

文章编号:1004-4213(2010)05-0918-5

掺入 Ni^{2+} 和 V^{3+} 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体光谱 精细结构、晶体局域结构和零场分裂参量的影响*

焦杨,殷春浩,刘海顺,梁宁,白秋飞

(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 $\text{V}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}^{2+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的光谱精细结构、晶体局域结构和零场分裂参量,研究了掺入两种互补态离子 Ni^{2+} 和 V^{3+} 对同种晶体的光谱精细结构、晶体局域结构和零场分裂参量的影响,理论计算值和实验值相符. 研究发现:掺杂没有改变晶体的光谱精细结构和能级分裂条数,但改变了能级间距;掺杂也没有改变晶体的对称性,但使晶体局域结构发生了一定程度的畸变; $\text{Ni}^{2+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体局域结构的伸长畸变量大于 $\text{V}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体,键角的变化量小于 $\text{V}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体.

关键词:掺杂; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;零场分裂;晶体局域结构

中图分类号:O413; O482

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103905.0918

0 引言

单晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体是一种重要的光学晶体和优良的激光晶体,其结构中存在着缺陷,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. 掺入杂质离子 V^{3+} 、 Ni^{2+} 后,由于杂质离子的半径、质量、电负性等与中心离子存在着差异,会引起晶体局域结构的畸变,造成光谱的精细结构的变化,因此研究光谱能提供晶体材料的光学、磁学、微观结构等大量信息. 关于晶体光谱的研究,早期的研究大多数只是考虑到了自旋-轨道(Spin-Orbit)相互作用^[1],近几年有少数学者开始研究一些更细微的效应如自旋-自旋(Spin-Spin)相互作用、自旋-其它轨道(Spin-Other-Orbit)相互作用以及其它轨道-其它轨道(Other Orbit- Other Orbit)相互作用^[2-3]等. 本文在考虑了这四种效应下计算了 $\text{Ni}^{2+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{V}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的精细光谱和零场分裂参量,理论计算值和实验值相符. 关于在同种晶体中掺杂不同离子的影响,前人的研究非常少见. 利用计算得到的光谱值,研究了两种互补态离子掺入到同种晶体中对光谱精细结构、局域结构和零场分裂参量的影响,研究了这种掺杂对晶体局域结构的影响. 研究发现:

$\text{Ni}^{2+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体和 $\text{V}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的光谱精细结构基本相同,谱线分裂条数相同,但谱线分裂程度和变化规律存在差异;掺杂没有改变晶体结构的对称性,但使两种晶体局域结构产生不同的伸长畸变, $\text{Ni}^{2+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的伸长畸变大于 $\text{V}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;零场分裂值越大,晶体中局域结构中键角的变化量也越大.

1 理论方法

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,如图 1.

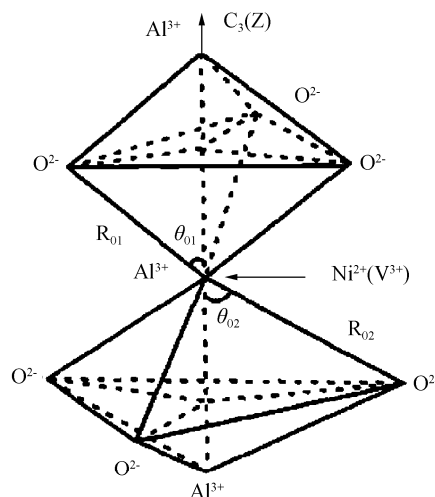


图 1 $\text{Ni}^{2+}(\text{V}^{3+}):\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体局域结构
Fig. 1 Local structure of the $\text{Ni}^{2+}(\text{V}^{3+}):\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal

* 国家重点基础研究发展计划(2010CB226805)和煤炭资源与安全开采国家重点实验室开放基金(08KF06)资助
Tel:0516-83591580 Email:jiaoyangcumt@126.com
收稿日期:2009-12-27 修回日期:2010-03-01

掺杂的 Ni²⁺ 离子属于 3d⁸ 电子组态, V³⁺ 属于 3d² 电子组态,两者为互补态. 晶体场理论中 3d²/3d⁸ 态离子的哈密顿量可表示为^[4]

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

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} 、 H_{SOO} 、 H_{OO} 表示不同微观磁效应的哈密顿量, 分别为自旋-自旋相互作用哈密顿量、自旋-其它轨道相互作用哈密顿量和轨道-轨道相互作用哈密顿量. 将上述哈密顿量作用到中间场基函数 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$ 上可得相应哈密顿量矩阵元. 其中 H_E 、 H_{CF} 、 H_{SO} 、 H_{Trees} 、 H_{SS} 的矩阵元计算公式见文献^[5].

H_{SOO} 的矩阵元可表示为^[3]

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

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

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

$\left\{ \begin{matrix} \dots \\ \dots \end{matrix} \right\}$ 为 6j 符号.

H_{OO} 的矩阵元表示为^[2]

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

式中 $\alpha = -14M_0 + 12M_2$, $\delta = 84M_0 + 168M_2$, $\beta = -360M_2$, M_0 和 M_2 为磁相互作用参量, $G(R_5) = [v(12-v)/2 - 2S(S+1)]/6$, S 为自旋量子数. v 为高辈数, 其值列于表 1^[6].

表 1 $d^{2/8}$ 电子组态的高辈数

SL	³ F	³ P	¹ S	¹ D	¹ G
V	2	2	0	2	2

利用 $\langle l^N \alpha SLJM_J | = \sum_{M_S M_L} C(SLM_S M_L, JM_J) | l^N \alpha SLM_S M_L \rangle$ 可将基函数 $|l^N \alpha SLM_S M_L\rangle$ 转化为 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$, 即得作用在基函数 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle | H_{OO}$ 的矩阵元. 其中 $C(SLM_S M_L, JM_J)$ 为 Clebsch-Gordan 系数^[3].

利用上述矩阵元计算公式可得 3d²/3d⁸ 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. 该矩阵可约化为一个 A 表示, 两个 E 表示的矩阵. 在无外磁场时两个 E 表示的矩阵是完全简并的. 对角

化这三个能量矩阵, 可获得 3d²/3d⁸ 态离子在三角对称晶场中的能量本征值, 即相应的光谱精细结构的能级.

2 计算过程及结果

2.1 Ni²⁺ : α-Al₂O₃ 和 V³⁺ : α-Al₂O₃ 晶体光谱精细结构和零场分裂参量的计算

上述构造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 ξ 、Trees 修正参量 α 、磁相互作用参量 M_0 和 M_2 共九个参量的函数. 在拟合计算中, 采用赵的半自洽场 d 轨道模型^[7], 当自由 Ni²⁺、V³⁺ 离子掺入晶体后, 由于电子云的伸展, 这些参量会缩小, 这种效应可用平均共价因子 N 和轨道缩减因子 f 来描述, 即

$$\begin{aligned} B = N^4 B_0, C = N^4 C_0, \alpha = N^4 \alpha_0, \\ \langle r^2 \rangle = N^2 \langle r^2 \rangle_0, \langle r^4 \rangle = N^2 \langle r^4 \rangle_0, \\ M_0 = f^2 M_0^0, M_2 = f^2 M_2^0 \end{aligned}$$

式中 B_0 、 C_0 、 α_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, M_0^0 和 M_2^0 为自由离子的磁相互作用参量. 自由离子的各参量值列于表 2^[4,8-9].

表 2 自由离子态的 Ni²⁺ 和 V³⁺ 参量值

Free-ion	B_0/cm^{-1}	C_0/cm^{-1}	α_0/cm^{-1}	ξ_0/cm^{-1}
Ni ²⁺	1 208	4 459	140	-636
V ³⁺	880	3 200	75	210
Free-ion	$\langle r^2 \rangle_0/(\text{a. u.})$	$\langle r^4 \rangle_0/(\text{a. u.})$	M_0^0/cm^{-1}	M_2^0/cm^{-1}
Ni ³⁺	1.890 4	13.404 3	0.339 3	0.026 4
V ³⁺	2.707 8	19.840 4	0.164 4	0.012 9

利用光谱和零场分裂参量的实验值来拟合所需的参量, 经过大量的拟合计算, 得到 Ni²⁺ : α-Al₂O₃ 和 V³⁺ : α-Al₂O₃ 晶体的参量, 其值列于表 3.

表 3 Ni²⁺ : α-Al₂O₃ 和 V³⁺ : α-Al₂O₃ 晶体的参量

Crystal	N	f	B_{20}/cm^{-1}	B_{40}/cm^{-1}	B_{43}/cm^{-1}
Ni ²⁺ : α-Al ₂ O ₃	0.90	0.94	1 434	11 848	17 443
V ³⁺ : α-Al ₂ O ₃	0.913	0.95	1765	22 702	31 683

将拟合的参量代入可完全对角化哈密顿矩阵中进行对角化计算, 得到了含有微小磁相互作用和 Trees 修正下 Ni²⁺ : α-Al₂O₃ 和 V³⁺ : α-Al₂O₃ 晶体光谱能级. 自由离子的基态项³F 在三角晶场和磁相互作用下分裂得到轨道单态 $|A_1, 0\rangle$ 和轨道双态 $|E, \pm\rangle$, 零场分裂参量 $D = E(|E, \pm 1\rangle) - E(|A_1, 0\rangle)$ ^[5], 对应着光谱精细结构中最低的两个能级之差, 可由相应的能级之差求得. 计算结果和实

验值列于表 4 和表 5. 其中 cal^a 和 cal^b 分别为不考虑晶格畸变和考虑晶格畸变的计算值.

表 4 $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体光谱精细结构和零场分裂参量
Table 4 Fine structures of energy levels and ZFS parameters of $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Transition ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow$	$\text{Cal}^a/\text{cm}^{-1}$	$\text{Cal}^b/\text{cm}^{-1}$	$\text{Exp}^{[10]}/\text{cm}^{-1}$
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{A}_2 \downarrow {}^3\text{A})$	0	0	0
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{A}_2 \downarrow {}^3\text{A})$	1 706 6	1 381 3	1 38
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{A})$	9 720.3	9 678.8	
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{A})$	9 915.6	9 876.4	9 800
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{E})$	9 944.3	9 962.4	
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{E})$	10 164	10 068	10 050
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{E})$	10 288	10 549	
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{E})$	10 399	10 642	
$\text{E}({}^1\text{D} \downarrow {}^1\text{E} \downarrow {}^1\text{E})$	11 751	11 783	
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	15 090	15 415	
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	15 270	15 670	
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	15 473	15 794	15 800
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	15 754	16 109	
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	17 012	16 611	16 500
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	17 055	16 662	16 590
$\text{A}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{A}_1 \downarrow {}^1\text{A})$	20 279	20 839	
$\text{A}({}^1\text{D} \downarrow {}^1\text{T}_2 \downarrow {}^1\text{E})$	21 312	21 100	
$\text{E}({}^1\text{D} \downarrow {}^1\text{T}_2 \downarrow {}^1\text{A})$	21 518	21 623	
$\text{E}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	24 601	25 146	
$\text{A}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	24 692	25 265	
$\text{E}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	25 849	25 300	
$\text{A}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	25 752	25 350	
$\text{E}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	25 898	26 043	
$\text{A}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	25 986	26 306	
$\text{A}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_1 \downarrow {}^1\text{A})$	26 256	26 406	
$\text{E}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{E} \downarrow {}^1\text{E})$	26 376	26 715	
$\text{E}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_1 \downarrow {}^1\text{A})$	33 904	33 767	
$\text{E}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_2 \downarrow {}^1\text{E})$	34 347	33 802	
$\text{A}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_2 \downarrow {}^1\text{A})$	34 530	35 092	
$\text{A}({}^1\text{S} \downarrow {}^1\text{A} \downarrow {}^1\text{A})$	52 530	52 686	
D	-1.707	-1.381	-1.38 ^[11]

表 5 $\text{V}^{3+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体光谱精细结构和零场分裂参量
Table 5 Fine structures of energy levels and ZFS parameters of $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Transition ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow$	$\text{Cal}^a/\text{cm}^{-1}$	$\text{Cal}^b/\text{cm}^{-1}$	$\text{Exp}^{[12-13]}/\text{cm}^{-1}$
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	0	0	0
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	7 346 8	8 254 3	8.25±0.02
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	1 036.1	858.97	850
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	1 133.9	962.6	960
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	1 226.1	1 043.4	
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	1 211.3	1 060.5	
$\text{E}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_2 \downarrow {}^1\text{E})$	8 756.9	8 689.1	8 770
$\text{E}({}^1\text{D} \downarrow {}^1\text{E} \downarrow {}^1\text{E})$	9 605.6	9 477.9	9 660
$\text{A}({}^1\text{D} \downarrow {}^1\text{T}_2 \downarrow {}^1\text{A})$	9 755.3	9 591.5	9 748
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{A})$	17 454	17 522	17 420
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{A})$	17 466	17 532	17 510
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{E})$	17 650	17 743	

Transition ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow$	$\text{Cal}^a/\text{cm}^{-1}$	$\text{Cal}^b/\text{cm}^{-1}$	$\text{Exp}^{[12-13]}/\text{cm}^{-1}$
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{E})$	17 668	17 757	
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{E})$	17 688	17 783	
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{T}_2 \downarrow {}^3\text{E})$	17 709	17 810	
$\text{A}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{A}_1 \downarrow {}^1\text{A})$	19 579	19 523	21 025
$\text{A}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_2 \downarrow {}^1\text{A})$	24 793	24 980	24 930
$\text{E}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	24 812	25 010	
$\text{A}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	24 851	25 042	
$\text{A}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	24 899	25 098	
$\text{E}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{A})$	25 250	25 238	
$\text{E}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	25 250	25 241	25310
$\text{A}({}^3\text{P} \downarrow {}^3\text{T}_1 \downarrow {}^3\text{E})$	26 947	27 080	
$\text{E}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_1 \downarrow {}^1\text{A})$	27 467	27 525	
$\text{A}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_2 \downarrow {}^1\text{A})$	29 675	29 740	29300
$\text{E}({}^1\text{G} \downarrow {}^1\text{T}_1 \downarrow {}^1\text{A})$	29 848	29 973	30150
$\text{E}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{A}_2 \downarrow {}^3\text{A})$	35 830	36 041	34500
$\text{A}({}^3\text{F} \downarrow {}^3\text{A}_2 \downarrow {}^3\text{A})$	35 830	36 165	
$\text{E}({}^1\text{D} \downarrow {}^1\text{E} \downarrow {}^1\text{E})$	45 250	44 632	
$\text{A}({}^1\text{S} \downarrow {}^1\text{A} \downarrow {}^1\text{A})$	56 197	55 574	
D	7.347	8.253	8.25±0.02 ^[14-15]

2.2 $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{V}^{3+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体局域结构的计算

中心金属离子和配体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 、 θ_1 、 θ_2 满足关系^[3]

$$\begin{aligned}
 B_{20} &= -\frac{3}{2}eq\langle r^2 \rangle \left[\left(\frac{1}{R_1} \right)^3 (3\cos^3 \theta_1 - 1) + \left(\frac{1}{R_2} \right)^3 (3\cos^3 \theta_2 - 1) \right] \\
 B_{40} &= -\frac{3}{8}eq\langle r^4 \rangle \left\{ \left[\left(\frac{1}{R_1} \right)^5 (35\cos^4 \theta_1 - 30\cos^2 \theta_1 + 3) \right] + \left[\left(\frac{1}{R_2} \right)^5 (35\cos^4 \theta_2 - 30\cos^2 \theta_2 + 3) \right] \right\} \\
 B_{43} &= \frac{3}{4}\sqrt{35}eq\langle r^4 \rangle \left[\left(\frac{1}{R_1} \right)^5 \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 + \left(\frac{1}{R_2} \right)^5 \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 \right] \quad (4)
 \end{aligned}$$

式中, R 、 θ 为键长和键角, eq 为有效电荷数.

采用配体平面移动模型, 设杂质离子进入基质晶体后, 配体平面都沿 C_3 轴移动, 杂质离子到上、下配体平面间距离的增量为 ΔZ , 如图 2. 则畸变后的局域结构常量与配体平面与离子距离改变量之间的关系为^[16]

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

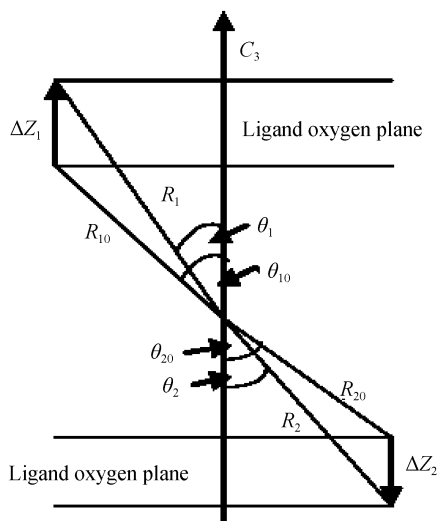


图2 配体平面移动模型

Fig. 2 Ligand planes displacement model

利用拟合所获得的晶场参量 B_{20} 、 B_{40} 、 B_{43} 可计算出 Ni²⁺ : α -Al₂O₃ 和 V³⁺ : α -Al₂O₃ 晶体的结构常量及其变化量,计算结果和实验值列于表 6.

表 6 Ni²⁺ : α -Al₂O₃ 和 V³⁺ : α -Al₂O₃ 晶体的局域结构常量Table 6 Local structure parameters of Ni²⁺ : α -Al₂O₃ and V³⁺ : α -Al₂O₃ crystal

The structure parameters	α -Al ₂ O ₃ ^[17]	Ni ²⁺ : α -Al ₂ O ₃	V ³⁺ : α -Al ₂ O ₃
R_1 /nm	0.185 7	0.186 19	0.187 57
R_2 /nm	0.196 6	0.197 14	0.194 79
θ_1 /($^\circ$)	63.498	63.195	62.377
θ_2 /($^\circ$)	47.536	47.364	48.122
ΔZ_1 /nm	0.000	0.001 1	0.004 1
ΔZ_2 /nm	0.000	0.000 8	-0.00 27
$\Delta\theta_1$ /($^\circ$)	0.000	-0.302 9	-1.120 9
$\Delta\theta_2$ /($^\circ$)	0.000	-0.171 5	0.585 9

3 讨论

由表 4 和表 5 可见, Ni²⁺ : α -Al₂O₃ 晶体和 V³⁺ : α -Al₂O₃ 晶体的光谱精细结构基本相同,谱线分裂条数一致,但谱线分裂程度和规律都存在着差异.这是由于 3d⁸ 电子组态(Ni²⁺ 离子)和 3d² 电子组态(V³⁺ 离子)为互补态,3d⁸ 电子组态可等价的看作 3d² 电子组态的空穴处理,它们具有相同的光谱项,又处于相同的 C_{3v} 对称晶场中,所以具有相同的谱线条数.然而这两种离子的库仑相互作用、磁相互作用和晶场作用都存在着差异,造成了这两种晶体中的能级到其基态³A₂(F)的能级间距存在着不同.因此在相同的晶场环境中掺杂互补态的离子不会改变晶体光谱的精细结构和条数,但是会改变能级的间距.

表 4 和表 5 中能级的分裂符合三角对称晶场下的分裂规律,说明掺杂没有改变晶体局域结构的对

称性.考虑了晶格畸变的计算值 b 与实验值吻合,不考虑晶格畸变的计算值 a 则与实验值相差甚远,说明掺杂后的晶体局域结构发生了一定程度的畸变.表 6 中的计算值进一步表明,掺杂的 Ni²⁺ 或 V³⁺ 取代 Al³⁺ 后,上下配体平面间的距离和键角 θ_1 、 θ_2 都改变了.这是因为杂质离子 Ni²⁺ 和 V³⁺ 与 Al³⁺ 在离子半径、电荷数、电子云结构等方面存在差异,取代 Al³⁺ 后,与周围 6 个氧配体的库仑静电作用减小,破坏了原来的力学平衡,从而引起局域结构的变化.由于 Ni²⁺ 离子的离子半径(0.078 nm)大于 V³⁺ 离子(0.074 nm)和 Al³⁺ 离子(0.051 nm)而电荷数又小于 V³⁺ 和 Al³⁺ 离子,掺入杂质后晶体的局域结构都产生了伸长畸变, Ni²⁺ : α -Al₂O₃ 晶体局域结构的伸长畸变量(0.001 9 nm)大于 V³⁺ : α -Al₂O₃ 晶体(0.001 4 nm).

4 结论

零场分裂的微观起源在于低对称晶场 C_{3v} 和自旋轨道耦合作用的联合效应, V³⁺ : α -Al₂O₃ 晶体的零场分裂参量远大于 Ni²⁺ : α -Al₂O₃ 晶体,说明 V³⁺ : α -Al₂O₃ 晶体中这种联合作用更强.零场分裂参量对于晶格结构的微变非常敏感,前人的研究发现:零场分裂参量越大,局域结构中键角的改变也越大^[18].本文的计算也表明:零场分裂参量的大小与晶体局域结构中键角的改变程度存在着较为复杂的关联, V³⁺ : α -Al₂O₃ 晶体的零场分裂参量($D=8.25$ cm⁻¹)大于 Ni²⁺ : α -Al₂O₃ 晶体($D=-1.38$ cm⁻¹), V³⁺ : α -Al₂O₃ 晶体局域结构中键角的改变量($\Delta\theta_1=-1.120$ 9 $^\circ$, $\Delta\theta_2=0.585$ 9 $^\circ$)亦大于 Ni²⁺ : α -Al₂O₃ 晶体($\Delta\theta_1=-0.302$ 9 $^\circ$, $\Delta\theta_2=-0.171$ 5 $^\circ$).

参考文献

- [1] ZHAO Ming-guang. Theoretical examination of optical and behaviour of vanadium corundum[J]. *Journal of Sichuan Normal University(Natural Science)*, 2002, **26**(6): 615-619.
赵敏光. 钒刚玉光学和磁学性质的理论研究[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)* 2002, **26**(6): 615-619.
- [2] HAO Yue, YANG Zi-yuan. Magnetic interactions and microscopic spin Hamiltonian approaches for 3d³ ions at trigonal symmetry sites[J]. *Magn Mag Mater*, 2006, **299**: 445-457.
- [3] RUDOWICZ C, YANG Zi-yuan, YEUNG Yau-yuen, et al. Crystal field and microscopic spin Hamiltonians approach including spin-spin and spin-other-orbit interactions for d² and d⁸ ions at low symmetry C₃ symmetry sites: V³⁺ in Al₂O₃[J]. *Phys Chem Sol*, 2003, **64**: 1419-1428.
- [4] ZHAO Min-guang. Crystal field theory[M]. Chengdu: Sichuan Education Publishing House, 1988: 121-155.
赵敏光. 晶体场理论[M]. 成都: 四川教育出版社, 1988: 121-155.

- [5] YIN Chun-hao, JIAO Yang, SONG Ning, *et al.* Spectrum hyper-fine structure and zero-field splitting parameters with jahn-teller effect of $\text{Ni}^{2+} : \text{CsNiCl}_3$ crystal[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **6**(11):2087-2093.
殷春浩, 焦杨, 宋宁, 等. $\text{Ni}^{2+} : \text{CsMgCl}_3$ 晶体的光谱精细结构、零场分裂参量及 Jahn-Teller 效应[J]. 光子学报, 2007, **6**(11):2087-2093.
- [6] NEILSON C W, KOSTER G F. Spectroscopic coefficients for the pn, dn, fn configurations, cambridge[M]. MIT Press, 1963: 6-10.
- [7] ZHAO Min-guang, DU Mao-lu, SEN Guo-yin. A μ -k- α correlation ligand-field model for the Ni^{2+} -6X⁻ cluster[J]. *J Phys C: Solid State Phys*, 1987, **20**(33):5557-5571.
- [8] FRAGA S, KARWOOSKI J, SAXENA K S M. Handbook of atomic data[M]. Amsterdam: Elsevier, 1976: 151-153.
- [9] 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.
- [10] MINOMURA S, DRICKAMER H G. Effect of pressure on the spectra of transition metal ions in MgO and Al_2O_3 [J]. *J Chem Phys*, 1961, **35**:903-911.
- [11] PETROSYAN A K, MIRZAKHANYAN A A. Zero-field splitting and g -values of d^8 ions in a trigonal crystal field[J]. *Phys Status Solidi*, 1986, **B133**:315-322.
- [12] RAHMAN H U. Energy levels and g values of vanadium corundum[J]. *Phys C: Solid State Phys*, 1971, **4**:1576-1590.
- [13] JONES G D, RUNCIMAN W A. The infra-red absorption spectra of potassium manganicyanide and vanadium corundum [C]. *Proc Phys Soc*, 1960, **76**:996-1004.
- [14] JOYCE R R, RICHARD P L. Far infrared spectra of Al_2O_3 doped with Ti, V and Cr[J]. *Phys Rev*, 1969, **179**:375-380.
- [15] WEI Qun, YANG Zi-yuan. Investigations of lattice distortion and spin-Hamiltonian parameters for V^{3+} in Al_2O_3 crystal. [J]. *Acta Phys Sin*, 2007, **56**:2393-2397.
魏群, 杨子元. $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{V}^{3+}$. 晶体局域结构及其自旋哈密顿参量研究[J]. 物理学报, 2007, **56**:2393-2397.
- [16] MCCLURE D S. Comparison of the crystal fields and optical spectra of Cr_2O_3 and ruby[J]. *Chem Phys*, 1963, **38**:2289-2298.
- [17] 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]. *Phys Chem Sol*, 2008, **69**:1848-1855.
- [18] YEUNG Y Y, NEWNTAN D. Superposition-model analyses for the $\text{Cr}^{3+} A_2$ ground state[J]. *Phys Rev B*, 1986, **34**:2258-2263.

Effects of Doping α - Al_2O_3 Crystal with Ni^{2+} or V^{3+} Ion on Spectral Fine Structure Local Structure and Zero-Field Splitting Parameters

JIAO Yang, YIN Chun-hao, LIU Hai-shun, LIANG Ning, BAI Qiu-fei

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

Abstract: Applying crystal field theory and irreducible representation method, the completely diagonalized Hamiltonian matrices of $3d^2/3d^8$ ion configurations in the trigonal symmetry sites are established, which includes 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, local structure and zero-field splitting parameters of $\text{V}^{3+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals are investigated as well as the influence of the doping. The results show that doping complementary ions can not change the fine structure of spectra and the symmetry of crystal structure but the spectral splits and local structure of crystal. The local structure stretch distortion in $\text{Ni}^{2+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is larger than that of $\text{V}^{3+} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal while the angle change is less.

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



JIAO Yang was born in 1977 and received her M. S. degree from China University of Mining and Technology in 2006. Now she is a lecturer, and her research interests focus on crystal field theory and electron paramagnetic resonance.