

Al₂O₃ :V³⁺ 晶体局域结构及其自旋哈密顿参量研究*

魏 群^{1)†} 杨子元^{2)†} 王参军²⁾ 许启明¹⁾

1) 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

2) 宝鸡文理学院物理系, 宝鸡 721007)

(2006 年 7 月 24 日收到, 2006 年 12 月 18 日收到修改稿)

提出了解释掺杂离子局域结构畸变的配体平面移动模型, 建立了此模型下晶体微观结构与自旋哈密顿参量之间的定量关系. 在考虑自旋与自旋、自旋与另一电子轨道和轨道与轨道作用等微小磁相互作用的基础上, 采用全组态完全对角化方法, 对 Al₂O₃ 晶体中 V³⁺ 的局域结构和自旋哈密顿参量进行了系统的研究. 结果表明, V³⁺ 掺入 Al₂O₃ 晶体后, 上下配体氧平面间距离增大了 0.0060 nm. 从而成功地解释了 Al₂O₃ :V³⁺ 晶体的自旋哈密顿参量. 在此基础上, 研究了三角晶场下 3d² 离子自旋哈密顿参量的微观起源. 研究发现, 自旋三重态对自旋哈密顿参量的贡献是主要的, 微小磁相互作用对自旋哈密顿参量的贡献只与自旋三重态有关.

关键词: Al₂O₃ :V³⁺ 晶体, 局域结构, 自旋哈密顿参量, 磁相互作用

PACC: 7170C, 7510D, 7630F

1. 引 言

Al₂O₃ 晶体是重要的激光基质材料, 该晶体掺入某些过渡金属离子(如 Cr³⁺, Fe³⁺, Ti³⁺)表现出了良好的激光特性. 世界上第一台激光器——红宝石激光器, 就是在 Al₂O₃ 晶体中掺入三价铬离子(Al₂O₃ :Cr³⁺)实现激光而产生固定波长的激光. 正因为掺杂 Al₂O₃ 晶体具有良好的光学特性, 所以无论在实验上还是在理论上都得到了国内外学者广泛的关注^[1-11]. 在 Al₂O₃ 基质晶体中, Al³⁺ 处于 C_{3v}(近似 C_{3v})点群对称晶场环境. 当 V³⁺ 掺入 Al₂O₃ 晶体后, 将替代基质晶体中的 Al³⁺, 而被位于畸变八面体顶点上的 6 个 O²⁻ 配体包围. 由于掺杂 V³⁺ 和 Al³⁺ 具有不同的半径、电负性、质量、电子云分布等原因, 在 V³⁺ 进入基质晶体后, 会引起晶体局域结构的畸变. 人们在对 Al₂O₃ :Mn⁴⁺, Al₂O₃ :Fe³⁺ 等晶体的研究发现^[2, 4], 自旋哈密顿(SH)参量随晶格结构的微变非常敏感^[12-14]. 因此, 通过对晶体 SH 参量的研究就可以获得晶格结构畸变、晶体相变及高压行为等大量微观信息. 完全对角化方法(CDM)是获取 SH 参

量的一条有效途径. 由于该方法在研究中考虑了掺杂离子所有微观态对于基态 SH 参量的贡献, 因此这一方法为许多研究者所采用^[11, 15-18], 但前人的工作大多只考虑了自旋与轨道(SO)相互作用. 最近, 人们对⁴A₂(3d³)离子^[11]、⁵D(3d^{4/6})态离子^[18, 19]及³A₂(3d^{2/8})^[20]离子的研究中考虑了自旋与自旋(SS)作用这一微小磁相互作用. 一些作者的研究^[21, 22]除了考虑 SS 微小磁相互作用外, 同时也考虑了一电子的自旋与另一电子轨道(SOO)之间的微小磁相互作用. 本文在考虑 SS 和 SOO 作用的基础上, 进一步考虑了轨道与轨道(OO)之间的微小磁相互作用, 采用配体平面移动模型, 并利用 SH 理论和 CDM, 建立了此模型下晶体微观结构与 SH 参量之间的定量关系. 对 Al₂O₃ 晶体中 V³⁺ 的局域结构和 SH 参量进行了进一步的研究.

2. 理论基础

Al₂O₃ :V³⁺ 晶体中, V³⁺ 处于 C_{3v} 点群对称中心, 在实际研究中往往可以作 C_{3v} 近似处理^[21]. 为了研究 Al₂O₃ :V³⁺ 晶体的光谱精细结构及其 SH 参量, 我

* 陕西省科技计划(批准号: 2006K04-C29)、陕西省教育厅专项科研计划(批准号: 05JK139)和宝鸡文理学院重点科研项目(批准号: ZK2505, ZK0620)资助的课题.

† E-mail: yziyuan@tom.com

们选择如下哈密顿量：

$$H = H_{\text{ec}}(B, C) + H_{\text{CF}}(B_{\text{eq}}) + H_{\text{SO}}(\zeta_{\text{d}}) + H_{\text{M}}(M_0, M_2). \quad (1)$$

这里 H_{ec} 为静电库仑相互作用； H_{CF} 为晶体场作用； H_{SO} 表示旋轨耦合作用； H_{M} 表示微小磁相互作用，包括 SS 作用、SOO 作用和 OO 作用，即

$$H_{\text{M}}(M_0, M_2) = H_{\text{SS}}(M_0, M_2) + H_{\text{SOO}}(M_0, M_2) + H_{\text{OO}}(M_0, M_2); \quad (2)$$

B 和 C 是 Racah 参量； B_{eq} 是晶场参量，对 $3d^N$ 离子， k 的取值为 2 和 4， q 的取值为 0 和 ± 3 ， C_{3v} 对称下，晶场参量均为实数； ζ_{d} 是旋轨耦合参量； M_0 和 M_2 是微小磁相互作用参量。 H_{ec} 、 H_{SO} 和 H_{CF} 已经在文献 [23] 中作了描述， H_{SS} 、 H_{SOO} 和 H_{OO} 的计算公式由文献 [21, 24] 给出。

V^{3+} 属 $3d^2$ 电子组态，有 45 个微观态，相应的哈密顿矩阵为 45×45 阶矩阵，在三角对称中可以约化为 3 个 15×15 阶小矩阵，其中两个矩阵是简并的。自由的 $3d^2$ 电子组态包括 5 个光谱项，包括自旋三重态 3F 、 3P 以及自旋单态 1D 、 1G 、 1S ，其中 3F 态是基态。基态 3F 在立方对称晶场和磁相互作用（包括 SO、SS、SOO 和 OO 作用）的共同作用下，将分裂为 3A_2 、 3T_2 和 3T_1 三个态。在八面体立方晶场作用下，基态是 ${}^3T_{1g}$ 态，在 C_{3v} 低对称晶场作用下， ${}^3T_{1g}$ 态将进一步分裂为 3A_2 与 3E 态。这两个态都有可能成为基态。对 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}^{3+}$ 晶体，基态为 3A_2 态， 3A_2 态在低对称晶场与磁相互作用下将进一步分裂为轨道单态 $|A_1({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle$ 与轨道双态 $|E_{\pm}({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle$ ，文献 [25] 采用 $|\Gamma_{C_{3v}}^{2S+1} L \downarrow {}^{2S+1} \Gamma_{O_h} \downarrow {}^{2S+1} \Gamma_{C_{3v}}\rangle$ 符号形式表示最终晶场态，由于这种表示方法可以使人们很清楚地看出该态的真正来源，因此本文也采用这一表示方法。轨道单态和轨道双态之间的这一分裂即为 $3d^2$ 电子在 C_{3v} 对称下基态的零场分裂 (ZFS)，

$$D = E(|E_{\pm}({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle) - E(|A_1({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle). \quad (3)$$

如果我们能够确定掺杂晶体材料的相关光谱参量，将其输入完全能量矩阵，对角化能量矩阵将获得体系的精细光谱和 SH 参量以及所有能级对应的全组态混合本征矢，其中基态的全组态混合本征矢量可以用作 Zeeman g 因子的计算。 $3d^2$ 电子在 C_{3v} 对称下对应的基态混合本征矢可以表示为

$$|\psi_{+1}\rangle = |E_{+1}({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle = \sum_{i=1}^{15} \alpha_{+1,i} |\varphi_i\rangle, \quad (4a)$$

$$|\psi_{-1}\rangle = |E_{-1}({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle = \sum_{i=1}^{15} \alpha_{-1,i} |\varphi_i\rangle, \quad (4b)$$

$$|\psi_0\rangle = |A_1({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle = \sum_{i=1}^{15} \alpha_{0,i} |\varphi_i\rangle. \quad (4c)$$

得到基态的全组态混合本征矢后，利用自旋哈密顿理论，就可以计算出 Zeeman g 因子 (g_{\parallel} 与 g_{\perp})^[26]， g 因子的各向异性由 $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ 表示。采用我们构造出的三角对称晶场下 $3d^2$ 不可约表示基函数，利用 Visual Basic 语言编制了 CDM/MSH (complete diagonalization method/microscopic spin Hamiltonian) 程序。该程序不仅可以得到晶体精细光谱能量分裂及其对应的全组态混合本征矢，还可以利用自旋哈密顿理论计算 SH 参量。本文的计算都是利用这一程序进行的。

在 C_{3v} 点群对称晶场中，非零的独立晶场参量有 3 个，即 B_{20} 、 B_{40} 及 B_{43} 。利用 Newman 的叠加晶场模型^[27]，晶场参量与晶体结构参量之间的关系为^[26]

$$B_{20} = \sum_{i=1}^2 3\bar{A}_2 [Q_i^3 (3\cos^2\theta_i - 1)], \quad (5a)$$

$$B_{40} = \sum_{i=1}^2 3\bar{A}_4 Q_i^4 [35\cos^4\theta_i - 30\cos^2\theta_i + 3], \quad (5b)$$

$$B_{43} = \sum_{i=1}^2 6\sqrt{35}\bar{A}_4 Q_i^5 \sin^3\theta_i \cos\theta_i. \quad (5c)$$

这里 \bar{A}_2 和 \bar{A}_4 是内禀参量，它们与中心杂质离子和配体的性质有关，在畸变不大的情况下通常取为

$$\bar{A}_4 \approx \frac{3}{4} Dq,$$

$$\bar{A}_2 \approx 10.8\bar{A}_4.$$

$Q_i = R_0/R_i$ ， $i = 1$ 和 2 分别对应上、下三角配体， R_0 是参考距离，通常取为平均键长。

3. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}^{3+}$ 晶体局域结构模型分析

为研究 C_{3v} 对称晶场下过渡金属掺杂离子晶体的局域结构畸变，文献中采用了不同的模型，如伸长模型、掺杂离子位移模型等^[3, 26]，利用这些模型，人们成功地研究了不同掺杂晶体材料的局域结构畸变、光磁性质等。伸长模型中，采用经验公式得到离

子与配体之间的键长,然后研究键角的畸变.掺杂离子位移模型认为配体离子不动,而掺杂离子沿 C_3 轴移动.最近的研究表明,在掺杂离子和中心离子电荷相等时,不适合采用掺杂离子位移模型^[21].

由于 V^{3+} 与 Al^{3+} 半径相差较大^[7,28] (V^{3+} 半径为 0.074 nm, Al^{3+} 半径为 0.051 nm),电子云结构不同 (V^{3+} 为 $3d^2$ 组态, Al^{3+} 为 $2p^6$ 组态)等原因, V^{3+} 和 Al^{3+} 与周围 6 个氧配体的相互作用将会不同.因此,络离子 (VO_6)³⁺ 局域结构和基晶络离子 (AlO_6)³⁺ 的局域结构也会不同.为研究 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}^{3+}$ 晶体的局域结构,我们采用配体平面移动模型.这一模型假设杂质离子进入基质晶体后,杂质离子和配体平面都将沿 C_3 轴移动,这时上、下配体平面和掺杂离子之间的距离将会发生变化,上、下配体平面与掺杂离子距离改变量分别用增量 ΔZ_1 和 ΔZ_2 表示,如图 1 所示.如果 $\Delta Z_1 = -\Delta Z_2$,则相当于配体平面间距离不变,杂质离子沿 C_3 轴移动了 ΔZ_1 ,这时配体平面移动模型就与掺杂离子位移模型是一致的.这说明掺杂离子位移模型可以看作配体平面移动模型的一种特例.

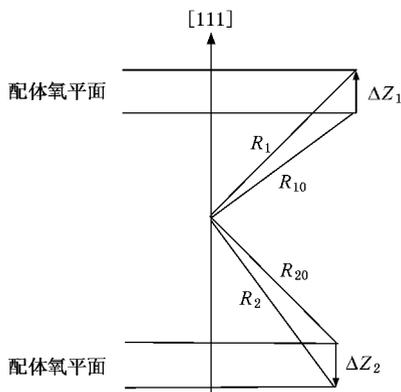


图 1 配体平面移动模型

在配体平面移动模型下,参照图 1 我们可以得到畸变后的局域结构参量与配体平面与离子距离改变量之间的关系为

$$R_1 = [(R_{10} \cos \theta_{10} + \Delta Z_1)^2 + (R_{10} \sin \theta_{10})^2]^{1/2}, \quad (6a)$$

$$R_2 = [(R_{20} \cos \theta_{20} + \Delta Z_2)^2 + (R_{20} \sin \theta_{20})^2]^{1/2}, \quad (6b)$$

$$\theta_1 = \arctan \left[\frac{R_{10} \sin \theta_{10}}{R_{10} \cos \theta_{10} + \Delta Z_1} \right], \quad (6c)$$

$$\theta_2 = \arctan \left[\frac{R_{20} \sin \theta_{20}}{R_{20} \cos \theta_{20} + \Delta Z_2} \right]. \quad (6d)$$

对基质 Al_2O_3 晶体,上下三角配体对应的键长和键角分别为 $R_{10} = 0.186$ nm, $R_{20} = 0.197$ nm, $\theta_{10} = 63.50^\circ$, $\theta_{20} = 47.54^\circ$.利用(6)式我们可以计算出畸变后配体的键长和键角,将其代入(5)式,就可以得到畸变后晶体的晶场参量,进而得到体系哈密顿矩阵.对角化哈密顿矩阵,利用自旋哈密顿理论,就可以计算出 SH 参量.采用光谱参量^[9] $B = 618.2$ cm^{-1} , $C = 2502$ cm^{-1} , $Dq = 1785.4$ cm^{-1} , $\zeta_d = 164$ cm^{-1} , $k = 0.96$, $M_0 = 0.1644$ cm^{-1} , $M_2 = 0.0129$ cm^{-1} ,分别在考虑和不考虑晶格畸变的情况下计算了 SH 参量,计算结果列在表 1 中.研究表明,上三角配体平面与掺杂离子距离增大了 0.0123 nm,下三角配体平面与掺杂离子距离减小了 0.0063 nm,即上、下配体平面间距离增大了 0.006 nm.从表 1 可以看出,如果不考虑晶格畸变,采用基质晶体结构数据计算出来的 SH 参量值与实验值相差很大.考虑晶格畸变后,计算得到的 SH 参量值与实验值符合甚好.理论与实验结果的一致,表明我们采用的模型是合理的.另外,计算中发现 SH 参量对配体平面间距离变化非常敏感,这也说明在研究晶格畸变时配体平面间距离的改变是不可忽略的.

表 1 Al_2O_3 晶体中 V^{3+} 的 SH 参量

	$\Delta Z_1/\text{nm}$	$\Delta Z_2/\text{nm}$	R_1/nm	R_2/nm	$\theta_1/(\text{K}^\circ)$	$\theta_2/(\text{K}^\circ)$	D/cm^{-1}	g_{\parallel}	g_{\perp}	Δg
计算值	0.0000	0.0000	0.1860	0.1970	63.50	47.54	10.970	1.8817	1.5909	0.2908
	0.0123	-0.0063	0.1918	0.1928	60.21	48.92	8.053	1.9173	1.7251	0.1922
实验值 ^[29]							8.06 ± 0.15	1.915 ± 0.002	1.725 ± 0.001	0.190 ± 0.003

4. 激发态对基态 SH 参量的影响

由于能量矩阵由自旋三重态和自旋单态构成,

矩阵中会包含三种矩阵元 (1) 纯三重态矩阵元 ${}^3T_1|\hat{H}|{}^3T_1$ (2) 纯单态矩阵元 ${}^1A_1|\hat{H}|{}^1A_1$ (3) 谱项相互作用矩阵元,即三重态和单态间耦合矩阵元 ${}^3T_1|\hat{H}|{}^1A_1$.为考察激发态对基态零场分裂的影响,

我们在 C_{3v} 对称下分别考虑了三种情形:情形 I 仅考虑纯三重态;情形 II 考虑纯三重态和三重态与单态间作用;情形 III 考虑所有微观态. 计算中,我们仍然采用 $Al_2O_3 :V^{3+}$ 晶体的光谱参量,计算结果列在表 2 中.

从表 2 可以看出,SO 机制对 SH 参量的贡献是主要的,其中三重态的贡献又是主要的,而单态的贡献相对较小.SS 机制和 SOO 机制以及 SO-SS-SOO 联合机制对基态零场分裂参量的贡献主要由三重态决定,单态的贡献很小,不足 2%.SS 机制对 g 因子几乎没有影响,而 SOO 机制对 g 因子有一定影响,但这一影响也是由三重态决定,与单态无关.但是联合作用机制对 g 因子的贡献中单态的贡献不可忽略,尤其是对 $g_{//}$ 的贡献达到了约 10%.由于 OO 单独作用不能使基态分裂,因此,我们分别计算了不考虑 OO 作用和考虑 OO 作用时的 SH 参量,计算结果也列在表 2 中.比较后可以得到,OO 作用对 g 因子的

贡献也是只由三重态决定,与单态无关.由此可以预期,在考虑微小磁相互作用的 ZFS 参量和 g 因子微扰公式中,涉及微小磁相互作用的项只考虑三重激发态的贡献就可以达到很好的近似.另外,表 2 的数据同时说明三角对称下磁相互作用对 $3d^2$ 离子 SH 参量的贡献满足如下关系:

$$|D_{SO}| > |D_{SO-SS-SOO}| > |D_{SS}| > |D_{SOO}| > |D_{OO}|, \quad (7a)$$

$$|g_{//SO}| > |g_{//SOO}| \approx |g_{//SO-SS-SOO}| > |g_{//OO}| > |g_{//SS}|, \quad (7b)$$

$$|g_{\perp SO}| > |g_{\perp SOO}| \approx |g_{\perp SO-SS-SOO}| > |g_{\perp OO}| > |g_{\perp SS}|, \quad (7c)$$

$$|\Delta g_{SO}| > |\Delta g_{\perp SOO}| > |\Delta g_{\perp SO-SS-SOO}| > |\Delta g_{\perp OO}| > |\Delta g_{\perp SS}|. \quad (7d)$$

表 2 C_{3v} 对称下 d^2 离子基态自旋哈密顿参量计算值

	情形	SO	SS	SOO	SO-SS-SOO	SO + SS + SOO	SO + SS + SOO + OO
D/cm^{-1}	I	7.89666	0.13772	0.01560	-0.86603	7.18395	7.18801
	II	8.92703	0.13772	0.01569	-0.84459	8.23585	8.23960
	III	8.75096	0.13772	0.01565	-0.85195	8.05238	8.05309
$g_{//} - g_s$ ($g_s = 2.0023$)	I	-0.08832	0.00000	0.00199	0.00267	-0.08366	-0.08371
	II	-0.08895	0.00000	0.00199	0.00269	-0.08427	-0.08432
	III	-0.08966	0.00000	0.00199	0.00297	-0.08500	-0.08505
$g_{\perp} - g_s$ ($g_s = 2.0023$)	I	-0.28542	0.00000	0.01151	-0.00138	-0.27529	-0.27548
	II	-0.28620	0.00000	0.01151	-0.00136	-0.27605	-0.27624
	III	-0.28717	0.00000	0.01151	-0.00140	-0.27706	-0.27725
$\Delta g = g_{//} - g_{\perp}$	I	0.19710	0.00000	-0.00952	0.00405	0.19163	0.19177
	II	0.19725	0.00000	-0.00952	0.00405	0.19178	0.19192
	III	0.19751	0.00000	-0.00952	0.00406	0.19205	0.19220

5. 结 论

为研究 $Al_2O_3 :V^{3+}$ 晶体的局域结构,我们采用了配体平面移动模型,利用 CDM,根据 SH 理论,计算得到的 $Al_2O_3 :V^{3+}$ 晶体 SH 参量与实验值符合甚好,说明我们采用的模型是合理的. 研究结果表明,上三角配体平面与掺杂离子距离增大了 0.0123 nm,下三角配体平面与离子距离减小了 0.0063 nm,上、下配体平面间距离增大了 0.0060 nm. 畸变后上、下三角 V—O 键键长分别为 0.1918 和 0.1928 nm,相应

的键角分别为 60.21°和 48.92°. 从而联系晶体结构,从理论上解释了 $Al_2O_3 :V^{3+}$ 晶体的 SH 参量. 本文的方法和模型对其他三角对称下 $3d^2$ 离子掺杂晶体局域结构的研究也都是适用的. 此外,我们还从理论上系统地研究了 C_{3v} 对称晶场下 $3d^2$ 离子微观 SH 参量的微观起源. 研究表明:在影响基态 SH 参量的磁相互作用中,SO 作用是主要的,在影响基态 SH 参量的激发态中,三重态的贡献是主要的,单态的贡献不到 2%. 而且 SS,SOO 和 OO 作用对 g 因子的贡献都只由三重态决定. 在联合作用机制中,单态有一定的贡献,尤其是对 $g_{//}$ 的贡献达到了约 10%.

- [1] Faibank W M , Llauminger G K , Schawlow A L 1975 *Phys. Rev. B* **11** 60
- [2] Lu W , Kuang X Y , Zhou K W *et al* 2004 *J. Phys. Chem. Solids* **65** 1147
- [3] McClure D S 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2289
- [4] Zheng W C 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **60** 359
- [5] Macfarlane R M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2066
- [6] Macfarlane R M 1970 *Phys. Rev. B* **1** 989
- [7] Rudowicz C , Yang Z Y , Yeung Y Y 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1419
- [8] Sugano S , Tsujikawa I 1958 *J. Phys. Soc. Jpn.* **13** 899
- [9] Ma D P , Ma X D , Chen J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1780
- [10] Reber C , Gudel H U 1989 *Chem. Phys. Lett.* **154** 425
- [11] Zhang T R 1997 *J. Sichuan Norm. Univ.* **20** 78 (in Chinese) [张廷蓉 1997 四川师范大学学报 **20** 78]
- [12] Yang Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1981 (in Chinese) [杨子元 2004 物理学报 **53** 1981]
- [13] Xie L H , Qiu M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5845 (in Chinese) [谢林华、丘 岷 2005 物理学报 **54** 5845]
- [14] Dong H N , Wu X X , Wu S Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 616 (in Chinese) [董会宁、吴晓轩、鄒劭轶等 2002 物理学报 **51** 616]
- [15] Yang L , Yin C H , Jiao Y *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1991 (in Chinese) [杨 柳、殷春浩、焦 扬等 2006 物理学报 **55** 1991]
- [16] Yu W L , Rudowicz C 1992 *Phys. Rev. B* **45** 9736
- [17] Zhou Y Y 1991 *Phys. Rev. B* **43** 11374
- [18] Zhou Y Y , Rudowicz C 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1191
- [19] Zhou Y Y 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 121 (in Chinese) [周一阳 1995 物理学报 **44** 121]
- [20] Li L , Yu W L 1997 *J. Sichuan Norm. Univ.* **20** 57 (in Chinese) [李 玲、余万伦 1997 四川师范大学学报 **20** 57]
- [21] Yang Z Y , Hao Y , Rudowicz C *et al* 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 3481
- [22] Yang Z Y , Hao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2883 (in Chinese) [杨子元、郝 跃 2005 物理学报 **54** 2883]
- [23] Yang Z Y 2000 *Appl. Magn. Reson.* **18** 455
- [24] Hao Y , Yang Z Y 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **299** 445
- [25] Rudowicz C , Yeung Y Y , Yang Z Y *et al* 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 5619
- [26] Yang Z Y , Rudowicz C , Qin J 2002 *Physica B* **318** 188
- [27] Newman D J , Betty N 1989 *Rep. Prog. Phys.* **52** 699
- [28] Glass A M 1968 *J. Chem. Phys.* **50** 1501
- [29] Arnold D J , Smith A R , Wires R W 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2355

Investigations of lattice distortion and spin-Hamiltonian parameters for V^{3+} in Al_2O_3 crystal^{*}

Wei Qun^{1,2)†} Yang Zi-Yuan^{2)†} Wang Can-Jun²⁾ Xu Qi-Ming¹⁾

1) *College of Material Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China*

2) *Department of Physics, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721007, China*

(Received 24 July 2006; revised manuscript received 18 December 2006)

Abstract

In order to study the local structure distortion and spin-Hamiltonian parameters of $Al_2O_3 :V^{3+}$ crystal, a new model has been proposed. On the basis of it, the relationship between the crystal structure parameters and spin-Hamiltonian (SH) parameters is established using Newman crystal-field superposition model. The lattice distortion and SH parameters of $Al_2O_3 :V^{3+}$ crystal, taking into account the slight magnetic interactions, including spin-spin, spin-other-orbit and orbit-orbit interactions, have been studied using the complete diagonalization method. The calculated results are in good agreement with experimental ones. It is found that the distance between upper and lower ligand oxygen plane increases by 0.0060 nm when V^{3+} is doped into Al_2O_3 crystal. Based on the local structure distortion model, at the same time, the microscopic origins of the SH parameters have been investigated for $3d^2$ ions in trigonal-symmetry crystal field. The results show that the SH parameters are mainly depend on spin triplets, and the contributions to SH parameters from slight magnetic interactions are related to spin triplets only.

Keywords : $Al_2O_3 :V^{3+}$ crystal, local lattice distortion, spin-Hamiltonian parameters, magnetic interactions

PACC : 7170C, 7510D, 7630F

^{*} Project supported by the Science and Technology Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2006K04-G29), the Special Scientific Program of the Education Bureau of Shaanxi Province, China (Grant No. 05JK139) and the Key Program of the Scientific Research of Baoji University of Arts and Science, China (Grant Nos. ZK2505, ZK0620).

[†] E-mail: yzyuan@tom.com