



与光谱学的研究相反,  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体的电子自旋共振方面的研究工作开展得较少, 尤其在国內。这主要是由于如此短的自旋晶格弛豫时间, 使得  $\text{Ti}^{3+}$  的顺磁共振吸收只有在接近于液氮温度时才能观察到。Kornienko 和 Prokhorov<sup>[6]</sup> 在 1960 年首先用电子自旋共振方法研究了  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体。Kack 在 2K 时也观察到了  $\text{Ti}^{3+}$  的共振吸收。他们的研究把  $g_{\parallel} = 1.067$ ,  $g_{\perp} < 0.1$  的吸收线归为  $\text{Ti}^{3+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  进入正常格位的“孤立” $\text{Ti}^{3+}$  吸收产生的。Halliburton 等<sup>[7]</sup> 在 10 K 时也观测到  $g_{\parallel} = 1.06$  的吸收, 并且在低场区还出现了许多与 Ti 有关的吸收峰, 他认为这是  $S = 1$  及  $S = 1/2$  中心造成的。Halliburton 的结果表明  $\text{Ti}^{3+}$  在晶体中的分布, 晶体中的某些自旋杂质离子以及晶体中的残余应力对中心离子的影响均可以在电子自旋共振谱中得到反映。因而, 电子自旋共振 可以作为—种研究晶体质量优劣的手段, 这是光谱学的研究所不能完全取代的。

## 2 实 验

实验样品采用本所自建的感应温场上移法生长的  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体, 并经过高温还原性退火处理, 晶体掺杂浓度 0.2 wt%, 样品为圆柱状, 尺寸  $\phi 3.0 \times 17$  mm, 分别按光轴(c)方向与样品轴方向平行及垂直两种方向切取加工而成。以使实验能在外加磁场沿平行和垂直于光轴方向作波谱记录。实验所用仪器设备为 Varian E-112 电子顺磁共振仪, 微波工作于 X 波段, 场调制频率 100 kHz, 场调制幅度  $10^{-3}$  T, 微波功率 20 mW。样品用液氮冷却。由于实验所用微波功率较高, 并且扫场宽达 0.8 T, 考虑到信噪比等因素, 实验记录温度为 93 K ( $-180$  °C)。场强定标用二苯基苦基肼基(DPPH) ( $g = 2.0036$ )。

## 3 实验分析

图 2 和图 3 分别是外磁场方向与晶体光轴成  $45^\circ$  角和垂直时记录的谱线。总体来看, 两

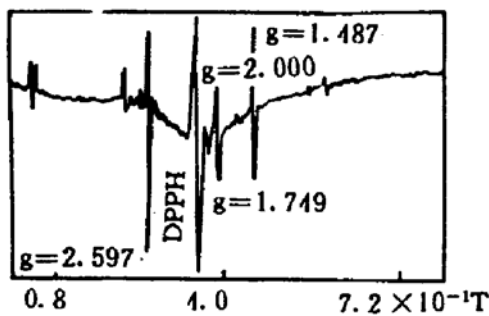


Fig. 2 ESR spectrum for  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal with the external static magnetic field 12 has a  $45^\circ$  angle to the optic axis of the crystal

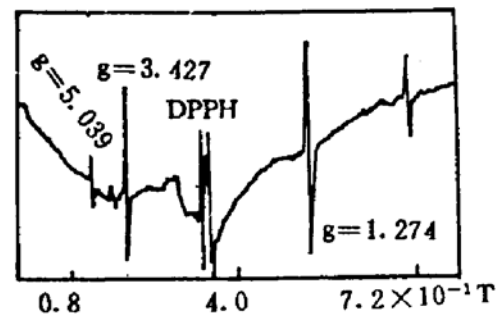


Fig. 3 ESR spectrum for  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal with the external static magnetic field perpendicular to optic axis of the crystal

个方向的谱线均由很宽的吸收线和许多叠加其上的强烈的吸收峰构成, 吸收线宽达  $10^{-1}$  T 量级。这与文献[7]中所观测到的现象相似, 被认为是由于  $\text{Ti}^{3+}$  的强烈的  $L-S$  耦合导致的短自旋-晶格弛豫时间使谱线宽化。在液氮温度区, 谱线的宽化达到了无法辨认的程度。在谱线的基底上叠加的某些强烈的吸收峰, 有些峰甚至在室温下便能观测到。这与文献[7]的结果不尽相同。它与实验所用的样品质量有关。二次电子探针分析表明晶体块料中的微米量级的颗

粒中, 富含 Fe, Cr, Mo, Ni, Cu, Zn, Mn 等元素, 同时含有一定成份的 Si 及稀土元素。这些元素的离子进入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质后在 O<sup>2-</sup> 八面体所构成的晶体场中, 或在由于 (O<sup>2-</sup> 或 Al<sup>3+</sup>) 离子空位所导致的畸变八面体场中产生的能级分裂, 表现出强烈的顺磁特性从而形成共振吸收。

根据上述元素在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体及相似晶体场中的顺磁共振的有关文献资料, 可以对其中的一些强谱线予以甄别:

### 3.1 Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup> 等构成的各向同性强吸收峰

如图 2 和图 3 所示, 在  $g \approx 2.0$  处形成的近似各向同性的三个强吸收线是由: ①  $g_{\perp} = 2.004$  的 Fe<sup>3+</sup> 及 Mn<sup>2+</sup>, ②  $g_{\perp} = 1.963$  的 Cr<sup>3+</sup>, ③  $g_{\perp} = 1.929$  的 Mo<sup>3+</sup> 等三个吸收峰构成, 与文献[8]和文献[9]给出 Fe<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中 290 K 时的  $g$  值分别为  $g = 2.003$ , 和  $g_{\parallel} = 1.982 \pm 0.002$ ,  $g_{\perp} = 1.979 \pm 0.009$  相对应, 第三个峰可以认为是 Mo<sup>3+</sup> 形成的。因为 Mo<sup>3+</sup> 与 Cr<sup>3+</sup> 有相同的外层电子配置而又具有比 Cr<sup>3+</sup> 大的  $L-S$  耦合常数<sup>[10]</sup>。由二次微扰理论得出的关系<sup>[11]</sup>  $\mathcal{G} = g_l l + 2\lambda\Lambda$  可知, Mo<sup>3+</sup> 的  $g$  因子比 Cr<sup>3+</sup> 有一定的差别。式中  $\mathcal{G}$  为张量形式的共振吸收  $g$  因子,  $g_l$  为自由电子的  $g$  因子,  $\lambda$  为  $L-S$  耦合常数,  $\Lambda$  为  $L-S$  耦合张量。

Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 的 3d<sup>5</sup> 低自旋态及 Cr<sup>3+</sup> 的 3d<sup>3</sup>, Mo<sup>3+</sup> 的 4d<sup>3</sup> 在畸变八面体的晶体场中, 都具有轨道非简并的基态<sup>[12]</sup>。因而  $L-S$  耦合作用较小, 故而在室温下便可以观测到其电子自旋共振吸收线。

### 3.2 Ti<sup>2+</sup> 双量子吸收线

图 2 中的  $g \approx 2.597$  的强吸收峰及其下的六小峰与文献[13]观测的吸收线十分相似。而间隙位的 Ti<sup>3+</sup> 经过还原性退火处理后在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中可以形成具有四方畸变微扰的八面体场的 Ti<sup>2+</sup>, 其 <sup>3F</sup> 态的分裂基态为轨道单态<sup>3A<sub>2g</sub></sup><sup>[14]</sup>。因而可以类似地认为该强吸收线是由 Ti<sup>2+</sup> 的  $\Delta M = 2$  的能级跃迁产生的, 其下的小吸收峰是由 Ti 的同位素 <sup>47</sup>Ti 和 <sup>49</sup>Ti 的超精细分裂造成的, 并由谱中算出超精细耦合  $A/c = 36.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 。

### 3.3 Fe<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 的吸收线

对于  $H \perp C$  的谱线中的高  $g$  值的吸收线, 由(1)式均表明其自旋-轨道耦合常数  $\lambda$  为负值。在  $g = 3.427$  的吸收线与 Fe<sup>2+</sup> 在 MgO 晶体中的吸收线  $g = 3.4277$ <sup>[15]</sup> 相似, 因而可相应地归因于 Fe<sup>2+</sup> 的 <sup>5D</sup> 的轨道非简并的基态的自旋分裂间的共振吸收。同理, 根据 Co<sup>2+</sup> 在基质 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中的电子自旋共振测量值  $g_{\parallel} = 2.316$ ,  $g_{\perp} = 4.98$ <sup>[16]</sup>, 可以认为图 3 中  $g_{\perp} = 5.039$  处的吸收是由 Co<sup>2+</sup> 造成的。

**结 论** 实验对 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的电子自旋共振研究, 发现了许多在液氮温度附近便出现的强的共振吸收谱线, 这是其他有关文献所不曾报道的。根据相关元素在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体及相应晶场基质中的电子自旋共振研究的有关文献的对比, 能够解释部分强的吸收线。而 3d<sup>1</sup> 的 Ti<sup>3+</sup>, 由于基态能级的分裂很小, 致使自旋-轨道耦合作用仍然十分强烈, 使得对 Ti<sup>3+</sup> 的观测需要在更低的温度下进行。另外, 有些尖锐的吸收线尚未能圆满解释, 这主要是由于晶体生长过程所引进的杂质离子吸收造成的, 说明实验用的样品存在较多的杂质元素及一定的晶体内应力。因此, 电子自旋共振谱的研究是一种鉴别晶体质量优劣的有力手段。

本实验是在中国科学院上海原子核物理研究所屠铁诚, 董纪荣先生的大力帮助下完成的, 并得到了乔景文, 张强, 王浩炳, 庄漪等先生的帮助, 在此一并表示致谢。

## 参 考 文 献

- [1] P. F. Moulton, Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Opt. Soc. Amer. C*, 1986, **3**(1) : 125~133
- [2] P. Albers, E. Stark, G. Huber, Continuous-wave laser operation and quantum efficiency of titanium-doped sapphire. *J. Opt. Soc. Amer. B*, 1986, **3**(1) : 134~139
- [3] R. R. Joyce, P. L. Richards, Far-infrared spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Ti, V, and Cr. *Phys. Rev.*, 1969, **179**(2) : 375~380
- [4] D. S. McClure, Optical spectral of transition-metal ions in corundum. *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**(10) : 2757~2779
- [5] E. D. Nelson J. Y. Wong, A. L. Schawlow, Far infrared spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti. *Phys. Rev.*, 1967, **156**(2) : 298~308
- [6] L. S. Kornienko, A. M. Prokhorov, Electronic paramagnetic resonance of the Ti<sup>3+</sup> ion in corundum. *Soviet Phys. -JETP.*, 1960, **11** : 1189~1190
- [7] L. E. Hallibretton, M. P. Scripsick, An investigation of ESR spectra in Ti-doped sapphire. *Proc. SPIE*, 1986, **681** : 109~112
- [8] S. A. Al' tshuler, B. M. Kozykev, *Electron Paramagnetic Resonance*. Academic Press, New York, 1964, 139
- [9] S. A. Al' tshuler, B. M. Kozykev, *Electron Paramagnetic Resonance*. Academic Press, New York, 1964, 107
- [10] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1972 : 336
- [11] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1972 : 279
- [12] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1972 : 298,303
- [13] J. Schneider, A. Pauber, Electron spin resonance of Ti<sup>2+</sup> in ZnS. *Phys. Lett.*, 1966, **21**(4) : 380~381
- [14] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1972 : 294
- [15] W. Low, Paramagnetic resonance and optical spectra of divalent iron in cubic field, I. Theory. *Phys. Rev.*, 1960, **118**(4) : 1119~1130
- [16] S. A. Al' tshuler, B. M. Kozykev, *Electron Paramagnetic Resonance*. Academic Press, New York, 1964 : 140

An Investigation of ESR Spectra of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystal

Liu Jianhua      Deng Peizhen      Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics &amp; Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 17 November 1993; revised 2 May 1994)

**Abstract** Strong L-S coupling effect of the paramagnetic center Ti<sup>3+</sup> ions in Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal allows the observation of electron spin resonance (ESR) absorption spectra of Ti<sup>3+</sup> ions only at about the liquid helium temperature. Spectra with steep peaks of impurity ions superposed on the extremely broadened Ti<sup>3+</sup> ion absorption lines have been observed at 93 K. Spin transitions occurring within the respective ground states of Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> etc. impurity ions and Ti<sup>2+</sup> ions double-quantum transition, as well as Ti isotopes hyperfine splittings are assigned.

**Key words** Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal, electron spin resonance.