ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY OF Gd^{3+} IN HEAT-TREATED NATURAL ZIRCON

NUTTAWISIT YASARAWAN

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(PHYSICAL CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2004**

ISBN 974-04-4980-8
COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

การศึกษาอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ของกาโดลิเนียมไอออนในเซอร์คอนธรรมชาติที่ผ่านกรรมวิธีการเผา (ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY OF Gd^{3+} IN HEAT-TREATED NATURAL ZIRCON)

ณัฐวิศิษฏ์ ยะสารวรรณ 4336101 SCPC/M

วท.ม. (เคมีเชิงฟิสิกส์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: พงศ์ทิพย์ วิโนทัย, Ph.D., เสาวรภย์ ลิ้มเจริญ, Dr.rer.nat., ธนากร โอสถจันทร์, Ph.D.

บทคัดย่อ

ทำการวัดอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ในย่านความถี่ไมโครเวฟ (ประมาณ 9.4 GHz) ณ อุณหภูมิห้องของผลึกเซอร์คอนธรรมชาติทั้งก่อนและหลังผ่านกรรมวิธีการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยให้ทิศทาง [100] และ [001] ของผลึกเซอร์คอนทำมุมตั้งฉากโดยประมาณกับทิศทางของสนามแม่เหล็กภายนอก จากการวิเคราะห์อิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตราพบว่าสเปกตราที่ได้เกิดจากการดูดกลืนพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านความถี่ไมโครเวฟทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะของสปินของกาโดลิเนียมไอออนที่เป็นไอออนมลทินภายในผลึกเซอร์คอนซึ่งยืนยันได้จากจำนวนของสัญญาณที่มีความเข้มสูงอันเนื่องมาจากอิเล็กตรอนสปินของกาโดลิเนียมไอออน (Gd^{3+}: S = 7/2) และสัญญาณที่มีความเข้มต่ำอันเนื่องมาจากนิวเคลียร์สปินของสองไอโซโทปของกาโดลิเนียม (^{155}Gd: I = 3/2 และ ^{157}Gd: I = 3/2) จากการคำนวณพบว่าสปินฮามิลโตเนียนที่เหมาะสมกับระบบสามารถอธิบายสเปกตราที่เกิดขึ้นได้และพารามิเตอร์ของสปินฮามิลโตเนียนที่เหมาะสมที่สุดกับการทดลองถูกคำนวณด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดและถูกนำมาใช้เพื่อคำนวณระดับพลังงานของสปินของกาโดลิเนียมไอออนด้วยวิธี diagonalization ของสปินฮามิลโตเนียนเมตริกซ์ และตำแหน่งของสัญญาณในสเปกตราที่ได้จากการคำนวณมีค่าสอดคล้องกับการทดลอง การแยกของระดับพลังงานของสปินของกาโดลิเนียมไอออนเมื่อปราศจากสนามแม่เหล็กภายนอกที่คำนวณได้มีค่าเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับอุณหภูมิที่เผาผลึกและการแยกของระดับพลังงานนี้มีค่าน้อยที่สุดเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากสนามผลึกที่มีต่อกาโดลิเนียมไอออนมีค่าต่ำที่สุด

จากการทำ Rietveld refinements ของ patterns การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากผงเซอร์คอน หลังจากที่ผ่านการเผาแล้วพบว่าเซอร์คอนยังคงมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ tetragonal ใน space group $I4_1/amd$ เช่นเดียวกับในผงเซอร์คอนที่ยังไม่ได้ผ่านการเผา แต่มีพารามิเตอร์ของ unit cell เปลี่ยนไปโดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่เผา และพบว่า tetragonality (c/a) ของ unit cell ค่อนข้างคงที่ แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของพารามิเตอร์ a เป็นสัดส่วนกับการเปลี่ยนแปลงของพารามิเตอร์ c. การยึดของพันธะระหว่างเซอร์โคเนียม (หรือกาโดลิเนียม) และออกซิเจนที่ได้จากการคำนวณมีค่ามากที่สุดในเซอร์คอนที่เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและทำให้ผลของสนามผลึกที่มีต่อกาโดลิเนียมไอออนมีค่าต่ำที่สุดซึ่งสอดคล้องกับผลที่คำนวณได้จากการทดลองอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ ผลึกเซอร์คอนเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเข้มเป็นสีเหลืองหรือส้มหลังจากที่ผ่านการเผา จากการวัดสีพบว่าผลึกมีสีเหลืองมากขึ้นและสว่างขึ้นหลังการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเนื่องจากรูปร่างที่เปลี่ยนไปของสนามผลึกรอบกาโด-ลิเนียมไอออนมีผลต่อโดยตรงต่อการเปลี่ยนสถานะของพลังงานเนื่องมาจากการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น ดังนั้นตำแหน่งความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนและการสะท้อนแสงจึงเปลี่ยนไปและทำให้สีที่มองเห็นเปลี่ยนไป

196 หน้า ISBN 974-04-4980-8

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY OF Gd^{3+} IN HEAT-TREATED NATURAL ZIRCON

NUTTAWISIT YASARAWAN 4336101 SCPC/M

M.Sc. (PHYSICAL CHEMISTRY)

THESIS ADVISORS: PONGTIP WINOTAI, Ph.D.,
SAUVAROP LIMCHAROEN, Dr.rer.nat., TANAKORN OSOTCHAN, Ph.D.

ABSTRACT

The room-temperature X-band EPR of a natural zircon crystal before and after heat treatments at 600, 700, 800, 900, and 1000°C in flowing oxygen, each for 6 hours, were investigated with the applied magnetic field direction approximately both perpendicular to the [100] and [001] directions. The obtained spectra originated from microwave energy absorptions due to the transitions between the spin states of gadolinium ions (Gd^{3+}: S = 7/2), which were impure ions in the crystal. This fact was confirmed by the fine structure of Gd^{3+} and the weak hyperfine structures of its two odd isotopes: ^{155}Gd (I = 3/2) and ^{157}Gd (I = 3/2). Angular variation of the peak positions reflected that the symmetry of the surroundings around Gd^{3+} is D_{2d}. Hence, Gd^{3+} has replaced Zr^{4+} in the lattice. An appropriate spin Hamiltonian could be used for describing EPR spectra and the spin Hamiltonian parameters were optimized by the least-square method. The energy levels of Gd^{3+} were also calculated by diagonalizing the spin Hamiltonian matrix. The optimized parameters provided a good fit between the experimental peak positions and the calculated ones. The calculated zero-field levels splittings varied with the different heat treatment temperatures and reached their minimum magnitudes in the zircon heat-treated at 800°C. This indicated that the minimum crystal field effect was obtained at this temperature.

Rietveld refinements of XRD patterns of zircon powder sample showed that the natural zircon remained in the tetragonal phase of the space group $I4_1/amd$ after the heat treatments but the unit cell parameters were changed. The tetragonality (c/a) was almost constant and this indicated that the change of parameter a was proportional to the change of parameter c. The maximum stretching of the bond distances between Zr (or Gd) and O was obtained from the sample heat-treated at 800°C. This resulted in the minimum crystal field effect on Gd^{3+} in the zircon lattice. The zircon crystal samples changed from dark brown to colors which varied from red to yellow after the heat treatments. From the color index measurements, the samples became yellower and brighter and some of them were almost colorless. The observed color change might be due to the change of the crystal field geometry around Gd^{3+} by the effect of the heat treatments. Since the crystal field geometry directly affected the energy levels of Gd^{3+} and also the transitions due to the absorbed photon energy within the range of visible-light radiation, the wavelengths at which the absorptions (also the reflections) occurred should be shifted and thus explains why the observed color was altered.

KEY WORDS: ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE/ EPR/ ZIRCON/ XRD/ RIETVELD REFINEMENT/ CIE-L*a*b* INDEX

196 pp. ISBN 974-04-4980-8