

文章编号:1004-4213(2010)12-2183-7

# 掺有 $\text{Ni}^{2+}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的基态精细光谱、 晶体局域结构和 Jahn-Teller 效应\*

殷春浩, 焦杨, 神干, 李富强, 朱姗姗

(中国矿业大学 理学院, 江苏 徐州 221008)

**摘 要:**应用晶体场理论和不可约张量算符方法构造了  $3d^2/3d^8$  态离子在  $C_{3v}$  对称晶场中包含自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用、自旋-其它轨道相互作用和其它轨道-其它轨道相互作用四种微观磁效应的 45 阶可完全对角化的能量哈密顿矩阵. 利用该矩阵, 计算了  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的光谱精细结构和晶体局域结构, 深入研究了  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用、自旋-其它轨道相互作用和其它轨道-其它轨道相互作用和它们对光谱精细结构的影响及 Jahn-Teller 效应. 理论计算值和实验值相符合. 研究发现, 掺杂没有改变晶体的对称性, 同时发现并合理解释了  $\text{Ni}^{2+}$  对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体基态精细光谱中 Jahn-Teller 效应的存在机理.

**关键词:**  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 掺杂; 晶体局域结构

**中图分类号:** 7170C; 7630F

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3788/gzxb20103912.2183

## 0 引言

单晶  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体是一种重要的氧化物光学晶体和优良的激光晶体, 具有较高的热导率和较低的线膨胀系数<sup>[1]</sup>. 其结构存在着缺陷与空位, 容易通过掺杂、离子注入等技术调控晶体的某些性能和指标<sup>[2]</sup>. 当在晶体中掺入  $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等过渡金属离子后, 这些离子将取代  $\text{Al}^{3+}$  离子成为中心离子, 引起晶体局域结构发生变化, 影响晶体的光学和磁学性质<sup>[3-6]</sup>. 近年来,  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体在半导体制备、复合镀层工艺、等离子技术、纳米复相陶瓷的制备等工业产品制造和技术中都有广范的应用, 特别是作为催化剂被广范的应用在工业产品的制备中. 利用过渡金属离子和基质晶体之间的相互作用的调变来控制其结构和性能取得了令人兴奋的进展<sup>[6-8]</sup>.

基质晶体  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中络离子  $(\text{AlO}_6)^9$  的局域空间结构近似为  $C_{3v}$  对称. 掺入  $\text{Ni}^{2+}$  杂质离子后, 它们取代  $\text{Al}^{3+}$  离子成为中心离子. 由于  $\text{Ni}^{2+}$  离子与  $\text{Al}^{3+}$  离子的半径、质量、电负性和电子云分布存在着差异, 进入基质晶体后, 必将引起晶体局域结构发生畸变, 造成光谱的精细结构发生变化<sup>[3]</sup>. 而  $\text{Ni}^{2+}$

离子在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体中的光谱与其所处的晶体场环境密切相关, 研究其光谱能得到晶体材料的光学、磁学、微观结构、高压行为以及相变等大量的微观信息. 本文在考虑自旋-轨道(SO)相互作用的基础上, 进一步考虑到前人忽略的自旋-自旋(SS)相互作用、自旋-其它轨道(SOO)相互作用和轨道-轨道相互作用(OO)和 Trees 修正, 应用晶体场理论和不可约张量方法构造了三角对称晶场中  $3d^2/3d^8$  态离子的 45 阶可完全对角化的能量哈密顿矩阵, 计算了  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的精细光谱, 理论计算值和实验值相符. 结合点电荷模型和配体平面移动模型, 研究了  $\text{Ni}^{2+}$  离子掺入到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体后引起的局域结构的畸变, 掺杂没有改变晶体结构的对称性,  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的光谱精细结构受自旋-轨道(SO)相互作用的影响最大, 其次依次为自旋-自旋(SS)相互作用、自旋-其它轨道(SOO)相互作用和轨道-轨道(OO)相互作用. 发现了  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的基态能级中存在着 Jahn-Teller(J-T)效应. 合理解释了  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体基态精细光谱中 J-T 效应的存在机理.

## 1 理论方法

$\text{Ni}^{2+}$  离子属于  $3d^8$  电子组态, 处于相同的近似为  $C_{3v}$  对称的晶场中, 如图 1.

\* 国家教育部留学回国人员实验室建设科研基金(2003.18) 和中国矿业大学优秀创新团队基金(2004ZCX012)资助  
Tel: 029-88204271      Email: chunhaoyin@sohu.com  
收稿日期: 2010-09-09      修回日期: 2010-10-29

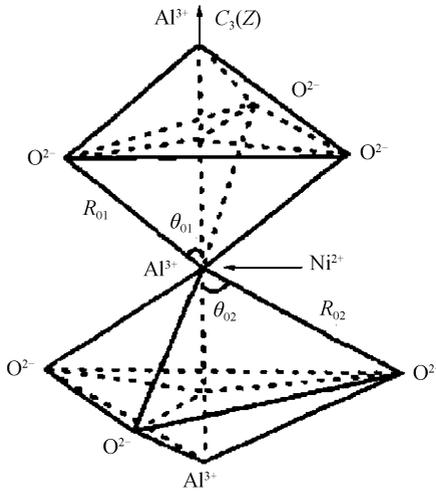


图1 Ni<sup>2+</sup> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的局域结构  
Fig. 1 The local structure of Ni<sup>2+</sup> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

在晶体场理论中, 3d<sup>2</sup>/3d<sup>8</sup> 态离子的哈密顿量可表示为<sup>[4-5]</sup>

$$H = H_E(B, C) + H_{CF}(B_{20}, B_{40}, B_{43}) + H_{SO}(\xi) + H_{Trees}(\alpha) + H_{SS}(M_0, M_2) + H_{SOO}(M_0, M_2) + H_{OO}(M_0, M_2) \quad (1)$$

式中  $H_E$  为静电库仑相互作用哈密顿量,  $H_{CF}$  为周围环境对离子产生的晶场势哈密顿量,  $H_{Trees}$  为 Trees 修正哈密顿量,  $H_{SO}$  为自旋-轨道相互作用哈密顿量,  $H_{SS}$  为自旋-自旋相互作用哈密顿量,  $H_{SOO}$  为自旋-其它轨道相互作用哈密顿量,  $H_{OO}$  是轨道-轨道相互作用哈密顿量, 统称为微观磁相互作用哈密顿量,  $B$  和  $C$  是 Racah 参量;  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  为三角对称晶场中的三个晶场参量,  $\xi$  为自旋轨道耦合参量,  $\alpha$  为 Trees 修正参量,  $M_0$  和  $M_2$  是微观磁相互作用参量. 采用中间场基函数  $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$ , 利用 Racah 不可约张量算符法, 可构造一个 45 阶的可完全对角化的哈密顿矩阵. 其中  $H_E, H_{CF}, H_{SO}, H_{Trees}, H_{SS}$  的计算公式见文献[6-8].

自旋-其它轨道相互作用矩阵元表示为

$$\langle d^N v SLJM_J | H_{SOO} | d^N v' S'L'J'M'_J \rangle = (-1)^{S+L'-J} W(SLS'L'; J_1) \langle d^N \alpha SL \parallel T^{(11)} \parallel d^N \alpha' S'L' \rangle \quad (2)$$

式中  $\langle d^N \alpha SL \parallel T^{(11)} \parallel d^N \alpha' S'L' \rangle$  为约化矩阵元

$$W(SLS'L'; J_1) = (-1)^{S+L+L'+S'} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ L' & S' & 1 \end{Bmatrix}$$

式中  $\begin{Bmatrix} \dots \\ \dots \end{Bmatrix}$  为  $6j$  符号.

轨道-轨道相互作用矩阵元表示为

表 2 自由 Ni<sup>2+</sup> 离子的参量值<sup>[4,10-11]</sup>

Table 2 Parameters of Ni<sup>2+</sup> in free-ion state

Free-ion	$B_0/\text{cm}^{-1}$	$C_0/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_0/\text{cm}^{-1}$	$\xi_0/\text{cm}^{-1}$	$\langle r^2 \rangle_0/\text{au}$	$\langle r^4 \rangle_0/\text{au}$	$M_0^0/\text{cm}^{-1}$	$M_2^0/\text{cm}^{-1}$
Ni <sup>2+</sup>	1 208	4 459	140	-636	1. 890 4	13. 404 3	0. 339 3	0. 026 4

$$\langle d^N v LSM_L M_S | H_{OO} | d^N v' L' S' M'_L M'_S \rangle = \{ \alpha L(L+1) + \beta G(R_5) + N\delta \} \delta_{vv'} \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} \delta_{M_L M'_L} \quad (3)$$

式中  $\alpha = -14M_0 + 12M_2, \beta = -360M_2, \delta = 84M_0 + 168M_2, G(R_5) = [v(12-v)/2 - 2S(S+1)]/6$ . 高辈数  $v$  列于表 1.

表 1 d<sup>2/8</sup> 电子的高辈数<sup>[9]</sup>

Table 1 Seniority numbers of d<sup>2/8</sup> ion configuration

<sup>S</sup> L	<sup>3</sup> F	<sup>3</sup> P	<sup>1</sup> S	<sup>1</sup> D	<sup>1</sup> G
$v$	2	2	0	2	2

利用  $\langle l^N \alpha SLJM_J | = \sum_{M_S M_L} C(SLM_S M_L, JM_J) \cdot |l^N \alpha SLM_S M_L\rangle$  式可将基函数  $|l^N \alpha SLM_S M_L\rangle$  转化为  $|l^N \alpha SLJM_L\rangle$ , 从而得到以  $|l^N \alpha SLJM_L\rangle$  为基函数的轨道-轨道相互作用矩阵元. 其中  $C(SLM_S M_L, JM_J)$  为 Clebsch-Gordan 系数.

利用矩阵元计算式可得到 3d<sup>2</sup>/3d<sup>8</sup> 态离子在三角对称晶场中相应哈密顿量的全部矩阵元, 构造出一个可完全对角化的 45 阶微扰哈密顿矩阵. 根据群理论, 该矩阵可约化为 3 个 15 阶矩阵. 在无外磁场的情况下, 其中有两个矩阵的本征值是完全简并的. 对角化这三个能量矩阵, 可获得 3d<sup>2</sup>/3d<sup>8</sup> 态离子在三角对称晶场中的能量本征值, 可求出相应的光谱精细结构的能级.

## 2 计算过程及结果

### 2.1 Ni<sup>2+</sup> : $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体基态精细光谱结构的计算

45 阶微扰哈密顿矩阵的可完全对角化矩阵为两个 Racah 参量  $B, C$  和三个晶场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  以及自旋-轨道耦合参量  $\xi$ , Trees 修正参量  $\alpha$ , 磁相互作用参量  $M_0$  和  $M_2$  的函数. 在大量的拟合计算过程中, 采用赵的半自洽场 d 轨道模型<sup>[10]</sup>, 当自由 Ni<sup>2+</sup> 离子掺入晶体后, 由于电子云的伸展, 这些参量会缩小. 按照平均共价键理论, 这种效应可用平均共价因子  $N$  描述, 即

$$B = N^4 B_0, C = N^4 C_0, \alpha = N^4 \alpha_0, \langle r^2 \rangle = N^2 \langle r^2 \rangle_0, \langle r^4 \rangle = N^2 \langle r^4 \rangle_0$$

其中  $B_0, C_0, \alpha_0, \langle r^2 \rangle_0$  和  $\langle r^4 \rangle_0$  分别为自由离子的 Racah 参量、Trees 修正参量和径向期待值. 对于晶体中的离子, 亦采用近似方法计算  $M_0$  和  $M_2$ :  $M_0 = f^2 M_0^0, M_2 = f^2 M_2^0, f$  为轨道缩减因子,  $M_0^0$  和  $M_2^0$  为自由离子的参量值. 自由离子的参量值列于表 2.

利用光谱的实验值来拟合所需的参量,经过大量的拟合计算,得到 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的参量. 拟合计算得到的参量值列于表 3.

表 3 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的拟合参量

Table 3 Calculated parameters of Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal

Crystal	<i>N</i>	<i>f</i>	<i>B</i> <sub>20</sub> /cm <sup>-1</sup>	<i>B</i> <sub>40</sub> /cm <sup>-1</sup>	<i>B</i> <sub>43</sub> /cm <sup>-1</sup>
Ni <sup>2+</sup> : $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	0.94	1434	11848	17443

将拟合的参量代入可完全对角化三角对称的哈密顿矩阵中进行对角化计算,可以得到含有四种微观磁相互作用和 Trees 修正下 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体光谱能级. 分别计算了:1)考虑自旋-轨道(SO)相互作用、自旋-自旋(SS)相互作用、自旋-其它轨道(SOO)相互作用和轨道-轨道相互作用(OO)的 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级;2)考虑自旋-轨道(SO)相互作用、自旋-其它轨道(SOO)相互作用和轨道-轨道相互作用(OO)的 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级;3)考虑自旋-轨道(SO)相互作

用、自旋-自旋(SS)相互作用、轨道-轨道相互作用(OO)的 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级;4)考虑自旋-轨道(SO)相互作用、自旋-自旋(SS)相互作用和自旋-其它轨道(SOO)相互作用的 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级;5)仅考虑自旋-轨道(SO)相互作用的 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级;6)利用  $B_{20} = 0, B_{40} = 11\ 848\ \text{cm}^{-1}, B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7}B_{40}^{\text{cubic}}$  公式将三角场退化成立方场仅考虑自旋-轨道(SO)相互作用的 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级;7)利用  $B_{20} = 0, B_{40} = 11\ 848\ \text{cm}^{-1}, B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7}B_{40}^{\text{cubic}}$  公式将三角场退化成立方场的不考虑四种微观磁相互作用的 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级;8)三角场的不考虑四种微观磁相互作用的 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级. 其计算结果和实验值<sup>[12]</sup>列于表 4.

表 4 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱能级

Table 4 Ground spectra level of Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal

	<i>a</i> /cm <sup>-1</sup>	<i>b</i> /cm <sup>-1</sup>	<i>c</i> /cm <sup>-1</sup>	<i>d</i> /cm <sup>-1</sup>	<i>f</i> /cm <sup>-1</sup>	<i>g</i> /cm <sup>-1</sup>	<i>h</i> /cm <sup>-1</sup>	<i>i</i> /cm <sup>-1</sup>	Exp/cm <sup>-1</sup>
E	0	0	0	0	0	0	0	0	0
A	1.380 9	1.238 8	1.279 6	1.414 9	1.171 2	0	0	0	1.38
E	9 607.6	9 609	9 609.4	9 607.1	9 610.4	9 677.2	10 000	9 884.5	
A	9 808.7	9 807.4	9 812.3	9 809.3	9 811.6	9 889.6	10 000	9 884.5	9 800
E	9 816.3	9 814.8	9 818.3	9 816.9	9 817.4	9 889.6	10 000	9 884.5	
E	10 034	10 036	10 028	10 034	10 029	10 148	10 000	9 884.5	10 050
A	10 186	10 188	10 179	10 186	10 180	10 184	10 000	10 041	
A	10 293	10 289	10 284	10 293	10 281	10 321	10 000	10 041	
A	14 975	14 978	14 976	14 967	14 972	15 268	15 776	15 272	
A	15 162	15 160	15 160	15 155	15 149	15 621	15 776	15 272	
E	15 361	15 360	15 358	15 353	15 348	15 621	15 776	15 272	
E	15 650	15 650	15 643	15 640	15 633	16 096	15 776	15 272	15 800
A	16 772	16 773	16 768	16 760	16 757	16 096	15 776	16 624	16 500
E	16 816	16 816	16 811	16 804	16 799	16 242	15 776	16 624	16 599

## 2.2 Ni<sup>2+</sup> : $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体局域结构的计算

中心金属离子和配体之间采用最近邻点电荷模型,晶场参量  $B_{20}$ 、 $B_{40}$ 、 $B_{43}$  与晶体结构  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $\theta_1$ 、 $\theta_2$  满足关系<sup>[4-5,13]</sup>

$$B_{20} = -\frac{3}{2}eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^3 (3\cos^3\theta_1 - 1) + \left( \frac{1}{R_2} \right)^3 (3\cos^3\theta_2 - 1) \right] \langle r^2 \rangle$$

$$B_{40} = -\frac{3}{8}eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^5 (35\cos^4\theta_1 - 30\cos^2\theta_1 + 3) + \left( \frac{1}{R_2} \right)^5 (35\cos^4\theta_2 - 30\cos^2\theta_2 + 3) \right] \langle r^4 \rangle$$

$$B_{43} = \frac{3}{4}\sqrt{35}eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^5 \sin^3\theta_1 \cos\theta_1 + \left( \frac{1}{R_2} \right)^5 \sin^3\theta_2 \cos\theta_2 \right] \langle r^4 \rangle \quad (4)$$

式中  $R$ 、 $\theta$  为键长和键角,  $eq$  为有效电荷数.

由于掺杂的 Ni<sup>2+</sup> 离子半径(0.078 nm) Al<sup>3+</sup> 离子半径(0.051 nm)的不同,电子云结构差异等原因,杂质离子 Ni<sup>2+</sup> 取代 Al<sup>3+</sup> 后,与周围 6 个氧配体的相互作用将发生改变,引起局域结构的变化. 采用配体平面移动模型,设杂质离子进入基质晶体后,由于电环境的改变,配体平面都沿 C<sub>3</sub> 轴移动,由于上下配体平面所处环境相似,故移动的距离相同. 设杂质离子到上、下配体平面间距离的增量为  $\Delta Z$ ,如图 2.

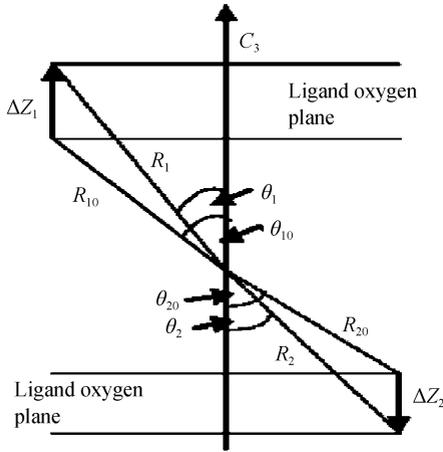


图2 配体平面移动模型  
Fig. 2 Ligand planes displacement model

在配体平面移动模型下,可以得到畸变后的局域结构与配体平面与离子距离改变量之间的关系为<sup>[14]</sup>

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= [(R_{10} \cos \theta_{10} + \Delta Z)^2 + (R_{10} \sin \theta_{10})^2]^{1/2} \\ R_2 &= [(R_{20} \cos \theta_{20} + \Delta Z)^2 + (R_{20} \sin \theta_{20})^2]^{1/2} \\ \theta_1 &= \arctan \left[ \frac{R_{10} \sin \theta_{10}}{R_{10} \cos \theta_{10} + \Delta Z} \right] \\ \theta_2 &= \arctan \left[ \frac{R_{20} \sin \theta_{20}}{R_{20} \cos \theta_{20} + \Delta Z} \right] \end{aligned} \right\} (5)$$

利用拟合所获得的晶场参量  $B_{20}$ 、 $B_{10}$ 、 $B_{13}$  可计算出  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的结构常量及其变化,计算结果列于表 5.

表5  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的结构常量

Table 5 Local structure parameters of  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystal

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^{[15]}$	$\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{exp}$
$R_1/\text{nm}$	0.1857	0.18619
$R_2/\text{nm}$	0.1966	0.19714
$\theta_1/(\text{^\circ})$	63.498	63.195
$\theta_2/(\text{^\circ})$	47.536	47.364
$\Delta Z_1/\text{nm}$	0.000	0.0011
$\Delta Z_2/\text{nm}$	0.000	0.0008
$\Delta \theta_1/(\text{^\circ})$	0.000	-0.3029
$\Delta \theta_2/(\text{^\circ})$	0.000	-0.1715

### 3 分析和讨论

#### 3.1 $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体基态精细光谱掺杂

对于自由  $\text{Ni}^{2+}$  离子,  $^3F$  为基态项,在  $O_h$  立方对称晶场的作用下,  $^3F$  态分裂为  $^3T_{1g}$ 、 $^3T_{2g}$ 、 $^3A_{2g}$  三个态,其中  $^3A_{2g}$  是能量最低的基态.在三角对称晶场 ( $C_{3v}$ 、 $D_3$ 、 $D_{3d}$ ) 作用下,能级发生分裂:  $^3A_{2g} \rightarrow ^3A_2$ ,  $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_2 + ^3E$ ,  $^3T_{2g} \rightarrow ^3A_1 + ^3E$ .在 SO 作用下,谱线进一步分裂为  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $E$  表示的 14 条谱线,再加上 SS、SOO 和 OO 作用后谱线没有发生新的分裂,只产生了平移.其能级分裂如图 3.

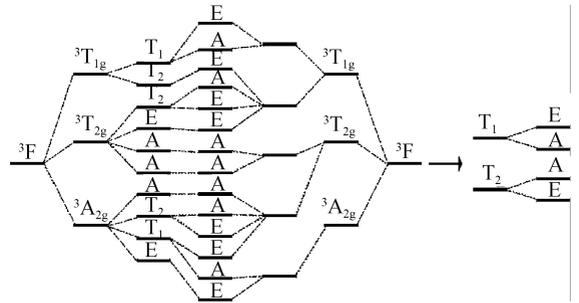


图3  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体基态精细光谱结构  
Fig. 3 Fine structure of ground-state energy levels of  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystal

由表 4 中  $a$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$  和图 3 可见,自旋-轨道(SO)相互作用使  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的精细光谱由立方对称的三条变成十条,由三角对称的五条变成十四条,其对  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体基态精细光谱的最大相对贡献是 84.8%。由表 4 中  $a$ 、 $b$  可见自旋-自旋(SS)相互作用使  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的精细光谱不产生新的分裂,只是发生了平移,其对  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体基态精细光谱的最大相对贡献是 10.3%。由表 4 中  $a$ 、 $c$  可见自旋-其它轨道(SOO)相互作用使  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的精细光谱不产生新的分裂,只是发生了平移,其对  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体基态精细光谱的最大相对贡献是 7.4%。由表 4 中  $a$ 、 $d$  可见轨道-轨道相互作用(OO)使  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的精细光谱不产生新的分裂,只是发生了平移,其对  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体基态精细光谱的最大相对贡献是-2.5%。由此说明自旋-轨道(SO)相互作用对  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的精细光谱的贡献最大并发生新的分裂.而自旋-自旋(SS)相互作用、自旋-其它轨道(SOO)相互作用、轨道-轨道相互作用(OO)对  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的精细光谱都有相应的贡献并没有发生新的分裂,只是平移,但也是不可忽略的.

$\text{Ni}^{2+}$  离子是由于  $3d^8$  电子组态构成它与  $3d^2$  电子组态互为互补态, $3d^8$  电子组态可等价的看作  $3d^2$  电子组态的空穴处理,它们具有相同的光谱项.  $\text{Ni}^{2+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  离子同处于相同的  $C_{3v}$  对称晶场中,在相同的晶场环境中掺杂  $\text{Ni}^{2+}$  的离子不会改变晶体微观结构的对称度,但是掺杂离子的价电子数和磁相互作用的强弱不同特别是自旋-轨道作用的强弱会改变能级的间距,对基态能级的影响更为显著.

由计算掺杂后的晶体结构常量表 5 表明,掺杂没有改变晶体局域结构的对称性,但掺入杂质离子后,由于离子半径、电子云结构等存在差异,杂质离子与周围 6 个氧配体的库仑静电作用减小,破坏了原来的晶场平衡,引起局域结构的变化,造成了上三角配体平面都远离掺杂中心,下三角配体平面都向

掺杂中心平移. 其中 Ni<sup>2+</sup> 取代 Al<sup>3+</sup> 后, 上配体平面之间的距离增大了 0.001 1 nm, 键角  $\theta_1$  减小了 0.302 9°, 下配体平面之间的距离增大了 0.000 8 nm, 键角  $\theta_2$  减小了 0.1715°, 掺杂后的晶体局域结构发生了一定程度的畸变, 说明除了离子半径、电价性的差异造成了晶格畸变, 还有其他因素, 如电荷补偿效应、配体电子云扩张效应等. 本文的计算也说明了晶体局域结构空间产生畸变的原因是复杂的. 本文只是将上述原因的综合效果得出的结果. 要将这些原因逐一分离并了解它们的关联有待以后的研究.

### 3.2 Ni<sup>2+</sup> : $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的 Jahn-Teller 效应

将上述三角对称 3d<sup>2</sup>/3d<sup>8</sup> 离子可完全对角化矩阵, 应用关系  $B_{20} = 0, B_{40} = 11\ 848\ \text{cm}^{-1}, B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7}B_{40}^{\text{cubic}}$ , 退化为立方(O<sub>h</sub>)对称可完全对角化矩阵, 不考虑自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用, 将上述得到的参量代入即为立方对称(O<sub>h</sub>)的可完全对角化矩阵进行对角化计算得立方对称(O<sub>h</sub>)下的三条谱线, 即<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>、<sup>3</sup>T<sub>1g</sub>、<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>. 然后, 由相同的方法, 把考虑到自旋-轨道相互作用, 自旋-自旋相互作用、自旋-其它轨道相互作用和轨道-轨道相互作用(OO)的参量代入立方对称可完全对角化矩阵进行对角化计算, 得到由 T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、E、B 构成的 10 条谱线, 光谱结构如图 3 左边所示.

将 B<sub>20</sub>、B<sub>40</sub>、B<sub>43</sub> 代入三角 D<sub>3d</sub> 对称下不考虑各种微观磁效应的可完全对角化矩阵, 得到由<sup>3</sup>A<sub>2</sub>、<sup>3</sup>T<sub>1</sub>、<sup>3</sup>T<sub>2</sub> 构成的 5 条谱线, 再加上自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用、自旋-其它轨道相互作用和轨道-轨道相互作用(OO)进行完全对角化计算得到由 E、A 构成的 14 条谱线, 其光谱结构如图 3 右边所示, 由图 3 和表 4 可知, 对于基态项<sup>3</sup>F, 在自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用共同作用、自旋-其它轨道相互作用及轨道-轨道相互作用(O<sub>h</sub> + SO + SS + SOO + OO)下的基态光谱条数为 10 条. 经过三角畸变(D<sub>3d</sub>畸变), 基态项<sup>3</sup>F, 在自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用自旋-其它轨道相互作用及轨道-轨道相互作用的共同作用(D<sub>3d</sub> + SO + SS + SOO + OO)下基态 10 条谱线继续分裂为 14 条, 其中, 2 条 T<sub>1</sub> 分裂成 2 组 E、A, 2 条 T<sub>2</sub> 分裂为 2 组 A、E, 及其它 A、E 构成了在自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用以及轨道-轨道相互作用共同作用下的三角场(D<sub>3d</sub> + SO + SS + SOO + OO)的 14 条基态光谱线, 其证实了群的理论的正确性. 其中 T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub> 分裂的光谱能级如图 3 箭头右边所示. 由表 2 得到 T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub> 分裂的计算值和实验值分别列入表 6.

表 6 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的 Jahn-Teller 分裂

Table 6 Jahn-Teller effect of Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal

	cal		exp	
	①	②	①	②
T <sub>1</sub> /cm <sup>-1</sup>	1.380 9	1122	1.38	700
T <sub>2</sub> /cm <sup>-1</sup>	7.6	199		

在 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用及轨道-轨道相互作用只会使自旋-轨道相互作用产生的精细能级产生平移, 它仅改善光谱能级与实验值的吻合程度, 并不产生新的分裂, 它使考虑了自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用后的理论计算值和实验值更加符合. 显然, A 与 E 的分裂, E 与 A 的分裂不是自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用及轨道-轨道相互作用的结果, 而这种分裂对晶体结构的畸变非常敏感, 它们包含着丰富的晶体内部信息. 计算表明, 立方对称的晶场不可能使 T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub> 发生能级分裂, 只有在低于立方对称的三角对称晶场与自旋-轨道相互作用共同作用下才会产生这种分裂, 二者缺一不可. 这表明 Ni<sup>2+</sup> 络离子局域结构发生了低对称畸变, 这种畸变和自旋-轨道相互作用导致了 J-T 效应的存在. J-T 效应是对于非线性分子, Kramers 简并的任何电子简并态<sup>[10-18]</sup>, 其结构是不稳定的, 必将产生电环境畸变, 导致其简并态得以解除. T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub> 态是轨道和自旋简并态, 由于晶体结构发生了三角畸变, 再加上自旋-轨道相互作用使得 T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub> 的简并得到了解除, 从而产生了分裂, 这就是 J-T 效应作用的结果. 因此在 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中产生 J-T 效应的机理是三角畸变和自旋-轨道相互作用共同作用下完成的. 致于晶体中的 J-T 效应是否是由高对称向低对称畸变和自旋-轨道相互作用共同作用下完成的, 例如立方对称向四角对称的畸变, 还有待于今后的研究证实.

## 5 结论

1) 本文采用完全对角化方法, 考虑了前人工作中被忽略的三种微观磁作用, 构造了三角对称晶场中 3d<sup>2</sup>/3d<sup>8</sup> 态离子的 45 阶可完全对角化的能量哈密顿矩阵, 计算了 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态光谱精细结构、晶体局域结构常量, 计算值与实验值相符合.

2) 自旋-轨道(SO)相互作用对 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的基态精细光谱的贡献最大并发生新的分裂. 而自旋-自旋(SS)相互作用、自旋-其它轨道(SOO)相互作用、轨道-轨道相互作用(OO)对 Ni<sup>2+</sup> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的精细光谱都有相应的贡献并没有发生

新的分裂,只是平移,但也是不可忽略的.

3) 掺杂没有改变晶体局域结构的对称性,但使晶体局域结构发生了一定程度的畸变.

4) 在  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的基态精细光谱中存在 J-T 效应. 它是由自旋-轨道(SO)相互作用与晶体场三角畸变的共同作用下产生的. 两者缺一不可.

#### 参考文献

- [1] FANBANK Jr W M, KLAUMINZER G K, SCHAWLOW A L. Excited-state absorption in ruby, emerald, and  $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$  [J]. *Physical Review B*, 1975, **11**(1): 60-76.
- [2] KREBS J J, MAISCH W G. Exchange effects in the optical-absorption spectrum of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Physical Review B*, 1971, **4**(3): 757-769.
- [3] McCLURE D S. Comparison of the crystal fields and optical spectra of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and ruby [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1963, **38**(9): 2289-2294.
- [4] 赵敏光. 晶体场理论[M]. 成都: 四川教育出版社, 1988.
- [5] 格里菲斯 J S. 过渡金属离子理论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1965.
- [6] YANG Zi-yuan. Microscopic origins of the spin-Hamiltonian parameters for  $3d^2$  state ions in a crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(6): 1981-1988.  
杨子元. 晶体材料中  $3d^2$  态离子自旋哈密顿参量的微观起源 [J]. 物理学报, 2004, **53**(6): 1981-1988.
- [7] YIN Chun-hao, JIAO Yang, ZHANG Lei. Spectral hyper-fine structure and zero-field splitting parameters with Jahn-Teller effect of  $\text{CsNiCl}_3$  crystal [J]. *Acta Phys Sin*, 2006, **55**(11): 6047-6054.  
殷春浩, 焦杨, 张雷.  $\text{CsNiCl}_3$  晶体的光谱精细结构、零场分裂参量及 Jahn-Teller 效应 [J]. 物理学报, 2006, **55**(11): 6047-6054.
- [8] HAO Yue, YANG Zi-yuan. Magnetic interactions and microscopic spin Hamiltonian approaches for  $3d^3$  ions at trigonal symmetry sites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **299**(2): 445-458.
- [9] NIELSON C W, KOSTER G F. Spectroscopic coefficients for the pn, dn, fn configurations [M]. MIT Press in Cambridge, Mass, 1963: 6-10.
- [10] FRAGA S, KARWOOSKI J, SAXENA K S M. Handbook of atomic data [M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub Co, 1976: 151-153.
- [11] XU Chang-tan, ZHOU Zhi-ming. An investigation of the optical spectra and the EPR spectrum of  $\text{Ni}^{2+} : \text{LiNbO}_3$  [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21**(3): 298-300.  
许长谭, 周志明.  $\text{Ni}^{2+} : \text{LiNbO}_3$  的光学吸收谱和 EPR 的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2001, **21**(3): 298-300.
- [12] MINOMURA S, DRICKAMER H G. Effect of pressure on the spectra of transition metal ions in  $\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1961, **35**(3): 903-911.
- [13] 赵敏光. 晶体场和电子顺磁共振理论 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [14] WEI Qun, YANG Zi-yuan, WANG Can-jun, et al. Investigations of lattice distortion and spin-Hamiltonian parameters for  $\text{V}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(4): 2393-2398.  
魏群, 杨子元, 王参军, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{V}^{3+}$  晶体局域结构及其自旋哈密顿参量研究 [J]. 物理学报, 2007, **56**(4): 2393-2398.
- [15] CHAI Rui-peng, KUANG Xiao-yu. Theoretical study of EPR spectra and local structure for  $(\text{NiO}_6)^{10-}$  cluster in  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ni}^{2+}$  system [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**(7): 1848-1855.
- [16] YIN Chun-hao, ZANG Lei, ZHAO Ji-ping, et al. Effects of spin doublets on the ground-state energy levels and Jahn-Teller effects in emerald crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(12): 1954-1959.  
殷春浩, 张雷, 赵纪平, 等. 绿宝石晶体自旋二重态对基态能级的影响及 Jahn-Teller 效应 [J]. 光子学报, 2006, **35**(12): 1954-1959.
- [17] YANG Zi-yuan. Investigation of the electron spectra and Jahn-Teller effect of the doublet spectra structure for  $2E$  state in  $\text{Co}^{2+} : \text{ZnAl}_2\text{O}_4$  crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1997, **26**(4): 298-302.  
杨子元.  $\text{Co}^{2+} : \text{ZnAl}_2\text{O}_4$  晶体电子光谱及其  $2E$  态双重谱线结构的 Jahn-Teller 效应研究 [J]. 光子学报, 1997, **26**(4): 298-302.
- [18] WEI Qun, YANG Zi-yuan. Researches on fine spectra structure in  $\text{YAG} : \text{Cr}^{3+}$  crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(5): 688-692.  
魏群, 杨子元.  $\text{YAG} : \text{Cr}^{3+}$  晶体精细光谱结构研究 [J]. 光子学报, 2006, **35**(5): 688-692.

## Spectral Fine Structure, Local Structure and Jahn-Teller Effect of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Crystal Doped with $\text{Ni}^{2+}$

YIN Chun-hao, JIAO Yang, SHEN Gan, LI Fu-qiang, ZHU Shan-shan

(College of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

**Abstract:** The completely diagonalized Hamiltonian matrixes of order 45 of  $3d^2/3d^8$  ion configurations in the trigonal symmetry sites were established by means of crystal field theory and irreducible representation method. The Hamiltonian matrixes include four kinds of microscopic magnetic interactions: spin-orbit interaction, spin-spin interaction, spin-other-orbit interaction and other-orbit-other-orbit interaction. The spectral fine structure and crystal local structure of  $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystal were calculated by the Hamiltonian matrixes. Meanwhile, the four kinds of interactions and their effects to the spectral fine structure and the Jahn-Teller effect were also analyzed. The calculated values were conformed with the experimental values. The results show that doping  $\text{Ni}^{2+}$  ions cannot change the symmetry, and it was discovered and explained the existence mechanism of Jahn-Teller effect in spectral fine structure of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  doped with  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Key words:**  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; Doping; Local structure



**YIN Chun-hao** was born in 1959. He graduated from Xuzhou Normal University in 1981 and received his Ph. D. degree in magnetic physics from Okayama University, Japan in 2000. Now he is a professor at Physics Department of China University of Mining and Technology. His research interests are magnetic physics and crystal field theory.