

掺 Gd^{3+} 钼酸盐 $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) 自旋哈密顿参量的理论计算*

杨维清^{1)2)†} 张胤¹⁾ 高敏¹⁾ 林媛^{1)‡} 赵小云²⁾

1) (电子科技大学电子薄膜与集成电路国家重点实验室, 成都 610054)

2) (成都信息工程学院光电技术系, 成都 610225)

(2012年7月20日收到; 2012年9月20日收到修改稿)

采用基于单电子晶体场机制的对角化能量矩阵方法, 计算了 Gd^{3+} 在钼酸盐 $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) 晶体中的自旋哈密顿参量 (g 因子 $g_{//}$, g_{\perp} 和零场分裂 $b_2^0, b_4^0, b_4^4, b_6^0, b_6^4$). 矩阵中的晶体场参量采用重叠模型计算. 计算结果显示, 应用三个合理的可调参量 [即重叠模型中的内禀参量 $\bar{A}_2(R_0), \bar{A}_4(R_0)$ 和 $\bar{A}_6(R_0)$], 计算的七个自旋哈密顿参量与实验结果符合甚好, 表明该方法可用于计算或解释 Gd^{3+} 在晶体中的自旋哈密顿参量.

关键词: $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$): Gd^{3+} 晶体, 自旋哈密顿参量, 晶体场理论, 对角化能量矩阵

PACS: 71.70.Ch, 76.30.Kg, 75.10.Dg

DOI: 10.7498/aps.62.047102

1 引言

掺稀土离子的钼酸盐可用于激光和发光 (包括上转换和下转换发光) 器件而受到人们的极大关注^[1-6], 因此它们的谱学性质就引起了人们广泛的兴趣^[7-15]. 由于掺 Gd^{3+} 晶体的电子顺磁共振 (EPR) 谱可在室温下测量, 钼酸盐 $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$): Gd^{3+} 的 EPR 谱就早已被测量^[12-15], 人们从中得到了它们的自旋哈密顿参量 (g 因子 $g_{//}$, g_{\perp} 和零场分裂 $b_2^0, b_4^0, b_4^4, b_6^0, b_6^4$). 时至今日, 这些自旋哈密顿参量并未获得合理的理论解释. 原因是: 作为 $S(^8S)$ 态离子的 Gd^{3+} 缺少轨道角动量, 故它在晶体中的零场分裂的微观机制非常复杂. 除了传统的单电子晶体场机制外, 还有相对论晶体场机制, 相关 (如自旋相关) 晶体场机制和二次 (quadratic) 晶场机制等^[16-21]. 由于这些机制的相对重要性难以决定, 以及各机制本身计算的复杂性, 长期以来, 大

量晶体中 Gd^{3+} 的自旋哈密顿参量都缺少理论解释. 鉴于除单电子晶体场机制外的其他机制的作用会部分抵消, 我们发展了一种基于单电子晶体场机制的对角化能量矩阵方法来统一计算晶体中 Gd^{3+} 的 g 因子和零场分裂, 并获得了与实验一致的结果^[22-24]. 本文用该方法计算了 $AMoO_4:Gd^{3+}$ 的自旋哈密顿参量, 并对结果进行了讨论.

2 计算

钼酸盐 $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) 属白钨矿结构, 空间群为 $I4_1/a$ ^[8,25,26]. A 离子在其中位于四角 (S_4) 对称的八配位位置. Gd^{3+} 是 $4f^7$ 离子, 自由态 Gd^{3+} 的基项 (或基多重态) 为 $^8S_{7/2}$. 当 Gd^{3+} 进入 $AMoO_4$ 晶体占据 A 位置时, 其基多重态 $^8S_{7/2}$ 就会被四角晶体场分裂成 4 个 Kramers 双重态, 它们的 J 值各为 $\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$. 在电子顺磁共振谱实验中, 外磁场 B 又会将这些双重态进一

* 国家自然科学基金 (批准号: 11028409, 51202023)、中国博士后科学基金 (批准号: 2012M511917) 和成都信息工程学院科研基金 (批准号: 2012M511917) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: cdywq168@163.com

‡ 通讯作者. E-mail: linyuan@uestc.edu.cn

步分裂成 8 个单重态. 即 $\pm J$ 的简并被解除. $4f^7$ 离子在四角对称晶场中的 EPR 谱可用下述有效自旋哈密顿参量 H_s 描述, 即

$$H_s = g_{//}\beta B_z S_z + g_{\perp}\beta(B_x S_x + B_y S_y) + \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60}(b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) + \frac{1}{1260}(b_6^0 O_6^0 + b_6^4 O_6^4), \quad (1)$$

其中 β 是玻尔磁子, S_i 为自旋角动量, O_m^n 是自旋算符, 式中的自旋哈密顿参量 $g_{//}$, g_{\perp} 和 b_m^n 可由实验测得的 EPR 跃迁 ΔE_i 的角度相关获得. 据二阶微扰计算, 可得这些自旋哈密顿参量与 ΔE_i 的角度关系 [22–24,27].

当外磁场 B 平行于 z (即 C_4) 轴时, EPR 跃迁 $\Delta E_i(//)$ 为

$$\begin{aligned} \Delta E_1(//) &= \Delta E\left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}\right) - \Delta E\left(-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}\right) \\ &= 2(2b_2^0 - 12b_4^0 + 14b_6^0), \\ \Delta E_2(//) &= \Delta E\left(\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right) - \Delta E\left(-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}\right) \\ &= 2(4b_2^0 - 10b_4^0 - 14b_6^0), \\ \Delta E_3(//) &= \Delta E\left(\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}\right) - \Delta E\left(-\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{7}{2}\right) \\ &= 2(6b_2^0 + 20b_4^0 + 6b_6^0), \\ \Delta E_4(//) &= \Delta E\left(\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}\right) = \beta g_{//} B_x. \end{aligned} \quad (2)$$

而当外磁场 B 垂直于 z 轴并平行于 x 轴, EPR 跃迁 $E_j(\perp)$ 为

$$\begin{aligned} \Delta E_1(\perp) &= \Delta E\left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}\right) - \Delta E\left(-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}\right) \\ &= 2b_2^0 + 9b_4^0 + \frac{35}{4}b_6^0 + 3b_4^4 + \frac{7}{4}b_6^4, \\ \Delta E_2(\perp) &= \Delta E\left(\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right) - \Delta E\left(-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}\right) \\ &= 4b_2^0 + \frac{15}{2}b_4^0 - \frac{35}{4}b_6^0 + \frac{5}{2}b_4^4 - \frac{7}{4}b_6^4, \\ \Delta E_3(\perp) &= \Delta E\left(\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}\right) - \Delta E\left(-\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{7}{2}\right) \\ &= 6b_2^0 - 15b_4^0 + \frac{15}{4}b_6^0 - 5b_4^4 + \frac{3}{4}b_6^4, \\ \Delta E_4(\perp) &= \Delta E\left(\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}\right) = \beta g_{\perp} B_x. \end{aligned} \quad (3)$$

这样, 知道了由基项 ${}^8S_{7/2}$ 分裂成的 8 个单重态的能级, 就能据上述公式计算自旋哈密顿参量 $g_{//}$, g_{\perp} 和 b_m^n .

如前所述, $4f^7$ 离子的基项 ${}^8S_{7/2}$ 是在四角晶体

场和外磁场中分裂成 8 个单重态的. 此时, $4f^7$ 离子在单电子晶体场机制上的哈密顿量为

$$H = H_f + H_{CF} + H_{Ze}, \quad (4)$$

上式中, H_f 是自由离子项, H_{CF} 是晶体场相互作用项, H_{Ze} 为磁(或 Zeeman)相互作用项. 它们可以表示为 [28–30]

$$\begin{aligned} H_f &= E_{AVE} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \zeta_{4f} A_{SO} + \alpha L(L+1) \\ &+ \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{t=2,3,4,6,7,8}^{k=2,4,6} t_i T_k \\ &+ \sum_{k=0,2,4} m_k M^k + \sum_{k=2,4,6} p_k P^k, \end{aligned} \quad (5)$$

$$H_{Ze} = g_J \beta J \cdot B, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} H_{CF} &= B_2^0 C_2^0 + B_4^0 C_4^0 + B_4^4 (C_4^4 + C_4^{-4}) + B_6^0 C_6^0 \\ &+ B_6^4 (C_6^4 + C_6^{-4}), \end{aligned} \quad (7)$$

其中 B_m^n 为晶体场参量. 其余符号由于太多(特别是(5)式中的自由离子参量), 其物理意义可参阅文献 [28–30], 为节约篇幅, 此处不再列出.

严格地讲, 基多重态 ${}^8S_{7/2}$ 的分裂是它经由上述哈密顿量和其他所有激发多重态相互作用引起, 因此应建立对应上述哈密顿量的完全能量矩阵. 对 $4f^7$ 离子, 这个完全能量矩阵达 3432×3432 维. 这个矩阵实在是太大了, 会造成对角化, 此能量矩阵的计算量很大. 但实际上, $4f^n$ 离子基多重态的分裂主要决定于与之较接近的低激发态 [31]. 对 $4f^n$ 离子, 则主要为与基多重态 ${}^8S_{7/2}$ 具有相同角动量 $J(=7/2)$ 的低激发态 ${}^6L_{7/2}$ ($L=P, D, F, G, H, I$) 相互作用有关 [17,19,32,33]. 作为一种合理的近似, 我们用不可约张量算符构建了包含基多重态 ${}^8S_{7/2}$ 和激发多重态 ${}^6L_{7/2}$ 的对应上述哈密顿(即(4)式)的 56×56 维能量矩阵. 对角化此能量矩阵, 我们就能得到基多重态 ${}^8S_{7/2}$ 分裂成的 8 个单重态的能级, 再据(2)和(3)式, 我们就可计算 $4f^7$ 离子系统的自旋哈密顿参量.

由于稀土离子在自由状态时, 其 $4f^n$ 组态内的各能级间的量子跃迁是宇称禁戒的, 不能通过光谱求得这些能级及(5)式中的各自由离子参量. 因此 $4f^n$ 离子的自由离子参量常由晶体中的 $4f^n$ 离子的光谱获得 [28,30]. 由于各晶体中 $4f^n$ 离子基团的共价性等性质不一样, 这样获得的 $4f^n$ 离子的自由

离子参量就有小的差别. 在上述能量矩阵中, 我们取 Gd^{3+} 的自由离子参量为文献 [28] 给出的平均值, 它们被列于表 1. 能量矩阵中的晶体场参量 B_m^n 的微观起源很复杂 [26,28], 因此人们常采用经验的重叠模型 [18,20] 来计算晶体场参量. 对本文研究的 $AMoO_4:Gd^{3+}$ 系统, 据重叠模型, 晶体场参量 B_m^n 可表示为

$$\begin{aligned}
 B_{20} &= 4\bar{A}_2(R_0) \sum_{i=1,2} \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^{t_2} (3\cos^2\theta_i - 1), \\
 B_{40} &= 4\bar{A}_4(R_0) \sum_{i=1,2} \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^{t_4} (35\cos^4\theta_i \\
 &\quad - 30\cos^2\theta_i + 3), \\
 B_{44} &= 2\sqrt{70}\bar{A}_4(R_0) \sum_{i=1,2} \left[\left(\frac{R_0}{R_i}\right)^{t_4} \sin^4\theta_i \cos 4\varphi_i\right], \\
 B_{60} &= 4\bar{A}_6(R_0) \sum_{i=1,2} \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^{t_6} (231\cos^6\theta_i \\
 &\quad - 315\cos^4\theta_i + 105\cos^2\theta_i - 5), \\
 B_{64} &= 6\sqrt{14}\bar{A}_6(R_0) \sum_{i=1,2} \left[\left(\frac{R_0}{R_i}\right)^{t_6} (11\cos^2\theta_i - 1) \right. \\
 &\quad \left. \times \sin^4\theta_i \cos 4\varphi_i\right], \tag{8}
 \end{aligned}$$

此处 $t_k(k=2,4,6)$ 是幂指数, 对晶体中的 $4f^n$ 离子, 可以取 $t_2 \approx 5$, $t_4 \approx 6$ 和 $t_6 \approx 10$ [34,35]. $\bar{A}_k(R_0)$ 是内禀参量, 其中 R_0 为参考距, 可以取被研究

的 $4f^n$ 离子系统的金属及配体的离子半径之和. 故对 $AMoO_4:Gd^{3+}$ 晶体, 我们取 $R_0 \approx r_{Gd^{3+}} + r_{O^{2-}} \approx 2.47 \text{ \AA}$ [36]. 在 $AMoO_4$ 晶体中, 环绕 A^{2+} 的 8 个 O^{2-} 可分成两组, 每组中四个 O^{2-} 的结构数据 R_i^h (金属 - 配体距) 和 θ_i (R_i^h 和 C_4 轴的夹角) 是相同的, 在第一组中四个 O^{2-} 的方位角 φ_j ($j=1-4$) 为 $\varphi_1 + (j-1)\pi/2$, 而在第二组中, 方位角 φ_j ($j=5-8$) 为 $\varphi_5 + (j-5)\pi/2$. $AMoO_4$ 晶体的结构数据 R_i^h , θ_i 和 φ_i 列于表 2. 由于 Gd^{3+} 的半径 r_i 不同于它所替代的基质晶体中的 A^{2+} 的半径 r_h , 故 Gd^{3+} 杂质基团的金属 - 配体距 R_i 会不同于基质晶体中对应的距离 R_i^h . 我们可用一个近似公式 $R = R_h + \frac{1}{2}(r_i - r_h)$ [37] 来合理估算杂质中心的金属 - 配体距 R . 据文献 [36] 给出的各种离子在 8 配位时的离子半径, 可以求得 $AMoO_4:Gd^{3+}$ 晶体中各 Gd^{3+} 杂质中的金属 - 配体距 R_i , 它们也被列于表 2 中. 这样, 在上述 56×56 维能量矩阵中, 我们就只剩下三个未知参量 $\bar{A}_k(R_0)$ ($k=2,4,6$), 它们被视作可调参量, 可用对角化能量矩阵方法计算的自旋哈密顿参量来拟合实验值获得. 在计算中我们发现: 当 $\bar{A}_k(R_0)$ 取表 3 中的数值时, 计算的 $AMoO_4:Gd^{3+}$ 的自旋哈密顿参量与实验值符合甚好. 这些计算值与实验值的对比示于表 4.

表 1 Gd^{3+} 的自由离子参量 [28]

F^2	F^4	F^6	α	β	γ	T^2	T^3	T^4	T^6
85300	60517	44731	18.95	-620	1658	308	43	51	-298
T^7	T^8	ζ_{4f}	M^0	M^2	M^4	P^2	P^4	P^6	
338	335	1504	2.99	1.67	1.14	542	407	271	

表 2 $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$): Gd^{3+} 的结构数据

参数	$CaMoO_4:Gd^{3+}$	$SrMoO_4:Gd^{3+}$	$BaMoO_4:Gd^{3+}$	$PbMoO_4:Gd^{3+}$
$R_1^h/\text{\AA}$	2.472	2.610	2.764	2.632
$R_2^h/\text{\AA}$	2.438	2.583	2.718	2.608
$R_1/\text{\AA}$	2.437	2.505	2.579	2.512
$R_2/\text{\AA}$	2.403	2.478	2.533	2.488
$\theta_1/^\circ$	66.73	68.13	69.00	68.10
$\theta_2/^\circ$	139.88	141.90	143.90	141.63
$\varphi_1/^\circ$	-36.55	-35.78	-34.80	-36.08
$\varphi_2/^\circ$	-30.30	-27.32	-24.20	-27.28
文献	[8]	[8]	[24]	[8]

表 3 Gd^{3+} 在 $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) 和某些三价稀土离子在 $CaWO_4$ 中的内禀参量 $\bar{A}_k(R_0)$ ($k=2,4,6$) (括号中数值为误差)

晶体	$\bar{A}_2(R_0)/\text{cm}^{-1}$	$\bar{A}_4(R_0)/\text{cm}^{-1}$	$\bar{A}_6(R_0)/\text{cm}^{-1}$
$CaMoO_4:Gd^{3+}$	458	64	22
$SrMoO_4:Gd^{3+}$	488	80	18
$BaMoO_4:Gd^{3+}$	446	79	16
$PbMoO_4:Gd^{3+}$	506	82	19
$CaWO_4:Dy^{3+}$ [36]	407	63(5)	14
$CaWO_4:Er^{3+}$ [36]	400	50(2)	17(3)
$CaWO_4:Eu^{3+}$ [36]	407	63(5)	14

表 4 Gd^{3+} 在 $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) 的自旋哈密顿参量 $g_{//}$, g_{\perp} 和 b_m^0 (b_m^4 单位为 $10^{-4} cm^{-1}$) (括号中数值为误差)

晶体		$g_{//}$	g_{\perp}	b_2^0	b_4^0	b_4^4	b_6^0	b_6^4
$CaMoO_4: Gd^{3+}$	计算值	1.9950	1.9982	-853	-17.25	-97	0.018	3.5
	实验值 [12]	1.9916(3)	1.9920(3)	-855(1)	-16.84(3)	-92(1)	≤ 0.03	3.2(2)
$SrMoO_4: Gd^{3+}$	计算值	1.9950	1.9999	-821	-13	-66	0.104	5.8
	实验值 [13]	1.992(1)	1.992(1)	-834(2)	-13(1)	-67(15)	0(1)	0(15)
$BaMoO_4: Gd^{3+}$	计算值	1.9950	1.9990	-738	7.86	-76.57	-0.02	1.34
	实验值 [14]	1.9920(5)	1.9920(5)	-728(1)	-8.6(1)	-70.4(1)	≤ 0.03	1.8(5)
$PbMoO_4: Gd^{3+}$	计算值	1.9950	1.9986	-802	-12	-87	0.94	2.9
	实验值 [15]	1.992(1)	1.992(1)	-800(2)	-12(1)	-91(10)	0(2)	0(10)

3 讨论

在重叠模型中, 虽然内禀参量 $\bar{A}_k(R_0)$ 是可调参量, 但在用此模型研究大量晶体中稀土离子的光谱和 EPR 谱时, 人们仍发现了一个经验规律: 即内禀参量满足 $\bar{A}_2(R_0) > \bar{A}_4(R_0) > \bar{A}_6(R_0)$ [18,20-24,34,35,38,39]. 我们上面所得到的 Gd^{3+} 在 $AMoO_4$ 晶体中的内禀参量 (见表 3) 遵循这一规律. 此外, 大量的研究还表明, 对不同的三价稀土离子在相同或类似的晶体中时, 它们的内禀参量 $\bar{A}_k(R_0)$ 也应相差不大 [34,35,38-40]. 表 3 还列出了前人获得的稀土离子 Dy^{3+} , Er^{3+} 和 Eu^{3+} 在同为白钨矿结构的 $CaWO_4$ 晶体的内禀参量 $\bar{A}_k(R_0)$. 从表 3 可以看出: 我们获得的各 $AMoO_4: Gd^{3+}$ 晶体的内禀参量 $\bar{A}_k(R_0)$ 以及它们与 $CaWO_4: RE^{3+}$ 的内禀参量 $\bar{A}_k(R_0)$ 是接近的. 因此, 我们上面获得的 $AMoO_4: Gd^{3+}$ 晶体的内禀参量 $\bar{A}_k(R_0)$ 是合理的.

这样, 靠采用三个合理的可调参量 $\bar{A}_2(R_0)$,

$\bar{A}_4(R_0)$ 和 $\bar{A}_6(R_0)$, 我们用基于单电子晶体场机制的对角化能量矩阵方法满意地解释了各种 $AMoO_4: Gd^{3+}$ 晶体中的七个自旋哈密顿参量 (见表 4). 这表明, 上述对角化能量矩阵方法是合理的, 并可用于计算晶体中 Gd^{3+} 的自旋哈密顿参量.

4 结论

采用基于单电子晶体场机理的对角化能量矩阵方法 (矩阵中的晶体场参量采用重叠模型计算), 通过调节重叠模型中的内禀参量 $\bar{A}_2(R_0)$, $\bar{A}_4(R_0)$ 和 $\bar{A}_6(R_0)$, 所计算的 Gd^{3+} 在钼酸盐 $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) 晶体中的自旋哈密顿参量 (g 因子 $g_{//}$, g_{\perp} 和零场分裂 $b_2^0, b_4^0, b_4^4, b_6^0, b_6^4$) 与实验值符合较好. 计算结果表明, 采用基于单电子晶体场机理的对角化能量矩阵方法, 可以合理地计算或解释 Gd^{3+} 在晶体中四角晶位的七个自旋哈密顿参量.

- [1] Han Y F, Li J Z, Chen Z Q, Lin L, Li B, Wang G F 2009 *J. Synth. Cryst.* **38** 190 (in Chinese) [韩永飞, 李景照, 陈振强, 林浪, 李兵, 王国富 2009 人工晶体学报 **38** 190]
- [2] Chung J H, Ryu J H, Eun J W, Lee J H, Lee S Y, Heo T H, Chol B G, Shim K B 2012 *J. Alloys Comp.* **522** 30
- [3] Cao X Q, Wei T, Chen Y H, Yin M, Guo C X, Zhang W P 2011 *J. Rare Earths* **29** 1029
- [4] Tang H X, Lü S C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037805 (in Chinese) [唐红霞, 吕树臣 2011 物理学报 **60** 037805]
- [5] Sun J Y, Cao C, Du H Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127801 (in Chinese) [孙家跃, 曹纯, 杜海燕 2011 物理学报 **60** 127801]
- [6] Yang W Q, Liu H G, Liu G K, Lin Y, Gao M, Zhao X Y, Zheng W C, Chen Y, Xu J, Li L Z 2012 *Acta Mater.* **60** 5399
- [7] Gavalli E, Angiuli F, Boutinaud P, Mahiou R 2012 *J. Solid State Chem.* **185** 136
- [8] Trabelsi I, Dammak M, Maalej R, Kammoun M 2011 *Physica B* **406** 315
- [9] Wishwamittar, Puri S P 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 3720
- [10] Kurkin I N, Tsvetkov E A 1970 *Sov. Phys. Solid State* **11** 3027
- [11] Rosa J, Asatryan H R, Nikl M 1996 *Phys. Status Solidi A* **158** 573
- [12] Meilman M L, Slovev N V 1965 *Sov. Phys. Solid State* **7** 2512
- [13] Kurkin I N, Stepanov V G 1965 *Sov. Phys. Solid State* **7** 223
- [14] Meilman M L, Samoilovich M I, Potkin L I, Sergeeva N I 1967 *Sov. Phys. Solid State* **8** 1864
- [15] Kurkin T N, Shekun L Y 1965 *Sov. Phys. Solid State* **6** 1560
- [16] Newman D J, Urban W 1975 *Adv. Phys.* **24** 793

- [17] Wybourne B G 1966 *Phys. Rev.* **148** 317
 [18] Newman D J, Ng B 1989 *Rep. Prog. Phys.* **52** 699
 [19] Siu G G, Newman D J 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 6753
 [20] Newman D J, Ng Betty 2000 *Crystal Field Handbook* (Cambridge: Cambridge University Press) p83
 [21] Chen X Y, Luo Z D 1999 *Chin. Phys.* **8** 607
 [22] Zheng W C, Yang W Q, Liu H G 2011 *Phil. Mag.* **91** 4045
 [23] Yang W Q, Zheng W C 2011 *Spectrochim. Acta A* **79** 1291
 [24] Yang W Q, Lin Y, Zheng W C, Zhao X Y 2012 *Supercond. Sci. Technol.* **25** 065011
 [25] Garmen E, Daniels E, King J S 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 1093
 [26] Nassif V, Carbonio R E 1999 *J. Solid State Chem.* **146** 266
 [27] Buckmaster H A, Shing Y H 1972 *Phys. Status Solidi A* **12** 325
 [28] Gschneidner K A, Eyring J L 1996 *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 23) (Amsterdam: Elsevier) p155
 [29] Abragam A, Bleaney B 1970 *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (London: Oxford University Press) p18, 277
 [30] Zhang S Y 2008 *Spectroscopy of Rare Earth Ions* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [张思远 2008 稀土离子光谱学 (北京: 科学出版社)]
 [31] Bravo D, Lepez F J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4952
 [32] Brito H F, Liu G K 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 4334
 [33] Hutchison C A, Judd B R, Pope D F D 1959 *Proc. Phys. Soc. B* **70** 514
 [34] Magnani N, Amoretti G, Baraldi A, Capelletti R 2002 *Eur. Phys. J. B* **29** 79
 [35] Magnani N, Amoretti G, Baraldi A, Capelletti R 2002 *Radiat. Eff. Defect. Solids* **157** 921
 [36] Lide D R 2003 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84th) (Boca Raton: CRC Press) pp12–14
 [37] Zheng W C 1995 *Physica B* **215** 255
 [38] Newman D J 1977 *Aust. J. Phys.* **30** 315
 [39] Liu H G, Zheng W C, Feng W L 2008 *Phil. Mag.* **88** 3075
 [40] Yang W Q, Zheng W C 2011 *Spectrochim. Acta A* **79** 1291

Theoretical investigation on the spin-Hamiltonian parameters for Gd^{3+} -doped molybdates $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$)*

Yang Wei-Qing^{1)2)†} Zhang Yin¹⁾ Gao Min¹⁾ Lin Yuan^{1)‡} Zhao Xiao-Yun²⁾

1) (State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

2) (Department of Photoelectric Technology, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

(Received 20 July 2012; revised manuscript received 20 September 2012)

Abstract

In this paper the spin-Hamiltonian parameters, g factors $g_{//}$, g_{\perp} and zero-field splittings b_2^0 , b_4^0 , b_4^4 , b_6^0 , b_6^4 , for Gd^{3+} ion in molybdates $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) are calculated by a diagonalization (of energy matrix) method based on one-electron crystal field mechanism. The crystal field parameters in the matrix are calculated from the superposition model. The results indicate that seven calculated spin-Hamiltonian parameters are in good agreement with the experimental values by using only three reasonable adjustable parameters (i.e., the intrinsic parameters $\bar{A}_k(R_0)$, where $k = 2, 4, 6$, in the superposition model). It is shown that the diagonalization method can be used to calculate and explain the spin-Hamiltonian parameters of Gd^{3+} ion in crystals. The results are discussed.

Keywords: $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$): Gd^{3+} crystal, spin-Hamiltonian parameters, crystal-field theory, diagonalization method

PACS: 71.70.Ch, 76.30.Kg, 75.10.Dg

DOI: 10.7498/aps.62.047102

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 11028409, 51202023), the China Postdoctoral Science Foundation, China (Grant No. 2012M511917), and the Scientific Research Foundation of Chengdu University of Information Technology, China (Grant No. KYTZ201208).

† Corresponding author. E-mail: cdywq168@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: linyuan@uestc.edu.cn