

# Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中 Ti<sup>3+</sup> 离子的 电子顺磁共振研究

刘建华 邓佩珍 于福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 通过对 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的不同取向的电子顺磁共振(EPR)研究, 认为在 93 K 温度下观测到的  $g_{\parallel} = 2.00$  的强烈各向异性的共振线是来自于 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中的 Ti<sup>3+</sup> 离子 <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 能态的中间能级 <sup>1</sup>E<sub>g</sub> 的顺磁共振吸收。而室温下观察到的  $g \approx 2.00$  的吸收线是由 Ti<sup>3+</sup> 离子 <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 能态上能级 <sup>2</sup>A<sub>1</sub> 的共振吸收产生的。由晶体场理论进行的计算与上述结果基本符合。

**关键词** Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 电子顺磁共振。

## 1 引 言

1960年由 Kornienko 和 Prokhorov<sup>[1]</sup> 最早对 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行的电子顺磁共振波谱研究, 把在液氮温度下看到的  $g_{0\parallel} = 1.067$ ,  $g_{0\perp} < 0.1$  的共振吸收线归为是 Ti<sup>3+</sup> 离子在 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体畸变八面体场中分裂的 <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 能态中的最低能级 <sup>1</sup>E<sub>g</sub> 产生的。在此后的研究中认为这种在超低温下才能看到的 Ti<sup>3+</sup> 的共振吸收是由于 Ti<sup>3+</sup> 离子在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中存在强烈的自旋-晶格耦合作用<sup>[2, 3]</sup>, 因而具有非常短的自旋晶格弛豫时间  $T_1$ , Nelson<sup>[2]</sup> 采用的近似关系认为  $T_1$  约为  $4 \times 10^{-11}$  s。Halliburton *et al*<sup>[4]</sup> 因而在他们所进行的 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的电子顺磁共振研究中也把只有在 10 K 以下才能看到的  $g_{\parallel} = 1.07$  的吸收线认为是 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中“孤立”(isolated)的 Ti<sup>3+</sup> 离子的共振吸收。但是 Lambe<sup>[5]</sup> 甚至在室温 300 K 下却发现了与 Ti<sup>3+</sup> 具有等电子结构的 V<sup>4+</sup> 离子在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中的电子顺磁共振吸收谱, 而且这种中心位于  $g \approx 1.97$  的吸收谱具有各向同性。尽管 Wong<sup>[6]</sup> 对他们的样品中的 V<sup>4+</sup> 的远红外吸收光谱的研究对此持有异意, 认为 Lambe 所观察到的吸收线是 VO<sup>2+</sup> 的复合体<sup>[7]</sup>产生的。然而根据 3d<sup>1</sup> 离子(V<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>) 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的远红外吸收光谱分析, V<sup>4+</sup> 和 Ti<sup>3+</sup> <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 能态能级的最大分裂分别为 52.8 cm<sup>-1</sup> 和 107.5 cm<sup>-1</sup><sup>[2, 3]</sup>。在 300 K 时已有近 78% 的 V<sup>4+</sup> (和 60% 的 Ti<sup>3+</sup>) 粒子数被热激发到 <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 能态的最高分裂能级 <sup>2</sup>A<sub>1</sub>, 因而 Lambe 在此条件下观察到的决不是来自如 Kornienko *et al* 所看到的强烈各向异性的 3d<sup>1</sup> 电子 <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 能态最低能级的共振吸收。对于 3d<sup>1</sup> 离子在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的顺磁特性的一个比较完美的理论是由 MacFarlane *et al*<sup>[7]</sup> 在考虑了动态 Jahn-Teller 效应后所建立的二级近似理论, 能比较符合实验结果地指出 3d<sup>1</sup> 在八面体中 <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 能态各能级的  $g$  因子。但是, 对于 <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 能态中非最低能级的  $g$  因子, 似乎没有明确的电子顺磁共振的实验证据, 尤其是对中间的 <sup>1</sup>E<sub>g</sub> 能

级, 仅有远红外吸收光谱的研究, 而 ${}^2T_2$ 能态上能级 ${}^2A_1$ 仅有理论计算。作者曾对国产原料生长的高浓度的  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体进行过电子自旋共振波谱分析<sup>[8]</sup>, 但由于样品中存在较多的杂质而未能收到预期效果。本文因此用进口高纯原料生长的  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体进行了电子顺磁共振研究, 得到了一些新的结果, 并用晶体场理论进行了分析。

## 2 实 验

本实验样品由高纯原料采用本所自创感应温场上移法(IFUS)生长的  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体, 并经过高温还原性气氛退火处理, 晶体掺杂浓度 0.02 wt%, 样品尺寸 #1:  $\phi 3.0 \times 15$  mm, #2:  $\phi 3.0 \times 25$  mm, 分别按光轴( $c$ )方向与样品机械轴方向平行及垂直两种方向切取加工而成。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。实验记录温度为 93 K。场强定标用 DPPH( $g = 2.0036$ )<sup>[8]</sup>。本次实验进行了相对准确的不同取向的波谱测量, 对 #2 号样品在磁场平行于和垂直于光轴, 即  $H//c$  和  $H \perp c$  的方向上得到了比较清晰的共振吸收波谱, 图 1, 图 2 和图 3, 图 4 分别是 #2 号样品在 93 K 和室温下的  $H//c$  和  $H \perp c$  的电子顺磁共振吸收谱。

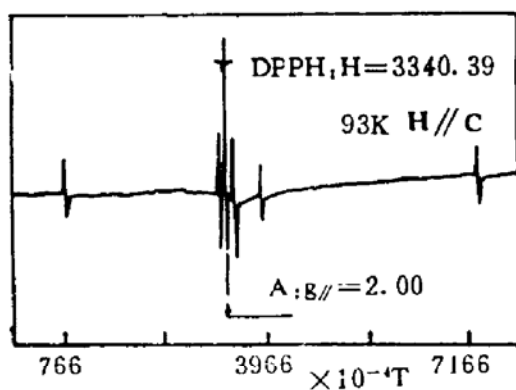


Fig. 1  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  EPR spectrum obtained at 93 K with  $H//c$

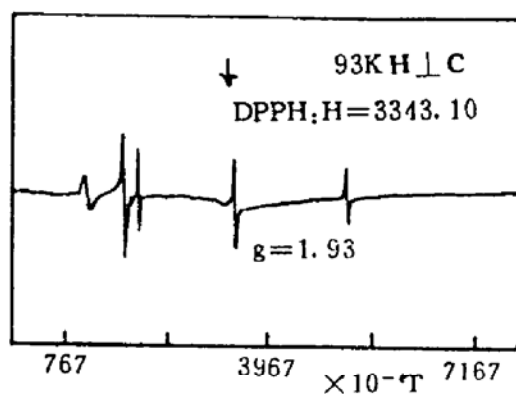


Fig. 2  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  EPR spectrum obtained at 93 K with  $H \perp c$

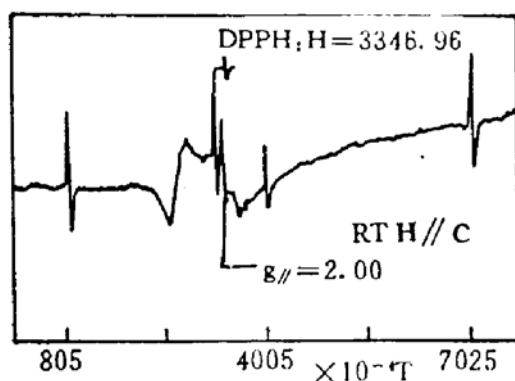


Fig. 3  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  EPR spectrum obtained at room temperature with  $H//c$

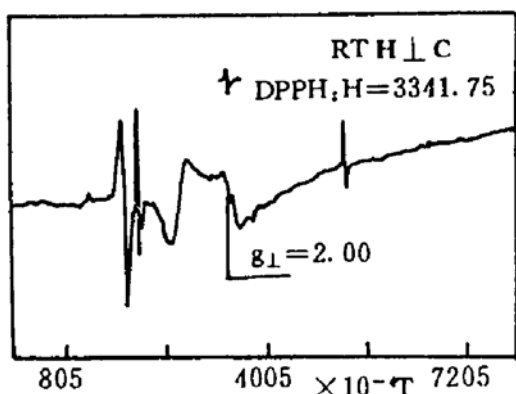


Fig. 4  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  EPR spectrum obtained at room temperature with  $H \perp c$

## 3 讨论与分析

注意到图 1 中的  $g// = 2.00$  的强吸收线 A, 只有当  $H//c$  时才出现, 其他任何角度下均未发现有  $g// = 2.00$  的吸收谱线。这与以前的实验<sup>[8]</sup>中的结果不同。文献[8]的结果表明样品在

不同角度下均有  $g_{\parallel} \approx 2.00$  的三条强吸收线, 据此可以肯定在文献[8]中看到的确是  $\text{Fe}^{3+}$  等造成的各向同性杂质吸收<sup>[9]</sup>。这与 Halliburton 的结果相似。Halliburton 认为他在 77 K 看到的  $H//c$  的中央强线是  $\text{Cr}^{3+}$  造成的。由于他未对谱线进行数值标定, 且未给出其他方向下该线的情况, 同时图中未出现在室温下便能看到的  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  的超精细线分裂, 因而作者的结论尚不明确。

由于至今尚未有确切的电子顺磁共振谱的证据, 因此本文认为图 1 中的 A 线为  $\text{Ti}^{3+}$  离子的  $^2T_{2g}$  能态中间能级  $^1E_{\frac{1}{2}}$  的共振吸收产生的。而图 3 和图 4 中的  $g \approx 2.00$  的吸收线是由  $\text{Ti}^{3+}$   $^2T_{2g}$  能态上能级  $^2A_1$  产生的。这是因为 93 K 和室温下  $^1E_{\frac{1}{2}}$  和  $^2A_1$  两能级上所具有的粒子数分别占总粒子数的 56% 和 60%。

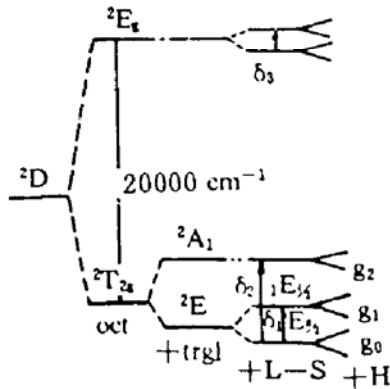


Fig. 5 Energy splitting diagram of  $3d^1$  electronic state  $^2D$  in trigonal distorted octahedral crystal field

应用晶体场理论, 可以对  $3d^1$  在三方畸变的八面体中的  $g$  因子作了初步分析。如图 5 所示的  $\text{Ti}^{3+}$  位于八面体晶场中的能级分裂示意图<sup>[3]</sup>, 激发态和下能态分别为  $^2E_g$  和  $^2T_{2g}$ , 经过三方畸变场的进一步作用下能态  $^2T_{2g}$  分裂为  $^2E$  和  $^2A_1$ 。根据 Wertz<sup>[10]</sup> 的理论, 各态波函数为

$$\text{激发态 } ^2E_g: \quad \sqrt{\frac{2}{3}} | \pm 1 \rangle \mp \sqrt{\frac{1}{3}} | \pm 2 \rangle \quad (1)$$

$$\text{下能态 } ^2T_{2g}: \quad \begin{cases} |0\rangle \\ \sqrt{\frac{1}{3}} | \pm 1 \rangle \pm \sqrt{\frac{2}{3}} | \mp 2 \rangle \end{cases} \quad (2)$$

式中 Dirac 符号中只表示了轨道磁量子数  $M$ , 自旋磁量子数  $M_s$  未计入。上式所表示的波函数,  $Z$  轴取平行于立方体对角线方向。对  $3d^1$  离子,  $M = 2, 1, 0, -1, -2$ 。当进一步考虑到自旋-轨道耦合作用后, 则必须计及自旋波函数  $|s\rangle$ 。

令:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \sqrt{1/3} | +1 \rangle + \sqrt{2/3} | -2 \rangle, & \phi_2 &= \sqrt{1/3} | -1 \rangle - \sqrt{2/3} | +2 \rangle, \\ \phi_3 &= |0\rangle, & \phi_4 &= \sqrt{2/3} | +1 \rangle - \sqrt{1/3} | -2 \rangle, \\ \phi_5 &= \sqrt{2/3} | -1 \rangle + \sqrt{1/3} | +2 \rangle, & |s_1\rangle &= | +1/2 \rangle, & |s_2\rangle &= | -1/2 \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

考虑到  $L-S$  耦合导致的附加能量后,  $^2T_{2g}$  能态简并的  $E_g$  (即  $\phi_1$  和  $\phi_2$ ) 能级将由以下 Hamiltonian 量分裂:

$$\mathcal{H}_{s-o} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda(L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z) \quad (4)$$

式中  $\lambda$  为  $L-S$  耦合常数。对  $\text{Ti}^{3+} 3d^1$  自由离子,  $\lambda = 154 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup> 当考虑  $Z$  方向的  $L-S$  耦合, 计算附加能量

$$\Delta W_i = \langle \phi_i S | \lambda L_z S_z | \phi_i S \rangle, \quad i = 1, 2 \quad (5)$$

将  $\phi_i$  及  $|s_i\rangle$  代入(4)式, 可得

$$\Delta W_1 = -\lambda/2, \quad \Delta W_2 = +\lambda/2 \quad (6)$$

因此  $^2E$  分裂的两个能级  $^1E_{\frac{1}{2}}$  和  $^1E_{\frac{3}{2}}$  的波函数可以表示为

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 |s_1\rangle + \phi_2 |s_2\rangle), \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 |s_2\rangle + \phi_2 |s_1\rangle) \quad (7)$$

将(3)式代入(7)式则有

$$\psi_0 = (1/\sqrt{2})[(\sqrt{1/3}|+1, 1/2\rangle + \sqrt{2/3}|-2, 1/2\rangle) + (\sqrt{1/3}|-1, -1/2\rangle - \sqrt{2/3}|2, -1/2\rangle)] \quad (8)$$

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\sqrt{1/3}|+1, -1/2\rangle + \sqrt{2/3}|-2, -1/2\rangle) + (\sqrt{1/3}|-1, +1/2\rangle - \sqrt{2/3}|2, +1/2\rangle) \quad (9)$$

<sup>2</sup>T<sub>2</sub> 能态的上能级<sup>2</sup>A<sub>1</sub> 波函数为

$$\psi_2 = \phi_s |s\rangle = |0, \pm 1/2\rangle \quad (10)$$

考虑到 Jahn-Teller 效应使激发态的分裂  $\delta_3 = 1850 \text{ cm}^{-1}$ [13], 激发态<sup>2</sup>E<sub>g</sub> 的波函数可以表示为

$$\psi_3 = \phi_4 |s\rangle, \quad \psi_4 = \phi_5 |s\rangle \quad (11)$$

|s> 代表 Kramer 简并。

当对晶体施加外磁场 *H* 时, 各能级将发生自旋分裂, 于是系统的 Hamiltonian 可表示为

$$\mathcal{H} = \beta H \cdot (L + g_e S) + \lambda L \cdot S \quad (12)$$

考虑到二级修正后的有效 *g* 因子可表示为张量形式

$$g = gI + 2\lambda A \quad (13)$$

$$A = - \sum_n \frac{\langle G | L | n \rangle \langle n | L | G \rangle}{W_n^0 - W_G^0} \quad (14)$$

式中 *A* 为二阶轨道张量, |*G*>, |*n*> 为下能态和第 *n* 个激发态的波函数, *W*<sub>*n*</sub><sup>0</sup>, *W*<sub>*G*</sub><sup>0</sup> 分别表示零级近似的下能态和第 *n* 个激发态的能量[12]。

由各能级波函数及(13)式、(14)式, 可以分别计算系统下能态中各能级的 *g* 因子, 详细计算可参见附录。

Table 1. Reported parameters and our results for 3d<sup>1</sup> ions in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

para.	Ti <sup>3+</sup> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			V <sup>4+</sup> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ti <sup>3+</sup> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	value	type	ref.	value	type	ref.	cal.	EPR
<i>g</i> <sub>0//</sub>	1.067	ESR	[1]	1.43	IR	[3]	1.98	
<i>g</i> <sub>0⊥</sub>	<0.1	ESR	[1]	<0.2	IR	[3]	-0.01	
<i>g</i> <sub>1//</sub>	2.0	IR	[3]	1.43	IR	[3]	1.98	2.00
<i>g</i> <sub>1⊥</sub>	0.0	IR	[3]	<0.2	IR	[3]	-1.10	
<i>g</i> <sub>2//</sub>	1.9	cal.	[7]	1.97	ESR	[5]	2.0	2.00
<i>g</i> <sub>2⊥</sub>	2.0	cal.	[7]	1.97	ESR	[5]	1.98	2.00
$\delta_1$	37.8 cm <sup>-1</sup>	IR	[2]	28.1 cm <sup>-1</sup>	IR	[3]		
$\delta_2$	107.5 cm <sup>-1</sup>	IR	[2]	53 cm <sup>-1</sup>	IR	[3]		

表 1 列出了文献报道的 Ti<sup>3+</sup> 及 V<sup>4+</sup> 离子的 *g* 因子, 和本文采用晶体场理论计算及实验观测的 Ti<sup>3+</sup> 各能级的 *g* 因子。从表中可以看出, 对 Ti<sup>3+</sup> 离子, 本文计算结果与文献数据基本符合, 主要偏差表现在 *g*<sub>0//</sub> 和 *g*<sub>1⊥</sub>。本文的计算给出的 *g*<sub>0//</sub> = *g*<sub>1//</sub>。对于 Ti<sup>3+</sup> 这虽然与文献数据不尽相同, 但这一特性却符合 V<sup>4+</sup> 的结果, 即 *g*<sub>0//</sub> = *g*<sub>0//</sub>。而且室温下 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 EPR 谱也与本文所计算的 *g*<sub>2//</sub> 及 *g*<sub>2⊥</sub> 值很接近, 表现出一种近似各向同性。而这也正是 V<sup>4+</sup> 离子所反映出来的。

总而言之, 本文所采用的晶体场理论进行的计算, 在很大程度上能很好地反映 V<sup>4+</sup> 离子在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的顺磁特性, 对 Ti<sup>3+</sup> 离子的计算也与实验结果符合得较好。对比 Ti<sup>3+</sup> 离子超低温

的文献数据, 则存在一定的误差。这种误差来源于晶体场理论本身的不精细性, 即它反映不出由于核电荷数的变化而导致的成键特性(共价性)的微小变化, 同时也不能精确反映顺磁离子  $L-S$  耦合常数  $\lambda$  受晶体场的影响程度。另外, 实验本身由于扫场范围大(达 0.8 T), 也存在一定的实验误差。

**结 论** 通过上述实验结果的分析 and 理论计算, 作者认为在 93 K 温度下所观测到的强烈的各向异性的强吸收线, 和在室温下所观测到的  $g = 2.00$  的吸收线, 是来自于  $Ti^{3+}$  离子下能态中的  ${}^1E_{3/2}$  能级和  ${}^2A_1$  能级的顺磁共振吸收。本文的低温实验结果与 Joyce 的远红外光谱测量所得到的结果相符合。至于, 波谱中的其他谱线的标定工作将有待进一步的研究分析。

本实验得到了中国科学院上海原子核物理研究所屠铁诚先生的大力帮助, 同时得到了中国科学院上海光学精密机械研究所乔景文, 王浩炳等先生的帮助, 在此表示衷心的感谢。

## 附 录

有关  $3d^1$  各能级  ${}^1E_{3/2}$ ,  ${}^1E_{1/2}$  及  ${}^2A_1$  的  $g$  因子的计算, 有如下参数:  $\delta_1 = 37.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_2 = 107.5 \text{ cm}^{-1}$ [3];  $\delta_3 = 1850 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 20000 \text{ cm}^{-1}$ [13];  $\lambda = 0.7 \times 154 \text{ cm}^{-1} = 107.8 \text{ cm}^{-1}$ ;  $g_0 = 2.0023$ [11]。

由(13)、(14)式, 可得如下张量

$$\Delta_{ii} = - \frac{|\langle \psi_0 | L_i | \psi_1 \rangle|^2}{\delta_1} - \frac{|\langle \psi_0 | L_i | \psi_2 \rangle|^2}{\delta_2} - \frac{|\langle \psi_0 | L_i | \psi_3 \rangle|^2}{\Delta - \delta_3/2} - \frac{|\langle \psi_0 | L_i | \psi_4 \rangle|^2}{\Delta + \delta_3/2} \quad (15)$$

式中  $i = Z, X$ , 对于  $g_0$ :

$$\Delta_{zz} = - \frac{1}{\Delta - \delta_3/2} - \frac{1}{\Delta + \delta_3/2} \approx - \frac{2}{\Delta}$$

$$\Delta_{xx} \approx - \frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\delta_2}$$

$$g_{0//} = g_0 - \frac{4\lambda}{\Delta} = 2.0023 - \frac{4 \times 107.8}{20000} \approx 1.98$$

$$g_{0\perp} = g_0 - \frac{2\lambda}{\delta_2} - \frac{2\lambda}{\Delta} = 2.0023 - \frac{2 \times 107.8}{107.5} - \frac{2 \times 107.8}{20000} \approx -0.01$$

同理可计算:

$$g_{1//} = 1.98, \quad g_{1\perp} = -1.10$$

$$g_{2//} = 2.00, \quad g_{2\perp} = 1.98$$

## 参 考 文 献

- [1] L. S. Kornienko, A. M. Prokhorov, Electronic paramagnetic resonance of the  $Ti^{3+}$  ion in corundum. *Sov. Phys. -JETP.*, 1960, 11(5): 1189~1190
- [2] E. D. Nelson, J. Y. Wong, A. L. Schawlow, Far infrared spectra of  $Al_2O_3:Cr$  and  $Al_2O_3:Ti$ . *Phys. Rev.*, 1967, 156(2): 298~308
- [3] R. R. Joyce, P. L. Richards, Far-infrared spectra of  $Al_2O_3$  doped with Ti, V, and Cr. *Phys. Rev.*, 1969, 179(2): 375~380

- [4] L. E. Hallbreton, M. P. Squires, An investigation of ESR spectra in Ti-doped sapphire. *Proc. SPIE*, 1986, **681**: 109~112
- [5] J. Lambe, C. Kikuchi, Spin resonance of V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev.*, 1960, **118**(1): 71~77
- [6] J. Y. Wong, M. J. Berggren, A. L. Schawlow, Far-infrared spectrum of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:V<sup>4+</sup>. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(2): 835~842
- [7] R. M. MacFarlane, J. Y. Wong, Dynamic Jahn-Teller effect in octahedrally coordinated  $d^1$  impurity systems. *Phys. Rev.*, 1968, **186**(2): 250~258
- [8] 刘建华, 邓佩珍, 干福熹, Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的 ESR 谱研究. *光学学报*, 1995, **15**(4): 441~444
- [9] 金通政, 韩世莹, 睦云霞,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶中的 Fe<sup>3+</sup> 离子的电子顺磁共振. *物理学报*, 1988, **37**(1): 147~151
- [10] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1972, 311
- [11] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1972, 297
- [12] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1972, 278~279
- [13] D. S. McClure, Optical spectral of transition-metal ions in corundum. *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**(10): 2757~2779

## Studies on Electron Paramagnetic Resonance of Ti<sup>3+</sup> Ions in Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystal

Liu Jianhua      Deng Peizhen      Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 23 November 1994; revised 26 December 1994)

**Abstract** EPR studies on Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal with different orientations of the optical axis of  $c$  with respect to the static magnetic field were performed at 93 K and room temperature. A strongly anisotropic resonant line at 93 K with  $g_{\parallel} = 2.00$ , and lines with  $g = 2.00$  at room temperature were attributed respectively to the electronic spin transitions of the first and upper excitation energy level  $^1E_{1/2}$  and  $^2A_1$  of the ground state of Ti<sup>3+</sup> ions in Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal. The assignments were in agreement with both the far infrared spectral measurements and  $g$  factor calculations using crystal field theory.

**Key words** electron paramagnetic resonance(EPR), Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal