

掺 Pb ,Ga 对 Ce :YIG 晶体磁光性能的影响*

张国营^{1)†} 程 勇¹⁾ 张学龙²⁾ 夏 天¹⁾ 薛刘萍¹⁾

1) 中国矿业大学理学院 徐州 221008)

2) 上海理工大学医疗器械学院 上海 200093)

(2005 年 8 月 28 日收到,2005 年 10 月 23 日收到修改稿)

研究了掺 Pb ,Ga 对 Ce :YIG 晶体的晶场、交换作用和磁光 Faraday 效应的影响.当 Ga³⁺ 离子取代量为 12% 时,交换作用有效场减少 51%,导致 Ce³⁺ 离子最低两个能级的占有概率之差减少 49%.Ga³⁺ 离子取代,同时影响分子场和晶场,而 Pb²⁺ 离子的取代,只影响晶体场,对分子场的影响甚微.掺杂对稀土石榴石晶体的磁光性能有较大影响.

关键词: PbGaCe :YIG 晶体,晶场,超交换作用,磁光效应

PACC: 7820L, 7520

1. 引 言

稀土石榴石(R :YIG)晶体,由于其大的本征磁光偏转,而具有优越的信息记录特性.目前国内外研究者在实验和理论研究方面,已做了大量有益的工作^[1-5],已制成了各种磁光传感器、磁光光盘、磁光调制器等,促进了现代高新技术的发展.但在实际应用中,仅考虑材料大的磁光偏转是不够的,还需要考虑材料的光吸收及材料的磁光优值(即比 Faraday 转动与光吸收系数之比).为了提高磁光优值,减少光吸收,增强材料的环境适应性,往往在 R :YIG 中掺入少量的杂质,例如 Pb ,Ga 等,以达到最佳效果.但是,由于 Ga³⁺ 与 Pb²⁺ 的离子半径差异较大,它们在 R :YIG 中的取代位置不同,会严重影响材料内的晶体场(CF)和超交换作用,对材料的比 Faraday 转动(FR)造成影响.因此,研究这种影响的微观机理是必要的.本文研究表明,Pb²⁺ 的掺入只影响材料的晶体场,对交换作用几乎无影响;而 Ga³⁺ 的掺入,极大地改变了材料的超交换作用,对晶体场也有一定影响.

2. 掺 Pb 对 Ce :YIG 晶体 FR 的影响

Ce :YIG 晶体的比 FR 是稀土离子的偏转值与钇

铁石榴石(YIG)的偏转值之和.YIG 晶体的磁光偏转值随入射光频率的变化已由实验给出^[6].稀土 Ce³⁺ 离子的磁光偏转值可由下式给出^[7]:

$$\theta_F = \frac{N\pi(\bar{n}^2 + 2)^2}{9\bar{n}ch} \times \sum_{ng} \frac{\omega^2(\omega_{ng}^2 - \omega^2 - \Gamma_{ng}^2)A_{ng}}{(\omega_{ng}^2 - \omega^2 + \Gamma_{ng}^2)^2 + 4\omega^2\Gamma_{ng}^2} \rho_g \quad (1)$$

式中 N 是单位体积内的稀土离子数,Γ_{ng} 是共振线宽,̄n 是平均折射率,ω 是入射光角频率,|g 和 |n 分别是基态和激发态波函数,ħω_{ng} 是激发态和基态能级之差,∑_{ng} 表示对基态和激发态能级求和;A_{ng} 可表示为

$$A_{ng} = |n|V_-|g|^2 - |n|V_+|g|^2, \quad (2)$$

而 eV_± = ε(x ± iy) 为左右圆偏振光的电偶极跃迁矩阵元,ρ_g 是粒子基态的占有概率,

$$\rho_g = e^{-E_g/kT} / \sum_g e^{-E_g/kT} = \rho_0 e^{-E_g/kT}. \quad (3)$$

在 Ce :YIG 中,Ce³⁺ 离子的 Hamiltonian 为

$$H = H_0 + H_{SO} + H_C + H_{ex}, \quad (4)$$

式中 H₀ 是自由 Ce³⁺ 离子的 Hamiltonian,H_{SO},H_C,H_{ex} 分别是自旋轨道耦合、晶场和交换作用 Hamiltonian,它们分别表示为

$$H_{SO} = \xi L \cdot S, \quad (5)$$

* 上海市自然科学基金(批准号 032R14071)资助的课题.

† E-mail: Zhang57168@sina.com.cn

$$H_C = \sum_{k,q} A_{kq} r^k Y_{kq}(\theta, \varphi), \quad (6)$$

$$H_{ex} = 2\mu_0 \mu_B \mathbf{H}_m \cdot \mathbf{S}, \quad (7)$$

式中 ξ 为自旋轨道耦合参数, $A_{kq} r^k$ 是晶场参数, \mathbf{H}_m 是超交换作用等效的分子场, μ_B 是玻尔磁子.

在 Ce:YIG 中, Ce^{3+} 离子的环境具有 D_2 对称性, 于是(6)式可简化为

$$H_C = \sum_{k=2,4,6} A_{k,0} r^k Y_{k,0} + \sum_{k=2,4,6} A_{k,\pm 2} r^k Y_{k,\pm 2} + \sum_{k=4,6} A_{k,\pm 4} r^k Y_{k,\pm 4} + A_{6,6} r^6 Y_{6,6}. \quad (8)$$

通过解久期方程

$$\| \varphi_i | H_{SO} + H_C | \varphi_j - E \delta_{ij} \| = 0, \quad (9)$$

可求得 Ce^{3+} 离子的晶场劈裂能级和波函数.(9)式

中 $|\varphi_i\rangle, |\varphi_j\rangle$ 是自由离子对应的未微扰波函数.

晶体内的超交换作用一般可等效为一个分子场 \mathbf{H}_m , 因此 Ce:YIG 中 Ce^{3+} 离子经分子场作用后的能级和波函数可由解下述久期方程得到:

$$\| \psi_i | H_{ex} | \psi_j - E' \delta_{ij} \| = 0, \quad (10)$$

式中 $|\psi_i\rangle, |\psi_j\rangle$ 是晶场波函数.

当 Pb^{2+} 离子进入 YIG 晶体后, 由于其半径较大, Pb^{2+} 只能取代十二面体位置上的 Y^{3+} 离子. 考虑到 Pb^{2+} 是非磁性离子, 我们认为 Pb^{2+} 离子的掺入对晶体内的交换作用影响不大, 但较大半径 Pb^{2+} 的进入将造成晶体场的变化. 因此我们对文献 [5] 采用的晶场参数做了适当的调整, 调整后的晶场参数见表 1.

表 1 在 $Ce_{0.015}Pb_{0.017}Y_{2.968}Fe_5O_{12}$ 晶体中作用于 Ce^{3+} 离子的晶场参数(cm^{-1})

	$A_{20} r^2$	$A_{2\pm 2} r^2$	$A_{40} r^4$	$A_{4\pm 2} r^4$	$A_{4\pm 4} r^4$	$A_{60} r^6$	$A_{6\pm 2} r^6$	$A_{6\pm 4} r^6$	$A_{6\pm 6} r^6$
4f	-1363	340	-9584	588	1520	4353	-310	1120	153
5d	-4200	1500	-166850	9250	62730				

由表 1 的晶场参数, 通过解方程 (9) 可得 PbCe:YIG 中 Ce^{3+} 离子的晶场能级和波函数, 表 2 列出了其最低的 6 条晶场能级. 分子场的取值为 $510 \times 80kA/m^{[5]}$, 解方程 (10) 可得到 Ce^{3+} 离子经晶体场和

分子场作用后的能级与波函数. 最低的 6 条能级及粒子占有概率亦列在表 2 中. 由此算出的 $Ce_{0.015}Pb_{0.017}Y_{2.968}Fe_5O_{12}$ 晶体的磁光谱及实验曲线^[8]见图 1. 计算中 $\hbar\Gamma_1$ 和 $\hbar\Gamma_2$ 分别取 $0.15eV$ 和 $0.185eV^{[5]}$.

表 2 CePb:YIG 晶体中 Ce^{3+} 离子经晶场和分子场劈裂能级和占有概率

	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
晶场 E_g/cm^{-1}	-2303.3	-2303.3	-1636.6	-1636.6	-1243.5	-1243.5
分子场 E'_g/cm^{-1}	-2312.0	-2294.6	-1657.6	-1615.5	-1261.5	-1225.5
占有数 ρ_g	0.4993	0.4585	0.0203	0.0165	0.0029	0.0025

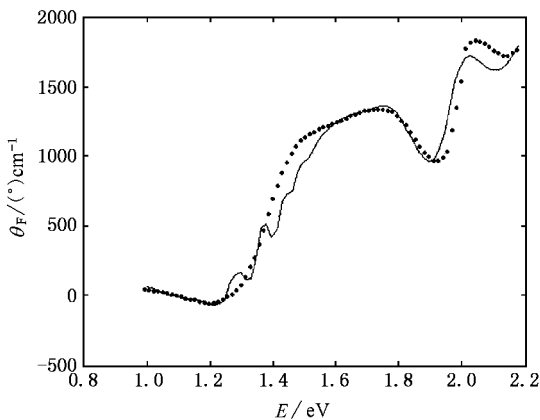


图 1 $Ce_{0.015}Pb_{0.017}Y_{2.968}Fe_5O_{12}$ 晶体磁光谱理论与实验值的比较. ——为实验值^[8],为本文理论值

由图 1 可见, 理论曲线与实验曲线符合较好, 相对误差不超过 3%. 可见, Pb^{2+} 离子的掺入的确只改

变了晶体场, 由此改变了 Ce^{3+} 离子的能级和波函数以及磁光谱特性. 而 Pb^{2+} 离子掺入对 Ce^{3+} 离子感受到的分子场的影响可以忽略.

3. Ga^{3+} 离子对 PbCe:YIG 晶体磁光效应的影响

当非磁性离子 Ga^{3+} 进入石榴石晶体时, Ga^{3+} 离子将取代四面体中心(d 位)和八面体中心(a 位)的 Fe^{3+} 离子, 而且主要取代的是前者^[8]. 为了深入了解 Ga^{3+} 离子掺入对晶体磁光谱的影响, 我们先将 $Ce_{0.017}Pb_{0.017}Y_{2.966}Ga_{0.6}Fe_{4.4}O_{12}$ 晶体 FR 实验值与 $Ce_{0.017}Pb_{0.017}Y_{2.966}Fe_5O_{12}$ 晶体 FR 的理论值进行比较, 如图 2 所示. 可见二者之间存在较大差别, 反映出 Ga^{3+} 离子的掺入, 对晶体的分子场和晶场有较大影响. 下面

我们分别进行研究.

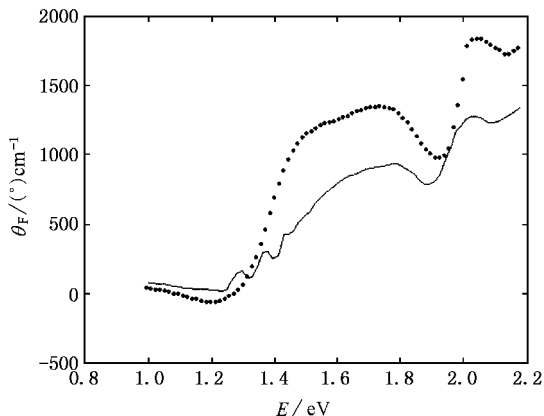


图2 $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$ 晶体 FR 实验值与 $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 晶体 FR 的理论值的比较 ——为实验值,为本文理论值

3.1. Ga^{3+} 离子对交换作用的影响

非磁性离子 Ga^{3+} 取代 Fe^{3+} 次晶格后,将会造成 Ce^{3+} 离子感受到的有效分子场减少.我们假定掺入 Ga^{3+} 离子后,作用于 Ce^{3+} 离子的分子场形式为

$$H_m = (1 - k_y)H_{m0}, \quad (11)$$

式中 H_{m0} 是未加入 Ga^{3+} 离子时 $\text{PbCe}:\text{YIG}$ 晶体内作用于 Ce^{3+} 离子的分子场, k_y 是我们定义的影响系数,它与掺入 Ga^{3+} 离子在两个铁次晶格的分子浓度有关.

在 YIG 晶体中,每个分子式单元中 a 位的 2 个 Fe^{3+} 离子与 d 位的 3 个 Fe^{3+} 离子磁矩相互反平行,总磁矩相当于一个 Fe^{3+} 离子的净磁矩,方向与 d 位

的 Fe^{3+} 离子磁矩取向一致.由于绝大多数的 Ga^{3+} 占据 d 位上的 Fe^{3+} 离子位置,因此 Fe^{3+} 次晶格的总磁矩将减少.当掺入的 Ga^{3+} 离子超过一定浓度时,稀土次晶格感受到的分子场将会反向.

Ga^{3+} 离子掺入后,假设其占据 d 位和 a 位的分子浓度分别为 y_d 和 y_a ,则两个 Fe^{3+} 次晶格的分子总磁矩变为

$$m_s = (1 - y_d + y_a)m_{s0}, \quad (12)$$

式中 m_{s0} 是未加入 Ga^{3+} 离子时两个 Fe^{3+} 次晶格的分子总磁矩.

相应地,稀土次晶格感受到的分子场也应变为

$$H_m = (1 - y_d + y_a)H_{m0}. \quad (13)$$

比较 (11) 和 (13) 式可知,影响系数 k_y 为

$$k_y = y_d - y_a, \quad (14)$$

即影响系数 k_y 是由 Ga^{3+} 离子在两个 Fe^{3+} 次晶格的分子浓度所决定的.

考虑到文献 [8] 在对几种掺 Ga 石榴石的实验研究时,d 位与 a 位的 Ga^{3+} 离子浓度之比约为 9:1—14:1,即 Ga^{3+} 离子取代 d 位的 Fe^{3+} 离子比较容易.因此,本文取 d 位与 a 位 Ga^{3+} 离子浓度之比为 12:1,在文献 [8] 的取值范围内.由 (14) 式和 $y_d + y_a = 0.6$ 得到 $k_y = 0.51$,而由 (11) 式可知 $\text{CePbGa}:\text{YIG}$ 晶体中作用于 Ce^{3+} 离子的分子场从未加 Ga^{3+} 离子时的 $510 \times 80\text{kA/m}$ 降到了 $249.9 \times 80\text{kA/m}$.采用这个新的分子场强度,在未改变晶场参数(即使用表 1 的参数)的情况下,计算得 $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$ 晶体中 Ce^{3+} 离子的基态能级(最低 6 条)和占有概率见表 3.

表 3 仅考虑 Ga^{3+} 对分子场的影响后 $\text{CePbGa}:\text{YIG}$ 中 Ce^{3+} 离子的基态能级 (cm^{-1}) 和占有概率

	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
交换场 E'_g	-2307.7	-2298.9	-1647.3	-1625.8	-1252.7	-1234.4
占有数 ρ_g	0.4894	0.4686	0.0193	0.0174	0.0028	0.0026

比较表 3 和表 2 可见,分子场的改变导致 $E_{g_1} - E_{g_2}$ 间隔减少了 49%,粒子在这两个能级的占有概率之差也减少了 49%.这将引起 FR 的强烈变化,计算结果见图 3.

由图 3 和图 2 可见,磁光谱的计算值已经有了很大的改进,与实验曲线已比较接近,基本体现了掺入 Ga^{3+} 离子后对 $\text{PbCe}:\text{YIG}$ 晶体 FR 的影响.可见, Ga^{3+} 离子对稀土石榴石磁光效应的影响是通过其对分子场的改变而体现出来的,也证实了该类晶体大磁光效应的重要原因是其内部具有强的分子场

所致.

在图 3 中,虽然理论结果有了较大的改进,但其与实验曲线仍存在一定偏差,这是由于 Ga^{3+} 离子的掺入导致晶场变化所致,故必须对晶场作进一步修正.

3.2. Ga^{3+} 离子对晶场的影响

在 $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$ 晶体中,已有约 12% 的 Fe^{3+} 离子被 Ga^{3+} 离子取代,考虑到两个 Fe^{3+} 次晶格上的 Ga^{3+} 离子半径不同,这将对 Ce^{3+} 离子感

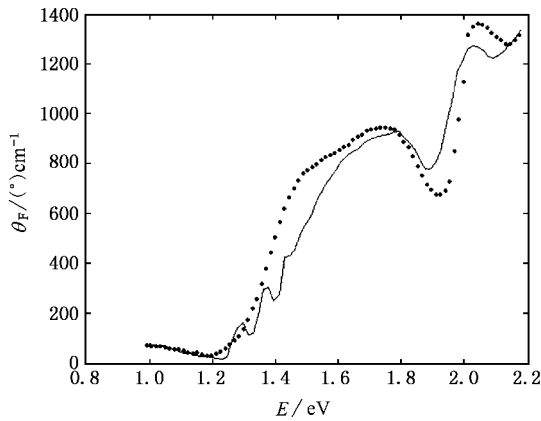


图3 仅考虑 Ga^{3+} 对分子场的影响后, $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$ 晶体 FR 实验值与理论值的比较

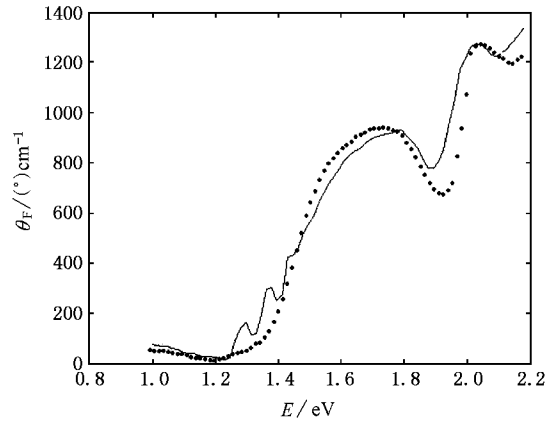


图4 $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$ 晶体的磁光谱 ——为实验值,为本文理论值

受到的晶体场有影响.为此,我们对表1给出的晶场参数进行了调整,得到了适合掺 Ga^{3+} 情况后的晶场参数见表4.由表4所列晶场参数计算出的基态晶场、分子场能级以及占有概率列在表5中.依此计算的 $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$ 晶体的磁光谱的理论曲线和实验曲线如图4所示.

表4 $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$ 晶体中作用 Ce^{3+} 离子的晶场参数(cm^{-1})

	$A_{20} r^2$	$A_{2\pm 2} r^2$	$A_{40} r^4$	$A_{4\pm 2} r^4$	$A_{4\pm 4} r^4$	$A_{60} r^6$	$A_{6\pm 2} r^6$	$A_{6\pm 4} r^6$	$A_{6\pm 6} r^6$
4f	-1363	340	-10532	588	1520	4803	-310	1120	153
5d	-4200	1500	-163200	9250	62730				

表5 $\text{Ce}_{0.017}\text{Pb}_{0.017}\text{Y}_{2.966}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$ 中 Ce^{3+} 离子的基态能级(cm^{-1})和占有概率

	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
晶场 E_g	-2386.6	-2386.6	-1703.4	-1703.4	-1312.0	-1312.0
交换场 E'_g	-2391.3	-2381.9	-1714.3	-1692.4	-1321.7	-1302.4
占有数 ρ_g	0.4916	0.4694	0.0179	0.0161	0.0026	0.0024

4. 结论与讨论

综上所述,非磁性离子 Pb^{2+} 进入 $R:\text{YIG}$ 晶体,主要是改变稀土离子感受到的晶体场,对晶体内部的超交换作用影响甚微; Ga^{3+} 离子在 $R:\text{YIG}$ 晶体中,主要取代四面体中心的 Fe^{3+} 离子,取代 d 位和 a 位 Fe^{3+} 离子的比约为 12:1,这将极大改变晶体内的超交换作用有效场.当 Ga^{3+} 离子取代量为 12% 时,超交换作用有效场减少 51%,导致晶体中 Ce^{3+} 离子最低两个能级的占有概率之差减少 49%,改变了 $\text{Ce}:\text{YIG}$ 晶体的磁光特性.

由表5和图4可见, Ga^{3+} 离子的参与,使 Ce^{3+} 离子的基态能级改变了 3.65%—5.51%.晶场参数的调整使磁光谱的理论值与实验值更接近,相对误差比晶场调整前减少了 24.2%—53.8%.说明 Ga^{3+} 离子的掺入对晶场的影响也是比较大的.与 Pb^{2+} 离子掺入不同, Ga^{3+} 离子不仅影响分子场,而且也影响了晶场.

稀土离子由于结构的原因,4f 电子受到外层电子的屏蔽,其感受到的晶体场一般是弱场.考虑到晶体场对 4f 电子自旋轨道耦合系数的影响不超过 1%^[9],因而在 $R:\text{YIG}$ 晶体中,稀土离子的自旋轨道耦合是自由离子的行为,该作用可包含在 H_0 中.这样, $R:\text{YIG}$ 晶体强的磁光效应主要是强晶体场和强交换作用所致,自旋轨道耦合的影响不是主要的.

Ga^{3+} 离子对四面体有强烈的择优性,导致取代 d 位和 a 位 Fe^{3+} 离子的比约为 12:1,且 Ga^{3+} 离子半径在 d 位和 a 位分别是 0.047nm 和 0.062nm^[10],二者有较大差异.这种差异的微观机理还有待进一步研究.

- [1] Gomi M , Satoh K , Furuyama H , Abe M 1990 *IEEE Trans . J . Magn . in Japan .* **5** 294
- [2] Kamada O , Higuchi S 2001 *IEEE Trans . Magn .* **37** 2013
- [3] Zhang G Y , Xu Y , Yang J H 1994 *Acta Phys . Sin . (Overseas Edition)* **3** 608
- [4] Zhang G Y , Zhang X L , Cheng Y , Xue L P , Han K 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 407 (in Chinese [张国营、张学龙、程 勇、薛刘萍、韩 奎 2005 物理学报 **54** 407]
- [5] Xu Y , Yang J H , Zhang G Y 1993 *J . Phys . Condens . Matter .* **5** 8927
- [6] Abulafya G , Le Gall H 1972 *Soild State Commun .* **11** 629
- [7] Crossley W A , Cooper R W , Page J L , Van Stapele R P 1969 *Phys . Rev .* **181** 896
- [8] Kucera M 1991 *J . Magn . Magn . Matter .* **101** 242
- [9] Yang G L , Zhang G Y 1994 *J . Nanjing University* **30** 429 (in Chinese [杨桂林、张国营 1994 南京大学学报(自然科学版) **30** 429]
- [10] Liu G Q , Le Z Q , Shen D F 2001 *Magnetooptics* (Shanghai : Shanghai Science and Technology Press)(in Chinese [刘公强、乐志强、沈德芳 2001 磁光学(上海 : 上海科学技术出版社)]

Effect of Pb ,Ga doping on magneto-optical properties of Ce :YIG crystal *

Zhang Guo-Ying^{1)†} Cheng Yong¹⁾ Zhang Xue-Long²⁾ Xia Tian¹⁾ Xue Liu-Ping¹⁾

¹ College of Sciences , China University of Mining and Technology , Xuzhou 221008 , China)

² College of Medical Mechanism , Shanghai University of Science and Technology , Shanghai 200093 , China)

(Received 28 August 2005 ; revised manuscript received 23 October 2005)

Abstract

The effects of Pb , Ga doping on the crystal field , superexchange interaction and magneto-optical effect of Ce :YIG crystal are studied based on the quantum theory. It is found that when the molecular concentration of Ga doping is 12% , the molecular field on the Ce³⁺ ion is reduced by 51% and the difference of occupation probability between the two lowest energy levels of the Ce³⁺ is reduced by 49% . The Ga doping affects the crystal field and molecular field at the same time , while the Pb doping affects the crystal field only.

Keywords : PbGaCe :YIG crystal , crystal field , superexchange interaction , magneto-optical effect

PACC : 7820L , 7520

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai City , China (Grant No. 032R14071).

† E-mail : zhang57168@sina.com.cn