

掺杂晶体材料 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 局域结构畸变及其 微观自旋哈密顿参量研究*

杨子元†

(宝鸡文理学院物理与信息技术系, 宝鸡 721013)

(2014年1月22日收到; 2014年5月7日收到修改稿)

基于Newman的晶场叠模型与微观自旋哈密顿理论, 建立了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体材料中磁性离子 Fe^{3+} 局域结构与其自旋哈密顿 (spin-Hamiltonian, SH) 参量 (包括二阶零场分裂 (zero-field splitting, ZFS) 参量 D , 四阶 ZFS 参量 ($a-F$), Zeeman g 因子: $g_{//}$, g_{\perp} , $\Delta g (= g_{//} - g_{\perp})$) 之间的定量关系. 采用以全组态完全对角化方法为理论背景的CFA/MSH(Crystal Filed Analysis/Microscopic Spin Hamiltonian) 研究软件, 研究了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 材料中磁性离子 Fe^{3+} 的SH参量与其局域结构的依赖关系. 研究表明: 对于 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体材料, 当磁性离子 Fe^{3+} 的局域结构畸变参数 $\Delta R = 0.0487 \text{ nm}$, $\Delta\theta = 0.192^\circ$ 时, 其基态SH参量理论计算结果与实验测量符合很好, 进一步表明 Fe^{3+} 掺入晶体材料后将引起磁性 Fe^{3+} 离子局域结构的微小畸变, 但其仍然保持 D_{3d} 点群对称局域结构. 在此基础上研究分析了SH参量的微观起源, 结果表明: $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体材料的SH参量主要来源于SO (spin-orbit) 磁相互作用机理, 来自其他磁相互作用机理 (包括SS (spin-spin), SOO (spin-other-orbit), OO (orbit-orbit), SO-SS-SOO-OO) 的贡献比较小.

关键词: $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$, 局域结构畸变, 自旋哈密顿参量, 磁相互作用

PACS: 75.10.Dg, 76.30.Fc, 71.70.Ch, 71.70.Ej

DOI: 10.7498/aps.63.177501

1 引言

尖晶石晶体 ZnGa_2O_4 是一种非磁性半导体材料, 该材料独特的光磁性能使得其成为紫外光区域重要光电器件材料^[1], 尤其该材料掺入过渡金属等磁性离子后, 将成为重要的电子自旋器件材料而受到广泛关注^[2]. ZnGa_2O_4 单胞属于有两个阳离子晶位的立方空间群 $Fd\bar{3}m$ (O_h^7), 其中二价阳离子 Zn 位于 T_d 点群对称晶位, 而三价阳离子 Ga 则位于 D_{3d} 点群对称晶位^[3,4]. 研究表明, 当 Fe^{3+} 离子掺入 ZnGa_2O_4 晶体后将替代基质晶体中的 Ga^{3+} 离子, 而被位于畸变八面体顶点的 6 个 O^{2-} 离子包围^[5]. 由于掺杂离子 Fe^{3+} 与基质离子 Ga^{3+} 具有不同离子半径、质量、电负性及电子云分布等方面原因, 当 Fe^{3+} 掺入 ZnGa_2O_4 晶体后, 必然引起晶体

局域结构的畸变. 自由 Fe^{3+} 离子属 $3d^5$ 电子组态, 其高自旋基态为 6S , 按照微观自旋哈密顿理论, 描述其基态光磁性质的微观自旋哈密顿 (SH) 参量包括二阶零场分裂 (ZFS) 参量 D , 四阶 ZFS 参量 a , F 及 Zeeman g 因子: $g_{//}$ 与 g_{\perp} . 研究表明, 晶体中过渡金属离子的自旋哈密顿参量随晶体结构的微变非常敏感, 通过研究其自旋哈密顿参量能够提供掺杂晶体晶格结构畸变、相变及高压行为等大量微观信息^[6-10]. Zheng^[11] 通过研究 ZnGa_2O_4 晶体中 Fe^{3+} 离子的二阶 ZFS 参量 D 获得: Fe^{3+} 离子替代 Ga^{3+} 离子并仍处于 D_{3d} 点群对称晶场 (crystal field, CF) 中心, 但其局域结构不发生畸变; Bravo 等^[12] 的研究则认为 Fe^{3+} 替代 Ga^{3+} 后, Fe^{3+} 离子局域环境不再是 D_{3d} 点群对称晶场, 他们认为无法用 D_{3d} 对称晶场解释 Fe^{3+} 离子在 ZnGa_2O_4 晶体

* 陕西省教育厅自然科学专项基金 (批准号: 11JK0537) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zyiyuan@163.com

中的微观自旋哈密顿参量, 同时 Bravo 等通过研究 ZnGa₂O₄ 晶体中 Fe³⁺ 离子的 ZFS 参量得出 Fe³⁺ 离子在 ZnGa₂O₄ 晶体中处于 C_{3v} 点群对称晶场环境; 最近, Acikgöz [13] 通过研究其二阶 ZFS 参量 *D* 获得 Fe³⁺ 离子替代 Ga³⁺ 并仍处于 D_{3d} 点群对称晶场环境, 但其局域结构发生了畸变. 尽管, 前人对于 ZnGa₂O₄:Fe³⁺ 掺杂参量的研究做了大量的工作, 但关于这一问题至今没有可靠的结论. 本文将采用同时考虑多种微观磁相互作用条件下的完全对角化方法 (complete diagonalization method, CDM) 对该问题做进一步探讨.

2 理论背景

2.1 晶体中 3d⁵ 电子组态的 Hamiltonian 及完全能量矩阵

为了更为科学地研究 ZnGa₂O₄:Fe³⁺ 晶体中 Fe³⁺ 离子的局域结构及其微观自旋哈密顿参量, 需要更为精确的模拟 Fe³⁺ 离子在晶体中微观自旋哈密顿参量的计算方法. 本文的研究基于 Yeng 与 Rudowicz [14,15] 早期为研究过渡金属磁性离子掺杂晶体材料光磁性能所开发软件 CFA 基础上发展而成的 CFA/MSH (Crystal Filed Analysis/Microscopic Spin Hamiltonian) 研究软件 [16,17]. 其理论方法是基于磁性离子在晶体中完全能量矩阵的全组态对角化. 早期的软件 CFA 软件主要针对晶体中 3d^{*N*} 离子能级分裂, 磁相互作用仅仅考虑了自旋-轨道 (SO) 耦合机理, 未考虑其他微小磁相互作用, 且未涉及 SH 参量的等相关问题. 事实上, 电子之间的磁相互作用除了 SO 耦合磁相互作用外, 还存在电子之间的自旋-自旋耦合 (SS) 作用、一个电子与另一个电子轨道之间的耦合 (SOO) 作用以及两个不同电子轨道之间的耦合 (OO) 作用 [18-20]. 因此, 在软件 CFA/MSH 中重点处理了 3d^{*N*} 离子 SH 参量问题, 同时考虑了 CFA 软件中曾忽略的其他微小磁相互作用, 其体系的 Hamiltonian 可以写为

$$H = H_{ee}(B, C) + H_{CF}(B_{kq}) + H_{SO}(\xi_d) + H_{SOO}(M_0, M_2) + H_{SS}(M_0, M_2) + H_{OO}(M_0, M_2), \quad (1)$$

其中 H_{ee} , H_{CF} , H_{SO} , H_{SS} , H_{SOO} 与 H_{OO} 分别表示库仑相互作用、晶体场 Hamiltonian, SO, SS, SOO

和 OO 磁耦合作用. (1) 式中, B 和 C 是 Racah 参量, ξ_d 是 SO 耦合参量, M_0 与 M_2 是用来表示 SS, SOO 及 OO 磁相互作用的 Marvin 系数 [21]. 利用 Racah 不可约张量算符和 Wybourne [20] 晶场符号, 在三角对称下, (1) 式中的晶体场 Hamiltonian 能被写为

$$H_{CF} = B_{20} C_0^{(2)} + B_{40} C_0^{(4)} + B_{43}(C_3^{(4)} - C_{-3}^{(4)}), \quad (2)$$

其中 B_{kq} 表示晶场参量. (1) 式矩阵元计算在中间场耦合图像中进行, H_{ee} , H_{CF} 及 H_{SO} 矩阵元计算方法能在文献 [14] 与 [15] 中找到, 而 H_{SS} , H_{SOO} 及 H_{OO} 矩阵元计算方法已在文献 [16] 与 [22] 中描述. 3d⁵ 态离子包含 252 个微观态, 建立的能量矩阵是 252 × 252 阶. 按照群表示理论, 在三角 (C_{3v}, D₃, D_{3d}) 对称下, 其能量矩阵可以约化为三个 84 阶小矩阵, 它们分别是 $E'\alpha'$ (84 × 84), $E'\beta'$ (84 × 84), E'' (84 × 84). 在无外磁场作用时, $E'\alpha'$ 与 $E'\beta'$ 不可约表示对应的能量矩阵的本征值是完全简并的, E'' 不可约表示对应的能量矩阵的本征值本身也是二重简并. 获得的 Hamiltonian 矩阵是参量 B , C , B_{kq} , ξ_d , M_0 , M_2 的函数. 如果知道这些参量, 统一对角化完全能量矩阵, 将获得所有能级的精细分裂及其对应的全组态本征矢量, 其中包括基态 ⁶S 分裂的三个能级 ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 和对应的三对 Kramers 简并态全组态本征函数 $|\psi_{\pm 5/2}\rangle$, $|\psi_{\pm 3/2}\rangle$ 和 $|\psi_{\pm 1/2}\rangle$. 其中, 态函数 $|\psi_{\pm 1/2}\rangle$ 将用于 Zeeman g 因子的计算, 它们能表示为

$$|\psi_{1/2}\rangle = \sum_{i=1}^{84} \eta_i |\varphi_i\rangle = \eta_1 |^6S, \frac{1}{2}\rangle + \eta_2 |^6S, -\frac{5}{2}\rangle + \text{来自自旋态 } S = \frac{3}{2} \text{ 的微小贡献}, \quad (3a)$$

$$|\psi_{-1/2}\rangle = \sum_{i=1}^{84} \mu_i |\psi_i\rangle = \mu_1 |^6S, -\frac{1}{2}\rangle + \mu_2 |^6S, \frac{5}{2}\rangle + \text{来自自旋态 } S = \frac{3}{2} \text{ 的微小贡献}, \quad (3b)$$

式中 η_i 与 μ_i 是基态全组态混合系数, 且

$$|\eta_1| \gg |\eta_i|, \quad (i \neq 1), \quad (4a)$$

$$|\mu_1| \gg |\mu_i|, \quad (i \neq 1). \quad (4b)$$

2.2 ⁶S 态离子 ZFS 参量 *D*, (*a-F*) 和 Zeeman *g* 因子: $g_{//}$ 与 g_{\perp}

自由 3d⁵ 电子组态的基态是 ⁶S, 在三角对称晶场 (包括 C_{3v}, D₃, D_{3d} 点群) 与磁相互作用 (包括

SO, SS, SOO, OO) 联合作用下将发生能级分裂, 这个过程可以分别表示为^[23]

$$A_1 \otimes D^{(5/2)} \rightarrow A_1 \otimes (2E' \oplus E'') \rightarrow E' \oplus E'' \oplus E' \text{ (对于 } C_{3v} \text{ 或 } D_3 \text{ 点群)}, \quad (5a)$$

$$A_{1g} \otimes D^{(5/2)} \rightarrow A_{1g} \otimes (2E'_g \oplus E''_g) \rightarrow E'_g \oplus E''_g \oplus E'_g \text{ (对于 } D_{3d} \text{ 点群)}. \quad (5b)$$

按照群表示理论, 一个不可约表示对于一个能级. 因此, (5) 式表明三角晶场与磁相互作用联合作用使⁶S态分裂为三个能级. 但必须指出的是, 由于磁相互作用, 基态已经不是纯自旋六重态, 部分高激发态通过磁相互作用混合到基态. 因此基态的全组态混合本征函数可以表示为球对称群对应3d自由离子基函数 $\varphi_i(=|^{2S+1}L, M_S, M_L\rangle)$ 的线性组合.

按照微观自旋哈密顿理论, 三角对称晶场(包括 C_{3v} , D_3 和 D_{3d} 点群对称)中,⁶S($3d^5$)离子有四个独立的SH参量, 其有效自旋哈密顿参量为

$$H_S = H_{Zeeman} + H_{ZFS}, \quad (6)$$

H_{Zeeman} 表示Zeeman项Hamiltonian, H_{ZFS} 表示零磁场下有效Hamiltonian, 它们分别可以表示为

$$H_{Zeeman} = \mu_B g_{//} B_z S_z + \mu_B g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y), \quad (7)$$

其中 μ_B 是玻尔磁子, $g_{//}$ 与 g_{\perp} 表示Zeeman g 因子, B 表示磁场.

$$H_{ZFS} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{1}{6} a \left[S_{\xi}^4 + S_{\eta}^4 + S_{\zeta}^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] + \frac{1}{180} F [35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2], \quad (8)$$

其中 D 是基态二阶ZFS参量, F 与 a 是基态四阶ZFS参量. 以自旋态 $|S = \frac{5}{2}, M_s\rangle$ 为基求解自旋哈密顿 H_s 的久期方程, 能够获得⁶S基态在三角对称晶场和磁相互作用共同作用下分裂的三个能级^[24,25]

$$E_1(\tilde{M}_s = \pm 5/2) = \frac{1}{3} D - \frac{1}{2} (a - F) \mp \frac{1}{6} \{ (18D + a - F)^2 + 80a^2 \}^{1/2}, \quad (9a)$$

$$E_2(\tilde{M}_s = \pm 3/2) = -\frac{2}{3} D + (a - F), \quad (9b)$$

$$E_3(\tilde{M}_s = \pm 1/2) = \frac{1}{3} D - \frac{1}{2} (a - F) \pm \frac{1}{6} \{ (18D + a - F)^2 + 80a^2 \}^{1/2}, \quad (9c)$$

其中每一个能级 $E_i(i = 1, 2, 3)$ 均是自旋二重简并态, 它们的态函数可以表示为

$$\varphi_1 = \cos \gamma | \pm 5/2 \rangle \mp \sin \gamma | \mp 1/2 \rangle, \quad (10a)$$

$$\varphi_2 = | \pm 3/2 \rangle, \quad (10b)$$

$$\varphi_3 = \sin \gamma | \pm 5/2 \rangle \pm \cos \gamma | \mp 1/2 \rangle, \quad (10c)$$

其中 $\gamma = (1/2) \tan^{-1} [\sqrt{80}a / (a - F + 18D)]$. 必须指出: (9)与(10)式中“ \pm ”与“ \mp ”上面正负号对应 $D \geq 0$, 而下面正负号对应 $D < 0$.

按照微观自旋哈密顿理论^[26], 从有效自旋哈密顿获取的三个能级 E_1, E_2, E_3 应与真实物理哈密顿对应的基态能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 相等. 然而, 对于三角对称晶场中的 $3d^5$ 离子有三个非零的ZFS参量 D, F 和 a , 而 $3d^5$ 离子在三角对称中独立的基态跃迁的数量只有两个, 因此, 通常在研究中要做一些近似. 研究发现, 当 $\tan 2\gamma = [\sqrt{80}a / (a - F + 18D)]$ 非常小的情况下, 我们能够得到下面关系式:

$$D \approx \frac{1}{28} 5\delta_2 - \delta_1, \quad (11a)$$

$$a - F \approx \frac{3}{14} (3\delta_1 - \delta_2), \quad (11b)$$

其中能级差 δ_1 和 δ_2 可以表示为

$$\delta_1 = E_2(|\tilde{M}_s = \pm 3/2\rangle) - E_3(|\tilde{M}_s = \pm 1/2\rangle) = \varepsilon_2 - \varepsilon_3, \quad (12a)$$

$$\delta_2 = E_1(|\tilde{M}_s = \pm 5/2\rangle) - E_3(|\tilde{M}_s = \pm 1/2\rangle) = \varepsilon_1 - \varepsilon_3. \quad (12b)$$

在实际 Fe^{3+} 或 Mn^{2+} 掺杂晶体材料中, 一般的情况下, 二阶ZFS参量 D 要远远大于四阶ZFS参量 a 和 F , 这就导致 $\tan 2\gamma$ 非常之小. 对于本文研究的 $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$ 材料, 我们获得 $\tan 2\gamma = -0.0918$ ^[27], 因此, 对于掺杂材料 $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$, 关系式(11)将是一个非常好的近似.

按照微观自旋哈密顿理论, 实际的Zeeman项Hamiltonian与等效自旋哈密顿的Zeeman项是等价的. 一般情况下, 实际 $3d^5$ 态离子在晶体材料中

的 Zeeman 项 Hamiltonian 一般可以写为

$$H_{\text{Zeeman}} = \mu_B(k\mathbf{L} + g_e\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}, \quad (13)$$

式中, k 是轨道缩减因子, g_e ($=2.0023$) 是自由离子的 Zeeman g 因子. 由此可以获得下列关系:

$$g_{//} = 2\{k\langle\psi_{+1/2}|L_0^{(1)}|\psi_{+1/2}\rangle + g_e\langle\psi_{+1/2}|S_0^{(1)}|\psi_{+1/2}\rangle\}, \quad (14a)$$

$$g_{\perp} = \frac{\sqrt{2}}{3}\{k(\langle\psi_{+1/2}|L_{-1}^{(1)}|\psi_{-1/2}\rangle - \langle\psi_{+1/2}|L_{+1}^{(1)}|\psi_{-1/2}\rangle) + g_e(\langle\psi_{+1/2}|S_{-1}^{(1)}|\psi_{-1/2}\rangle - \langle\psi_{+1/2}|S_{+1}^{(1)}|\psi_{-1/2}\rangle)\}. \quad (14b)$$

(14) 式的矩阵元可以利用不可约张量算符技术与 Wigner-Eckart 定理获得 [28,29].

为了研究 ZnGa_2O_4 晶体材料中 Fe^{3+} 离子的局域结构及其 SH 参量, 我们必须知道在第 2 节中定义的参量 $B, C, \xi_d, B_{20}, B_{40}, B_{43}, M_0, M_2, k$. 前人已从 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体光谱获得 Racah 参量 [30] $B = 600 \text{ cm}^{-1}$ 和 $C = 3100 \text{ cm}^{-1}$, 立方晶场参量 $D_q = 1560 \text{ cm}^{-1}$. 从文献 [31] 我们获得 Fe^{3+} 离子的 Marvin 系数为 $M_0 = 0.2917 \text{ cm}^{-1}$, $M_2 = 0.0229 \text{ cm}^{-1}$. 自由 Fe^{3+} 离子的 Racah 参量 $B_0 = 1098.3 \text{ cm}^{-1}$, $C_0 = 4211.9 \text{ cm}^{-1}$, SO 耦合系数为 $\xi_0 = 463 \text{ cm}^{-1}$ [32]. 利用下列关系式, 我们可以估算轨道缩减因子 k 及 SO 耦合系数 ξ_d [33,34]:

$$k = N^2 \approx (\sqrt{B/B_0} + \sqrt{C/C_0})/2, \quad (15)$$

$$\xi_d \approx k\xi_0. \quad (16)$$

因此, 我们获得 $k = 0.8$, $\xi_d = 370.4 \text{ cm}^{-1}$. 这样, SH 参量就仅仅只是 CF 参量 B_{20}, B_{40}, B_{43} 的函数, 而这些 CF 参量完全决定于 Fe^{3+} 离子在晶体材料 ZnGa_2O_4 中的局域结构.

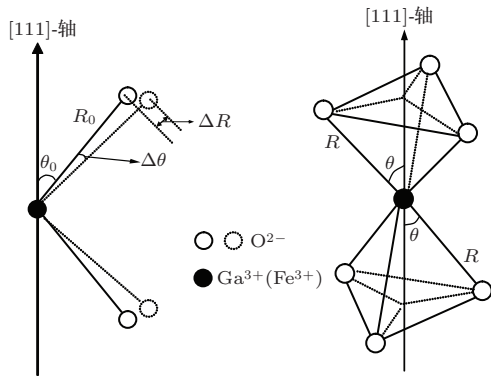


图1 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体中 Fe^{3+} 磁离子的局域结构

3 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体的局域结构模型分析与 SH 参量

3.1 ZnGa_2O_4 中 Fe^{3+} 离子的局域结构与 CF 参量

ZnGa_2O_4 晶体具有尖晶石结构, 其元胞属 $Fd3m$ (O_h^7) 立方空间群, 晶体中有两个金属离子晶位, 其中二价的 Zn 位, Zn^{2+} 处于 T_d 点群对称四面体对称晶位, 另一个是三价的 Ga 位, Ga^{3+} 处于 D_{3d} 点群对称的晶位, 并被位于八面体顶点上 6 个 O^{2-} 离子包围 (参看图 1). 络离子 $(\text{GaO}_6)^{9-}$ 的局域结构为 D_{3d} 点群对称, 沿 Z ($//C_3$ 轴) 方向上三角三个配位体 O^{2-} 和下三角三个配位体 O^{2-} 形成的键角 θ_0 都是 50.66° , 所有键长 $R_0 = 0.1988 \text{ nm}$ [13,35], 研究表明, 当 Fe^{3+} 离子掺入 ZnGa_2O_4 晶体后, 将替代 Ga^{3+} 离子. 由于 Ga^{3+} 与 Fe^{3+} 的质量不同, 离子半径不同, 电负性不同, 另一方面, 人们发现, α ($=$ 离子在晶体中的 Racah 参量 B /自由离子的 Racah 参量 B_0 , 通常 $0 < \alpha < 1$) 越小 [36], 配体的电子云膨胀效应越显著, 对于 ZnGa_2O_4 晶体中的 Fe^{3+} 离子, 我们获得 $\alpha = 0.546$, 因此, Fe^{3+} 掺入 ZnGa_2O_4 晶体后将引起配体电子云的膨胀. 由于以上原因, 导致掺杂 Fe^{3+} 离子与周围 6 个 O^{2-} 配体之间的相互作用不同于基质晶体中 Ga^{3+} 离子与周围 6 个 O^{2-} 配体之间的相互作用, 从而导致掺杂络离子 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 的局域结构将不同于基晶络离子 $(\text{GaO}_6)^{9-}$ 而发生晶格畸变. 我们假设 Fe^{3+} 掺入 ZnGa_2O_4 晶体后局域结构发生了畸变, 但局域对称性仍然保持 D_{3d} 点群对称. 按照 Newman 的叠加模型 [37], 对于点群对称晶场, 我们获得

$$\begin{aligned} B_{20} &= 6\bar{A}_2 \left(\frac{R_0}{R}\right)^{t_2} [3\cos^2\theta - 1], \\ B_{40} &= 6\bar{A}_4 \left(\frac{R_0}{R}\right)^{t_4} [35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3], \\ B_{43} &= -12\sqrt{35}\bar{A}_4 \left(\frac{R_0}{R}\right)^{t_4} \sin^3\theta \cos\theta, \end{aligned} \quad (17)$$

其中, R 与 θ 分别表示掺杂晶体的键长与键角 (参看图 1), R_0 表示参考距离, 通常选择基质晶体平均键长, 参量 $t_4 > t_2 > 0$, $\bar{A}_2 \gg \bar{A}_4 > 0$ [37]. 对于离子晶体, 通常选择 $t_2 = 3$, $t_4 = 5$ [37,38]. 近年来研究表明 [39-41], 对于晶体中的 $3d^N$ 过渡金属离子, \bar{A}_2/\bar{A}_4 趋于一个常数, 即 $\bar{A}_2/\bar{A}_4 \approx 10.8$ [39-41].

此外, 人们还发现, 对于晶体晶格畸变不大情况下, $\bar{A}_4 \simeq 3D_q/4$ [39], 这里 D_q 是立方晶体参量. 利用从 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体光谱获得的立方晶场参量 $D_q = 1560 \text{ cm}^{-1}$ [30], 我们得到 $\bar{A}_4 = 1170 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{A}_2 = 12636 \text{ cm}^{-1}$. 这样, 晶场参量就成为掺杂晶体局域结构参数 R 与 θ 的函数. 也就是说, 当参量 B, C, ξ_d, M_0, M_2, k 确定后, SH参量就仅仅决定于掺杂晶体局域结构参数 R 与 θ .

3.2 晶格畸变与SH参量

为了决定掺杂晶体 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 的局域结构参数 R 与 θ , 我们采用完全对角化方法, 将ZFS参量 $D, (a-F)$ 和Zeeman g 因子: $g_{//}, g_{\perp}$ 和 Δg 作为晶体结构参数 R 与 θ 的函数进行了定量研究, 定量的数值分析结果被列在表1中, 为了将SH参量的理论模拟结果与实验结果及其他学者的结果进行系统比较, 我们分四种情况模拟计算了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体的SH参量, 结果列在表2中. 表1的数值计算表明: 二阶ZFS参量 D 对键长 R 和键角 θ 的微变很敏感; 四阶ZFS参量 $(a-F)$ 与 Δg 对键长 R 的变化很敏感, 但对键角 θ 的变化不敏感; Zeeman g 因子: $g_{//}$ 和 g_{\perp} 对于键长对键长 R 和键角 θ 的变化均不敏

感. 从表2可以看出, 如果不考虑由于 Fe^{3+} 的掺入引起基质晶体 ZnGa_2O_4 局域结构的畸变 ($\Delta R = 0$ 和 $\Delta\theta = 0$), 由此获得的SH参量 $D, (a-F)$ 和 Δg 在数量上远远大于实验测量值(参看表2(a)栏), 我们发现在这种情况下: $D_{\text{cal.}}/D_{\text{exp.}} = 1.13, (a-F)_{\text{cal.}}/(a-F)_{\text{exp.}} = 1.57, (\Delta g)_{\text{cal.}}/(\Delta g)_{\text{exp.}} = 2.02$. 如果我们考虑 Fe^{3+} 离子掺入 ZnGa_2O 引起局域结构的微变, 即 $\Delta R = 0.0487 \text{ nm}$ 和 $\Delta\theta = 0.192^\circ$, 这时, 模拟计算获得的SH参量与实验测量符合很好(参看表2(b)栏和表1黑体字所示模拟计算结果). 如所周知, SH参量随晶体结构的微变非常敏感, 因此, 通过数值模拟计算 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 掺杂晶体材料SH参量所获取的晶格畸变参数 $\Delta R = 0.0487 \text{ nm}$ 和 $\Delta\theta = 0.192^\circ$ 几乎没有任意性. 例如, 当我们选择晶格畸变参数 $\Delta R = 0 \text{ nm}$ 和 $\Delta\theta = 0.549^\circ$, 模拟计算获得二阶ZFS参量 $D_{\text{cal.}} = -2442.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 与实验测量 $D = -(2442 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [27] 符合很好, 然而, 此时模拟计算获得四阶ZFS参量 $(a-F)_{\text{cal.}} = 935 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 与 $\Delta g_{\text{cal.}} = -250 \times 10^{-4}$ 在数量上则远远大于实验测量结果 $(a-F)_{\text{exp.}} = (353 \pm 4) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 与 $\Delta g_{\text{exp.}} = -(30 \pm 10) \times 10^{-4}$ [27]. 这也表明了仅

表1 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Fe}^{3+}$ 晶体材料ZFS参量 $D, a-F$ (单位 10^{-4} cm^{-1}) 与Zeeman g 因子: $g_{//}, g_{\perp}, \Delta g$ 随晶体键长 R 与键角 θ 的变化 ($B = 600 \text{ cm}^{-1}, C = 3100 \text{ cm}^{-1}, D_q = 1560 \text{ cm}^{-1}, k = 0.8, \xi_d = 370.4 \text{ cm}^{-1}, M_0 = 0.2917 \text{ cm}^{-1}, M_2 = 0.0229 \text{ cm}^{-1}$)

R/nm	$\theta/(\circ)$	D	$(a-F)$	$g_{//}$	g_{\perp}	$10^4\Delta g$
2.0267	50.652	-2774	444	1.99621	1.99979	-36
	50.752	-2657	433	1.99586	1.99974	-39
	50.852	-2543	422	1.99547	1.99969	-42
	50.952	-2433	412	1.99503	1.99963	-46
	51.052	-2326	402	1.99455	1.99956	-50
2.0367	50.652	-2660	371	1.99739	2.00011	-27
	50.752	-2550	362	1.99712	2.00007	-30
	50.852	-2442	354	1.99682	2.00007	-32
	50.952	-2338	345	1.99649	1.99999	-35
	51.052	-2237	337	1.99613	1.99993	-38
2.0467	50.652	-2550	315	1.99823	2.00035	-21
	50.752	-2446	308	1.99802	2.00032	-23
	50.852	-2345	301	1.99778	2.00029	-25
	50.952	-2446	294	1.99752	2.00026	-27
	51.052	-2150	287	1.99724	2.00021	-30
实验值 [27]		-2442±2	353±4	2.005±0.002	2.008±0.003	-(30±10)

表2 ZnGa₂O₄:Fe³⁺ 晶体材料 ZFS 参量 D , $(a-F)$ (单位 10^{-4} cm^{-1}) 与 Zeeman g 因子: $g_{//}$, g_{\perp} , Δg 理论计算值与实验测量值的比较

	D	$(a-F)$	$g_{//}$	g_{\perp}	$10^4 \Delta g$
(a)	-3188	1127	1.98011	1.99633	-162
(b)	-2442	354	1.99682	2.00003	-32
(c)	-2830	972	1.97876	1.99624	-175
(d)	-2442				
实验值 [27]	-2442 ± 2	353 ± 4	2.005 ± 0.002	2.008 ± 0.003	$-(30 \pm 10)$

(a) 未考虑局域结构畸变对 SH 参量的贡献 ($\Delta R = 0$, $\Delta\theta = 0$); (b) 考虑了局域结构畸变对 SH 参量的贡献 ($\Delta R = 0.0487 \text{ nm}$, $\Delta\theta = 0.192^\circ$); (c) 用本文的 CDM 方法, 采用文献 [13] 的畸变参数计算的 SH 参量 ($\Delta R = 0.00208 \text{ nm}$, $\Delta\theta = 0.24^\circ$); (d) 文献 [13] 计算结果, 考虑了局域结构畸变, 采用高阶微扰公式计算的 ZFS 参量 D ($\Delta R = 0.00208 \text{ nm}$, $\Delta\theta = 0.24^\circ$).

仅依据二阶 ZFS 参量无法获得的可靠的晶格畸变参数. 最近, Acikgöz [13] 采用二阶 ZFS 参量 D 的高阶微扰公式, 仅通过理论模拟二阶 ZFS 参量 D 获得了 ZnGa₂O₄:Fe³⁺ 晶体的晶格畸变参数 $\Delta R = 0.00208 \text{ nm}$ 和 $\Delta\theta = 0.24^\circ$ (参看表 2(d)). 为了验证 Acikgöz 获得的畸变参数的合理性, 我们利用本文的全组态完全对角化方法, 采用 Acikgöz 的晶格畸变参数, 理论模拟计算了 Zn-Ga₂O₄:Fe³⁺ 晶体的 SH 参量, 我们获得二阶 ZFS 参量 $D_{\text{cal.}} = -2830 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 与实验测量 $D = -(2442 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 比较接近, 然而, 此时模拟计算获得四阶 ZFS 参量 $(a-F)_{\text{cal.}} = 972 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 与 $\Delta g_{\text{cal.}} = -175 \times 10^{-4}$ 在数量上则远远大于实验测量结果 $(a-F)_{\text{exp.}} = (353 \pm 4) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 与 $\Delta g_{\text{exp.}} = -(30 \pm 10) \times 10^{-4}$ [27]. 这一结果进一步表明: 仅仅依据二阶 ZFS 参量 D 无法获得可靠的晶格畸变参数, 要获得可靠的晶格畸变参数, 除了考虑二阶 ZFS 参量外, 还必须考虑四阶 ZFS 参量及其各项异性的 g 因子差值 Δg .

3.3 ZnGa₂O₄:Fe³⁺ 晶体 ZFS 参量的微观起源

多年来, ⁶S(3d⁵) 态离子研究大多数仅仅考虑 SO 磁相互作用对 ZFS 参量的贡献, 事实上, 除了 SO 磁相互作用的贡献外, 还存在 SS, SOO 和 OO 磁相互作用的贡献. 早的上世纪 80 年代, Yu 等 [42] 在研究 C_3 对称下的 ⁶S 态离子的 ZFS 二阶参量 D 时, 除了考虑 SO 磁相互作用外, 同时考虑了 SS 磁相互作用对 ⁶S(3d⁵) 态离子基态 ZFS 参量的贡献, 他们发现, 对于 Ca₅(PO₄)₃F: Mn²⁺ 晶体材料, 来自 SS 磁相互作用对 Mn²⁺ 基态二阶 ZFS 参量 D 的相对

贡献高达 22%. 为了研究不同磁相互作用对三角对称下 ⁶S(3d⁵) 态离子基态 ZFS 参量的贡献, 我们利用本文的理论方法, 研究了三角对称下 ⁶S(3d⁵) 态离子的二阶 ZFS 参量与四阶 ZFS 参量 $(a-F)$. 在研究中我们采用了 ZnGa₂O₄:Fe³⁺ 晶体的相关参量, 即选择 $B = 600 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3100 \text{ cm}^{-1}$, $D_q = 1560 \text{ cm}^{-1}$, $k = 0.8$, $\xi_d = 370.4 \text{ cm}^{-1}$, $M_0 = 0.2917 \text{ cm}^{-1}$ 和 $M_2 = 0.0229 \text{ cm}^{-1}$, $B_{20} = 13799.3 \text{ cm}^{-1}$, $B_{40} = -21129.5 \text{ cm}^{-1}$, $B_{43} = -21670.9 \text{ cm}^{-1}$. 当同时考虑 SO, SS, SOO 和 OO 磁相互作用对 ZFS 参量的贡献时, 我们预期 ⁶S(3d⁵) 态离子基态 ZFS 参量来自四种机理的贡献, 即 SO, SS, SOO 和 OO 机理, 它们的贡献分别表示为 Y_{SO} , Y_{SS} , Y_{SOO} , Y_{OO} , ($Y = D, (a-F)$). 然而, 我们的研究发现 $Y_{\text{Total}} \neq Y_{\text{SO}} + Y_{\text{SS}} + Y_{\text{SOO}} + Y_{\text{OO}}$ (参看表 3). 这表明 SO, SS, SOO 和 OO 磁相互作用之间存在一种耦合作用, 从而对 ⁶S(3d⁵) 态离子基态 ZFS 参量产生影响, 这种耦合作用我们将其表示为 SO-SS-SOO-OO 联合作用机理, 即 $Y_{\text{SO-SS-SOO-OO}}$, 因此, 我们有

$$Y_{\text{Total}} = Y_{\text{SO}} + Y_{\text{SS}} + Y_{\text{SOO}} + Y_{\text{OO}} + Y_{\text{SO-SS-SOO-OO}}. \quad (18)$$

为了进一步说明除 SO 机理外其他机理对 ⁶S(3d⁵) 态离子基态 ZFS 参量影响的相对大小, 我们定义下面百分比参量:

$$\eta_X = \frac{|Y_{\text{Total}} - Y_{\text{SO}}|}{|Y_{\text{Total}}|} \times 100\%. \quad (19)$$

从表 3 我们获得: 对于 ZnGa₂O₄:Fe³⁺ 晶体, 来自除 SO 机理外的其他机理对二阶 ZFS 参量 D 的贡献仅为 0.8%, 而对四阶 ZFS 参量 $(a-F)$ 的贡献为 3.7%, 这表明, 对于 ZnGa₂O₄:Fe³⁺ 晶体, ZFS 参量

主要来自SO机理的贡献, 来自其他机理的贡献很小. 如所周知, ZFS参量是掺杂离子磁相互作用与晶场联合作用结果, 二者缺一不可, 掺杂离子处于不同晶场区域, 与离子磁相互作用耦合的强度不同, 因此从宏观上就表现为不同磁相互作用对ZFS参量相对贡献的大小不同^[23]. 最近, 我们对基态属于 $^4B_2(3d^3)$ 态离子的 Cr^{3+} 掺杂 $KMgF_3$ 晶体研究表明, 来自除SO机理的其他机理对ZFS参量 D 的贡献高达为32.7%^[43]; 对属于 $^6S(3d^5)$ 态

离子的 Mn^{2+} 掺杂ZnO晶体的研究则表明, 来自除SO机理外的其他机理对ZFS参量 D 的贡献达为12.9%^[44]. 这些结果表明对于 $KMgF_3:Cr^{3+}$ 与 $ZnO:Mn^{2+}$ 晶体而言, 来自除SO机理外的其他机理对ZFS参量有重要贡献而不能被忽略. 这也说明除SO磁相互作用外的SS, SOO和OO磁相互作用对处于不同晶场环境的磁性离子ZFS的贡献大小不同, 但大多数情况下, SO磁相互作用对ZFS参量的贡献起主导作用.

表3 三角对称下SO, SS, SOO, OO磁相互作用对晶体中 Fe^{3+} 离子ZFS参量 D 和 $(a-F)$ 的贡献(单位: $10^{-4} cm^{-1}$)

参量	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
D	-2462.7	0.3	-1.7	0	-2643.3	-2264.1	-2466.8	-2442.4
$(a-F)$	340.5	1.2	0	0	400.6	290.6	348.2	353.5

(A) 仅考虑SO; (B) 仅考虑SS; (C) 仅考虑SOO; (D) 仅考虑OO; (E) 同时考虑SO与SS; (F) 同时考虑SO与SOO; (G) 同时考虑SO与OO; (H) 同时考虑SO, SS, SOO, OO.

4 结 论

当过渡金属磁性 Fe^{3+} 离子掺入 $ZnGa_2O_4$ 晶体后, 将替代 Ga^{3+} 离子. 由于 Ga^{3+} 离子与 Fe^{3+} 离子的质量不同、离子半径不同、电负性不同等多方面原因, 导致掺杂晶体 $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$ 中 Fe^{3+} 离子的局域结构不同于基质晶体 $ZnGa_2O_4$ 中 Ga^{3+} 离子局域结构, 从而导致掺杂络离子 $(FeO_6)^{9-}$ 的局域结构将不同于基晶络离子 $(GaO_6)^{9-}$ 局域结构而发生晶格畸变. 由于掺杂晶体材料中, 掺杂磁性离子的SH材料随晶体结构的微变非常敏感, 因此, 通过掺杂磁性离子SH参量的研究, 能够提供掺杂晶体局域结构畸变、高压及光磁性能等信息. 为了从理论上探究 $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$ 中 Fe^{3+} 离子的局域结构畸变及其自旋哈密顿参量, 按照Newman的晶场叠加模型, 我们建立了 $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$ 晶体材料SH参量与其晶体结构之间的定量关系. 定量研究分析表明: 对于 $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$ 晶体材料, 当磁性离子 Fe^{3+} 的局域结构畸变参数 $\Delta R = 0.0487 nm$, $\Delta\theta = 0.192^\circ$ 时, 其基态SH参量理论计算结果与实验测量符合很好, 从而成功地解释了 $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$ 晶体材料的微观自旋哈密顿参量. 同时表明, Fe^{3+} 的局域结构畸变对其自旋哈密顿参量有着重要贡献, 从而从理论上确认了 Fe^{3+} 掺入晶体材料后将引起磁性 Fe^{3+} 离子局域结构的微小畸变, 但其仍然保持 D_{3d} 群对称结构. 此外, 本文

还对国外学者最近仅仅通过研究 Fe^{3+} 离子的二阶ZFS参量获得关于 $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$ 材料局域结构的畸变参数进行了验证和分析, 结果表明: 仅仅依赖研究二阶ZFS参量无法获得可靠的晶格畸变参数, 要获得可靠的晶格畸变参数, 必须同时研究其二阶ZFS参量 D , 四阶ZFS参量 $(a-F)$ 及其Zeeman g 因子: $g_{//}$, g_{\perp} , Δg . 在此基础上研究分析了SH参量的微观起源, 结果表明: 过渡金属磁性离子基态的SH参量主要起源于磁性离子所处晶场与其磁相互作用(包括SO(spin-orbit), SS(spin-spin), SOO(spin-other-orbit), OO(orbit-orbit))的联合作用, 二者缺一不可; 不同磁相互作用对SH参量贡献的相对大小随晶场的变化而变化, 大多数情况下SO磁相互作用起主导作用. 本文研究表明: $ZnGa_2O_4:Fe^{3+}$ 晶体材料的SH参量主要来源于SO(spin-orbit)磁相互作用机理, 来自其他磁相互作用机理(包括SS(spin-spin), SOO(spin-other-orbit), OO(orbit-orbit), SO-SS-SOO-OO)的贡献比较小.

参考文献

- [1] Chen L, Younian L, Zhouguang L, Kelong H 2006 *Mater. Chem. Phys.* **97** 247
- [2] Pisani L, Maitra T, Valentí R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205204
- [3] Hill R J, Craig J R, Gibbs G V 1979 *Phys. Chem. Miner.* **4** 317

- [4] Seko A, Yuge K, Oba F, Kuwabara A, Tanaka I 2006 *Phys. Rev. B* **73** 184117
- [5] Da Silva M A F M, Pedro S S, Sosman L P 2008 *Spectr. Acta Part A* **69** 338
- [6] Rudowicz C, Gnutek P 2009 *Physica B* **404** 3582
- [7] Yang Z Y and Hao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2883 (in Chinese) [杨子元, 郝跃 2005 物理学报 **54** 2883]
- [8] Qi L, Kuang X Y, Chai R P, Duan M L and Zhang C X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1586
- [9] Yang Z Y 2010 *Physica B* **405** 4740
- [10] Yang L, Yin C H, Jiao Y, Zhang L, Song N, Ru R P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1991 (in Chinese) [杨柳, 殷春浩, 焦扬, 张雷, 宋宁, 茹瑞鹏 2006 物理学报 **55** 1991]
- [11] Zheng W C 1997 *Physica B* **233** 125
- [12] Bravo D, López F J 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 10335
- [13] Acikgöz M 2011 *Spectrochim. Acta Part A* **79** 533
- [14] Yeung Y Y, Rudowicz C 1992 *Comput. Chem.* **16** 207
- [15] Yeung Y Y, Rudowicz C 1993 *J. Comput. Phys.* **109** 150
- [16] Rudowicz C, Yang Z Y, Yeung Y Y, Qin J 2003 *J. Chem. Phys. Solids* **64** 1419
- [17] Yang Z Y, Hao Y, Rudowicz C, Yeung Y Y 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 3481
- [18] Blume M, Watson R E 1963 *Proc. Roy. Soc. A* **271** 565
- [19] Blume M, Watson R E 1962 *Proc. Roy. Soc. A* **270** 127
- [20] Wybourne B G 1965 *Spectroscopic Properties of Rare Earth*, Wiley, New York
- [21] Marvin H H 1947 *Phys. Rev.* **71** 102
- [22] Hao Y, Yang Z Y 2006 *J. Magnet. Magnet. Mater.* **299** 445
- [23] Yang Z Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037501 (in Chinese) [杨子元 2011 物理学报 **60** 037501]
- [24] Bramley R, Strach S J 1983 *Chem. Rev.* **83** 49
- [25] Abragam A, Bleaney B 1970 *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, (Clarendon Press, Oxford 1986; Dover, New York)
- [26] Rudowicz C, Misra S K 2001 *Appl. Spectr. Rev.* **36** 11
- [27] Krebs J J, Stauss G H, Milstein J B 1979 *Phys. Rev. B* **20** 2586
- [28] Silver B L 1976 *Irreducible Tensor Methods* (New York: Academic Press)
- [29] Racah G 1943 *Phys. Rev.* **63** 367
- [30] Lenglet M, Hochu F, Music S 1995 *Solid State Commun.* **94** 211
- [31] Fraga S, Karwowski J, Saxena K M S 1976 *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, Amsterdam
- [32] Morrison C A 1992 *Crystal Field for Transition-Metal Ions in laser Host Materials*, Springer-Verlag, Berlin
- [33] Zheng W C, Wu S Y 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 3127
- [34] Zhao M G, Xu J A, Bai G R, Xie H S 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1516
- [35] Henning J C M, Van Den Boom H 1973 *Phys. Rev.* **8** 2255
- [36] Schäfer H L, Gliemann G 1969 *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience, London p47
- [37] Newman D J, Ng B 1989 *Rep. Prog. Phys.* **52** 699
- [38] Newman D J, Urban W 1975 *Adv. Phys.* **24** 793
- [39] Yu W L 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 5105
- [40] Newman D J, Pryce D C, Runciman W A 1978 *Am. Mineral.* **63** 1278
- [41] Edgar A 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** 4304
- [42] Yu W L, Zhao M G, Lin Z Q 1985 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 1857
- [43] Yang Z Y 2010 *Physica B* **406** 3975
- [44] Yang Z Y 2009 *Chinese Phys. B* **18** 1253

Local structure distortion and the spin-Hamiltonian parameters for Fe³⁺-doped ZnGa₂O₄ crystal materials*

Yang Zi-Yuan[†]

(Department of Physics and Information Technology, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721013, China)

(Received 22 January 2014; revised manuscript received 7 May 2014)

Abstract

Relations between the spin-Hamiltonian (SH) parameters including the second-order zero-field splitting (ZFS) parameter D , the fourth-order ZFS parameter ($a-F$), the Zeeman g -factors: $g_{//}$, g_{\perp} , $\Delta g (= g_{//} - g_{\perp})$ and the structural parameters of ZnGa₂O₄:Fe³⁺ crystals have been established by means of the microscopic spin Hamiltonian theory and Newman's crystal field (CF) superposition model. On the basis of this, the SH parameters for Fe³⁺ magnetic ions in ZnGa₂O₄:Fe³⁺ crystals are investigated theoretically using the CFA/MSH (crystal field analysis/microscopic spin-Hamiltonian) software based on the full configuration complete diagonalization method. It is found that the theoretically calculated parameters including the ZFS parameters D , ($a-F$), and the Zeeman g -factors: $g_{//}$, g_{\perp} , $\Delta g (= g_{//} - g_{\perp})$ for ZnGa₂O₄:Fe³⁺ crystals are in good agreement with experimental data when taking into account the lattice distortions: $\Delta R = 0.0487$ nm and $\Delta\theta = 0.192^{\circ}$. This investigation reveals that there is a slight local structure distortion due to Fe³⁺ ions in ZnGa₂O₄:Fe³⁺ crystals, but the site of Fe³⁺ still retains D_{3d} symmetry. On the other hand, it is found for Fe³⁺ ions in ZnGa₂O₄:Fe³⁺ crystals that the contribution to the SH parameters from the spin-orbit (SO) mechanism is the most important one, whereas the contributions to the SH parameters from other four mechanisms, including the spin-spin (SS), spin-other-orbit (SOO), orbit-orbit (OO), and SO-SS-SOO-OO mechanisms, are small.

Keywords: ZnGa₂O₄: Fe³⁺, local structure distortion, spin-Hamiltonian (SH) parameter, magnetic interaction

PACS: 75.10.Dg, 76.30.Fc, 71.70.Ch, 71.70.Ej

DOI: 10.7498/aps.63.177501

* Project supported by the Natural Science Foundation of the Education Department of Shanxi Province (Grant No. 11JK0537).

[†] Corresponding author. E-mail: zyzyuan@163.com