

# 氟钙钛矿 $AMF_3:Fe^{3+}$ 晶体中 $Fe^{3+}$ 离子的 零场分裂参量及晶格缺陷研究\*

蒋德琼 李敏惠 余万伦

(四川师范大学物理系, 成都 610066)

(1997 年 1 月 20 日收到)

对氟钙钛矿晶体  $AMF_3:Fe^{3+}$  ( $A = K, Rb, Cs; M = Zn, Cd$ ) 四角对称占位的零场分裂 (ZFS) 进行分析, 证实了晶格缺陷及畸变的存在. 对 ZFS 参量随晶格畸变参数的变化关系进行了详细研究, 考虑了缺陷及缺陷引起的晶格畸变两者的贡献, 得出几种氟钙钛矿晶体的晶格畸变参量.

PACC: 7170C; 7630F

## 1 引 言

近年来, 掺杂晶体缺陷的研究引起了许多人的兴趣. 在氟钙钛矿晶体  $AMF_3$  ( $A$  代表碱金属离子,  $M$  代表碱土金属离子) 中掺入磁性离子  $Fe^{3+}$  和  $Li^+$  杂质后,  $Fe^{3+}$  将取代

$M^{2+}$ , 由于电荷补偿效应, 晶体的  $[001]$  方向的  $M^{2+}$  会空缺 ( $V_M$ ) 或被  $Li^+$  占据. 这些缺陷已被实验所证实<sup>[1-3]</sup>. 缺陷将引起晶格畸变, 使晶体的对称性由  $O_h$  降至  $C_{4v}$ , 结果自旋哈密顿参量的值完全不同于立方占位时的值. 人们用各种方法和模型来解释这种现象, 结果发现位于晶体中  $[001]$  方向的空位 (或  $Li^+$ ) 与中心金属离子之间的  $F^-$  配体会向中心金属离子移动一段距离 (见图 1). 由于采用的方法和模型不一样, 得到的移动距离各不相同. 本文在前人实验和理论研究的基础上, 对晶体  $AMF_3$  中掺入  $Fe^{3+}$  和  $Li^+$  杂质后  $[001]$  方向出现的空位 (或  $Li^+$  杂质) 及其引起的晶格畸变, 作了较为详细的理论研究. 研究中, 我们假设空位 (或  $Li^+$  杂质) 与中心金属离子之间的  $F^-$  配体向下移动一段距离, 与此同时, 中心金属离子  $Fe^{3+}$  受静电作用也要向空位 (或  $Li^+$  杂质) 方向移动一段距离 (见图 1).

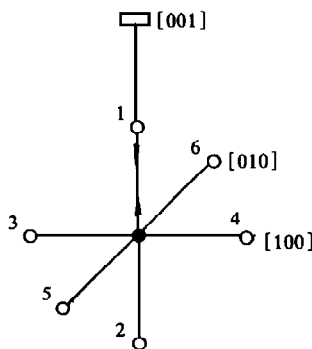


图 1  $AMF_3:Fe^{3+}$  四角对称中心  
○为配体; ●为中心金属离子; □  
为空位或  $Li^+$  杂质

我们对  $F^-$  配体和中心金属离子的移动对零场分裂 (ZFS) 参量的影响作了详细研究, 通过调

\* 四川省应用基础研究专项基金和四川省教育委员会重点项目资助的课题.

$F^-$  配体和中心金属离子的移动距离去拟合观察到的 ZFS 参量, 得出了几种氟钙钛矿晶体的晶格畸变参量.

## 2 零场分裂参量

$Fe^{3+}$  ( $3d^5$  组态) 的基态为  $^6S$ . 把  $Fe^{3+}$  和  $Li^+$  杂质掺入晶体  $AMF_3$  后, 由于晶格缺陷和畸变的存在, 晶体的点群为  $C_{4v}$ , 自旋哈密顿量可写为<sup>[4,5]</sup>

$$H_S = \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} [b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4], \quad (1)$$

式中  $O_k^q$  ( $S_x, S_y, S_z$ ) 为 Stevens<sup>[6]</sup> 算符;  $x//[100]$ ,  $y//[010]$ ,  $z//[001]$ . 自旋哈密顿参量  $b_k^q$  和常用的零场分裂 (ZFS) 参量  $D, F$  与  $a$  之间有以下关系<sup>[4,5]</sup>:

$$D = b_2^0, \quad F = 3 \left( b_4^0 - \frac{1}{5} b_4^4 \right), \quad a = \frac{2}{5} b_4^4. \quad (2)$$

为计算  $AMF_3:Fe^{3+}$  的零场分裂, 考虑下列哈密顿量:

$$H = H_0 + H_{CF} + H_{SO}, \quad (3)$$

式中  $H_0, H_{CF}, H_{SO}$  分别表示静电、晶场和自旋-轨道耦合 (SO) 作用. 自旋-自旋 (SS) 耦合作用比 SO 作用小两个数量级, 忽略不计. 按 Wybourne 记号<sup>[7]</sup>, 具有四角对称的晶场势可表示为

$$H_{CF} = B_{20} C_0^{(2)} + B_{40} C_0^{(4)} + B_{44} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}), \quad (4)$$

式中  $B_{kq}$  为晶场参量,  $C_q^{(k)}$  为归一化的球谐函数. 为了使用方便, 引用下列参量<sup>[8]</sup>:

$$\begin{aligned} B'_{40} &= B_{40} - \sqrt{14/5} B_{44}, \\ D_q &= [B_{40} + \sqrt{14/5} B_{44}] / 42. \end{aligned} \quad (5)$$

在立方对称下, 参量  $B_{20} = B'_{40} = 0$ , 故  $B_{20}$  和  $B'_{40}$  代表四角畸变对晶场的贡献.

在晶场和自旋-轨道耦合的共同作用下,  $3d^5$  离子的基态  $^6S$  分裂成三个 Kramers 能级. 描述基态分裂用三个 ZFS 参量  $D, F$  和  $a$ , 有多种微扰方法计算这三个参量<sup>[5,8,9]</sup>, 本文采用余和 Rudowicz<sup>[10]</sup> 的高阶微扰方法. 计算所用的对称性基函数以及晶场和自旋-轨道耦合矩阵元的公式见文献<sup>[10]</sup>. 在计算过程中, 把全部晶场和静电相互作用作为非微扰哈密顿量, 只把自旋-轨道耦合作用作为微扰. 微扰计算在中间场图下完成. 在此图象中,  $H_0$  是对角化的,  $H_{CF}$  是块对角化的. 结果是  $D$  的第一阶贡献为零,  $F$  和  $a$  的第一至第三阶贡献为零. 本文计算至第六阶, 并考虑了  $3d^5$  组态中所有 252 个态的贡献. 计算结果收敛性很好. 这种微扰计算方法可以用来处理许多与本文类似的问题.

## 3 晶场参量

$Fe^{3+}$  和  $Li^+$  杂质掺入晶体  $AMF_3$  后, 在晶体的  $[001]$  方向出现  $M^{2+}$  空位 (或  $Li^+$  杂质), 由此引起晶格畸变, 即  $[001]$  方向的最近邻  $F^-$  配体向  $Fe^{3+}$  中心移动一段距离  $d_1$ , 同时  $Fe^{3+}$  也会向空位 (或  $Li^+$  杂质) 移动一段距离  $d_2$ . 其余配体的移动忽略不计 (见图 1).

因此,晶场参量由三部分组成:

- 1) 完整晶格产生的立方晶场参量  $D_{qc}, B_{20} = B'_{40} = 0$ ;
- 2) 空位(或  $\text{Li}^+$  杂质)产生的四角晶场参量  $B_{kq}(D)$ ;
- 3) 晶格畸变产生的四角晶场参量  $B_{kq}(LD)$ .

由于空位(或  $\text{Li}^+$  杂质)距中心金属离子  $\text{Fe}^{3+}$  较远,空位(或  $\text{Li}^+$  杂质)与中心金属离子的外壳层电子之间的相互作用应主要表现为静电相互作用,而短程作用(如重迭和共价作用)忽略不计<sup>[4]</sup>.故用点电荷模型来计算晶场参量  $B_{kq}(D)$ ,

$$B_{kq}(D) = (-1)^{q+1} e_{qD} \langle r^k \rangle_{3d} R_D^{-(k+1)} C_{-q}^{(k)}(\Theta_D, \Phi_D), \quad (6)$$

式中  $(R_D, \Theta_D, \Phi_D)$  是空位(或  $\text{Li}^+$  杂质)的坐标,  $q_D$  为空位(或  $\text{Li}^+$  杂质)的有效电荷.在计算过程中,把空位等价于 2 个有效负电荷,  $\text{Li}^+$  杂质等价于 1 个有效负电荷.  $\text{Fe}^{3+}$  离子 3d 轨道的期望值为<sup>[11]</sup>  $\langle r^2 \rangle_{3d} = 1.414 \text{ au}$  和  $\langle r^4 \rangle_{3d} = 2.765 \text{ au}$ .

晶格畸变产生的四角晶场参量,采用 Newman 等<sup>[4]</sup>的叠加模型来分析.按叠加模型假设,有

$$B_{kq}(LD) = (-1)^q f_k \bar{A}_k(R_0) \sum_m [ (R_0/R_m)^k C_{-q}^{(k)}(\Theta_m, \Phi_m) - C_{-q}^{(k)}(\Theta_m^c, \Phi_m^c) ], \quad (7)$$

式中  $f_2 = 2, f_4 = 8$ .  $(R_m, \Theta_m, \Phi_m)$  为四角对称中心第  $m$  个配体的坐标,  $(R_m^c, \Theta_m^c, \Phi_m^c)$  为立方对称中心( $R_m^c = R_0$ )第  $m$  个配体的坐标,求和遍及所有的配体.  $R_0$  为一参考距离,通常取为立方点阵中  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  之间的距离.本文计算所取  $R_0$  值见文献[3]( $\text{RbCdF}_3, \text{CsCdF}_3$ )和文献[12]( $\text{KZnF}_3$ ).  $\bar{A}_k(R_0)$  ( $k = 2, 4$ ) 为内禀参量,有关系<sup>[4]</sup>:  $\bar{A}_2 \gg \bar{A}_4 > 0, t_4 > t_2 > 0$ . 对铁族离子,参量  $\bar{A}_2/\bar{A}_4$  之值是约为 11 的常数<sup>[13-15]</sup>. 在计算中,用到关系式<sup>[8]</sup>:  $\bar{A}_4 = \frac{3}{4} D_{qc}, \bar{A}_2 = \rho \bar{A}_4$ , 并取  $t_2 = 3, t_4 = 5, \rho = 10.8$ .

## 4 计算结果

本文的所有计算用一个编制好的 FORTRAN 程序在计算机上完成.需要输入的量有<sup>[10]</sup>: 静电参量  $B = 877.5 \text{ cm}^{-1}, C = 3146.5 \text{ cm}^{-1}$ , Trees 修正量  $\alpha = 64.5 \text{ cm}^{-1}$ , 白旋-轨道耦合参量  $\zeta = 371 \text{ cm}^{-1}$  以及立方晶场参量  $D_{qc} = 1297 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{RbCdF}_3, \text{CsCdF}_3$ ),  $1348 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{KZnF}_3$ ). 把  $[001]$  方向  $\text{F}^-$  的移动距离  $d_1$  和中心金属离子  $\text{Fe}^{3+}$  的移动距离  $d_2$  作为可调参量,取不同的  $d_1$  和  $d_2$  值,计算出相应的 ZFS 参量  $D, F, a$ , 并描绘出  $D, F, a$  随  $d_1, d_2$  的变化曲线(见图 2). 这里只画出  $\text{Fe}^{3+}:\text{RbCdF}_3$  晶体  $V_{\text{Cd}}$  的 ZFS 参量随  $d_1, d_2$  的变化曲线;其它情况有类似的变化曲线.从图 2(a),图 2(b)可以看出,参量  $D, F$  对  $d_1$  的变化非常敏感,大于对  $d_2$  的依赖,但  $d_2$  越大,对  $D, F$  的贡献越大.从图 2(c)可以看到,参量  $a$  几乎不随  $d_1$  变化,只有在  $d_2$  较大时,才随  $d_1$  有一定变化,而  $a$  随  $d_2$  的变化较  $d_1$  却明显得多.

在表 1 中列出  $d_1 = 0, d_2 = 0$  和  $d_1 = 0.0132 R_0, d_2 = 0.01 R_0$  两种情况下,  $\text{RbCdF}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体中  $V_{\text{Cd}}$  占位的 ZFS 参量的第 2 至第 6 阶贡献.结果表明,  $\text{Cd}^{2+}$  空位必然引起晶格畸变(因为  $d_1 = d_2 = 0$  时,  $b_2^0 = -0.00803 \text{ cm}^{-1}$ , 约为实验值的 1/5), 并且对 ZFS 参量

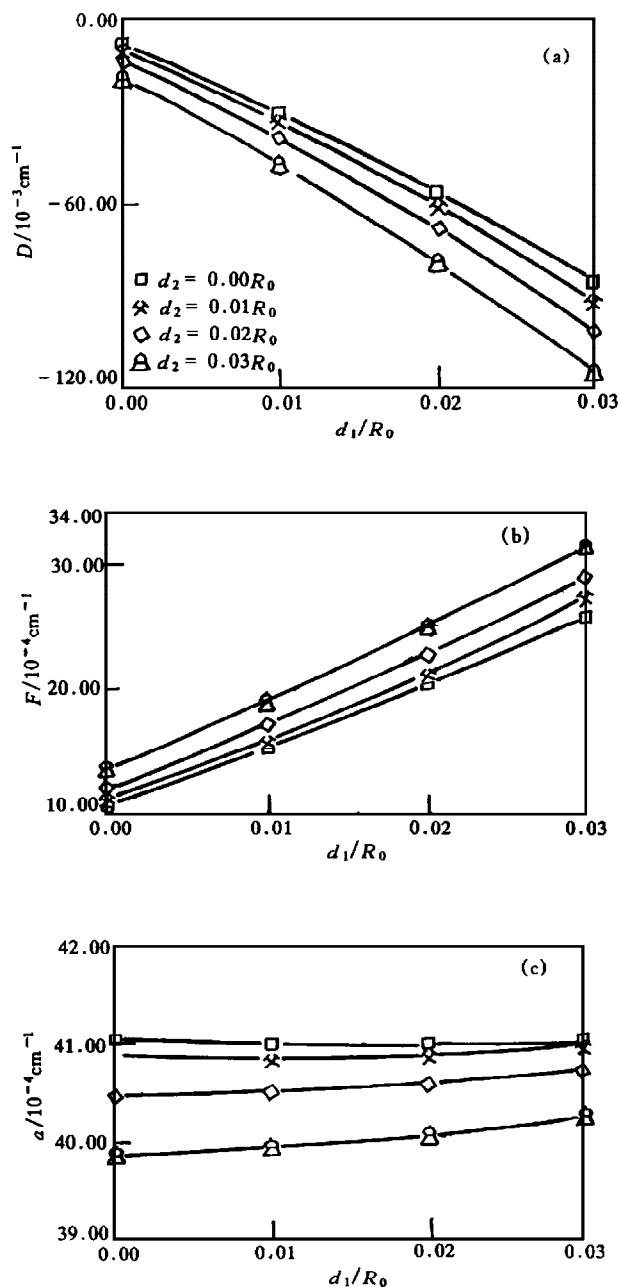


图2 中心金属离子的移动  $d_2$  取定值时,  $\text{Fe}^{3+}:\text{RbCdF}_3$  中  $V_{\text{Cd}}$  占位的 ZFS 参量随  $d_1$  的变化曲线

的主要贡献来自晶格畸变, 但空位的贡献不可忽略. 是空位及其引起的晶格畸变分别产生了一个附加的四角对称晶场, 再与自旋-轨道耦合共同作用, 导致了实验观察到的 ZFS 参量值. 从表 1 还可以看出, 由于微扰哈密顿量  $H_{\text{so}}$  较弱, 计算结果收敛性很好.  $b_2^0$  主要来自第 2 和第 3 阶微扰贡献,  $b_4^0$  和  $b_4^4$  则主要来自第 4 和第 5 阶微扰贡献, 更高阶贡献可以忽略, 就象文献[10]已指出的那样.

在表 2 中列出计算得到的几种氟钙钛矿晶体掺  $\text{Fe}^{3+}$  后晶格畸变参量及 ZFS 参量的计算值和实验值. 计算中假设中心金属离子  $\text{Fe}^{3+}$  的移动  $d_2$  小于 [001] 方向的  $\text{F}^-$  配体的移动  $d_1$ . 因为  $\text{F}^-$  与空位 (或  $\text{Li}^+$  杂质) 之间的距离小于  $\text{Fe}^{3+}$  与空位 (或  $\text{Li}^+$  杂质) 之间的距离, 故这个假设应该是合理的. 在此晶格畸变下, 计算得到的 ZFS 参量与实验值符合得很好. 从表 2 还可以看到, 对  $\text{RbCdF}_3$  和  $\text{CsCdF}_3$  晶体中的  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$  中心和  $\text{Fe}^{3+}-V_{\text{Cd}}$  中心, 前者引起的晶格畸变大于后者, 故使得  $\text{Fe}^{3+}-\text{Li}^+$  中心的 ZFS 参量  $b_2^0$  大于  $\text{Fe}^{3+}-V_{\text{Cd}}$  中心的  $b_2^0$ , 这与实验观察到的结果<sup>[3]</sup>一致. 另外, 本文考虑 [001] 方向  $\text{F}^-$  配体向下移动的同时, 认为中心金属离子  $\text{Fe}^{3+}$  也要向上移动, 并且还考虑了空位 (或  $\text{Li}^+$  杂质) 本身

的贡献, 故本文得到的晶格畸变参量不同于文献[3]的结果.

表 1  $RbCdF_3:Fe^{3+}$  晶体中  $V_{Cd}$  占位的 ZFS 参量

微扰	$d_1 = 0$			$d_1 = 0.0132 R_0$		
	$d_2 = 0$			$d_2 = 0.01 R_0$		
	$b_2^0/cm^{-1}$	$b_4^0/cm^{-1}$	$b_4^1/cm^{-1}$	$b_2^0/cm^{-1}$	$b_4^0/cm^{-1}$	$b_4^1/cm^{-1}$
第 2 阶	-0.00325	0.00000	0.00000	-0.03368	0.00000	0.00000
第 3 阶	-0.00490	0.00000	0.00000	-0.00871	0.00000	0.00000
第 4 阶	0.00012	0.00207	0.00853	0.00025	0.00227	0.00840
第 5 阶	0.00000	0.00032	0.00166	0.00000	0.00034	0.00173
第 6 阶	0.00000	0.00002	0.00008	0.00000	0.00002	0.00008
合计	-0.00803	0.00241	0.01027	-0.04214	0.00263	0.01021
实验 <sup>[3]</sup>	-0.04217(1)	0.00251(1)	0.00954(5)	-0.04217(1)	0.00251(1)	0.00954(5)

表 2  $AMF_3:Fe^{3+}$  晶体四角对称占位的晶格畸变和 ZFS 参量

	$RbCdF_3-V_{Cd}$	$RbCdF_3-Li^+$	$CsCdF_3-V_{Cd}$	$CsCdF_3-Li^+$	$KZnF_3-V_{Zn}$
$R_0/nm$	0.2011	0.2019	0.2015	0.2026	0.1982
$D_{qe}/cm^{-1}$	1297	1297	1297	1297	1348
$d_1(R_0)$	0.0132	0.0218	0.0178	0.0284	0.0220
$d_2(R_0)$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$D/10^{-4}cm^{-1}$	-421.4	-604.5	-546.8	-801.3	-757.4
$F/10^{-4}cm^{-1}$	17.64	16.68	19.92	20.46	26.82
$a/10^{-4}cm^{-1}$	40.84	42.88	40.92	42.96	48.72
实验值					
$D/10^{-4}cm^{-1}$	-421.7(1)	-603.6(1)	-547.7(1)	-800.9(1)	-759.0(5)
$F/10^{-4}cm^{-1}$	18.0(2)	30.0(2)	19.5(2)	35.3(2)	31.0(5)
$a/10^{-4}cm^{-1}$	38.2(2)	36.0(2)	37.0(2)	34.3(2)	39.0(5)
实验值参考文献	[3]	[3]	[3]	[3]	[2]

## 5 结 论

本文采用中间场图象,把晶场和静电相互作用作为非微扰哈密顿量,把自旋-轨道耦合作为微扰哈密顿量,对  $AMF_3:Fe^{3+}$  四角占位的零场分裂参量进行了详细研究.结果表明, $F^-$  配体的移动对  $D, F$  的影响较为显著,而中心金属离子的移动对  $D, a$  的影响比较明显.通过计算发现,对 ZFS 参量的贡献主要来自晶格畸变,但空位(或  $Li^+$  杂质)本身的贡献不可忽略.本文的方法是研究氟钙钛矿晶体掺入  $3d^5$  离子后的畸变、缺陷的一种有效的方法.

[1] D. C. Stjern, R. C. Du Varney and W. P. Unruh, *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 1044.

- [2] M. Binois, A. Leble, J. J. Rousseau and J. C. Fayet, *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **34**(1973), C9-285.
- [3] H. Takeuchi, M. Arakawa and H. Ebisu, *J. Phys. Soc. Japan*, **56**(1987), 3677.
- [4] D. J. Newman and Betty Ng, *Rep. Prog. Phys.*, **52**(1989), 699.
- [5] C. Rudowicz, *Magn. Res. Rev.*, **13**(1987), 1.
- [6] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. London*, **65**(1952), 209.
- [7] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Interscience, New York, 1965).
- [8] W. L. Yu and M. G. Zhao, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 9254.
- [9] V. K. Jain and G. Lehmann, *Phys. Status Solidi*, **b159**(1990), 495.
- [10] W. L. Yu and C. Rudowicz, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 9736.
- [11] S. Fraga, K. N. S. Saxena and J. Karwowski, *Handbook of Atomic Data* (Elsevier, New York, 1976).
- [12] J. O. Rubio, H. S. Murrieta and G. S. Aguilar, *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 4112.
- [13] A. Edgar, *J. Phys.*, **C9**(1976), 4304.
- [14] D. J. Newman, D. C. Pryce and W. A. Runciman, *Am. Mineral.*, **63**(1978), 1278.
- [15] Y. Y. Yeung and D. J. Newman, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 2258.

## AN INVESTIGATION FOR THE ZERO-FIELD SPLITTING PARAMETERS OF $\text{Fe}^{3+}$ IONS AT THE DEFECT SITES IN THE FLUOROPEROVSKITES $\text{AMF}_3 : \text{Fe}^{3+}$

JIANG DE-QIONG LI MIN-HUI YU WAN-LUN

(Department of Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

(Received 20 January 1997)

### ABSTRACT

The zero-field splitting (ZFS) of  $\text{Fe}^{3+}$  ions at the tetragonal symmetry sites in the fluoroperovskites  $\text{AMF}_3$  doped with  $\text{Fe}^{3+}$  is analysed and shown the existence of the crystal defects and lattice distortion. The ZFS parameters are investigated as a function of the defect-induced lattice-distortion parameters. The distortion parameters are obtained by adjusting them to fit the experimental ZFS data.

PACC: 7170C; 7630F