

交换作用对 CeF_3 晶体磁性和磁光效应的影响^{*}

张国营^{1)†} 夏天¹⁾ 程 勇²⁾ 薛刘萍¹⁾ 张学龙³⁾

1) 中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221008)

2) 华北科技学院物理系, 河北廊坊 065201)

3) 上海理工大学医疗器械学院, 上海 200093)

(2005 年 10 月 22 日收到, 2006 年 1 月 13 日收到修改稿)

研究了顺磁性晶体 CeF_3 内交换作用有效场随温度的变化关系, 给出了其形式为 $H_{\text{in}} = (-0.68 - 0.002T) \times 10^{-6} M$. 结合该关系, 用量子理论的计算得到了与实验值吻合较好的磁化率倒数、Verdet 常数倒数随温度的变化关系, 并且用光磁效应的概念和规律对结果作了进一步分析, 指出光诱导促进了该晶体内电子间的交换作用.

关键词: CeF_3 晶体, 交换作用, 磁光效应, 光磁效应

PACC: 7820L, 7520

1. 引 言

磁光效应因其独特的性质, 在光调制、光隔离、光存储、光复制、光信息处理、磁光传感器、激光陀螺等高新技术领域获得广泛应用, 磁光效应的理论和实验研究已成为磁学领域的热点之一^[1-3].

稀土氟化物 CeF_3 晶体具有较强的磁光效应, 受到实验和理论工作者的重视^[4-6]. 但在以往的理论中, 为了解释顺磁性晶体 CeF_3 的磁化率服从 Curie-Weiss 定律的现象, 参照铁磁性物质的“分子场”唯象理论, 人们在该晶体内引入了一个与磁化强度 M 成正比的“附加磁场”, $H_{\text{in}}, H_{\text{in}} = \lambda M$, 且 λ 是常数^[5,6]. “附加磁场”的引入, 使理论计算值与实验值有所接近, 但仍存在较大的偏差见图 1 和图 2.

分析其偏差的原因, 我们认为, 文献 [5,6] 中交换作用有效场(附加磁场)与磁化强度间的比例系数 λ 为常数不太妥当. 实际上, 交换作用有效场一般是随温度变化的. 一方面由外磁场 H_e 引起的磁化强度 M 是随温度变化的; 另一方面电子间交换作用和温度密切相关, 由此激发的 M 也随温度变化. 由于顺磁性晶体内电子间的交换作用较弱, 可以把后一变化等效为附加磁场系数随温度的微弱变化. 在文献 [7] 中, 该比例系数与温度是线性关系. 为此, 我

们在 CeF_3 晶体中引入了一个系数随温度线性变化的交换作用有效场, 使理论计算得 $\chi^{-1} - T$ 变化曲线与实验值吻合较好. 在入射光波长为 $0.6328 \mu\text{m}$ 时, Verdet 常数的倒数随温度变化的理论曲线比以往理论更靠近实验曲线, 但仍存在小的偏差. 这种偏差可能是光诱导磁效应(光磁效应)所致, 文中从光磁效应角度对此进行了解释.

2. 基本理论与计算

对于顺磁性晶体, 当一束平面偏振光平行于磁场并通过介质后, 其 Faraday 旋转(FR)角 θ 正比于样品长度 L 和外磁场 H_e , 即

$$\theta = V H_e L, \quad (1)$$

式中 V 为 Verdet 常数, 由晶体性质决定. 在可见光范围, 通常认为 FR 主要起源于介质中磁性离子的电偶极跃迁, 而忽略磁偶极跃迁. 由电偶极跃迁引起的单位长度的 FR 为^[8]

$$\theta_F = \frac{\theta}{L} = \frac{N \pi e^2 (\bar{n}^2 + 2)^2}{9 \bar{n} \hbar c} \times \sum_{g, n} \frac{\omega^2}{\omega_{ng}^2 - \omega^2} \{ |n| V_- |g|^2 - |n| V_+ |g|^2 \} \rho_g, \quad (2)$$

式中 N 是单位体积内稀土离子的数目, ω 是入射光

^{*} 中国矿业大学优秀创新团队基金(批准号 2004.Zch012)资助的课题.

[†] E-mail: Zhang57168@sina.com.cn

角频率, $|g\rangle$ 是经晶场和磁场劈裂的 4f 态波函数, $|n\rangle$ 是晶场劈裂的 5d 波函数; $\hbar\omega_{ng}$ 为激发态与基态能级之差, $\sum_{g,n}$ 表示分别对基态和激发态能级求和; $eV_{\mp} = e(x \mp iy)$ 为左右圆偏振光的电偶极跃迁矩阵元, ρ_g 是粒子基态的占有概率, 其表示为

$$\rho_g = e^{-E_g/k_B T} / \sum_g e^{-E_g/k_B T} = \rho_0 e^{-E_g/k_B T}, \quad (3)$$

自由态 Ce^{3+} 离子进入晶体后, 将受到晶体电场(CF)和外磁场与交换作用有效场的共同作用, 使能级产生分裂. 由于 CF 作用比磁场作用强, 我们先计算 CF 劈裂能级和波函数, 然后计算磁场作用后的能级和波函数.

2.1. Ce^{3+} 离子晶场能级的计算

在 CeF_3 晶体中, Ce^{3+} 离子体系的晶场哈密顿可表示为

$$\hat{H}_c = \sum_{k,q} A_{kq} r^k Y_{kq}(\theta, \varphi), \quad (4)$$

在 CF 作用下, Ce^{3+} 离子 4f 组态的 ${}^2F_{7/2}$ 和 ${}^2F_{5/2}$ 及 5d 组态的 ${}^2D_{5/2}$ 和 ${}^2D_{3/2}$ 的晶场能级和波函数可通过解下列

表 1 CeF_3 晶体中 Ce^{3+} 离子的 4f 和 5d 晶场能级 (cm^{-1})

4f	-1412.23	-1271.29	-1192.01	861.31	879.98	1018.31	1115.91
5d	46612.71	47418.23	50187.20	51760.21	53296.65		

a) 能级以自由 Ce^{3+} 离子 4f 能级为零点.

2.2. Ce^{3+} 离子磁场微扰能级的计算

在 CeF_3 晶体中, 实验表明其磁化率倒数与温度 T 间服从 Curie-Weiss 定律^[41],

$$\chi = C(T - T_0) \quad (7)$$

这说明该晶体内电子间存在交换作用, 而以往理论^[5,6]将这个交换作用等效为一个有效场, 用 $H_{in} = \lambda M$ 来表征, 且比例系数 λ 为常数. 该有效场叠加在外磁场 H_e 上, 共同导致晶场能级的进一步劈裂.

考虑到交换作用有效场的基本特征是随温度 T 而变化的, 我们认为比例系数 λ 为常数不能反映交换作用有效场的温度特性. 参照 Ce:YIG 晶体中交换作用有效场的形式^[7], 我们对其做了适当调整, 得到了 CeF_3 晶体中交换作用有效场的形式为

$$H_{in} = \lambda M, \quad (8)$$

式中

$$\lambda = (-0.68 - 0.002T) \times 10^{-6}, \quad (9)$$

久期方程而得到

$$\| \varphi_a | \hat{H}_c | \varphi_b - E_g \delta_{ab} \| = 0, \quad (5)$$

式中 φ_a , φ_b 是自由 Ce^{3+} 离子对应的波函数, 以 $|4f, jm_j\rangle$, $|5d, jm_j\rangle$ 表示.

由于 Ce^{3+} 离子在 CeF_3 中的周围环境具有 C_{3v} 对称性^[9], 其 4f 晶场哈密顿可简化为

$$\begin{aligned} \hat{H}_c = & \sum_{k=2,4,6} A_{k,0} r^k Y_{k,0} + \sum_{k=4,6} r^k (A_{k,3} Y_{k,3} \\ & + A_{k,-3} Y_{k,-3}) + r^6 (A_{6,6} Y_{6,6} \\ & + A_{6,-6} Y_{6,-6}), \end{aligned} \quad (6a)$$

5d 晶场哈密顿为

$$\hat{H}_c = \sum_{k=2,4} A_{k,0} r^k Y_{k,0} + r^4 (A_{4,3} Y_{4,3} + A_{4,-3} Y_{4,-3}), \quad (6b)$$

由点电荷模型计算得偶宇称晶场的非零参数见文献[5].

通过解久期方程(4), 获得的 CeF_3 晶体内 Ce^{3+} 离子 4f 和 5d 晶场能级见表 1. 限于篇幅 4f 对应的晶场波函数 $|\varphi_i\rangle$, 5d 对应的晶场波函数 $|n_i\rangle$ 未列入表中.

其单位为 $79.577\mu_B^{-1} \cdot mol \cdot A/m$. 于是, Ce^{3+} 离子实际受到磁场 H_a 作用, 其形式为

$$H_a = H_e + H_{in} = (1 + \lambda\chi)H_e, \quad (10)$$

通过解下述久期方程:

$$\| \varphi_i | \mu_B H_a (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) | \varphi_j - E_g^{(1)} \delta_{ij} \| = 0 \quad (11)$$

可获得 4f 晶场能级的进一步劈裂(Zeeman 劈裂). 式中 $|\varphi_i\rangle$, $|\varphi_j\rangle$ 是 4f 晶场波函数. 由(11)式可求得不同温度下 4f 态 Zeeman 劈裂子能级, 其对应的波函数由 $|g_i\rangle$ 表示. 由于 E_{5d} 和 E_{4f} 的差较大, 故忽略 H_a 对 5d 晶场能级的影响.

2.3. 磁化率的计算方法

在 H_a 的作用下, 单个 Ce^{3+} 离子的平均磁矩为

$$\bar{m} = - \sum_g g |(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)| g \rho_g, \quad (12)$$

\bar{m} 以玻尔磁子 μ_B 为单位. $M = N \bar{m}$. ρ_g 是玻尔兹曼分布概率, 其形式为

$$\rho_g = \rho_0 e^{-(E_g^{(0)} + E_g^{(1)})/k_B T}, \quad (13)$$

式中 $E_g^{(0)}$ 是晶场微扰能量, $E_g^{(1)}$ 是外磁场和有效场共同微扰的能量, $E_g^{(1)}$ 比 $E_g^{(0)}$ 小的多. 考虑到温度在 50K 以上, 有 $\mu_B H_a \ll k_B T$ 故 (13) 式可简化为

$$\begin{aligned} \rho_g &= \rho_0 e^{-(E_g^{(0)} + E_g^{(1)})/k_B T} \\ &= \rho_0 e^{-E_g^{(0)}/k_B T} \left(1 - \frac{\mu_B H_a}{k_B T} g |(\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z)| g \right) \quad (14) \end{aligned}$$

满足 Curie-Weiss 定律的顺磁性磁化率倒数的形式可由下式给出:

$$\chi^{-1} = H_e/M = (H_a - \lambda M)/M = \chi_p^{-1} - \lambda \quad (15)$$

式中 $\chi_p^{-1} = H_a/M$ 是形式上满足 Curie 定律的磁化率倒数^[5,10]. 由顺磁性量子理论可得 χ_p 为

$$\chi_p = \frac{N\rho_0\mu_B^2}{k_B T} \sum_g |g|(\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z)|g|^2 e^{-E_g^{(0)}/k_B T}, \quad (16)$$

由于(16)式满足 Curie 定律, 其等价于 $\chi_p = T/C$ 将其连同(9)式一并代入(15)式, 合并 T 项可知(15)式在形式上仍满足 Curie-Weiss 定律.

由(1)(2)和(10)式可得 Verdet 常数的计算公式为

$$V = \theta_F/H_e = \theta_F(1 + \lambda\chi)/H_a, \quad (17)$$

根据(9)(16)和(15)式计算得 CeF₃ 晶体磁化率倒数随温度的变化结果见图 1. 由(17)式算得在入射光波长为 0.6328 μm 时, Verdet 常数随温度的变化曲线见图 2. 为便于比较, 图 1 2 中同时给出了实验结果^[4]和文献[5]的理论结果.

3. 结论与讨论

由图 1 可见: 考虑了交换作用有效场随温度变化后, 磁化率倒数随温度 T 变化的理论结果与实验吻合很好. 这说明 CeF₃ 晶体中的确存在 Ce³⁺—F⁻—Ce³⁺ 电子间的交换作用, 且该交换作用强度在 50—300K 范围内随温度增大而稍稍增强, 这与铁磁性物质中交换作用强度随温度增大而渐减不同. 可能的原因是: 随着温度增高, F⁻ 离子的电负性减小, 价电子的活性增强, 促进了 Ce³⁺ 和 F⁻ 电子间的交换. 或者说温度升高破坏了 F⁻ 离子波函数的局域性质, 增强了 Ce³⁺ 与 F⁻ 离子波函数的交叠, 从而电子间交换作用增强.

由图 2 可见: Verdet 常数倒数随温度变化关系受交换作用有效场的影响, 这种影响使本文理论值比其它理论值^[5]更接近实验值. 尽管如此, $V^{-1}-T$ 理论值与实验值之间的偏差仍明显看出, 其可能的

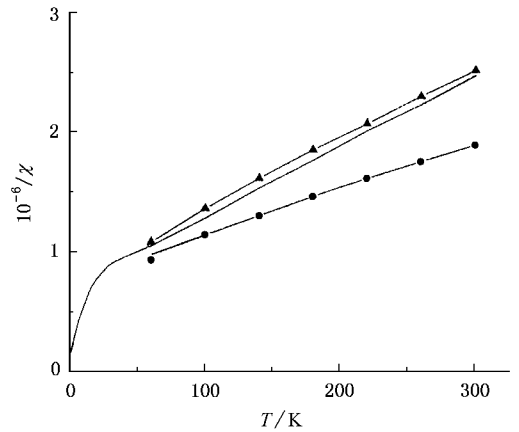


图 1 CeF₃ 中磁化率倒数 χ^{-1} 随温度 T 的变化 —●— 为 $\lambda = -0.65 \times 10^{-6}[5]$; —▲— 为 $\lambda = -(0.68 - 0.002T) \times 10^{-6}$; — 为实验曲线^[4]; χ 的单位为 $\mu_B \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (79.577 \text{A/m})^{-1}$

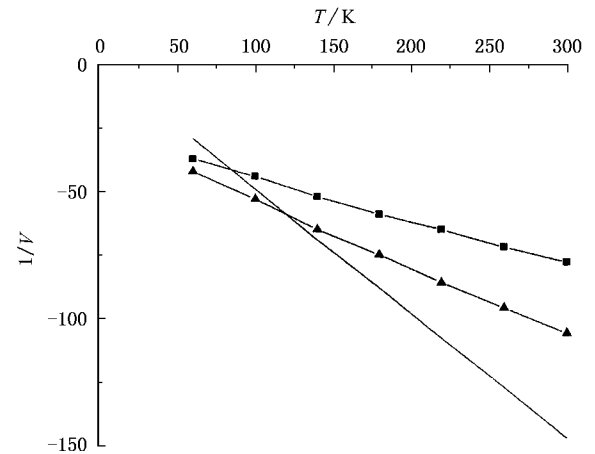


图 2 CeF₃ 中 Verdet 常数倒数随温度 T 的变化 —■— 为 $\lambda = -0.65 \times 10^{-6}[5]$; —▲— 为 $\lambda = -(0.68 - 0.002T) \times 10^{-6}$; — 为实验曲线^[4]; V 的单位为 $\text{deg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (79.577 \text{A/m})^{-1}$

原因如下:

与磁化率 χ 的测量环境不同, 磁光偏转 θ_F 的测量需要偏振光照射(一般用激光). 当激光束照射 CeF₃ 晶体后, 外来光场将会诱导或激发晶体内的交换作用, 使交换作用进一步增强^[11]. 并且光诱导的电荷转移始终与热平衡处于竞争状态, 因此交换作用有效场与温度有关. 对无自发磁化的顺磁性晶体而言, 光诱导的电子交换对交换作用有效场有一定贡献. 然而, 我们在计算 $V^{-1}-T$ 关系时, 并没有考虑光诱导磁性的变化, 这是导致 $V^{-1}-T$ 理论值与实验值产生偏差的原因之一.

产生偏差的一个次要原因是晶场的二级效应. 我们的计算表明, 晶场二级效应对 CeF₃ 晶体磁化率

和 Verdet 常数的影响在 300K 时,只有 1%,而在 50—70K 时,几乎无影响.因其影响较小,本文未列出计算过程和结果.原因是自由 Ce^{3+} 离子的 $E_{5d} - E_{4f}$ 的差接近于 50000cm^{-1} ,二者晶场波函数的交叠很弱,故晶场二级效应不大.

奇宇称晶场的主要作用,是使 Ce^{3+} 离子的 4f 和 5d 波函数产生交迭,导致电子的 4f—4f 跃迁.本文没有考虑这一因素,主要原因与晶场二级效应类似.

总之,本文理论结果表明: CeF_3 晶体较强磁光

效应的起因,主要是晶场、外磁场和交换作用有效场导致了 Ce^{3+} 离子 4f 和 5d 能级的劈裂,使 4f 子能级的粒子占有数不同.尽管 4f 子能级向 5d 晶场能级的电偶极跃迁概率相同,但各子能级占有数不同,从而导致磁光偏转.

交换作用有效场是随温度明显变化的,光诱导会使其进一步增强.由于光磁效应的研究仍处于初期阶段,关于光诱导使晶体内部交换作用有效场进一步增强的机理有待进一步研究.

- [1] Higuchi S, Ueda K, Yahiro F, Nakata Y, Uetsuhara H, Okada T, Maeda M 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 2451
- [2] Kamada O, Higuchi S 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 2013
- [3] Zhang G Y, Zhang X L, Cheng Y, Xue L P, Han K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 407 (in Chinese) [张国营、张学龙、程 勇、薛刘萍、韩 奎 2005 物理学报 **54** 407]
- [4] Leycuras C, Le Gall H 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2161
- [5] Zhang H Q, Jiang Z S, Xu Y, Duan M Q, Yang G L 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1193 (in Chinese) [张惠奇、蒋正生、徐 游、段明谦、杨桂林 1991 物理学报 **40** 1193]
- [6] Liu G Q, Huang Y P 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 1626 (in Chinese)

[刘公强、黄燕萍 1988 物理学报 **37** 1626]

- [7] Leycuras C, Le Gall H, Desvignes J M, Guillot M, Marchand A 1985 *IEEE Trans. Magn.* **MAG-21** 1660
- [8] Crossley W A, Cooper W, Page J L 1969 *Phys. Rev.* **181** 896
- [9] Ralph W G, Wyckoff 1960 *Crystal Structure* (New York : Interscience, 2nd Ed) p60
- [10] Liu G Q, Zhang X, Zhang N G, Yuan B 1995 *Progress in Natural Science* **5** 591 (in Chinese) [刘公强、张 形、张宁果、袁 斌 1995 自然科学进展 **5** 591]
- [11] Sato O, Iyoda T, Fujishima A, Hashimoto K 1996 *Science* **272** 704

Role of exchange interaction in the magnetic and magneto-optic properties of CeF_3 crystal^{*}

Zhang Guo-Ying^{1)†} Xia Tian¹⁾ Cheng Yong²⁾ Xue Liu-Ping¹⁾ Zhang Xue-Long³⁾

1) *Department of Physics, College of Sciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China*

2) *Department of Physics, Huabei College of Science and Technology, Langfang, Hebei 065201, China*

3) *College of Medical Mechanism, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China*

(Received 22 October 2005 ; revised manuscript received 13 January 2006)

Abstract

The exchange interaction between electrons exists in the paramagnetic media CeF_3 . The relation of the effective exchange field H_{in} to the temperature is shown to be $H_{in} = (-0.68 - 0.002T) \times 10^{-6} M$. By means of this relation and the quantum theory, the inverses of the magnetic susceptibility and Verdet constant of CeF_3 crystal as a function of temperature are calculated. The calculated $V^{-1}-T$ and $\chi_m^{-1}-T$ curves are in good agreement with the measured results. The results are further discussed in Terms of the concepts and rules of photo-magnetic effect.

Keywords: CeF_3 crystal, exchange interaction, magneto-optic effect, photo-magnetic effect

PACC: 7820L, 7520

^{*} Project supported by the Excellent Innovation Group Foundation of CUMT (Grant No. 2004.Zch012).

[†] E-mail: Zhang57168@sina.com.cn