

α -Fe₂O₃ 单离子磁晶各向异性的 计算及 Morin 转变的解释

李 华 姜寿亭 梅良模 郭贻诚
(山东大学物理系)

杨桂林 徐 游 翟宏如
(南京大学物理系)

1987 年 2 月 2 日收到

提 要

本文根据晶场理论计算了 α -Fe₂O₃ 的单离子磁晶各向异性。采用点电荷模型, 计及近邻及次近邻对晶场的贡献, 并考虑到近邻 O²⁻ 离子对次近邻 Fe³⁺ 离子的电屏蔽效应, 在六级微扰近似下, 得到单离子各向异性场 $H_{si} = 102.3 \times 10^2 \text{Oe}$ 。这一结果结合 Artman 等人对磁偶极各向异性的计算, 导出了 α -Fe₂O₃ 的 Morin 转变温度 $T_M = 261 \text{K}$, 与实验很好地符合。对于低浓度掺杂的 α -(Fe_{1-x}Al_x)₂O₃, 采用线性近似原理, 得出了 Morin 转变温度随 x 的变化关系。这一结果不但解释了现有的实验事实, 而且预示了 Morin 转变温度随 x 变化的规律。

一、引 言

α -Fe₂O₃ (Hematite) 是属于三角晶系的一种反铁磁晶体, 空间对称群为 D_{3d}^6 。若选 c 轴为参考方向, 则其磁晶各向异性能可近似地表示为

$$F_K = K'_i \sin^2 \theta, \quad (1)$$

其中 K'_i 为磁晶各向异性常数, θ 为一个次晶格的磁化强度与 c 轴的夹角。

α -Fe₂O₃ 的一个重要特点是除了存在涅耳转变点 $T_N (= 948 \text{K})$ 外, 还存在一个 Morin 转变点 $T_M (= 263 \text{K})$, 在这一温度下, K'_i 改变符号。中子衍射实验证明, 当 $T < T_M$ 时, Fe³⁺ 离子的磁矩沿三角晶系的 c 轴取向, 如图 1 所示, 这相当于 $K'_i > 0$; 而当 $T_M < T < T_N$ 时, Fe³⁺ 离子的磁矩倒向于垂直 c 轴的基面, 这相当于 $K'_i < 0$; Morin 转变现象曾为人们长期所研究, 特别是 Artman, Murphy^[3] 和 Besser, Morrish^[2] 等人在这方面做了大量工作, 但至今未得到满意的解释。

照一般考虑, α -Fe₂O₃ 中有三种产生磁各向异性的机理: (1) 磁偶极各向异性 K_{md} ; (2) 单离子磁晶各向异性 K_{si} ; (3) 交换各向异性 K_e 。其中 $K_e \sim K_{si} \left(\frac{K_B T}{\Delta E_{cf}} \right)$, 这里 ΔE_{cf} 是指轨道基态由于晶场而产生的能级劈裂。同其它两种能量相比, K_e 很小, 可以忽略不计^[1]。因此, K_{md} 和 K_{si} 被认为是 α -Fe₂O₃ 中两种主要的磁各向异性来源, 而 Morin 转

变现象便自然地被认为是这两种各向异性因随温度变化的规律不同而互相抗争的结果。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁晶各向异性常数 K_1 已由反铁磁共振实验测出^[2]。在 $T \approx 0\text{K}$ 下, 相当于沿 c 轴存在着一个磁晶各向异性场 $H_K = 217\text{Oe}$ 。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁偶极各向异性已先后由 Artman^[3], Tachiki^[1] 等人进行过计算。前者的计算结果为 $H_{\text{md}} = -100.4 \times 10^3\text{Oe}$; 后者的计算结果为 $H_{\text{md}} = -98.5 \times 10^3\text{Oe}$ 。其值相近。为了解释 Morin 转变现象, Artman 等人根据实验值 H_K 和计算值 H_{md} 拟合出 $T = 0\text{K}$ 时的单离子磁晶各向异性场 $H_{\text{si}} = 102.6 \times 10^3\text{Oe}$, 并根据 H_{md} , H_{si} 随温度变化的规律不同确定出了 Morin 转变温度。但由于至今没有能够从理论上证明这一单离子各向异性场的存在, 因此关于 Morin 转变现象的解释一直未得到彻底解决。

另外, 进一步实验研究表明, 当在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中掺入少量 Al^{3+} 或其它金属离子时, 其 Morin 转变温度 T_M 将随掺杂浓度 n 发生变化。由于这一现象比纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的 Morin 转变更为复杂, 到目前为止, 对于这一现象仅限于一些唯象说明。

本文根据晶场理论对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的单离子各向异性做了较严格的计算, 其结果结合 Artman 等人算得的磁偶极各向异性, 导出了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Morin 转变温度。对于掺杂 $\alpha\text{-(Fe}_{1-n}\text{Al}_n)_2\text{O}_3$ 采用线性近似, 找出了 Morin 转变温度同掺杂浓度间的关系, 这就从根本上解释了这类晶体中所存在的 Morin 转变现象。

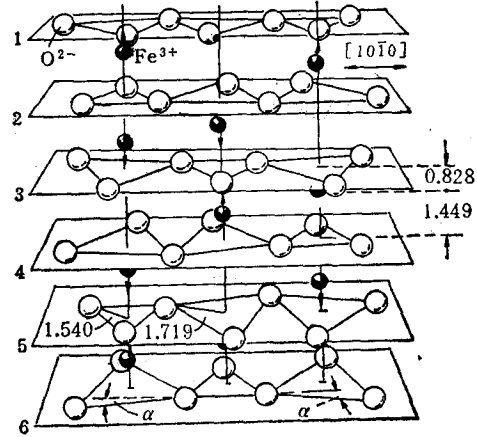


图 1

二、理论计算及结果

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的单离子各向异性来源于 Fe^{3+} 离子, Fe^{3+} 离子的磁电子组态为 $3d^5$, 基态为 ^6S , 它在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中所受的晶场具有 C_{3v} 对称。描写这样一个系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^5 \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{z_{\text{eff}}}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^5 \frac{1}{r_{ij}} - V_i + \mathcal{H}_{\text{so}}, \quad (2)$$

式中 V_i 为晶场能, $\mathcal{H}_{\text{so}}$ 为自旋-轨道耦合能。采用弱场近似, 取上式等号右边前三项为未微扰哈密顿量, 解得基态为 ^6S 、低激发态为 ^4G , ^4F , ^4D , ^4P 。取上式等号右边后两项为微扰, 运用 Brillouin-Wigner 微扰方法, 不难推出基态 ^6S 在 C_{3v} 对称晶场中的能级劈裂可用下面的自旋哈密顿量来描写:

$$\mathcal{H}_s = D S_z^2, \quad (3)$$

式中 D 为零场劈裂常数, S_z 为沿主对称轴(这里为 c 轴)的自旋算符。如以 $\left| \frac{5}{2}, M_s \right\rangle$ 表示 ^6S 态所对应的自旋六重态(即 $M_s = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$), 则在 ^6S 自旋空间可将 $\mathcal{H}_s$

对角化,得到

$$D = \frac{1}{4} [E(5/2) - E(3/2)], \quad (4)$$

式中 $E(5/2)$, $E(3/2)$ 分别为 $M_s = \pm 5/2$, $M_s = \pm 3/2$ 所对应的能量,可通过求解下面的久期方程得出

$$\left\| \left\langle \frac{5}{2}, M_s \right| \mathcal{H}_{\text{eff}} \left| \frac{5}{2}, M'_s \right\rangle - E(M_s) \delta_{M_s M'_s} \right\| = 0. \quad (5)$$

实际上,(5)式的非对角矩阵元为零,因而有

$$E(M_s) = \left\langle \frac{5}{2}, M_s \right| \mathcal{H}_{\text{eff}} \left| \frac{5}{2}, M_s \right\rangle, \quad (6)$$

式中 $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ 为等效哈密顿量,在精确到六级微扰下,由 Brillouin-Wigner 微扰论推得

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = & \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \frac{\mathcal{H}' | \mu \rangle \langle \mu | \mathcal{H}' | \nu \rangle \langle \nu | \mathcal{H}' | \rho \rangle \langle \rho | \mathcal{H}'}{(-\varepsilon_{\mu})(-\varepsilon_{\nu})(-\varepsilon_{\rho})} \\ & + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\delta} \frac{\mathcal{H}' | \mu \rangle \langle \mu | \mathcal{H}' | \nu \rangle \langle \nu | \mathcal{H}' | \rho \rangle \langle \rho | \mathcal{H}' | \sigma \rangle \langle \sigma | \mathcal{H}' | \delta \rangle \langle \delta | \mathcal{H}'}{(-\varepsilon_{\mu})(-\varepsilon_{\nu})(-\varepsilon_{\rho})(-\varepsilon_{\sigma})(-\varepsilon_{\delta})}. \end{aligned} \quad (7)$$

上式等号右边第1项为四级微扰项,第2项为六级微扰项,奇次微扰项及二级微扰项的贡献为零. 式中 $|\mu\rangle, |\nu\rangle, \dots$ 表示激发态; $\varepsilon_{\mu}, \varepsilon_{\nu}, \dots$ 表示各激发态对应的能量(在此取⁴S态的能量为零)而

$$\mathcal{H}' = V_i + \mathcal{H}_{\text{L-S}}, \quad (8)$$

式中

$$\mathcal{H}_{\text{L-S}} = \sum_{i=1}^5 \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (9)$$

$\xi(r_i)$ 为自旋-轨道耦合系数,在同一项内是一个常数.

V_i 为晶场能,对于 C_{3v} 对称,其形式为

$$\begin{aligned} V_i = & e \sum_{i=1}^5 \{ A_{20} r_i^2 Y_{20}(\theta_i, \varphi_i) + A_{40} r_i^4 Y_{40}(\theta_i, \varphi_i) \\ & + A_{43} r_i^4 [Y_{43}(\theta_i, \varphi_i) - Y_{4-3}(\theta_i, \varphi_i)] \}. \end{aligned} \quad (10)$$

上式中 $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ 为第 i 个 3d 电子的位置坐标, A_{lm} 为晶场展开系数,其具体形式为

$$A_{lm} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_j \frac{q_j Y_{lm}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{l+1}}, \quad (11)$$

式中 q_j 为第 j 个配位子的电荷, R_j, θ_j, φ_j 为第 j 个配位子的空间坐标.

将(7)式代入(6)式,作展开计算,考虑到 V_i 和 $\mathcal{H}_{\text{L-S}}$ 在 L-S 表象中的选择定则,即可得到(6)式中不为零的项^[4]. 其中四级微扰项对 $E(M_s)$ 的贡献为

$$E^{(4)}(M_s) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \frac{\left\langle \frac{5}{2}, M_s \right| \mathcal{H}_{\text{L-S}} | \mu \rangle \langle \mu | V_i | \nu \rangle \langle \nu | V_i | \rho \rangle \langle \rho | \mathcal{H}_{\text{L-S}} \left| \frac{5}{2}, M_s \right\rangle}{(-\varepsilon_{\mu})(-\varepsilon_{\nu})(-\varepsilon_{\rho})}. \quad (12)$$

由于 $\mathcal{H}_{\text{L-S}}$ 比 V_i 小得多,在六级微扰项中略去 $\mathcal{H}_{\text{L-S}}$ 的四次方及其以上的项,得六级微扰项对 $E(M_s)$ 的贡献为

$$E^{(6)}(M_s) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\delta} \frac{\left\langle \frac{5}{2}, M_s | \mathcal{H}_{i-o} | \mu \right\rangle \langle \mu | V_i | \nu \rangle \langle \nu | V_i | \rho \rangle \langle \rho | V_i | \sigma \rangle \langle \sigma | V_i | \delta \rangle \langle \delta | \mathcal{H}_{i-o} | \frac{5}{2}, M_s \rangle}{(-\varepsilon_{\mu})(-\varepsilon_{\nu})(-\varepsilon_{\rho})(-\varepsilon_{\sigma})(-\varepsilon_{\delta})}. \quad (13)$$

将 V_i 及 $\mathcal{H}_{i-o}$ 的表达式代入(12)和(13)式,并令

$$\Delta E = E(5/2) - E(3/2), \quad (14)$$

则可得(12),(13)式对 ΔE 的贡献分别为^[4]

$$\Delta E^{(4)} = \frac{\xi^2}{14\pi} \left[\frac{7B_{43}^2 - 10B_{40}^2}{P^2G} - \frac{3B_{20}^2}{P^2D} \right], \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta E^{(6)} = & \frac{-\xi^4}{7^4 \times 4\pi^4} \left[\frac{1}{P^2G^2F} (1323B_{43}^4 + 1470B_{40}^2B_{43}^2 + 840B_{20}^2B_{43}^2 \right. \\ & + 630\sqrt{5}B_{20}B_{40}B_{43}^2 + 675B_{40}^4 + 450\sqrt{5}B_{20}B_{40}^3 + 375B_{20}^2B_{40}^2) \\ & + \frac{1}{P^2D^2F} \left(\frac{105}{2}B_{20}^2B_{43}^2 + 192B_{20}^4 + 375B_{20}^2B_{40}^2 - 240\sqrt{5}B_{20}^3B_{40} \right) \\ & + \frac{1}{P^2DFG} \left(714B_{20}^2B_{43}^2 - \frac{315\sqrt{5}}{2}B_{20}B_{40}B_{43}^2 + 15B_{20}^2B_{40}^2 \right. \\ & \left. \left. + 450\sqrt{5}B_{20}B_{40}^3 - 120\sqrt{5}B_{20}^3B_{40} \right) \right], \quad (16) \end{aligned}$$

式中 $B_{lm} = A_{lm}\langle r^l \rangle_{3d}$, P, D, F, G 为 $(3d)^5$ 电子自旋四重态的光谱项能量.

由(4)和(14)式得

$$D = \frac{1}{4} [\Delta E^{(4)} + \Delta E^{(6)}], \quad (17)$$

而 Fe³⁺ 离子的单离子各向异性可证明为

$$K_{si} = -NDS(S-1/2), \quad (18)$$

式中 N 为单位体积内 Fe³⁺ 离子的数目,可由 α -Fe₂O₃ 的晶胞体积 ($\mu = 302.7 \text{ \AA}^3$) 求出.

单离子各向异性场 $H_{si} = 2K_{si}/M$, 其中 M 为反铁磁体一种次晶格的磁化强度,对于 α -Fe₂O₃, $M = 920 \text{ G}$.

根据 α -Fe₂O₃ 的晶体结构,我们取 Fe³⁺ 离子周围的 6 个近邻 O²⁻ 离子、6 个次近邻 Fe³⁺ 离子及沿 c 轴的上、下 2 个 Fe³⁺ 离子作为配位系统. 由文献[5]和[6]可得其位置坐标如表 1 所示.

计算中取实验值 $\xi = 440 \text{ cm}^{-1[7]}$, 取光谱项能量 $P = 26920 \text{ cm}^{-1}$, $D = 28400 \text{ cm}^{-1}$, $F = 38320 \text{ cm}^{-1}$, $G = 22800 \text{ cm}^{-1[8]}$. 考虑到近邻 O²⁻ 离子对次近邻 Fe³⁺ 离子的电屏蔽效应,将 Fe³⁺ 离子所产生的晶场乘以因子 $(1-\sigma)$, 取 $\sigma = 0.044$. 采用 Slater 函数的 $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ 计算值: $\langle r^2 \rangle = 0.9032 \text{ \AA}^2$, $\langle r^4 \rangle = 1.311 \text{ \AA}^4$, 最后得到表 2 所列的结果.

由表 2 得出

$$D = -0.1566 \text{ cm}^{-1}, K_{si} = 46.97 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3,$$

$$H_{si} = 102.3 \times 10^2 \text{ Oe}.$$

表 1 配位子系统的空间坐标

配位子 (以中心离子为原点)	与中心 Fe^{3+} 的距 离 $R_i(\text{\AA})$	Θ_i	Φ_i
O_1	1.9080	$64^\circ 17'$	$\sim 60^\circ$
上三角形 O_2			$\sim 180^\circ$
O_3			$\sim 330^\circ$
O_4			0°
下三角形 O_5	2.1139	$133^\circ 16'$	120°
O_6			240°
Fe_1			90°
上三角形 Fe_2	2.9709	$78^\circ 16'$	210°
Fe_3			330°
Fe_4			30°
下三角形 Fe_5	3.3639	$120^\circ 9'$	150°
Fe_6			270°
上方 Fe_7	3.9326	0°	
沿 c 轴			
下方 Fe_8	2.8978	180°	

表 2

配位子的类型	$B_{20}(\text{cm}^{-1})$	$B_{40}(\text{cm}^{-1})$	$B_{43}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E^{(1)}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E^{(6)}(\text{cm}^{-1})$
近邻 O^{2-} 的贡献	-9616	-18251	29990	0.7641	-0.2962
次近邻 Fe^{3+} 的贡献	28466	-743	~ 0	-0.5454	-0.0135
沿 c 轴 Fe^{3+} 的贡献	-27385	-3069	0	-0.5296	-0.0059

结果表明, 在 $T = 0\text{K}$ 时沿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 c 轴存在一个单离子磁晶各向异性场, 大小为 $102.3 \times 10^2 \text{Oe}$.

由本文计算所得的 H_{si} 及 Artman 等人计算所得的 H_{md} , 并根据^[1,9]

$$H_{md}(T) = H_{md}(0)B_s^2(x),$$

表 3 $\alpha\text{-(Fe}_{1-n}\text{Al}_n)_2\text{O}_3$ 的 H_{si} 和 T_M 的计算值及与实验的比较

掺 Al 量 n (mol%)	$H_{si}(n)$ 计算值 ($\times 10^2 \text{Oe}$)	Morin 转变温度		
		T_M (计算值)	T_M (磁测量) ^[12]	T_M (中子衍射) ^[10,11]
0	102.3	261	263	263
0.42	101.8	258	258	258
0.83	101.3	255	255	256
1.28	100.7	251	252	252
1.5	100.4	249	242	254
1.9	99.9	247		
2.5	99.2	241		
3.0	98.6	236		
3.5	98.0	231		
4.0	97.3	225		
4.5	96.7	217		
5.0	96.1	206		

$$H_{ii}(T) = H_{ii}(0) [2(S+1) - 3B_2(x) \coth(x/2S)] \left(\frac{1}{2S} - 1 \right),$$

得 $T_M = 261K$, 与实验值 (263K) 符合得相当好。上式中的 B_2 为 Brillouin 函数, $x = \frac{Ng^2\mu_B^2 S^2}{2K_B T} B_2(x)$, $S = 5/2$ 为自旋量子数。

我们还对在 α -Fe₂O₃ 中掺入少量 Al 的 α -(Fe_{1-n}Al_n)₂O₃ 的单离子磁晶各向异性进行了计算, 其结果列于表 3。在 n 较小的条件下, 将 H_{md} 随 n 的变化取为线性近似, 由此所确定的不同 n 值的 Morin 转变温度也列于表 3。为了比较, 表 3 中还列出了用磁性方法^[2]和中子衍射方法^[10,11]所测得的 T_M 。可见, 我们的计算结果不但很好地解释了已有的实验事实, 而且还预示了 T_M 随 n 进一步变化的规律。

三、结论与讨论

1. 计算结果表明, 在 α -Fe₂O₃ 中确实存在一个沿 c 轴的单离子各向异性场, 其场值大小结合 Artman 等人所计算的磁偶极各向异性场可以圆满地解释这种晶体中所存在的 Morin 转变现象。

2. 计算表明, 对于单离子各向异性的贡献, 四级微扰是主要的, 但六级微扰项的贡献也不可忽略, 特别是近邻 O²⁻ 离子的六级微扰贡献更显得重要。在六级微扰项中, 主要的贡献来自 (13) 式, 其它各项 ($\mathcal{H}_{\pm}$ 的四次方及其以上的项) 的贡献仅为 $\Delta E^{(4)}$ 的 10^{-4} 左右, 可忽略不计。

3. 考虑到近邻 O²⁻ 离子对次近邻 Fe³⁺ 离子的电屏蔽效应, 我们对 Fe³⁺ 离子所产生的晶场增加一因子 $(1 - \sigma)$, 取 $\sigma = 0.044$ 。由于 O²⁻ 离子并不恰好位于次近邻 Fe³⁺ 离子与中心离子的中间, 因此, 这种屏蔽效应很微弱。若不考虑这一屏蔽效应, 所得 $H_{ii} = 119.6 \times 10^2 \text{Oe}$, 由此所确定的 T_M 略高一些。

4. 对于低浓度掺杂的 α -(Fe_{1-n}Al_n)₂O₃, 我们取线性近似, 计算结果解释了全部的实验事实, 并且进一步预期了 T_M 随 n 变化的规律。

参 考 文 献

- [1] M. Tachiki and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Jap.*, **13**(1958), 452.
- [2] P. J. Besser, A. H. Morrish and C. W. Searle, *Phys. Rev.*, **153**(1967), 632.
- [3] J. O. Artman, J. C. Murphy and S. Foner, *Phys. Rev.*, **138**(1965), A912.
- [4] 杨桂林, 段明谦, 徐游, 翟宏如, 物理学报, **33**(1984), 110.
- [5] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltal and L. W. Finger, *Amer. Min.*, **51**(1966), 123.
- [6] Norman F. M. Henry and Kathleen Lonsdale, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England, (1952), Vol. 1, p. 275.
- [7] M. Kotani, *J. Phys. Soc. Jap.*, **4**(1949), 293.
- [8] P. Caro and M. Faucher, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 1045.
- [9] K. Yosida, *Progr. Theor. Phys. (Kyoto)*, **6**(1951), 691.
- [10] A. H. Morrish, G. B. Johnstou and N. A. Curry, *Phys. Lett.*, **7**(1963), 177.
- [11] N. A. Curry, G. B. Johnstou, P. J. Besser and A. H. Morrish, *Phil. Mag.*, **12**(1965), 221.

CALCULATION OF MAGNETIC SINGLE-ION ANISOTROPY AND THE MORIN TRANSITION IN HEMATITE

LI HUA JIANG SHOU-TING MEI LIANG-MO GUO YI-CHENG

(Department of Physics, Shandong University, Jinan)

YANG GUEI-LIN XU YOU ZHAI HONG-RU

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

A calculation of magnetic single-ion anisotropy in hematite (α -Fe₂O₃) has been made, based on point-charge model in crystalline field. The nearest-neighbor O²⁻ ions and the next-nearest-neighbor Fe³⁺ ions were chosen as ligands and the effect of electrostatic shield provided by the O²⁻ ions was taken into account. Considering the sixth order perturbation, we obtained an equivalent single-ion anisotropy field $H_{si} = 102.3 \times 10^3$ Oe. Making use of this results in conjunction with the computed equivalent dipolar anisotropy field by Artmen *et al.*, the Morin transition temperature in hematite $T_M = 261$ K was obtained, which is in good agreement with the experimental value. Based on the linear approximation principle, we got the T_M - n relation for low n value in α -(Fe_{1-n}Al_n)₂O₃. With this relation the dependence of the Morin transition temperature, T_M , on n in low n value range could be explained quite well.