

· 物理电子学 ·

## 锐钛矿中填隙 $V^{4+}$ 的EPR参量的理论研究

邬劭轶, 林季资, 付 强, 张志红, 魏丽华

(电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

**【摘要】**采用离子簇模型, 通过分析配体轨道和旋轨耦合作用的贡献, 建立了改进的 $3d^1$ 离子在四角畸变八面体中电子顺磁共振(EPR)参量的微扰公式, 能级间距可由重叠模型和局部结构数据给出。将该公式应用于锐钛矿( $TiO_2$ )中填隙 $V^{4+}$ 离子的EPR谱, 讨论了配体轨道和旋轨耦合作用以及共价效应对EPR参量的贡献。理论结果与实验符合得很好, 且比前人的计算, 尤其是 $g_{\parallel}$ 和 $A_{\parallel}$ 有明显的改进, 说明对这类共价性较强的体系, 配体轨道和旋轨耦合作用的贡献不能忽略。

**关键词** 锐钛矿; 晶体场和自旋哈密顿; 电子顺磁共振; 旋轨耦合作用;  $V^{4+}$

中图分类号 O703.7

文献标识码 A

## Studies of the EPR Parameters of the Interstitial $V^{4+}$ in Anatase

WU Shao-yi, LIN Ji-zi, FU Qiang, ZHANG Zhi-hong, and WEI Li-hua

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

**Abstract** The perturbation formulas of the electron paramagnetic resonance (EPR) parameters  $g$  factors  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  and the hyperfine structure constants  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  are established for a  $3d^1$  ion in tetragonally distorted octahedra, by including the contributions from the  $p$ - and  $s$ -orbitals as well as the spin-orbit coupling of the ligands based on the cluster approach. The related energy separations can be obtained from the superposition model (SPM) and local structure of impurity center. These formulas are applied to the studies of the EPR parameters for the interstitial  $V^{4+}$  in anatase ( $TiO_2$ ). The calculated results of present work show better agreement than those of the previous studies with the observed values. It can be found that the contributions to the EPR parameters from the ligand orbitals and spin-orbit coupling interactions cannot be neglected for the systems with significant covalency.

**Key words** anatase; crystal-fields and spin Hamiltonians; electron paramagnetic resonance; spin-orbit coupling;  $V^{4+}$

掺入过渡和稀土元素的锐钛矿( $TiO_2$ )具有优良的电学、光学等性质<sup>[1-3]</sup>, 也是一种很好的顺磁杂质母体, 可用于研究其中杂质离子的电子结构和磁共振特性<sup>[4-6]</sup>。如电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)实验发现掺钒的锐钛矿中有1个四角杂质中心, 并测量了它的EPR参量(各向异性 $g$ 因子 $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ 和超精细结构常数 $A_{\parallel}$ 、 $A_{\perp}$ )<sup>[6]</sup>。显然, 上述实验结果对掺杂锐钛矿的相关物理性质研究很有帮助。该四角杂质中心被归属于占据填隙位置的 $V^{4+}$ 离子, 而在理论分析中, 晶体中 $V^{4+}$ 的径向波函数平均值 $\langle r^2 \rangle$ 和 $\langle r^4 \rangle$ , 以及旋轨耦合系数等3个数值被作为调节参量, 来拟合2个 $g$ 因子实验值<sup>[6]</sup>。此外, 上述理论研究未考虑配体轨道和配体旋轨耦合作用对EPR参量的贡献, 并且超精细结构常数的实验结果也未得到定量解释。为了更好地研究锐钛矿中四

角 $V^{4+}$ 中心的EPR参量, 并克服前人工作中的不足, 本文基于离子簇模型, 引入配体轨道和旋轨耦合作用的贡献, 对四角畸变八面体中 $3d^1$ 离子EPR参量的传统微扰公式作出改进, 并应用于该 $V^{4+}$ 中心。

### 1 理论与计算

锐钛矿( $TiO_2$ )具有四角相结构, 空间群为 $D_{4h}^{19}$  ( $I_4$  amd)<sup>[6-7]</sup>。当 $V^{4+}$ 掺入母体晶格时, 它可占据填隙位置而形成1个明显四角畸变的八面体, 即4个氧离子组成的1个压缩四面体( $D_{2d}$ )加上4次轴上较远处的2个氧离子,  $V^{4+}$ 到4次轴方向上的2个氧离子的距离为 $R_1 \approx 0.280 4$  nm, 到其余4个氧离子的距离为 $R_2 \approx 0.193 7$  nm, 且与4次轴夹角约为 $77.7^\circ$ 。此时,  $V^{4+}$ 离子的 $3d^1$ 电子组态将在四角晶场作用下分裂为4个能级, 其中, 立方时较高的 $^2E$ 态分裂为2个轨道单重

收稿日期: 2006-07-25; 修回日期: 2007-01-12

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。

态<sup>2</sup>B<sub>1</sub> ( $|x^2-y^2\rangle$ 或 $\epsilon$ )和<sup>2</sup>A<sub>1</sub> ( $|z^2\rangle$ 或 $\theta$ ), 而较低的<sup>2</sup>T<sub>2</sub>态分裂为1个轨道单重态<sup>2</sup>B<sub>2</sub> ( $|xy\rangle$ 或 $\zeta$ )和1个轨道双重态<sup>2</sup>E ( $|xz\rangle, |yz\rangle$ 或 $\eta, \xi$ )<sup>[8]</sup>。对于本文的四角V<sup>4+</sup>中心, <sup>2</sup>B<sub>2</sub>为基态。

在传统晶体场理论框架下, 四角对称中3d<sup>1</sup>离子EPR参量的微扰公式可表示为激发态<sup>2</sup>B<sub>1</sub>和<sup>2</sup>E通过旋轨耦合及轨道角动量协同作用的贡献<sup>[6,8]</sup>。该公式未考虑配体轨道和配体旋轨耦合作用对EPR参量的贡献。在本文研究的TiO<sub>2</sub>:V<sup>4+</sup>中, 配体O<sup>2-</sup>的旋轨耦合系数与中心离子V<sup>4+</sup>的数值可以比拟, 并且由于V<sup>4+</sup>的高价态而使体系具有明显的共价性, 因此上述来自配体的贡献不能被忽略, 可在离子簇模型基础上引入配体p和s轨道的贡献, 单电子波函数为<sup>[9]</sup>:

$$\begin{cases} \psi_t = N_t^{1/2}(d_t - \lambda_t \chi_{pt}) \\ \psi_e = N_e^{1/2}(d_e - \lambda_e \chi_{pe} - \lambda_s \chi_s) \end{cases} \quad (1)$$

式中  $d_\gamma$  ( $\gamma$  为e和t表示立方O<sub>h</sub>群不可约)为中心离子d轨道;  $\chi_{py}$ 和 $\chi_s$ 分别表示配体p和s轨道;  $N_t$ 和 $\lambda_t$  ( $\lambda_s$ )分别为归一化因子和轨道混合系数, 它们满足归一化关系:

$$\begin{cases} N_t(1 - 2\lambda_t S_{dpt}) = 1 \\ N_e(1 - 2\lambda_e S_{dpe} - 2\lambda_s S_{ds} + \lambda_e^2 + \lambda_s^2) = 1 \end{cases} \quad (2)$$

式中  $S_{dp}$  (和 $S_{ds}$ )为群重叠积分。对相同的e表示, 可近似取 $\lambda_e/S_{dpe} \approx \lambda_s/S_{ds}$ 。这样, 采用类似的微扰方法, 可得到包含配体轨道和旋轨耦合作用贡献的改进的EPR参量微扰公式, 即:

$$\begin{cases} g_{//} = g_s - 8k'\zeta'/E_1 \\ g_{\perp} = g_s - 2k\zeta/E_2 \\ A_{//} = P_0(-4N_t^2/7 + \Delta g_{//} - \kappa + 6\Delta g_{\perp}/14) \\ A_{\perp} = P_0(2N_t^2/7 - \kappa + 11\Delta g_{\perp}/14) \end{cases} \quad (3)$$

式中  $k, k'$  为轨道缩小因子;  $\zeta, \zeta'$ 为旋轨耦合系数;  $\Delta g_{//}$  (=  $g_{//} - g_s$ )和 $\Delta g_{\perp}$  (=  $g_{\perp} - g_s$ )分别为 $g_{//}$ 和 $g_{\perp}$ 与自由电子值( $g_s=2.0023$ )之差。

式(3)中的旋轨耦合系数和轨道缩小因子可由离子簇模型表示为<sup>[9]</sup>:

$$\begin{cases} \zeta = N_t(\zeta_d^0 + \lambda_t^2 \zeta_p^0 / 2) \\ \zeta' = (N_t N_e)^{1/2}(\zeta_d^0 - \lambda_t \lambda_e \zeta_p^0 / 2) \\ k = N_t(1 + \lambda_t^2 / 2) \\ k' = (N_t N_e)^{1/2}[1 - \lambda_t(\lambda_e + \lambda_s A) / 2] \end{cases} \quad (4)$$

式中  $\zeta_d^0, \zeta_p^0$  分别为自由3d<sup>1</sup>和配体离子的旋轨耦合系数;  $A$ 为积分 $R \langle ns | \partial/\partial y | np_y \rangle$ ,  $R$ 为金属-配体间距。如果在上述公式中忽略配体的贡献, 即

令配体相关项全部为零, 则自动回复到传统晶体场框架下的公式<sup>[6,8]</sup>。能量分母 $E_1$ 和 $E_2$ 分别为激发态<sup>2</sup>B<sub>1</sub>和<sup>2</sup>E与基态<sup>2</sup>B<sub>2</sub>的能级差。由晶体场理论可知,  $E_1 = 10D_q, E_2 = -3D_s + 5D_t$ , 其中,  $D_q$ 为立方场参量;  $D_s, D_t$ 为四角晶场参量, 可由重叠模型<sup>[10]</sup>和杂质中心局部结构参数表示为:

$$\begin{cases} D_s = (4/7)\bar{A}_2(R_0)[(R_0/R_1)^2 + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta)(R_0/R_2)^2] \\ D_t = \{(-1/42)[(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)(R_0/R_2)^4 + 4(R_0/R_1)^4] + (R_0/R_2)^4 \sin^4\theta/6\}\bar{A}_4(R_0) \end{cases} \quad (5)$$

式中  $\theta$ 为V<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>键轴相对4次轴的夹角, 对锐钛矿中的填隙位置 $\theta \approx 77.7^\circ$ ;  $t_2$ 和 $t_4$ 为指数律系数, 取 $t_2 \approx 3, t_4 \approx 5$ <sup>[10]</sup>;  $\bar{A}_2(R_0)$ 和 $\bar{A}_4(R_0)$ 为本征参量, 其中参考距离取为平均键长 $R_0 = \bar{R} = (R_1 + 2R_2)/3 \approx 0.2515 \text{ nm}$ 。根据八面体中3d<sup>n</sup>基团满足的关系为 $\bar{A}_4(R_0) \approx (3/4)D_q$ 和 $\bar{A}_2(R_0)/\bar{A}_4(R_0) \approx 9 \sim 12$ <sup>[10]</sup>, 本文取 $\bar{A}_2(R_0) \approx 11.5 \bar{A}_4(R_0)$ 。

利用上述距离 $R_0$ 可求出相关积分 $S_{dpt} \approx 0.0079, S_{dpe} \approx 0.0302, S_{ds} \approx 0.0240, A \approx 1.6374$ 。有关的自由离子值 $\zeta_d^0$  (V<sup>4+</sup>) $\approx 248 \text{ cm}^{-1}, \zeta_p^0$  (O<sup>2-</sup>) $\approx 151 \text{ cm}^{-1}, P_0$  (V<sup>4+</sup>) $\approx 0.0172 \text{ cm}^{-1}$ 。EPR公式中只有 $D_q, N_t$  (=  $N_e$ )和超精细结构常数公式中的 $\kappa$ 未知。通过调节上述参量使计算出的EPR参量理论值与实验符合, 可以得到 $D_q \approx 1540 \text{ cm}^{-1}, N_t \approx 0.841, \kappa \approx 0.44$ 。

对应的EPR参量计算值以及忽略配体轨道和旋轨耦合作用贡献(即传统公式)的结果如表1所示。

表1 锐钛矿中填隙V<sup>4+</sup>的EPR参量

	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}/10^{-4} \cdot \text{cm}^{-1}$	$A_{\perp}/10^{-4} \cdot \text{cm}^{-1}$
Cal <sup>a</sup>	1.911	1.966	164	46
Cal <sup>b</sup>	1.932	1.960	160	47
Expt <sup>c</sup>	1.932	1.960	158	48

a—传统公式的结果; b—考虑配体贡献的结果; c—文献[6]。

## 2 讨论

(1) 从表1中可以看出, 本文采用3个可调参量( $D_q, N_t, \kappa$ )得到了与实验相符合的理论数据, 从而较好地解释了该中心的EPR实验结果。 $D_q$  (约 $1540 \text{ cm}^{-1}$ )与V<sup>4+</sup>在一些氧化物中的数值(约 $2000 \text{ cm}^{-1}$ )较接近, 这是由于本文锐钛矿中间隙位置的杂质V<sup>4+</sup>与配体O<sup>2-</sup>的距离较大(平均键长 $0.2515 \text{ nm}$ ), 因而晶体场强度相对较弱。此外,  $\kappa$ 值也与晶体中

(下转第605页)

- Stability of binary exponential backoff[J]. Journal of the ACM, 1988, 35(3): 579-602.
- [3] 吴克军, 苏兆龙, 于全. Ad Hoc网络媒体接入控制中一种新的退避算法[J]. 北京邮电大学学报, 2005, 28(5): 30-33.
- WU Ke-jun, SU Zhao-long, YU Quan. A novel backoff algorithm for media access control in Ad Hoc network[J]. Journal of Beijing University of Posts and Telecommunications, 2005, 28(5): 30-33.
- [4] ZHAI H, WANG J, FANG Y. Distributed packet scheduling for multihop flows in Ad Hoc networks[C]// Proceedings of IEEE WCNC'2004. New York, NY: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 2004: 1081-1086.
- [5] 李云, 陈前斌, 隆克平, 等. 通过自适应调整最小竞争窗口最大化IEEE 802.11 DCF的饱和吞吐量[J]. 电子与信息学报, 2006, 28(10): 1930-1934.
- LI Yun, CHEN Qian-bin, LONG Ke-ping, et al. Self-adaptively adjusting the minimum contention windows to maximizing the saturated throughput of IEEE 802.11 DCF[J]. Journal of Electronics & Information Technology, 2006, 28(10): 1930-1934.
- [6] SAMER E H, HUSSEIN A. Adaptive contention-window MAC algorithms for QoS-enabled wireless LANs[C]//2005 International Conference on Wireless Networks, Communications and Mobile Computing, Piscataway, NJ: Institute of Electrical and Electronics Engineers Computer Society, 2005, 1: 368-374.
- [7] 王辉, 李津生, 洪佩林. 一种IEEE 802.11中慢启动递减的竞争窗口控制算法[J]. 电路与系统学报, 2005, 10(1): 93-97.
- WANG Hui, LI Jin-sheng, HONG Pei-lin. The slow-start decrease scheme for the contention window control in IEEE 802.11 WLANs[J]. Journal of Circuits and Systems, 2005, 10(1): 93-97.
- [8] 徐志江, 李式巨, 官军. IEEE 802.11网络中增强的退避算法[J]. 电子与信息学报, 2004, 26(10): 1930-1934.
- XU Zhi-jiang, LI Shi-ju, GUAN Jun. Enhanced backoff algorithm of IEEE 802.11 network[J]. Journal of Electronics & Information Technology, 2004, 26(10): 1527-1533.
- [9] BIANCHI G. Performance analysis of the IEEE 802.11 distributed coordination function[J]. IEEE Journal on Selected Area in Communication, 2000, 18(3): 535-574.
- [10] BAJAJ L, TAKAI M, AHUJA R, et al. Simulation of large-scale heterogeneous communication systems[C]//IEEE Military Communications Conference MILCOM'99. New York, NY: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 1999: 1396-1400.

编辑 张俊

(上接第557页)

$3d^n$ 离子的经验值0.31较接近。本文得到的结果和采用的参量是合理的。

(2) 本文得到的 $N_i$ 偏离纯离子键时的1较多, 反映出体系具有明显的共价性, 这是由于 $V^{4+}$ 的高价态所致。由于共价性, 配体轨道以及旋轨耦合作用的贡献将变得重要, 而不考虑上述配体贡献的理论结果与实验相差较大(见表1)。因此对 $TiO_2:V^{4+}$ 等体系应当考虑配体轨道及旋轨耦合作用的影响。

(3) 本文得到的包含配体轨道和旋轨耦合作用贡献的改进的EPR参量微扰公式还可用于其他四角对称中的 $3d^1$ 离子(如 $Ti^{3+}$ 、 $Cr^{5+}$ )。

### 3 结束语

本文在离子簇模型基础上引入了配体轨道和旋轨耦合作用的贡献, 较好地解释了锐钛矿( $TiO_2$ )中填隙 $V^{4+}$ 离子的EPR实验结果, 所得的理论值与实验符合得很好。由于 $V^{4+}$ 的高价态, 体系具有明显的共价性, 而且此时配体轨道以及旋轨耦合作用的贡献不能忽略。

#### 参 考 文 献

- [1] BALLY A R, KOROBENIKOVA E N, SCHMID P E. Structural and electrical properties of Fe-doped  $TiO_2$  thin films[J]. Phys D: Appl Phys, 1998, 31(10): 1149-1154.

- [2] YIN Jian-bo, ZHAO Xiao-peng. Electrorheological effects of cerium-doped  $TiO_2$ [J]. Chinese Phys Lett, 2001, 18(8): 1144-1146.
- [3] JIN Yun-xia, LI Guang-hai, ZHANG Yong, et al. Photoluminescence of anatase  $TiO_2$  thin films achieved by the addition of  $ZnFe_2O_4$ [J]. J Phys: Condens Matter, 2001, 13(44): 913-918.
- [4] GAINON D, LACROIX R. Electron Paramagnetic Resonance of  $Fe^{3+}$  Ion in anatase[J]. Proc Phys Soc, 1962, 79(3): 658-659.
- [5] MERIAUDEAU P, CHE M, JORGENSEN C K. Angular overlap treatment and electron spin resonance of titanium(III) in anatase[J]. Chem Phys Lett, 1970, 5: 131-133.
- [6] GALLAY R, VAN J J, KLINK D, et al. EPR study vanadium(4+) in the anatase and rutile phases of  $TiO_2$ [J]. Phys Rev B, 1986, 34(5): 3060-3068.
- [7] WYCKOFF R W. Crystal structures[M]. New York: Interscience Press, 1951.
- [8] ABRAGAM A, BLEANEY B. Electron paramagnetic resonance of transition ions[M]. London: Oxford University Press, 1964.
- [9] GAO Xiu-ying, WU Shao-yi, WEI Wang-he, et al. Theoretical study of the spin hamiltonian parameters of vanadium ions  $V^{2+}$  in  $CsMgX_3$  ( $X=Cl, Br, I$ )[J]. Z Naturforsch, 2005, 60a: 145-148.
- [10] NEWMAN D J, NG B. The superposition model of crystal field[J]. Rep Prog Phys, 1989, 52(3): 699.

编辑 黄莘