

• 物理电子学 •

α -Al₂O₃中三角Ru³⁺中心的g因子研究

邬劭轶, 付强, 林季资, 张华明, 鲁广铎

(电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

【摘要】基于晶体场模型,采用三角对称下4d⁵离子各向异性g因子微扰公式,对 α -Al₂O₃中三角Ru³⁺中心的电子顺磁共振实验结果进行了理论研究。计算中利用较新的Ru³⁺自由离子旋轨耦合参数,考虑了轨道缩小因子和旋轨耦合参数对杂质Ru³⁺中心g因子的影响,讨论了Ru³⁺中心的局部结构性质,结果表明理论与实验符合得很好。

关键词 Al₂O₃; 晶体场; 电子顺磁共振; Ru³⁺; 旋轨耦合

中图分类号 O703.7

文献标识码 A

An Investigation of the g Factors of the Trigonal Ru³⁺ Centers in α -Al₂O₃

WU Shao-yi, FU Qiang, LIN Ji-zi, ZHANG Hua-ming, and LU Guang-duo

(School of physical Electronic, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract Based on the crystal-field theory, the anisotropic g factors of the trigonal Ru³⁺ center in α -Al₂O₃ are theoretically studied by using the perturbation formulas of the g factors for a 4d⁵ ion in trigonal symmetry. In these formulas, the orbital reduction factor k and the spin-orbit coupling parameter ζ_d for the impurity Ru³⁺ in the crystal as well as their contributions to the g factors are taken into account in a uniform way. The calculated results show good agreement with the experimental data. In addition, the local structure property of the impurity center is also discussed.

Key words Al₂O₃; crystal fields; electron paramagnetic resonance; Ru³⁺; spin-orbit coupling

刚玉晶体(α -Al₂O₃)是一种非常重要的激光材料,在诸多领域具有重要应用,因而一直受到人们的普遍关注^[1-5]。电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)实验技术是研究晶体中顺磁杂质离子(如3dⁿ离子)的缺陷结构和自旋能级特性的有效工具,近年来获得了比较丰富的实验结果。但是对于第二过渡族(4dⁿ)离子, EPR研究相对较少,如文献[6-8]采用EPR实验技术测量了刚玉中三角Ru³⁺离子(包括其他一些3dⁿ离子,如V³⁺等)中心的各向异性g因子。在对上述实验结果的解释中, Ru³⁺离子的旋轨耦合参数由二价Ru²⁺的数值粗略估计而得到^[6],这一重要参数的误差将可能对理论结果造成一定的影响。为了更好地研究 α -Al₂O₃中三角Ru³⁺离子中心的电子顺磁共振实验结果,在晶体场模型下,本文采用较新的自由Ru³⁺离子旋轨耦合参数,基于较统一的理论框架考虑杂质Ru³⁺在晶体中的轨道缩小因子k和旋轨耦合参数 ζ_d 对g因子的影响。

1 理论与计算

在 α -Al₂O₃晶体中, Al³⁺离子被6个O²⁻负离子所包围,形成畸变的八面体,而Al³⁺处于偏离八面体中心的位置上,其空间构型(局部对称性)属于三角对称(C₃点群)^[7]。当Ru³⁺掺入晶体后,它将占据母体Al³⁺离子位置,并保留原有的三角对称。由于杂质和母体阳离子具有相同的电荷,故不需要电荷补偿。Ru³⁺的电子组态为4d⁵,在八面体中属于强场情形,5个电子都将占据能量较低的t_{2g}轨道(即t_{2g}⁵),故表现为低自旋态(S=1/2),并等效于一个d轨道空穴,对应于T_{2g}不可约表示^[9-11]。在三角晶场作用下,上述不可约表示将分裂为一个轨道单态t₀和一个轨道二重态t_±,其中t₀为基态。另一方面,旋轨耦合作用将使其进一步分裂为三个Kramers双重态。通常在低温下测量的g因子对应于最低的Kramers双重态。根据文献[8],三角对称下4d⁵离子的各向异性g因子微扰公式

收稿日期: 2006-07-25; 修回日期: 2007-08-12

作者简介: 邬劭轶(1970-),男,博士,教授,主要从事晶体中过渡离子电子顺磁共振谱方面的研究。

可表示为:

$$\begin{cases} g_{\parallel} = 2|(1+k)\cos^2\alpha - \sin^2\alpha| \\ g_{\perp} = 2|\sqrt{2}k\cos\alpha\sin\alpha + \sin^2\alpha| \end{cases} \quad (1)$$

且有:

$$\tan 2\alpha = \sqrt{2}/[1/2 - (v/\zeta_d)] \quad (2)$$

式中 k 为轨道缩小因子, 表征晶体中 d 轨道的平均共价效应, 可定义为:

$$k = -\langle t_+ | L_z | t_+ \rangle \quad (3)$$

式中 v 为三角晶场参量; ζ_d 为晶体中 Ru^{3+} 离子的旋轨耦合参数, 通常可表示为轨道缩小因子 k 与对应的自由离子值 ζ_d^0 的乘积^[9]:

$$\zeta_d = k\zeta_d^0 \quad (4)$$

此外, 还可定义 g 因子各向异性为:

$$\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} = 2|(1+k)\cos^2\alpha - k\sin 2\alpha/\sqrt{2} - 2\sin^2\alpha| \quad (5)$$

从式(1)、(2)和式(5)可以看出, 三角对称下 $4d^5$ 离子的 g 因子通常与自由电子值 2 有一定的偏差。显然, 当 $v=0$ 时, 由式(2)可知 $\alpha = (1/2)\tan^{-1}(2\sqrt{2}) \approx 35.26^\circ$, 即对应于各向同性的 g 因子: $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2$ 。值得注意的是: α - Al_2O_3 中的 Ru^{3+} 与 $3d^5$ (如 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 等) 的情况很不相同。后者的 t_{2g} 和 e_g 轨道分别有 3 个和 2 个电子, 表现为高自旋态 ($S=5/2$), 属于弱场或者中间场的情况, 基态一般为 6A_1 轨道单重态, 且实验测得的 g 因子大多非常接近于 2。

对于自由 Ru^{3+} 离子^[10], $\zeta_d^0 \approx 1\,180\text{ cm}^{-1}$ 。在上面的公式中, 只有两个未知量, 即三角场参量 v 和轨道缩小因子 k , 可作为调节参量。通过调整参量 v 、 k 使基于式(1)的 g 因子理论值与实验值相符合, 可得到 $v \approx 940\text{ cm}^{-1}$, $k \approx 0.835$, 对应角 α 值为 53.90° 。上述三角场参量与前人所得到的 α - Al_2O_3 中三价阳离子 (如 Cr^{3+}) 的结果 ($v \approx 990\text{ cm}^{-1}$) 很接近, 因而是合理的。对应的 $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ 和各向异性 Δg 的计算值如表 1 所示。为了便于比较, 本文给出了文献[8]的理论结果 (拟合参量 $k \approx 0.837$ 和 $v/\zeta \approx 0.936$, 对应角 α 值为 53.57°)。

从表 1 可以看出, 本文的计算结果与实验符合很好, 且优于文献[8]的理论值。

表 1 α - Al_2O_3 中三角 Ru^{3+} 中心的 g 因子

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g
文献[8]计算值	0.001 2	2.425 8	2.424 6
本文计算值	0.031 6	2.430 0	2.398 4
文献[6]实验值	<0.06	2.430 0	>2.370

2 讨 论

由拟合 EPR 实验数据得到的轨道缩小因子 k 可以看出, 对 α - Al_2O_3 的 Ru^{3+} 体系中的 $\text{Ru}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键具有较明显的共价性, 这与第二过渡族 ($4d^n$) 离子一般较第一过渡族 ($3d^n$) 离子具有更强的共价性相符合^[12], 即前者的 $4d$ 轨道更容易与配体轨道混合而形成分子轨道, 并使其旋轨耦合参数在晶体中有较大 (约 17%) 的缩减。

对于 α - Al_2O_3 中 Ru^{3+} , 各向异性 g 因子对轨道缩小因子 k 和三角场参量 v 很敏感。如在 k 值处于 $0.830 \sim 0.846$ 之间时, $g_{\parallel}$ 随 k 的增大而减小, 而 $g_{\perp}$ 随 k 的增大而增大。但是 k 的变化对 g 因子的影响较复杂, 且对各向异性 Δg 也有贡献。这点与常见的 $3d^n$ 离子的情况有所不同。如对八面体场中 $3d^3$ 和 $3d^8$ 离子的轨道单重 A_{2g} 基态, 以及八面体场中 $3d^7$ 离子的轨道三重 T_{1g} 基态的情况, g 因子数值随体系共价性的增强 (或 k 的减小) 而单调减小, 而 g 因子各向异性则几乎不受影响。另一方面, 随着三角场参量 v 值的增大, $g_{\parallel}$ 和 $g_{\perp}$ 都相应增大, 同时各向异性 Δg 也有所增加, 说明三角畸变导致了 g 因子各向异性。当完全不考虑共价性和三角畸变时, 即令式(1)中 $k=1$, $v=0$, 则回复到立方对称的纯离子键情形。

对于 α - Al_2O_3 中的 Ru^{3+} , 其三角场参量 v 一方面源于母体 Al^{3+} 位置的氧八面体在三次轴方向上相对立方对称的偏离, 即金属-配体键关于三次轴的夹角平均为 54.80° , 大于立方时的标准值 54.74° , 近似对应于沿三次轴方向压缩的八面体。另一方面, 三角畸变还可能来自于杂质离子的轴向移动。前面得到的 v 值 ($\approx 940\text{ cm}^{-1}$) 显示 Ru^{3+} 可能并非占据理想的 Al^{3+} 位置。由于 Ru^{3+} 比 Al^{3+} 的半径大 30% 以上, 后者被取代后, 将引起局部晶格畸变, 从而导致杂质 Ru^{3+} 向远离八面体中心的方向移动一段距离。在 α - Al_2O_3 的晶格中, 沿氧八面体三次轴方向, 为 2 个 Al^{3+} 和 1 个空位八面体次序排列的阳离子。近邻 Al^{3+} 离子间的静电排斥力会使它们偏离各自的八面体中心而处于靠近不同空位的偏心位置。当母体 Al^{3+} 被更大的杂质 Ru^{3+} 替代时, 作用在杂质离子上的静电排斥力将增大并使它进一步远离八面体中心。经初步估算, 该位移大约在 $0.01 \sim 0.02\text{ nm}$ 范围, 而这一位移对三角畸变的贡献大约占 45%。

3 结 论

基于晶体场模型, 较统一地考虑了轨道缩小因

子和旋轨耦合参数对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Ru^{3+} 晶体 g 因子的贡献, 所得结果与实验符合很好, 并较前人工作有所改进。通过讨论杂质 Ru^{3+} 的局部结构性质, 表明该体系具有较明显的共价效应, 且三角畸变对 g 因子(特别是各向异性 Δg)有明显的贡献。

参 考 文 献

- [1] JIMENEZ DE M. C, SUAREZ-GARCIA A, SERNA R, et al. Optical activation of Er^{3+} in Al_2O_3 during pulsed laser deposition[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(5): 539-542.
- [2] XIANG X, ZU X T, ZHU S, et al. Optical properties of metallic nanoparticles in Ni-ion-implanted $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 52-54.
- [3] LEBEDEV M, KRUMDIECK S. Optically transparent, dense $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ thick films deposited on glass at room temperature[J]. *Current Applied Physics*, 2008, 8(3-4): 233-236.
- [4] PAN C, CHEN S Y, SHEN P. Photoluminescence and transformation of dense Al_2O_3 : Cr^{3+} condensates synthesized by laser-ablation route[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(3): 699-705.
- [5] WEINSTEIN I A, POPKO E A. The simulation of TL processes in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using different ratios between parameters of trapping and luminescent centers[J]. *Journal*

of Luminescence, 2007, 122/123: 377-380.

- [6] GESCHWIND S, REMEIK A J P. Paramagnetic resonance of Gd^{3+} in Al_2O_3 [J]. *Phys Rev*, 1961, 122: 757-761.
- [7] 魏 群, 杨子元, 王参军, 等. Al_2O_3 : 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.
- [8] GESCHWIND S, REMEIK A J P. Spin resonance of transition metal ions in corundum[J]. *J Appl Phys*, 1962, 33: 370-377.
- [9] ABRAGAM A, BLEANEY B. Electron paramagnetic resonance of transition ions[M]. London: Oxford University Press, 1970.
- [10] WU S Y, FU Q, LIN J Z, et al. Theoretical studies of the local structures and the EPR parameters for Ru^{3+} in the garnets[J]. *Optical Materials*, 2007, 29: 1014-1018.
- [11] HODGES J A. Strongly enhanced superhyperfine interaction on Ru^{3+} in $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. *J Phys C: Solid State Phys*, 1985, 18: 4373-4384.
- [12] YU W L, ZHAO M G, LIN Z Q. High-order perturbation formulae for the zero-field splitting of a ^6S ion in C_3 symmetry and its application to $\text{Mn}(\text{I})\text{:Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ [J]. *J Phys C: Solid State Phys*, 1985, 18: 1857-1863.

编 辑 张 俊

(上接第403页)

参 考 文 献

- [1] BENNET C H, BRASSARD G. Quantum cryptography: Public-key distribution and tossing[C]//*Proceedings of IEEE International conference on Computers, Systems and Signal Processing*. Bangalore India: IEEE Press, 1984.
- [2] EKERT A K. Quantum cryptography based on Bell's theorem[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67: 661-663.
- [3] 张德喜, 赵秋宇, 李晓宇. 利用贝尔测量的高效量子密钥分配协议[J]. *电子科技大学学报*, 2006, 35(6): 917-919.
- [4] ZHANG De-xi, LI Xiao-yu. A quantum information hiding scheme using orthogonal product states[J]. *WSEAS Transactions on Computers*, 2007, 6(5): 757-762.
- [5] ZHANG De-xi, LI Xiao-yu. Quantum authentication using orthogonal product states[C]//*Proceedings of the 3rd International Conference on Natural Computation (ICNC'07)*. Haikou: IEEE Computer Society, 2007: 608-612.
- [6] GOLDENBERG L, VAIDMAN L. Quantum cryptography based on orthogonal states[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75: 1239-1243.

- [7] HUTTNER B, IMOTO N, GISIN N, et al. Quantum cryptography with coherent states[J]. *Physical Review A*, 1995, 51: 1863-1869.
- [8] CABELLO A. Quantum key distribution in the holevo limit [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85: 5635-5638.
- [9] LI Xiao-yu. Quantum key distribution using the Bell state measurement[J]. *International Journal of Modern Physics C*, 2003, 14(2): 761-763.
- [10] LONG G L, LIU L S. General scheme for superdense coding between multiparties[J]. *Physical Review A*, 2002, 65: 032305.
- [11] KIMURA T, NAMBU Y, HATANAKA T, et al. Single-photon interference over 150km transmission using silica-based integrated-optic interferometers for quantum cryptography[J]. *Jpn J Appl Phys Part 2*, 2004, 43(9A/B): L1217-L1219.
- [12] BENNETT C H, DIVICENZO D P, FUCHS C A, et al. Quantum nonlocality without entanglement[J]. *Physical Review A*, 1999, 59: 1070-1091.

编 辑 税 红