

# $\text{ZnSe:Fe}^{2+}$ 的基态精细分裂和磁的各向异性理论研究<sup>\*</sup>

李福珍

(四川师范大学物理系, 成都 610066)

周一阳

(四川师范大学固体物理研究所, 成都 610066)

(1997 年 6 月 5 日收到)

用双 SO 耦合模型推导了立方晶场中  $3d^4/3d^6$  离子  $^5D$  态的哈密顿矩阵公式 ( $25 \times 25$  阶). 用该公式计算了晶体  $\text{ZnSe:Fe}^{2+}$  的基态精细结构分裂, 研究了在外磁场为 0—30 T 范围以及在 [100] 和 [111] 方向的 Zeeman 分裂、Raman 移动和磁化强度. 理论计算与实验符合很好.

PACC: 7155G; 7170C; 7170E

## 1 引 言

过渡金属离子  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Co}^{2+}$  掺入 II-VI 族化合物中是重要的半磁半导体 (SMSC) 材料. 在这些化合物中, 由于  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的基态是简并的, 称为 Brillouin 型离子.  $\text{Fe}^{2+}$  离子的基态为单态, 称为 Van-Vleck 离子. 由  $\text{Fe}^{2+}$  为杂质的 SMSC 称为 Van-Vleck 半磁半导体, 该类物质具有非常特殊的磁和磁光性质, 研究这类物质不仅具有重要的理论意义, 而且有重要的应用价值.

许多文献研究了含第一过渡金属离子的共价晶体的光学、磁学和电子顺磁共振 (EPR) 等性质, 并得到了一些理论结果. 但是, 这些研究大部分采用简单的晶场模型, 即只考虑了络离子中心金属离子 d 电子自旋-轨道 (SO) 耦合作用的贡献, 并把共价性的贡献简单地用轨道缩减因子体现. 该模型对一些离子性较强和配体 SO 耦合作用较小 (例如 N, O, F 的  $\xi_p$  分别为 75, 150, 250  $\text{cm}^{-1}$ ) 的络离子是一种好的近似. 但是, SMSC 的共价性一般较强, 且配体的 SO 耦合作用相当大 (例如 Se 和 Te 的  $\xi_p$  分别为 1659 和 3384  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>, 故在研究这类半磁半导体时应考虑到配体的影响. 本文在强场图象下, 用双 SO 耦合模型 (即中心金属离子的 SO 耦合作用和配体的 SO 耦合作用) 推导出了包含立方晶场、SO 耦合作用和 Zeeman 相互作用的  $25 \times 25$  阶哈密顿矩阵公式. 作为应用, 本文用该矩阵公式研究了半磁半导体  $\text{ZnSe:Fe}^{2+}$  的基态精细结构分裂 (FSS)、在外磁场为 0—30 T 范围和 [100], [111] 方向的 Zeeman 分裂、Raman 移动和磁化强度. 研究表明半磁半导体

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金和四川省教育委员会自然科学基金资助的课题.

ZnSe:Fe<sup>2+</sup> 在低温下的磁性质各向异性, 且磁化强度是随温度而发生变化的.

## 2 理 论

在立方晶场中, 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> 离子的哈密顿量可写为

$$H = H_e + H_{CF} + H_{SO} + H_{ZE}, \quad (1)$$

式中  $H_e = H(B, C)$  是静电库仑作用项, 仅考虑<sup>5</sup>D 态时, 其贡献为零; 晶场势  $H_{CF} = H(10 D_q)$  的作用使<sup>5</sup>D 态分裂为<sup>5</sup>T<sub>2</sub> 和<sup>5</sup>E, <sup>5</sup>T<sub>2</sub> 能级移动为 4 D<sub>q</sub>, <sup>5</sup>E 能级移动为 -6 D<sub>q</sub>;  $H_{SO}$  是自旋-轨道耦合作用项, 可表示为

$$H_{SO} = \sum_i \xi_i(r_i) L_i S_i + \sum_n \xi_n(r_n) L_n S_n, \quad (2)$$

$\xi_i$  和  $\xi_n$  表示自由的金属离子和自由的配体 SO 耦合系数, L 和 S 分别表示轨道角动量和自旋角动量, 第一项表示中心金属离子 SO 耦合的贡献, 第二项表示配体 SO 耦合的贡献, 下标  $i$  表示中心金属离子的第  $i$  个 d 电子,  $n$  表示第  $n$  个配体;  $H_{ZE}$  是 Zeman 作用项,

$$H_{ZE} = \sum_i \mu_B (L_i + 2 S_i) H, \quad (3)$$

其中  $H$  是外磁场,  $\mu_B$  是玻尔磁子.

在立方晶场中, <sup>5</sup>D 态有如下式的 25 个不可约表示基函数:

$$|S, \Gamma, M_s, \gamma\rangle = \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} C_{k_1 k_2 k_3 k_4} |\Phi_{k_1} \Phi_{k_2} \Phi_{k_3} \Phi_{k_4}\rangle, \quad (4)$$

式中  $S$  为自旋量子数,  $\Gamma$  对应不可约表示<sup>5</sup>T<sub>2</sub> 和<sup>5</sup>E,  $M_s$  为自旋磁量子数,  $\gamma$  为不可约表示  $\Gamma$  的第  $\gamma$  个基函数,  $|\Phi_{k_1} \Phi_{k_2} \Phi_{k_3} \Phi_{k_4}\rangle$  为 4 个电子的行列式波函数,  $C_{k_1 k_2 k_3 k_4}$  为波函数线性叠加的系数. 为描述中心金属离子 SO 耦合和配体 SO 耦合的共同贡献, 式中的单电子波函数由如下的线性组合表示<sup>[2,3]</sup>:

$$\begin{aligned} \Phi_{ka} &= N_E^{-1/2} (\varphi_{d\alpha} - \sqrt{3} \lambda_{p_\pi} \chi_{p_\pi \alpha}), \\ \Phi_{k\beta} &= N_{T_2}^{-1/2} (\varphi_{d\beta} - \lambda_s \chi_{s\beta} - \lambda_{p_\sigma} \chi_{p_\sigma \beta} - \lambda_{p_\pi} \chi_{p_\pi \beta}), \end{aligned} \quad (5)$$

式中  $\alpha$  和  $\beta$  分别为立方场不可约表示  $E(\theta, \epsilon)$  和  $T_2(\xi, \eta, \zeta)$ , 波函数  $\varphi_{d\alpha}$ ,  $\varphi_{d\beta}$  表示过渡金属离子的 d 轨道,  $\chi_{p_\pi \alpha}$ ,  $\chi_{s\beta}$ ,  $\chi_{p_\sigma \beta}$  和  $\chi_{p_\pi \beta}$  分别表示配体的 s, p<sub>σ</sub> 和 p<sub>π</sub> 轨道,  $\lambda_s$ ,  $\lambda_{p_\sigma}$  和  $\lambda_{p_\pi}$  为中心金属离子和配体的轨道混合系数;  $S_s$ ,  $S_{p_\sigma}$  和  $S_{p_\pi}$  是中心金属离子和配体间的双中心群重叠积分

$$\begin{aligned} S_s &= \langle \varphi_{d\zeta} | \chi_{s\zeta} \rangle, \\ S_{p_\sigma} &= \langle \varphi_{d\zeta} | \chi_{p_\sigma \zeta} \rangle, \\ S_{p_\pi} &= \langle \varphi_{d\zeta} | \chi_{p_\pi \zeta} \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

归一化系数  $N$  满足如下关系:

$$N_E = 1 + 3 \lambda_{p_\pi}^2 - 2 \lambda_{p_\pi} S_{p_\pi},$$

$$N_{T2} = 1 + \lambda_s^2 + \lambda_{p_\sigma}^2 + \lambda_{p_\pi}^2 - 2\lambda_s S_s - 2\lambda_{p_\sigma} S_{p_\sigma} - 2\lambda_{p_\pi} S_{p_\pi}. \quad (7)$$

由于考虑了中心金属离子 SO 耦合及配体 SO 耦合的贡献, 在计算形如  $\langle \Phi_{ki} | H_{SO} | \Phi_{kj} \rangle$  的矩阵元时, 出现的 SO 耦合系数为

$$\begin{aligned} \xi_1 &= N_{T2}^{-1} [\xi_d + (\sqrt{2}\lambda_{p_\sigma}\lambda_{p_\pi} - \lambda_{p_\pi}^2/2 - \sqrt{2}\lambda_s\lambda_{p_\pi}A)\xi_p], \\ \xi_2 &= (N_EN_{T2})^{-1/2} [\xi_d + (\lambda_{p_\sigma}\lambda_{p_\pi}/\sqrt{2} + \lambda_{p_\pi}^2/2 - \lambda_s\lambda_{p_\pi}A/\sqrt{2})\xi_p]. \end{aligned} \quad (8)$$

式中  $\xi_d$  和  $\xi_p$  分别表示中心金属离子 d 电子和配体原子 p 电子的 SO 耦合系数.  $A$  是配体 p 和 s 轨道的重叠积分, 定义为

$$A = R \langle \chi_s | \frac{\partial}{\partial r} | \chi_{p_r} \rangle, \quad (9)$$

其中  $R$  为中心金属离子与配体间的距离(即键长),  $r = x, y, z$  表示配体 p 和 s 电子的坐标. 利用(4)–(9)和(1)–(3)式, 对形如  $\langle S, \Gamma, M_s, \gamma | H | S', \Gamma', M'_s, \gamma' \rangle$  的全部矩阵元在计算机上进行计算, 推导出  $25 \times 25$  阶的矩阵公式. 该矩阵公式既包括了中心金属离子的 SO 耦合作用贡献, 也包括了配体的 SO 耦合作用的贡献; 该矩阵公式中的矩阵元是立方晶场参量  $D_q$ , SO 耦合系数  $\xi_1, \xi_2$  以及磁场分量  $B_x, B_y, B_z$  的函数, 若知道以上各量的值, 求解该矩阵可得到: (1) 基态的精细结构分裂; (2) 在外磁场的不同方向上的 Zeeman 分裂; (3) 在外磁场不同方向上能级的 Raman 移动.

在求解哈密顿矩阵公式时, 可得出能量本征值  $E_j$  和所属的本征波函数  $\Psi_j$  ( $j=1-25$ ), 进而可计算出在外磁场不同方向上的磁化强度<sup>[4]</sup>

$$M = \frac{\mu_B \sum_j \langle \Psi_j | L + 2S | \Psi_j \rangle \exp[-E_j/(k_B T)]}{\sum_j \exp[-E_j/(k_B T)]}, \quad (10)$$

式中  $\mu_B$  为玻尔磁子,  $k_B$  为玻耳兹曼常数,  $L$  和  $S$  分别是轨道角动量和自旋角动量,  $T$  为温度.

### 3 对 ZnSe:Fe<sup>2+</sup> 的应用

Fe<sup>2+</sup> 离子掺进 ZnSe 晶体后部分替代了非磁性阳离子 Zn<sup>2+</sup> 的位置, 掺杂络离子 (FeSe<sub>4</sub>)<sup>6-</sup> 的局域结构为四面体  $T_d$  对称<sup>[5]</sup>. Witowski 等<sup>[6,7]</sup>测定了半磁半导体 ZnSe:Fe<sup>2+</sup> 的红外吸收谱. Fries 等<sup>[4]</sup>在外磁场为 0—30 T 范围和沿 [100] 和 [111] 方向测定了基态 <sup>5</sup>E 的 Zeeman 分裂及低温下 (2—50 K) 的磁化强度. Twardowski 等<sup>[8-10]</sup>在低温下 (2 K) 测定了外磁场在 0—11 T 范围及沿 [100] 和 [111] 方向的 Raman 移动谱. 根据前人的工作, 取立方晶场参量  $D_q = 293 \text{ cm}^{-1}$ , SO 耦合系数  $\xi_d = -380 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>,  $\xi_p = 1659 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[1]</sup>. 由 Slater 原子轨道<sup>[11,12]</sup>并代进中心金属离子 Fe<sup>2+</sup> 到配体 Se 的键长  $R = 0.245 \text{ nm}$ <sup>[5]</sup>, 利用 (6), (9) 式可计算出重叠积分  $S_s, S_{p_\sigma}, S_{p_\pi}$  和  $A$  的值分别为 0.0180, 0.0396, 0.0106 和 1.9396. 为求解  $25 \times 25$  阶哈密顿矩阵公式, 尚需知道轨道混合系数  $\lambda_i$  的值. 按晶场理论中流行的参量拟合法, 本文将  $\lambda_i$  作为可调参量来统一拟合实验的吸收光谱、Zeeman 能级分裂、Raman 移动和磁化强度. 取  $\lambda_s = 0.65$ ,  $\lambda_{p_\sigma} = 0.30$  和  $\lambda_{p_\pi} = 0.08$ , 把上述各物理量值(在计算

FSS 分裂时,与磁场无关,故取  $B = 0$ ) 代入哈密顿矩阵公式并在计算机上矩阵对角化,得到  $\text{ZnSe:Fe}^{2+}$  的  $^5\text{D}$  态裂解后的能量本征值  $E_j$  (理论上  $j = 1-25$ , 实际上由于部分简并的存在,基态精细结构分裂为 11 个能级). 理论计算值和实验值均列于表 1 中, 显见理论计算与实验符合得很好.

用与上述完全相同的物理量值,但在哈密顿矩阵公式中考虑进磁场的作用,通过改变磁场  $B_x, B_y, B_z$  的值,求解矩阵公式,分别计算出磁场在 0—25T 范围和沿  $[100], [111]$  方向基态  $^5\text{E}$  的 Zeeman 分裂 (见图 1) 以及磁场在 0—11 T 范围和沿  $[100], [111]$  方向  $A_1 \rightarrow T_1$  能级的 Raman 移动 (见图 2). 以上两者理论计算的曲线与实验<sup>[4,10]</sup>符合得很好.

表 1  $\text{Fe}^{2+}$  离子在 ZnSe 中的基态精细分裂 ( $\text{cm}^{-1}$ )

| 能 级            |       | 计算值    | 实验值 <sup>[6,7]</sup> |
|----------------|-------|--------|----------------------|
| $^5\text{E}$   | $A_1$ | 0      |                      |
|                | $T_1$ | 15.0   | 15.7                 |
|                | $E$   | 30.2   |                      |
|                | $T_2$ | 48.8   | 48                   |
|                | $A_2$ | 67.9   |                      |
| $^5\text{T}_2$ | $T_2$ | 2721.4 | 2738                 |
|                | $T_1$ | 2918.4 |                      |
|                | $E$   | 2939.5 |                      |
|                | $T_2$ | 3197.4 |                      |
|                | $T_1$ | 3226.5 |                      |
|                | $A_2$ | 3258.2 |                      |

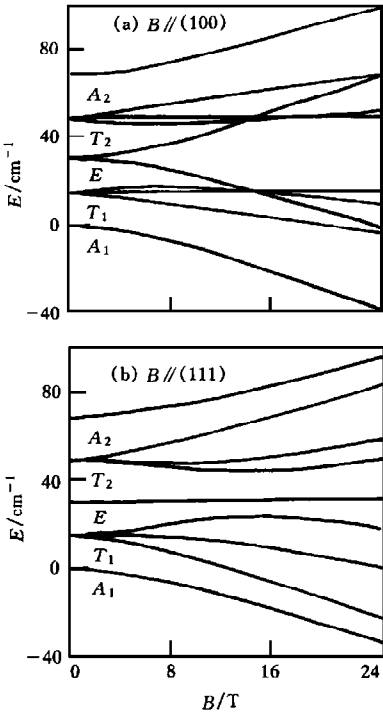


图 1  $\text{ZnSe:Fe}^{2+}$  的基态  $^5\text{E}$  的 Zeeman 分裂

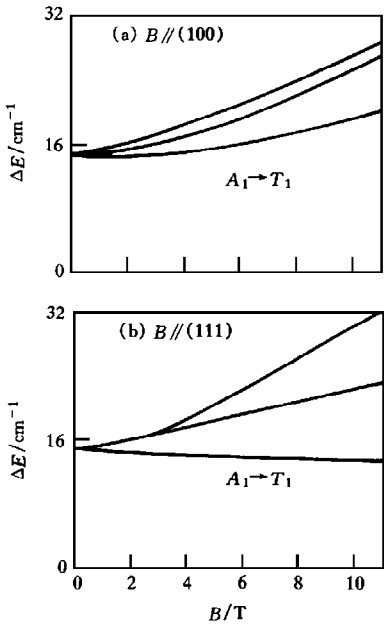


图 2  $\text{ZnSe:Fe}^{2+}$  中  $A_1 \rightarrow T_1$  能级的 Raman 移动

同样,用与上述完全相同的物理量值,在温度分别为  $T = 4.2, 10, 20$  和  $40\text{ K}$  时,通过改变磁场  $B_x, B_y, B_z$  的值,对角化哈密顿矩阵得到各组的能量本征值  $E_j$  和所属的本征波

函数  $\Psi_j$  ( $j=1-25$ ), 再利用(10)式计算得到磁场范围在 0—30 T, 沿[100], [111]方向的磁化强度(见图 3). 理论计算的曲线与前人报道的结果<sup>[4]</sup>相符.

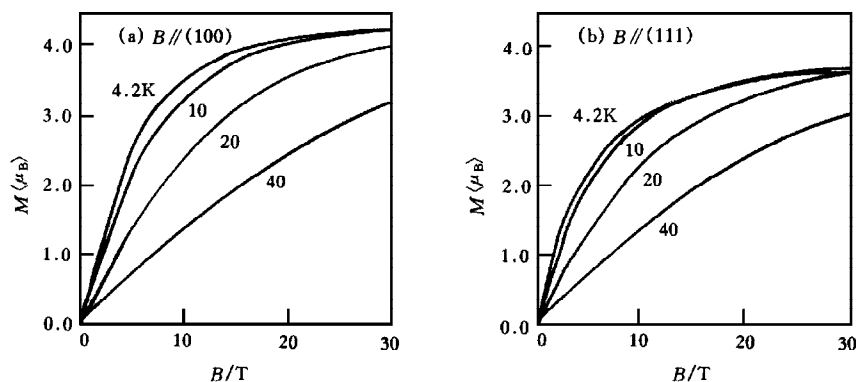


图 3 ZnSe:Fe<sup>2+</sup> 的磁化强度

## 4 结 论

由于采用了双 SO 耦合模型, 对于 ZnSe:Fe<sup>2+</sup> 的吸收光谱、Zeeman 分裂、Raman 移动和磁化强度的理论计算都与实验<sup>[4,6,7,10]</sup>符合得很好.

由图 1 可看出, 在外磁场中 ZnSe:Fe<sup>2+</sup> 的 Zeeman 分裂是各向异性的: 双重态 E 在 B 平行于[100]方向的分裂很大, 在[111]方向几乎不发生分裂; 而三重态 T<sub>1</sub> 和 T<sub>2</sub> 在 B 平行于[100]方向的分裂都小于在[111]方向的分裂.

在外磁场中 ZnSe:Fe<sup>2+</sup> 的 A<sub>1</sub>→T<sub>1</sub> 能级的 Raman 移动也是各向异性的, 由图 2 可看出: 在 B 平行于[100]和[111]方向都分裂为三条能级, 但是随磁场发生变化的规律是不相同的.

由图 3 可看出, ZnSe:Fe<sup>2+</sup> 的磁化强度随温度变化明显: 当温度较高时 (T=40 K), 在 B 平行于[100]和[111]方向的磁化强度几乎相同, 各向异性不明显; 随温度降低 (T 由 20 K→10 K→4.2 K), 各向异性趋于明显. 该理论计算结果正是验证了 Van-Vleck 行为的特点(即在低温下, 磁化强度是随温度变化的), 且与实验完全一致<sup>[4]</sup>, 并可以看出在 B 平行于[100]方向的磁化强度大于平行于[111]方向的磁化强度.

- [1] S. Fraga, K. M. S. Saxena, J. Karwowski, Handbook of Atomic Data (Elsevier Scientific Publishing, New York, 1976), pp. 425, 426.
- [2] M. H. de A Viccaro, S. Sundaram, R. R. Sharma, Phys. Rev., **B25**(1982), 7731.
- [3] Y. Y. Zhou, F. Z. Li, Phys. Rev., **B51**(1995), 14176.
- [4] T. Fries, Y. Shapira et al., Phys. Rev., **B49**(1994), 11870.
- [5] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures (Interscience, London, 1987), ch. III.
- [6] A. M. Witowski, A. Twardowski et al., Solid State Commun., **70**(1989), 27.
- [7] J. M. Baranowski, J. W. Allen, G. L. Pearson, Phys. Rev., **160**(1967), 627.
- [8] R. Krevet, P. Kempf, M. Von Ortenberg, Acta Physica Polonica, **A79**(1991), 381.

- [9] M. Hausenblas, L. M. Claessen *et al.*, *Solid State Commun.*, **72**(1989), 253.
- [10] A. Twardowski, X. C. Liu *et al.*, *Solid State Commun.*, **89**(1994), 245.
- [11] E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 2686.
- [12] E. Clementi, D. L. Raimondi, W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, **47**(1963), 1300.

## A STUDY OF ANISOTROPY OF THE FINE-STRUCTURE SPLITTINGS OF THE GROUND STATE IN $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$

LI FU-ZHEN

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

ZHOU YI-YANG

( *Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610066* )

(Received 5 June 1997)

### ABSTRACT

The Hamiltonian matrices formulae of  $^5\text{D}$  state for  $3\text{d}^4/3\text{d}^6$  ions in cubic symmetry are derived using a two spin-orbit (SO) coupling parameter model. The Hamiltonian matrices are  $25 \times 25 (^5\text{D})$  dimensions. On the basis of the formulae, the fine-structure splittings of the ground state in cubic  $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$  crystal are calculated. The Zeeman splitting, the Raman shift and the magnetization in magnetic fields up to 30 T along the  $[100]$  and  $[111]$  directions are investigated, respectively. The present results are in excellent agreement with the experimental ones.

PACC: 7155G; 7170C; 7170E