

三价镨离子掺杂对铽镓石榴石晶体磁光性能影响的量子计算

蔡伟 许友安 杨志勇

Quantum calculation of the influence of trivalent praseodymium ions doping on the magneto-optical properties of terbium gallium garnet crystal

Cai Wei Xu You-An Yang Zhi-Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 137801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190576

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190576>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁光材料Verdet常数贡献性的讨论

Contributions to Verdet constant of magneto-optical materials

物理学报. 2017, 66(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.187801>

半导体三量子点电磁感应透明介质中的非线性法拉第偏转

Nonlinear Faraday rotation in electromagnetically induced transparency medium of semiconductor three quantum dots

物理学报. 2016, 65(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.247801>

半导体激光器混沌法拉第效应控制方法

Control of chaos in a semiconductor laser using the Faraday effect

物理学报. 2015, 64(24): 240505 <https://doi.org/10.7498/aps.64.240505>

Ni掺杂对ZnO磁光性能的影响

Effect of Ni doping on optical and magnetic properties of ZnO

物理学报. 2017, 66(11): 117401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117401>

基于磁光效应的二维三角晶格光子晶体模分复用器

Mode division multiplexing of two-dimensional triangular lattice photonic crystal based on magneto-optical effect

物理学报. 2015, 64(6): 064210 <https://doi.org/10.7498/aps.64.064210>

热处理对钙钛矿锰氧化物La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub>离子价态和磁结构的影响

Influence of thermal treatment on the ionic valence and the magnetic structure of perovskite manganites La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub>

物理学报. 2016, 65(2): 027501 <https://doi.org/10.7498/aps.65.027501>

# 三价镨离子掺杂对钽镓石榴石晶体 磁光性能影响的量子计算\*

蔡伟<sup>1)2)</sup> 许友安<sup>1)†</sup> 杨志勇<sup>1)</sup>

1) (火箭军工程大学, 兵器发射理论与技术国家重点学科实验室, 西安 710025)

2) (光电控制技术重点实验室, 洛阳 471000)

(2019年4月19日收到; 2019年5月14日收到修改稿)

在钽镓石榴石 (TGG) 晶体中掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  离子能够有效提升材料的磁光性能, 但目前缺乏系统的理论计算阐明此问题. 本文根据量子理论, 分析了掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  离子的影响机理并进行了定量计算. 根据微扰理论解算久期方程, 得到自旋-轨道耦合、晶场、有效场及离子之间的超交换作用下,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  离子的能级位移及波函数; 进一步解算出  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  离子自基态  $4f$  至  $5d$  的跃迁电偶极矩、各能级上的分布概率及平均磁矩; 获得了 Pr:TGG 晶体的维尔德常数和磁化率, 以及维尔德常数与  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂量之间的关系. 研究表明: 由于  $\text{Pr}^{3+}$  离子引起的法拉第旋转角较  $\text{Tb}^{3+}$  离子大, 同时  $\text{Tb}^{3+}$  离子和  $\text{Pr}^{3+}$  离子之间强烈的超交换作用引起了能级的进一步分裂, 导致 Pr:TGG 晶体维尔德常数明显提升; 掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  离子后, 晶体内部有效磁矩增高, 磁化率增大, 且温度依赖性降低; 维尔德常数与  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂量成分段线性关系, 当晶体内部的  $\text{Tb}^{3+}$  离子和  $\text{Pr}^{3+}$  离子含量相等时, 达到最大值. 本文的计算结果与已有的实验数据符合较好.

**关键词:** 法拉第旋转, 量子理论, 维尔德常数, 磁化率

**PACS:** 78.20.Ls, 75.10.Dg, 75.20.-g, 75.70.Tj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190576

## 1 引言

1845年, Faraday 发现了在外磁场作用下, 入射光经过某种特定材料后偏振面会发生偏转的磁光效应. 这种具有磁光效应的特定材料称为磁光材料, 并被用于磁光调制器、光纤电流传感器及光信息处理等领域<sup>[1-4]</sup>. 其中钽镓石榴石 ( $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ /TGG) 晶体因具有导热系数高、物理化学性质稳定及尺寸扩展性好等优点<sup>[5-7]</sup>, 应用最为广泛.

自 20 世纪 80 年代开始, 国内外就对 TGG 晶体展开了大量的研究. 文献 [8] 获得了 TGG 晶体并对衍射数据进行了指标化; 文献 [9] 利用微提拉法使晶体直径达到了 10 mm; 文献 [10] 对 TGG 晶

体进行了较为完善的磁光性能测试; 文献 [11] 对 TGG 晶体缺陷进行了研究; 文献 [12,13] 研究了 TGG 晶体的偏心生长及挥发机理; 文献 [14] 采用自制的 JGD-800 型自动提拉炉生长了大尺寸的 TGG 晶体.

与 YIG, Ce:YIG,  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  等磁光材料相比, 纯 TGG 晶体维尔德常数较低, 不能满足高功率法拉第隔离器、旋转器及磁性开关等部分器件的要求. 为了解决这一问题, 文献 [15,16] 从工艺层面生长了性能良好的 Pr:TGG 晶体. 但关于  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂对 TGG 晶体磁光性能影响的内在机理, 目前尚未见到详细的理论计算.

本文从量子理论出发, 系统分析了晶体内部的自旋-轨道耦合、晶场及有效场等微观作用对离子

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61505254) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 408091240@qq.com

能级及波函数的影响, 考虑了  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  两种稀土离子之间强烈的超交换作用, 最终定量求解出纯 TGG 晶体和 Pr:TGG 晶体的维尔德常数及磁化率.

## 2 $Tb^{3+}$ , $Pr^{3+}$ 能级及波函数计算

### 2.1 晶场及自旋-轨道耦合作用

$Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  离子在晶体中受诸多作用的影响, 总哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_C + \hat{H}_I + \hat{H}_S, \quad (1)$$

式中  $\hat{H}_0$  为库仑相互作用,  $\hat{H}_{LS}$  为自旋-轨道耦合,  $\hat{H}_C$  为晶体场作用,  $\hat{H}_I$  为有效场对离子的作用,  $\hat{H}_S$  为磁相互作用 (可忽略不计).

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \hat{H}_{LS} = \xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2)$$

$$\hat{H}_C = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_{k,q} Y_{k,q}(\theta, \varphi), \quad \hat{H}_I = \mu_B \mathbf{H}_I \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (3)$$

式中  $m$  为电子质量,  $\hbar$  为约普朗克常数,  $\frac{z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  为电子所处的周期性势场,  $\xi$  为自旋-轨道耦合系数,  $\mathbf{L}$  为轨道角动量,  $\mathbf{S}$  为自旋角动量;  $B_{k,q} = \frac{4\pi}{2k+1}$

$\sum_j \frac{q_j}{R^{k+1}} Y_{k,q}(\theta_j, \varphi_j) \langle r^k \rangle$  为晶场参数,  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  离子位于坐标原点,  $(R_j, \theta_j, \varphi_j)$  为第  $j$  个近邻配位子的球坐标向量,  $q_j$  为第  $j$  个近邻电子的电荷,  $\langle r^k \rangle$  为径向积分,  $Y_{k,q}(\theta_j, \varphi_j)$  为球谐函数.

TGG 晶体中  $Tb^{3+}$  离子的周围局部环境具有  $D_2$  点群对称性, 掺杂的  $Pr^{3+}$  离子将占据  $Tb^{3+}$  离子的格位, 因此具有相同的晶场结构. 对于 4f 电子, 球谐函数积分不为零时,  $k \leq 6$  且为偶数, 晶场可简化为

$$\hat{H}_C = \sum_{k=2,4,6} B_{k,0} Y_{k,0} + \sum_{k=2,4,6} B_{k,\pm 2} Y_{k,\pm 2} + \sum_{k=4,6} B_{k,\pm 4} Y_{k,\pm 4} + \sum_{k=6} B_{k,\pm 6} Y_{k,\pm 6}, \quad (4)$$

对于 5d 电子,  $k \leq 4$ , 晶场为

$$\hat{H}_C = \sum_{k=2,4} B_{k,0} Y_{k,0} + \sum_{k=2,4} B_{k,\pm 2} Y_{k,\pm 2} + \sum_{k=4} B_{k,\pm 4} Y_{k,\pm 4}. \quad (5)$$

$Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  离子占据了 6 个不等价十二面体的中心位置, 考虑附近占据  $a$ ,  $d$  位的  $G_a^{3+}$  离子及  $O^{2-}$  离子的影响, 由点电荷模型解出的晶场参数列于表 1.

表 1 作用于  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  离子的晶场参数 ( $cm^{-1}$ )  
Table 1. Crystal field parameters acting on  $Tb^{3+}$  and  $Pr^{3+}$  ions ( $cm^{-1}$ ).

能级	$B_{2,0}$	$B_{2,2}$	$B_{4,0}$	$B_{4,2}$	$B_{4,4}$	$B_{6,0}$	$B_{6,2}$	$B_{6,4}$	$B_{6,6}$	
$Tb^{3+}$	4f	-129.9	271.2	-2558.8	296.2	1121.6	682.3	-157.2	1048	-4.7
	5d	-3063	1180	-139845	72999	5412				
$Pr^{3+}$	4f	-334	144	-2630	252	1126	932	-207	1622	-199
	5d	-4162	2150	-128877	79630	8425				

对于  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  离子的第一激发组态  ${}^7F_5$ ,  ${}^3H_5$  而言, 在  $H_0$  作用下分别劈裂为  ${}^7F_5 \rightarrow 1983 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3H_5 \rightarrow 2152 \text{ cm}^{-1}$ , 而在  $\hat{H}_C + \hat{H}_{LS}$  作用下仅为几百个  $cm^{-1}$ , 因此可将  $\hat{H}_C + \hat{H}_{LS}$  作为微扰量, 通过下列久期方程得到  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  离子的晶场能级及波函数

$$\left\| \langle \psi_{i1} | \hat{H}_C + \hat{H}_{LS} | \psi_{j1} \rangle - E_{a1(b1)} \delta_{ij} \right\| = 0, \quad (6)$$

式中  $\psi_{i1}$ ,  $\psi_{j1}$  为未微扰的本征波函数;  $E_{a1}$  为自旋-轨道耦合和晶场引起的基态能级位移;  $E_{b1}$  为激发态能级位移. 非 Karmers 离子  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  的总角动量分别为  $J = 6, 4$ , 在晶场效应的影响下, 简并基

态  ${}^7F_6$  和  ${}^3H_4$  分裂成 13, 9 个单态. 由于能级越高, 经有效场进一步作用后能级之间的混合及电子存在概率越小, 对磁光旋转的贡献可忽略不计. 为方便计算, 此处只取 8 组最低的晶场能级, 得到相同  $J$  不同  $m_s$  (自旋磁量子数) 波函数的多种线性组合. 考虑 4f 及 5d 多重态的耦合, 分别以 4f 基准态  ${}^7F_6$ ,  ${}^3H_4$  为能级零点, 计算得到的能级位移如表 2.

### 2.2 有效场作用

Pr:TGG 晶体中近邻电子之间存在着较强的相互作用, 产生了一个与磁化强度成正比的附加磁

表 2 晶场及自旋轨道作用下的能级位移 (cm<sup>-1</sup>)  
Table 2. Energy level shift under the action of crystal field and spin orbit (cm<sup>-1</sup>).

		1	2	3	4	5	6	7	8
Tb <sup>3+</sup>	$E_{a1}$	41.6	49.7	84.9	89.2	267.5	272	303.2	310.5
	$E_{b1}$	-863.2	-336.4	-56.3	784.6	1446.7	1996.2		
Pr <sup>3+</sup>	$E_{a1}$	-7.4	-8.9	55	452.8	512.4	549.9	567.1	722.4
	$E_{b1}$	-1767.6	-542.9	1115.9	1198.2	2349.5			

场  $H_\nu = \nu M = \nu \chi H_e$ , 实际作用于电子的有效场可看成是外磁场和附加磁场的叠加, 即

$$H_i = H_e + H_\nu = (1 + \nu \chi) H_e, \quad (7)$$

其中磁化率  $\chi = C / (T - T_p)$  满足 Currie-Weiss 定律. 由 Kramers 定理可知, 由 (6) 式得到的晶场能级至少二重简并, 在有效场的影响下, 4f 基态能级将产生 Zeeman 分裂, 由于激发态能级较高, 有效场对 5d 的作用可忽略不计. 考虑附加磁场  $H_\nu$  只作用于自旋, 则有效场的哈密顿量为

$$\hat{H}_i = \mu_B H_e \cdot (L + 2S) + 2\mu_B H_e \cdot \nu \chi S. \quad (8)$$

表 3 有效场作用下的能级分裂 (cm<sup>-1</sup>)  
Table 3. Energy level splitting under the action of effective field (cm<sup>-1</sup>).

	1	2	3	4
Tb <sup>3+</sup>	(± 2.342 ± 0.9516νχ)	(± 0.463 ± 0.1422νχ)	(± 0.897 ± 0.3641νχ)	(± 1.499 ± 0.6561νχ)
Pr <sup>3+</sup>	(± 1.641 ± 0.8244νχ)	(± 0.423 ± 0.0893νχ)	(± 3.302 ± 0.1176νχ)	

### 2.3 稀土离子之间的超交换作用

TGG 晶体中掺杂 Pr<sup>3+</sup> 离子后, Tb<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup> 离子之间的轨道和自旋角动量之间会产生强烈的超交换作用, 外壳电子轨道-自旋相关项的哈密顿量可表示为

$$\hat{H}_{\text{mix}} = \sum_{i,j} \mathbf{J}(m_i', m_j', m_i, m_j) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (10)$$

式中  $i, j$  分别与 Tb<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup> 离子相关;  $m_i, m_j$  代表基态轨道,  $m_i', m_j'$  代表激发态轨道;  $\mathbf{J}(m_i', m_j', m_i,$

有效场  $\hat{H}_i \ll \hat{H}_C + \hat{H}_{LS}$ , 可将其看成自旋-轨道耦合及晶场的微扰量, 在一级近似下, 有效场引起的基态能级位移为

$$E_{a2} = \mu_B H_e \cdot [\langle \psi_{a1} | (L + 2S) | \psi_{a1} \rangle + 2\nu \chi \langle \psi_{a1} | S | \psi_{a1} \rangle], \quad (9)$$

式中  $\psi_{a1}$  为晶场及自旋-耦合作用后的基态波函数. 室温下  $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ , 其中  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  为玻尔兹曼常数. 因此表 2 中 Tb<sup>3+</sup> 离子的第 1—4 个基态能级、Pr<sup>3+</sup> 离子的第 1—3 个基态能级上都有一定概率的电子分布, 由 (9) 式计算得到的基态能级分裂列于表 3.

$m_j) = \langle m_i', m_j' | \mathbf{J}(i, j) | m_i, m_j \rangle$  表示混合轨道角动量;  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  表示两个离子的自旋角动量. 根据简并微扰理论求解下列久期方程得到超交换作用引起的能级位移及波函数

$$\left| \langle \psi_{i3} | \hat{H}_{\text{mix}} | \psi_{j3} - E_{a3(b2)} \delta_{ij} \right| = 0, \quad (11)$$

式中  $\psi_{i3}, \psi_{j3}$  分别为晶场、自旋-轨道耦合及有效场作用后的本征波函数;  $E_{a3}, E_{b2}$  分别为 Tb<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup> 离子之间的超交换作用引起的基态及激发态能级位移, 列于表 4.

基态的最终能级为  $E_a = E_{a1} + E_{a2} + E_{a3}$ ; Tb<sup>3+</sup>,

表 4 超交换作用下的能级位移 (cm<sup>-1</sup>)  
Table 4. Energy level shift under the action of super-exchange interaction (cm<sup>-1</sup>).

		1	2	3	4	5	6	7	8
Tb <sup>3+</sup>	$E_{a3}$	-201.3	-152.3	-96.4	-3.2	82.4	141	168.3	210
	$E_{b2}$	-499.1	-112.7	78.8	236.7	774.1	1135.8		
Pr <sup>3+</sup>	$E_{a3}$	-262.1	-194.3	-32.4	56.9	61.5	176.5	211.7	387.9
	$E_{b2}$	-844.1	-10.3	743.5	882.4	1178.3			

Pr<sup>3+</sup>离子 5d 激发态与 4f 基态之间的能级间距分别为 38462, 63580 cm<sup>-1</sup>[17,18], 因此激发态的最终能级为  $E_b(\text{Tb}^{3+}) = E_{b1} + E_{b2} + 38462\text{cm}^{-1}$ ,  $E_b(\text{Pr}^{3+}) = E_{b1} + E_{b2} + 63580\text{cm}^{-1}$ .

### 3 维尔德常数及磁化率

#### 3.1 法拉第旋转

单位长度上的法拉第旋转 (FR) 可表示为  $\theta_F = \theta_p + \theta_d$ [19], 其中  $\theta_p$  为 Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>离子 4f→5d 电偶极子跃迁引起的顺磁性 FR,  $\theta_d$  为磁偶极子跃迁引起的抗磁性 FR. 对于 Tb<sup>3+</sup>离子, 晶场为非单态, 抗磁性 FR 可忽略不计,  $\theta_F \cong \theta_p$ ; 但对于晶场为单态的 Pr<sup>3+</sup>离子, 抗磁性 FR 与顺磁性 FR 同等重要, 将引起较 Tb<sup>3+</sup>离子大的法拉第旋转角. 顺磁性及抗磁性 FR 的量子表示式分别为 [20,21]:

$$\theta_p = \frac{\omega_p^2 \omega^2}{4nc} \sum_{a,b} \frac{\beta_a (f_{ab}^+ - f_{ab}^-)}{\omega_{ab}} \cdot \frac{\omega_{ab}^2 - \omega^2 - \Gamma_{ab}^2}{(\omega_{ab}^2 - \omega^2 + \Gamma_{ab}^2)^2 + 4\omega^2 \Gamma_{ab}^2} \cdot L_n, \quad (12a)$$

$$\theta_d = \frac{\hbar}{2m\omega^2} \sum_{a,b} \beta_a \omega_{ab} |\langle \psi_a | [(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \times \mathbf{k}] | \psi_b \rangle| \beta_a, \quad (12b)$$

式中  $\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}$ ,  $L_n = [(n^2 + 2)/3]^2$  为 Lorentz-Lorenz 修正项,  $N$  为单位体积内的离子数,  $n$  为平均折射率;  $e$ ,  $m$  为电子电荷及质量;  $\omega$  为入射光频率,  $\omega_{ab}$  为激发态与基态之间的频率;  $\Gamma_{ab}$  为线宽,  $\mathbf{k}$  为波矢;  $f_{ab}^\pm = \frac{m\omega_{ab}}{\hbar e^2} |P_{ab}^\pm|^2$  ( $\pm$  分别表示右旋和左旋) 为电子从基态跃迁到激发态的概率.

$$\begin{aligned} P_{ab}^\pm &= \langle \psi_a | e(x \pm iy) | \psi_b \rangle \\ &= \langle n'l's'm_l'm_s' | \mp \sqrt{8\pi/3} er Y_{1,\pm 1} | nls m_l m_s \rangle \\ &= \mp \sqrt{8\pi/3} e \langle n'l' | r | nl \rangle \\ &\quad \times \langle l'm_l' | Y_{1,\pm 1} | lm_l \rangle \delta_{s's'} \delta_{m_s m_{s'}}, \end{aligned} \quad (13)$$

式中  $P_{ab}^\pm$  为左右旋跃迁偶极矩;  $\psi_a$ ,  $\psi_b$  分别为晶场、轨道耦合、有效场及超交换作用后的基态和激发态波函数. 根据表 2—表 4 的能级位移及 (6) 和 (11) 式求得的波函数, 可算出左右圆偏振光激发下, Tb<sup>3+</sup>离子和 Pr<sup>3+</sup>离子全部的 48, 30 个跃迁矩阵元.

$\beta_a$  为电子处于基态能级  $a$  的概率, 根据 Zeeman 定律, 可表示为

$$\begin{aligned} \beta_a &= \frac{e^{-\beta E_a}}{\sum_{8/6} e^{-\beta E_a}} = \beta_0 e^{-(E_{a1} + E_{a3})/k_B T} \left( 1 - \frac{\mu_B}{k_B T} \right) \\ &\quad \times \langle \psi_a | \mathbf{H}_e \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S} + 2\nu\chi\mathbf{S}) | \psi_a \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

#### 3.2 维尔德常数

磁光材料的维尔德常数可表示为

$$V = \theta_F / H_e. \quad (15)$$

为方便计算 Pr:TGG 晶体的维尔德常数  $V$  及与掺杂的 Pr<sup>3+</sup>离子浓度之间的关系, 将 Pr:TGG 表示为 Tb <sub>$x$</sub> Pr <sub>$y$</sub> Ga <sub>$z$</sub> O<sub>12</sub> ( $x + y \approx 3$ ,  $z \approx 5$ ). 由于 Pr:TGG 晶体的维尔德常数主要取决于外层电子 4f→5d 的跃迁 [22], 则 Pr:TGG 的维尔德常数可看成是 Tb<sup>3+</sup>离子与 Pr<sup>3+</sup>离子的贡献之和.

当  $x \geq y$  时, 只有等量的 Tb<sup>3+</sup>离子与 Pr<sup>3+</sup>离子发生超交换, 因此维尔德常数表示为

$$\begin{aligned} V(\text{Pr:TGG}) &= \{y[V_1(\text{Tb}^{3+}) + V_1(\text{Pr}^{3+})] \\ &\quad + (x - y)V_2(\text{Tb}^{3+})\} / (x + y), \end{aligned} \quad (16)$$

当  $y < x$  时, 相当于在纯 PrGG 晶体中掺杂 Tb<sup>3+</sup>离子, 维尔德常数表示为

$$\begin{aligned} V(\text{Pr:TGG}) &= \{x[V_1(\text{Tb}^{3+}) + V_1(\text{Pr}^{3+})] \\ &\quad + (y - x)V_2(\text{Pr}^{3+})\} / (x + y), \end{aligned} \quad (17)$$

式中  $V_1(\text{Tb}^{3+})$ ,  $V_1(\text{Pr}^{3+})$  表示发生超交换后的维尔德常数,  $V_2(\text{Tb}^{3+})$ ,  $V_2(\text{Pr}^{3+})$  表示没有超交换下的维尔德常数.

假设温度  $T=298$  K, 外磁场  $H_e=0.1$  T, 取波长变化范围为 400—1500 nm, 分别计算纯 TGG ( $x = 3$ ,  $y = 0$ ,  $z = 5$ ) 及 5%Pr:TGG ( $x = 2.926$ ,  $y = 0.073$ ,  $z = 5.03$ ) 在不同波长下的维尔德常数, 如表 5.

取波长  $\lambda=532\text{nm}$ 、632.8nm、1064nm, 计算 Pr:TGG 晶体在不同 Pr<sup>3+</sup>离子含量 ( $y$ ) 下的维尔德常数, 列于表 6.

#### 3.3 磁化率

磁化率与磁化强度之间的关系为

$$\chi = \frac{M}{H_e} = \frac{N\bar{m}}{H_e}, \quad (18)$$

式中  $N$  为单位体积内的离子数,  $\bar{m}$  为单个 4f 离子

表 5 不同波长下的维尔德常数  $V$  (rad/m·T)  
Table 5. Verdet constant at different wavelengths (rad/m·T).

波长 $\lambda$ /nm		457.9	532	632.8	830	1064	1300
TGG	$V_c$	290.1	179.4	122.2	51.9	31.8	18.5
	$V_e$	305.7	190	134.4	61	40.2	20
5%Pr:TGG	$V_c$	421.8	312.5	190.2	108.8	59.7	45.9
	$V_e$	437	324.5	200.1	121.4	68.7	49.2

注:  $V_c$ 为本文维尔德常数的计算值,  $V_e$ 为实验值<sup>[16,23,24]</sup>.

表 6 不同 Pr<sup>3+</sup>离子含量 ( $y$ ) 下的维尔德常数  $V$ (rad/m·T)  
Table 6. Verdet constant under different Pr<sup>3+</sup> ions content (rad/m·T).

$\lambda$ /nm	$y$	0	0.073	1	1.5	2	2.927	3
532		179.4	312.5	2002.1	2913.4	2021.4	367.9	237.7
632.8		122.2	190.2	1099.8	1588.6	1112.9	231	161.5
1064		31.8	59.7	432.1	632.3	438	77.8	49.4

的平均磁矩, 通过计算电子分布概率得到

$$\bar{m} = -\mu_B \sum_a \langle \psi_a | (\mathbf{L} + 2\mathbf{S} + 2\nu\chi\mathbf{S}) | \psi_a \rangle \beta_a. \quad (19)$$

与维尔德常数的计算同理, Pr:TGG 的磁化率可看成是 Tb<sup>3+</sup>离子与 Pr<sup>3+</sup>离子的贡献之和,

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi(\text{Pr:TGG}) = \{y[\chi_1(\text{Tb}^{3+}) + \chi_1(\text{Pr}^{3+}) \\ \quad + (x-y)\chi_2(\text{Tb}^{3+})] / (x+y)(x \geq y) \\ \chi(\text{Pr:TGG}) = \{x[\chi_1(\text{Tb}^{3+}) + \chi_1(\text{Pr}^{3+}) \\ \quad + (y-x)\chi_2(\text{Tb}^{3+})] / (x+y)(x < y), \end{array} \right. \quad (20)$$

式中  $\chi_1(\text{Tb}^{3+})$ ,  $\chi_1(\text{Pr}^{3+})$ 表示发生超交换后的磁化率;  $\chi_2(\text{Tb}^{3+})$ ,  $\chi_2(\text{Pr}^{3+})$ 表示没有超交换下的磁化率.

假设波长  $\lambda=1064$  nm, 取温度变化范围为 10—300 K, 分别计算纯 TGG 及 5%Pr:TGG 在不同温度下磁化率的倒数  $1/\chi$ , 如表 7.

### 3.4 结果分析

分析掺杂 Pr<sup>3+</sup>离子对 TGG 晶体的维尔德常数及磁化率影响情况, 分别如图 1 和图 2 所示.

图 1 和图 2 中红色曲线为纯 TGG 晶体, 蓝色曲线为 5%Pr:TGG, 虚线代表本文计算值, 实线代表实验数据. 由图可见, 计算值与实验数据基本符合, 说明本文的计算方法是可行的. 但本文忽略了哈密顿微扰的高级修正项、磁偶极子之间的相互作用及电场引起的 Stark 位移等微观参数, 导致计算结果与实验数据之间存在一定的偏差.

由图 1 可见, 掺杂 Pr<sup>3+</sup>离子后, 晶体的维尔德常数有了明显提升, 在波长 532, 632.8, 1064 nm 处分别为 313.4, 191.2, 60.4 rad/m·T. 这是由于: 1) Pr<sup>3+</sup>离子的跃迁矩阵元较 Tb<sup>3+</sup>离子大, 且 Pr<sup>3+</sup>离子还包含抗磁性 FR 部分, 引起了较大的法拉第旋转角; 2) 掺杂 Pr<sup>3+</sup>离子后, Tb<sup>3+</sup>离子与 Pr<sup>3+</sup>离子之间产生了强烈的超交换作用, 导致了能级的进一步分裂.

由图 2 可见, 与纯 TGG 晶体相同, Pr:TGG 的磁化率倒数与温度成线性关系, 满足 Currie-Weiss 定律, 具有顺磁特性. 但 Pr:TGG 磁化率较大, 对温度的依赖性较小, 这是由于 Tb<sup>3+</sup>离子与 Pr<sup>3+</sup>离子的外层电子之间存在自旋-轨道角动量耦合, 晶体内部磁矩增大, 在 10 K 处有效磁矩达到

表 7 不同温度下磁化率的倒数  $1/\chi$   
Table 7. Inverse magnetic susceptibility at different temperatures.

温度 $T$ /K		10	100	150	200	250	300
TGG	$1/\chi_c$	80.3	458.4	688.3	942.8	1167.8	1399.5
	$1/\chi_e$	72.2	469.3	659.2	908.9	1128.7	1349.6
5%Pr:TGG	$1/\chi_c$	64.3	441.2	637.7	852.4	1029.3	1210.5
	$1/\chi_e$	56.4	419	599.2	803.7	987.1	1163.2

注:  $1/\chi_c$ 为本文计算值,  $1/\chi_e$ 为实验值<sup>[16,25]</sup>.

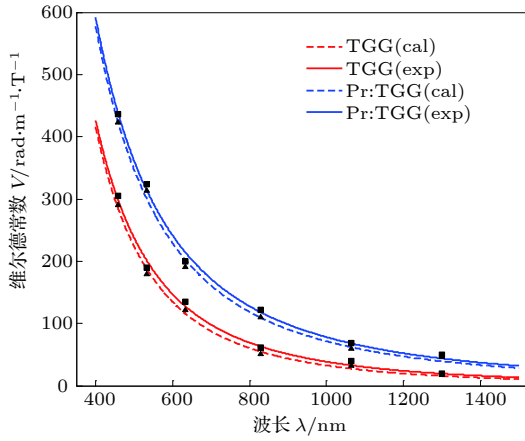


图 1 维尔德常数的波长特性

Fig. 1. Wavelength characteristics of the Verdet constant.

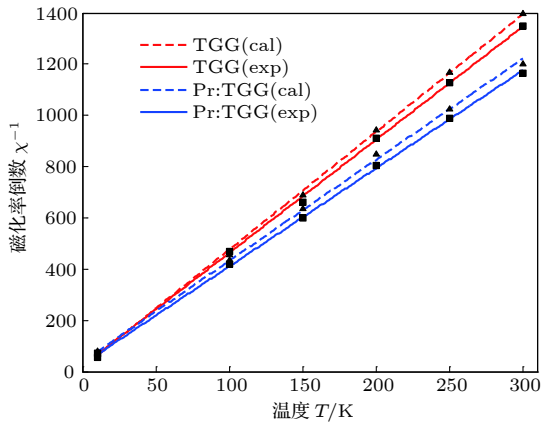


图 2 磁化率的温度特性

Fig. 2. Temperature characteristics of the magnetic susceptibility.

了  $9.92 \mu_B$ , 由 (17) 式可见, 磁化率随磁矩的增大而增大。

分析 Pr:TGG 晶体的维尔德常数与  $\text{Pr}^{3+}$  离子含量 ( $y$ ) 之间的关系, 如图 3 所示。

图 3 中颜色不同的曲线分别表示不同的波长值, 实线为实验数据的拟合曲线<sup>[16]</sup>, 虚线为本文计算值。由图可见,  $\text{Tb}^{3+}$  离子与  $\text{Pr}^{3+}$  离子之间强烈的超交换作用是维尔德常数增大的主要原因; 维尔德常数与  $\text{Pr}^{3+}$  离子含量成分段线性关系, 发生超交换的离子数越多, 晶体的维尔德常数越高; 当  $y = x = 1.5$  即晶体中  $\text{Tb}^{3+}$  离子与  $\text{Pr}^{3+}$  离子的含量相等时, 达到最大值  $2913.4 \text{ rad/m}\cdot\text{T}$ 。

## 4 结 论

由于  $\text{Pr}^{3+}$  离子引起的法拉第旋转角较大, 且

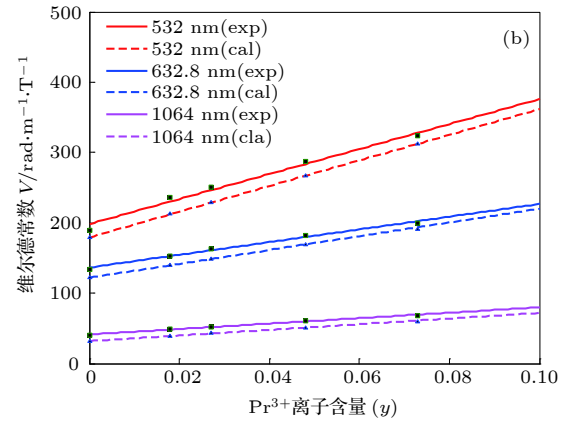
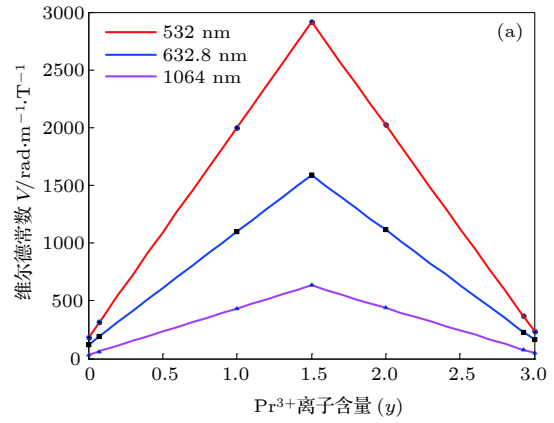


图 3 维尔德常数随  $\text{Pr}^{3+}$  离子含量 ( $y$ ) 的变化情况

Fig. 3. The variation of Verdet constant with  $\text{Pr}^{3+}$  ions content ( $y$ ).

$\text{Tb}^{3+}$  离子与  $\text{Pr}^{3+}$  离子之间会产生强烈的超交换作用, 因此在纯 TGG 晶体中掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  离子后, 维尔德常数得到明显提升, 在波长 532, 632.8, 1064 nm 处分别达到了 313.4, 191.2, 60.4  $\text{rad/m}\cdot\text{T}$ 。同时  $\text{Tb}^{3+}$  离子与  $\text{Pr}^{3+}$  离子自旋-轨道角动量之间的耦合提高了晶体内部的有效磁矩, 磁化增大, 磁化率倒数与温度之间的线性关系由  $4.41/\text{K}$  降低至  $3.92/\text{K}$ 。Pr:TGG 晶体的维尔德常数与  $\text{Pr}^{3+}$  离子含量 ( $y$ ) 成分段线性关系, 当晶体中  $\text{Tb}^{3+}$  离子与  $\text{Pr}^{3+}$  离子的含量相等时, 达到最大值  $2913.4 \text{ rad/m}\cdot\text{T}$ 。本文的计算思路可为新型磁光材料的研究提供一定的理论借鉴。

## 参考文献

- [1] Tian Y, Tan B Z, Yang J, Zhang Y, Gu S H 2015 *Chin. Phys. B* **24** 063302
- [2] Kaminskii A A, Eichler H J, Reiche P, Uecker R 2005 *Laser Phys. Lett.* **2** 489
- [3] Zhang F, Tian Y, Yi Z, Gu S H 2016 *Chin. Phys. B* **25** 094206
- [4] Li C S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 047801 (in Chinese) [李长胜]

- 2015 物理学报 64 047801]
- [5] Yasuhara R, Tokita S, Kawanaka J, Kawashima T 2007 *Opt. Express* **15** 11264
- [6] Yasuhara R, Furuse H 2013 *Opt. Lett.* **38** 1751
- [7] Yasuhara R, Tokita S, Kawanaka J 2007 *Rev. Laser Eng.* **35** 806
- [8] Liu L, Yu Y D 1985 *J. Synth. Cryst.* **1** 27 (in Chinese) [刘琳, 俞育德 1985 人工晶体学报 **1** 27]
- [9] Chani V I, Takeda H, Fukuda T 1999 *J. Alloy. Compd.* **60** 212
- [10] Chen J B, Lin Y, Li G H, Chen J S, Teng S, Yao Y G 2014 *J. Synth. Cryst.* **43** 8 (in Chinese) [陈建斌, 林羽, 李国辉, 陈建珊, 滕硕, 姚元根 2014 人工晶体学报 **43** 8]
- [11] Xu J L, Dong W L, Peng H Y, Liu W, Jin W Z, Lin H, Li C 2015 *J. Changchun Univ. Technol.* **3** 20 (in Chinese) [徐嘉林, 董玮利, 彭海益, 刘旺, 金维召, 林海, 李春 2015 长春理工大学学报 **3** 20]
- [12] Long Y, Xu Y, Shi Z B, Ding Y T, Wang J, Fu C L 2015 *Piezoelectric and Sound and Light* **37** 277 (in Chinese) [龙勇, 徐扬, 石自彬, 丁雨瞳, 王佳, 付昌禄 2015 压电与声光 **37** 277]
- [13] Pei G Q, Zhang Y, Liu Z P 2015 *J. Synth. Cryst.* **44** 885 (in Chinese) [裴广庆, 张艳, 柳祝平 2015 人工晶体学报 **44** 885]
- [14] Long Y, Shi Z B, Ding Y D 2016 *Piezoelectr. Acoustoopt.* **38** 433 (in Chinese) [龙勇, 石自彬, 丁雨瞳 2016 压电与声光 **38** 433]
- [15] Chen Z, Hang Y, Yang L, Wang J, Wang X Y, Zhang P X, Hong J Q, Shi C J, Wang Y Q 2015 *Mater. Lett.* **145** 171
- [16] Chen Z, Yang L, Wang X Y, Hang Y 2016 *Opt. Mater.* **62** 475
- [17] Zhu N F, Li Y X, Yu X F 2008 *Mater. Lett.* **62** 2355
- [18] Sugar J 1965 *JOSA* **55** 1058
- [19] Yang C H 2004 *M. S. Thesis* (Yangzhou: Yangzhou University) (in Chinese) [杨翠红 2004 硕士学位论文(扬州: 扬州大学)]
- [20] Suits J 1972 *IEEE Trans. Magn.* **8** 95
- [21] Shen Y R 1964 *Phys. Rev. B* **133** A511
- [22] Cai W, Xing J H, Yang Z Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 187801 (in Chinese) [蔡伟, 邢俊辉, 杨志勇 2017 物理学报 **66** 187801]
- [23] Villaverde A B, Donatti D A, Bozinis D G 1978 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** L495
- [24] Kiyoshi S 2010 *Crystal Growth & Design* **10** 3466
- [25] Löw U, Zvyagin S, Ozerov M, Schaufuss U, Kataev V, Wolf B, Lüthi B 2013 *Eur. Phys. J. B* **86** 87

# Quantum calculation of the influence of trivalent praseodymium ions doping on the magneto-optical properties of terbium gallium garnet crystal\*

Cai Wei<sup>1)2)</sup> Xu You-An<sup>1)†</sup> Yang Zhi-Yong<sup>1)</sup>

1) (*Armament Launch Theory and Technology Key Discipline Laboratory of China, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China*)

2) (*Science and Technology on Electro-optic Control Laboratory, Luoyang 471000, China*)

( Received 19 April 2019; revised manuscript received 14 May 2019 )

## Abstract

Compared with those materials with superior magneto-optical properties, such as YIG, Ce:YIG and  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ , pure terbium gallium garnet (TGG) crystal has comparative low Verdet constant and cannot meet the requirements of some high-power devices. Doping  $\text{Pr}^{3+}$  ions in TGG crystal can remarkably enhance its magneto-optical properties and expand its application scope, but there are still lack of systematic theoretical calculations to clarify this phenomenon. Based on the quantum theory, this paper presents the influence of doping  $\text{Pr}^{3+}$  ions on the magneto-optical performance and the corresponding quantitative calculation results. Firstly, taking various effects on  $\text{Tb}^{3+}$  ions and  $\text{Pr}^{3+}$  ions in the crystal into consideration, the Hamiltonian is modeled and discussed in detail. The secular equations are solved by applying the perturbation method, and then the energy level shifts and wave functions of the  $\text{Tb}^{3+}$  ions and  $\text{Pr}^{3+}$  ions are worked out, where the spin-orbit coupling, crystal field, effective field and super-exchange interaction between the two types of ions are considered. Furthermore, the transition dipole moments of  $\text{Tb}^{3+}$  ions and  $\text{Pr}^{3+}$  ions from the 4f ground state to higher level 5d, together with the distribution probability at each energy level and the average magnetic moment, are resolved. Finally, the Verdet constants and magnetic susceptibilities of pure TGG crystal and Pr:TGG crystal are calculated and compared with each other. Moreover, the relationship between the Verdet constant of Pr:TGG crystal and the  $\text{Pr}^{3+}$ -doping amount is derived. The results show that the Faraday rotation angle caused by  $\text{Pr}^{3+}$  ions is larger than that of  $\text{Tb}^{3+}$  ions, meanwhile, the strong super-exchange between  $\text{Tb}^{3+}$  ions and  $\text{Pr}^{3+}$  ions causes further splitting of the 4f energy level, resulting in a significant increasement of the Verdet constant of the Pr:TGG crystal, which reaches 313.4 rad/m·T, 191.2 rad/m·T and 60.4 rad/m·T at the wavelengths of 532 nm, 632.8 nm and 1064 nm, respectively. In addition, doping  $\text{Pr}^{3+}$  ions inside the crystal improves the internal effective magnetic moment, which can reach 9.92  $\mu_B$  at 10 K. At the same time, the magnetic susceptibility increases, while the temperature interdependency decreases. The linear relationship between the reciprocal of magnetic susceptibility and temperature reduces from 4.41/K to 3.92/K.

The Verdet constant of the Pr:TGG crystal is linear with the amount of  $\text{Pr}^{3+}$  ions doping. When the contents of  $\text{Tb}^{3+}$  ions and  $\text{Pr}^{3+}$  ions inside the crystal are equal, the maximum value is reached, which is about 2913.4 rad/m·T. The calculation results in this paper are in good agreement with the existing experimental data.

**Keywords:** Faraday rotation, quantum theory, Verdet constant, magnetic susceptibility

**PACS:** 78.20.Ls, 75.10.Dg, 75.20.-g, 75.70.Tj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190576

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61505254).

† Corresponding author. E-mail: 408091240@qq.com