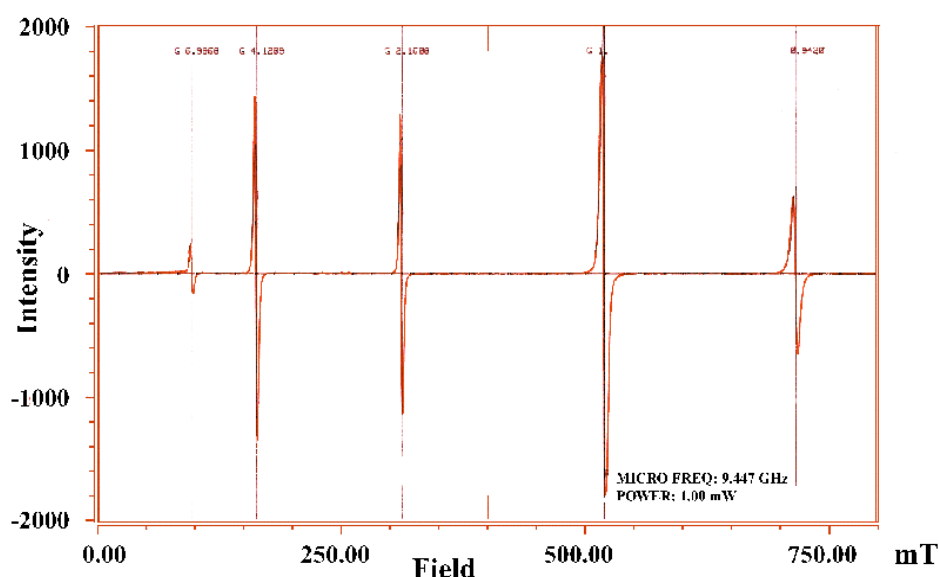
รูปที่ 45 ESR spectrum ของทับทิมเม็ดก่อนเผาหลังจากหมุนไป 15° รอบแกน $\vec{c}$ (VN00_15)

ผลการวิเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 44-45 ยังแสดงให้เห็นว่าก่อนเผาไอออนของเหล็ก Fe^{3+} มี 2 ตำแหน่ง มีค่า H_r อยู่ระหว่าง 700 ถึง 720 mT โดยที่ค่า H_r 2 ชุดนี้ขึ้นกับ $\cos(3\Phi)$ มีจุดต่ำสุดของ H_r ต่างกัน 60 องศา ส่วนที่ H_r ประมาณ 94 mT ไม่ขึ้นอยู่กับมุม Φ คาดว่าเป็นทรานซิชันจากสถานะสปิน $-1/2$ ไป $+1/2$

ส่วน Resonant absorption peaks ของ Cr^{3+} ซึ่งมี 2 ค่า ดังแสดงในรูปที่ 44-45 ไม่ขึ้นกับมุม Φ เนื่องจาก spin ของ Cr^{3+} ($3d^3$) มีค่า $3/2$ แต่ Cubic Crystal field O_4^{3-} จะมีผลต่อ Spin degeneracy เมื่อ spin $S \geq 2$ เมื่อหมุนผลึกทับทิมไปรอบแกน c ตำแหน่งของ ESR absorption peak ไม่ควรมีการเปลี่ยนแปลง แต่จากสเปกตรัมพบว่าบาง Resonant absorption peaks H_r ขึ้นกับมุม Φ เล็กน้อย เนื่องจากการวางผลึกทับทิม มุมที่แกนสมมาตรของผลึกทับทิมทำกับสนามแม่เหล็กอาจเบี่ยงเบนไปจาก 90° เล็กน้อย

รูปที่ 46-50 แสดง ESR Spectra ของผลึกทับทิมหลังการเผา 1200, 1300, 1400, 1500 และ 1600 องศา ในบรรยากาศออกซิเจน ที่มุม $\Phi = 0$, $\theta = 90$ องศา จากการหาพื้นที่ absorption peaks ของ Fe^{3+} กับ Cr^{3+} เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงสีของทับทิม ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 51 พบว่าอัตราส่วนของ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}_{\text{RT}}$ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นหลังจากเผาในบรรยากาศออกซิเจน อัตราส่วนของ $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{3+}_{\text{RT}}$ ลดลงมากที่สุดที่ 1300 องศาและมีแนวโน้มคงที่หลังจากที่เผาอุณหภูมิสูงกว่านั้น อัตราส่วนของ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ จะมีแนวโน้มคงที่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 52

VN03_00



รูปที่ 46 แสดง ESR Spectrum ของผลึกทับทิมหลังเผา 1200 °C ในออกซิเจน สนามแม่เหล็กตั้งฉากกับแกน c มุม $\Phi = 0$ องศา (VN03_00)