

晶场二级效应与交换作用对 PrF_3 晶体 磁性及磁光性质的影响^{*}

夏 天¹⁾ 张国营^{1)†} 张学龙²⁾ 薛刘萍¹⁾

1) 中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221008)

2) 上海理工大学医疗器械学院, 上海 200093)

(2006 年 6 月 13 日收到, 2006 年 8 月 10 日收到修改稿)

研究了晶场二级效应在 PrF_3 晶体中的作用, 发现该效应可使 Pr^{3+} 离子的晶场单态与其他态混合, 对 PrF_3 晶体磁化率产生明显影响. 进一步研究了晶体内的交换作用有效场, 其形式为 $H_m = (1.9 - 0.02556T) \times 10^{-5} M$, 在 100—300 K 的温度范围内, 以此计算的 PrF_3 晶体的倒数磁化率和 Verdet 常数的倒数与实验值符合较好. 结果表明, 在 PrF_3 晶体中, 晶场二级效应与离子间的交换作用都不能忽略.

关键词: 晶场二级效应, 交换作用有效场, Verdet 常数, PrF_3 晶体

PACC: 7820L, 7520

1. 引 言

磁光效应因其独特的性质, 在光调制、光隔离、光存储、光复制、光信息处理、磁光传感器、激光陀螺等高新技术领域获得广泛应用, 人们对磁性材料的磁光特性进行了大量的实验和理论研究^[1-6].

顺磁性晶体 PrF_3 在可见光范围内具有较强的磁光效应, 受到实验和理论工作者的重视^[7,8]. 但在以往的理论中, 人们仅考虑晶场一级效应, 没有考虑晶场二级效应对晶体磁性和磁光效应的影响, 计算结果与实验值有较大偏差^[8].

在一般情况下, 晶场二级效应对晶体性质的影响比较小. 例如晶场二级效应对 CeF_3 晶体磁性的影响小于 1%^[9]. 但是, Pr^{3+} 离子是非 Kramers 离子, 其最低能级是非简并的, 仅考虑一级效应时, 这个非简并能级对晶体磁性和磁光效应无贡献. 由于晶场二级效应将使 Pr^{3+} 离子的非简并态与简并态混合, 导致非简并态对 PrF_3 磁化率产生贡献. 由于 Pr^{3+} 离子晶场基态的占有概率最大, 因而晶场二级效应将使其对晶体磁性产生大的影响. 我们的计算结果表明: 考虑晶场二级效应可使 PrF_3 晶体的倒数磁化率的

计算结果比仅考虑一级效应有了较大改进.

由于顺磁性晶体中存在随温度变化的交换作用有效场^[9], 考虑到 PrF_3 和 CeF_3 晶体结构的相似性及磁化率的测量事实, 我们在 PrF_3 晶体中引入一个与 CeF_3 晶体中形式相似的交换作用有效场, 使该晶体倒数磁化率($\chi^{-1}-T$)的计算曲线在 100—300 K 温度范围内与实验值符合较好. 在入射光波长为 0.6328 μm , 温度范围为 100—300 K 时, 由考虑晶场二级效应和交换作用有效场计算得 PrF_3 晶体的 Verdet 常数的倒数随温度变化的理论曲线与实验曲线符合较好. 比仅考虑一级效应时, 改进明显.

2. 基本理论与计算

对于顺磁性晶体, 当一束平面偏振光平行于磁场并通过介质后, 其 Faraday 旋转(FR)角 θ 正比于样品长度 L 和外磁场 H_e , 即

$$\theta = VH_e L, \quad (1)$$

式中 V 为 Verdet 常数, 由晶体性质决定. 根据电子跃迁的性质, θ 可分为两个部分,

$$\theta = \theta_e + \theta_m,$$

式中 θ_e 和 θ_m 分别为电偶极跃迁和磁偶极跃迁的贡

^{*} 中国矿业大学优秀创新团队资金(批准号 2004.Zch012)资助的课题.

[†] E-mail: zhang57168@sina.com

献.在可见光范围内, θ_m 很小,可以忽略.于是, $\theta = \theta_e$,由电偶极跃迁引起的单位长度的 FR 为^[10]

$$\theta_F = \frac{\theta}{L} = \frac{N\pi e^2(\bar{n}^2 + 2)}{9\bar{n}hc} \sum_{g,n} \frac{\omega^2}{\omega_{ng}^2 - \omega^2} \times \{ |n| V_- |g|^2 - |n| V_+ |g|^2 \} \rho_g, \quad (2)$$

式中 N 是单位体积内稀土离子的数目, ω 是入射光角频率, $|g\rangle$ 是经晶场和磁场劈裂的 $4f^2$ 态波函数, $|n\rangle$ 是晶场劈裂的 $4f5d$ 组态波函数; $\hbar\omega_{ng}$ 为激发态与基态能级之差, $\sum_{g,n}$ 表示分别对基态和激发态能级求和; $eV_{\pm} = \epsilon(x \mp iy)$ 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,其表示为

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

自由态 Pr^{3+} 离子进入晶体后,将受到晶体电场(CF)和外磁场与交换作用有效场的共同作用,使能级产生分裂.由于 CF 作用比磁场作用强,我们先计算 CF 劈裂的能级和波函数,然后计算磁场作用后的能级和波函数.由于 $4f5d$ 组态与 $4f^2$ 组态的能级差在 60000 cm^{-1} 以上,而 PrF_3 晶体中的晶场作用较弱,故忽略晶场和磁场对 $4f5d$ 能级的影响. $4f5d$ 组态的能级我们取了实验值^[11],以下的 CF 能级计算

只对 $4f^2$ 组态进行.

2.1. Pr^{3+} 离子晶场能级的计算

在 PrF_3 晶体中, Pr^{3+} 离子体系的晶场 Hamiltonian 可表示为

$$\hat{H}_c = \sum_{k,q} A_{kq} \langle r^k \rangle Y_{kq}(\theta, \varphi), \quad (4)$$

式中 A_{kq} 为晶场参数, r 为 $4f$ 电子到核的距离, $Y_{kq}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数.

在 CF 作用下, Pr^{3+} 离子 $4f^2$ 组态的晶场能级和波函数可通过解下列久期方程得到

$$\| \varphi_a | \hat{H}_c | \varphi_b - E_g^{(0)} \delta_{ab} \| = 0, \quad (5)$$

式中 $|\varphi_a\rangle, |\varphi_b\rangle$ 是自由 Pr^{3+} 离子对应的波函数,以 $|4f^2, j m_j\rangle$ 表示,计算中考虑了 3H_5 多重态混合产生的微弱影响.

由于 Pr^{3+} 离子在 PrF_3 中的周围环境具有 C_{3v} 对称性^[12],其 $4f$ 晶场 Hamiltonian 可简化为

$$\hat{H}_c = \sum_{k=2,4,6} A_{k0} r^k Y_{k0} + \sum_{k=4,6} r^k (A_{k3} Y_{k3} + A_{k,-3} Y_{k,-3}) + r^6 (A_{6,6} Y_{6,6} + A_{6,-6} Y_{6,-6}), \quad (6)$$

由点电荷模型计算的偶宇称晶场的非零参数见文献[8].由(5)式计算得 PrF_3 中 Pr^{3+} 离子的晶场能级见表 1.

表 1 PrF_3 晶体中 Pr^{3+} 离子的 $4f^2$ 晶场能级 (cm^{-1})

$4f^2$	-141.60	-77.89	-77.89	2.61	2.61	50.63	58.60	58.60	110.88
--------	---------	--------	--------	------	------	-------	-------	-------	--------

注:表 1 中,能级以自由 Pr^{3+} 离子的 3H_4 多重态能级为能量零点.

由表 1 可见, Pr^{3+} 离子的晶场能级中有三条简并,三条非简并,且最低晶场能级是非简并的.在一级效应下,该晶场单态对磁化率和磁光效应无贡献.在外磁场 H_e 的作用下, Pr^{3+} 离子的晶场能级将发生进一步劈裂,简并将完全解除.

2.2. 仅考虑一级效应和外磁场时磁化率的计算

外磁场 H_e 引起的磁场微扰 Hamiltonian 为

$$\hat{H}_m = \mu_B H_e (\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z), \quad (7)$$

式中 μ_B 是玻尔磁子.将 $H_e = -1.6 \text{ MA/m}$ ^[7] 代入(7)式,通过解久期方程

$$\| \varphi_i | \mu_B H_e (\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z) | \varphi_j - E_g^{(1)} \delta_{ij} \| = 0, \quad (8)$$

可得外磁场的微扰能量 $E_g^{(1)}$, $E_g^{(1)}$ 比 $E_g^{(0)}$ 小得多.(8)式中 $|\varphi_i\rangle, |\varphi_j\rangle$ 是 Pr^{3+} 离子的晶场波函数.当温度 $T > 100 \text{ K}$ 时,有 $\mu_B H_e \ll k_B T$,这时玻尔兹曼分布可表示为

$$\begin{aligned} \rho_g &= \rho_0 e^{-\langle E_g^{(0)} + E_g^{(1)} \rangle / k_B T} \\ &= \rho_0 e^{-E_g^{(0)} / k_B T} \\ &\quad \times \left(1 - \frac{\mu_B H_e}{k_B T} \langle \varphi_i | (\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z) | \varphi_j \rangle \right). \end{aligned} \quad (9)$$

在外磁场作用下,单个 Pr^{3+} 离子的磁矩为

$$\bar{m} = - \sum_g \langle \varphi_i | (\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z) | \varphi_j \rangle \rho_g, \quad (10)$$

所以,磁化率可写为

$$\chi_p = \frac{N \rho_0 \mu_B^2}{k_B T} \sum_g \langle \varphi_i | (\hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z) | \varphi_j \rangle^2 e^{-E_g^{(0)} / k_B T}. \quad (11)$$

用(11)式计算得 PrF_3 晶体的倒数磁化率见图 1.

2.3. 考虑晶场二级效应和交换作用有效场后磁化率的计算

在 PrF_3 晶体中,在 $T > 100 \text{ K}$ 的范围内,实验表明其磁化率倒数与温度 T 间服从 Curie-Weiss 定律^[7],

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta_p}{C} \quad (12)$$

式中 C 和 θ_p 分别是与温度无关的居里常数和居里温度.晶场效应和离子间的交换作用对居里温度 θ_p 都有贡献,在有效场模型下, θ_p 主要受到晶场二级效应的影响^[13].

交换作用有效场是随温度变化的,参照文献[9]中 H_m 的表达形式,我们做了适当的调整,得到了 PrF₃ 晶体中有效场的表达形式为

$$H_{in} = \lambda M, \quad (13)$$

式中

$$\lambda = (1.9 - 0.02556 T) \times 10^{-5}, \quad (14)$$

其单位为 $80 \mu_B^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$.这时,Pr³⁺ 离子实际受到总磁场 H_a 的作用,其形式为

$$H_a = H_e + H_{in} = (1 + \lambda \chi) H_e. \quad (15)$$

将(15)式代入(7)式,通过解相应的久期方程可得不同温度下,Pr³⁺ 离子经晶场和磁场 H_a 作用后的能级 E_{g_i} 和波函数 $|g_i\rangle$.

满足 Curie-Weiss 定律的顺磁性磁化率倒数的形式可由下式给出:

$$\chi^{-1} = H_e/M = (H_a - \lambda M)/M = \chi_p^{-1} - \lambda \quad (16)$$

其中 $\chi_p^{-1} = H_a/M$ 是形式上满足 Curie 定律的磁化率倒数.根据顺磁性量子理论^[14],同时考虑晶场二级效应的磁化率 χ_p 表达式为

$$\chi_p = N \sum_i \{ \langle B_i^{(1)} \rangle^2 / kT + 2B_i^{(2)} \} \cdot \rho_g, \quad (17)$$

式中

$$B_i^{(1)} = \mu_B \varphi_i | \hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z | \varphi_i, \quad (18)$$

$$B_i^{(2)} = \mu_B^2 \sum_j \frac{\varphi_i | \hat{L}_Z + 2\hat{S}_Z | \varphi_j \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}, \quad (19)$$

$B_i^{(1)}$ 和 $B_i^{(2)}$ 分别描述一级效应和二级效应对晶体磁化率的贡献.根据(16)(17)(18)和(19)式计算得 PrF₃ 晶体磁化率随温度变化的结果见图 1.

2.4. Verdet 常数的计算

由(1)(2)和(15)式可得 Verdet 常数的计算公式为

$$V = \theta_F/H_e = \theta_F(1 + \lambda \chi)H_a. \quad (20)$$

由(20)式可见,晶场二级效应和交换作用对 Verdet 常数的影响,主要通过磁化率 χ 来体现.在入射光波长为 $0.6328 \mu\text{m}$ 时,由(20)式算得的 Verdet 常数随温度的变化曲线见图 2.

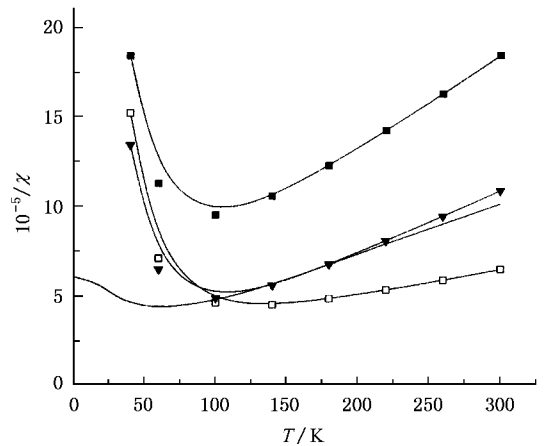


图 1 倒数磁化率随温度 T 的变化(■仅考虑一级效应的计算结果 □考虑二级效应的计算结果,▲考虑二级效应和交换场的计算结果,——实验曲线^[7])

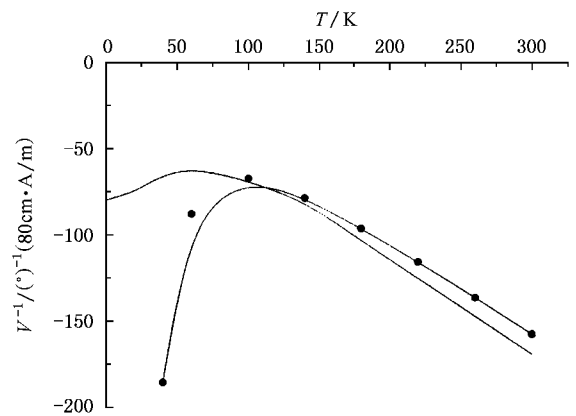


图 2 Verdet 常数倒数随温度 T 的变化(●考虑二级效应与交换场的计算结果,——实验曲线^[7])

3. 结论与讨论

由图 1 可见,在 100—300 K 温度范围内,仅考虑晶场一级效应,计算得 PrF₃ 晶体 $\chi^{-1}-T$ 曲线与同时考虑一级效应和二级效应计算的曲线相比较,差别较大.在 300 K 时,晶场二级效应对 PrF₃ 晶体磁化率倒数的影响,高达 65%.这说明 PrF₃ 晶体中晶场二级效应不能忽略.分析其中的原因主要有以下两点:1) PrF₃ 晶体中 Pr³⁺ 离子是非 Kramers 离子,基态三重态 ³H₄ 在晶场的作用下将劈裂为三个非简并能级和三个二重简并能级,仅考虑一级效应时,只有三个简并能级对磁化率有贡献.考虑二级效应后,三个非简并能级将对磁化率产生影响,其中最重要的是

最低能级为单态,它的占有数比重较大,因此二级效应对磁化率的影响较大.2)一般情况下,当 $E_i^{(0)} - E_j^{(0)} \gg kT$ 时,二级效应可以忽略,但 Pr^{3+} 离子基多重态 $^3\text{H}_4$ 经晶场劈裂后的能级间隔($E_i^{(0)} - E_j^{(0)}$)较小,最低二能级之差仅有 63.71 cm^{-1} ,晶场二级效应会导致状态强烈混合,甚至使二级效应强于一级效应.因此对该晶体晶场二级效应是不能忽略的.

从图 1 中还可以看到,同时考虑二级效应和交换作用后,计算得到的结果与实验值符合较好.这说明 PrF_3 晶体中存在 $\text{Pr}^{3+} - \text{F}^- - \text{Pr}^{3+}$ 电子间的交换作用,并且这种作用随温度的升高而微弱增强^[9].

由图 2 可见,考虑二级效应与交换作用后,在 100—300 K 温度范围内,计算得到的 PrF_3 晶体

Verdet 常数随温度的变化曲线与实验符合较好,斜率基本一致.尽管如此, $V^{-1}-T$ 理论值与实验值之间仍有小的偏差,其可能的原因如下:在计算 $V^{-1}-T$ 理论曲线时,奇宇称晶场的贡献没有考虑.奇宇称晶场的主要作用,是使 Pr^{3+} 离子的基组态 $4f^2$ 和激发组态 $4f5d$ 波函数产生交叠,导致电子在基组态能级间的跃迁.由于 $4f5d$ 与 $4f^2$ 组态能级差较大,这一项的贡献可能不大; Pr^{3+} 离子激发组态 $4f5d$ 的晶场能级劈裂对 Faraday 旋转可能会有微弱的贡献.

在温度 $T < 100 \text{ K}$ 的范围内,从图 1 和图 2 可以看出,计算得到的理论曲线和实验曲线偏差很大,但目前还没有一种有效理论来解释此类晶体在低温时的磁性和磁光效应的行为,这需要进一步探索和研究.

- [1] Koerdt C , Rikken G L J A , Petrov E P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1538
- [2] Kamada O , Higuchi S 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 2013
- [3] 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]
- [4] Zhang G Y , Cheng Y , Zhang X L , Xia T , Xue L P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2601 (in Chinese) [张国营、程 勇、张学龙、夏天、薛刘萍 2006 物理学报 **55** 2601]
- [5] Liu G Q , Chen S. Tsai 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 997 (in Chinese) [刘公强、Chen S. Tsai 1998 物理学报 **47** 997]
- [6] Wen X W , Li G J , Qiu G X , Li Y P , Ding L , Sui Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1847 (in Chinese) [温晓文、李国俊、仇高新、李永平、丁 磊、隋 展 2005 物理学报 **54** 1847]
- [7] Leycuras C , Le Gall H 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2161
- [8] Xu Y , Duan M Q 1992 *Phys. Rev. B* **46** 11636
- [9] Zhang G Y , Xia T , Cheng Y , Xue L P , Zhang X L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3091 (in Chinese) [张国营、夏 天、程 勇、薛刘萍、张学龙 2006 物理学报 **55** 3091]
- [10] Crossley W A , Cooper R W , Page J L , Van Stapel R P 1969 *Phys. Rev.* **18** 896
- [11] Martin W C , Zalubas R , Hagan L 1978 *Atomic Energy Levels-The Rare-Earth Elements* (Natl. Bur. Stand. , Washington D. C.)
- [12] Ralph W G , Wyckoff 1960 *Crystal Structure* (New York , Interscience , 2nd Ed) p60
- [13] Liu G Q , Yuan B , Zhang N G , Gong X Y 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4054
- [14] Jiang S T , Li W 2003 *Condensed Matter Magnetic Physics* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [姜寿亭、李 卫 2003 凝聚态磁性物理(北京 科学出版社)]

Effect of the secondary crystal field-effect and the exchange interaction on magnetic and magneto-optic properties of PrF_3 *

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

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

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

(Received 13 June 2006 ; revised manuscript received 10 August 2006)

Abstract

In the PrF_3 crystal , the lowest crystal field state of Pr^{3+} ion is a single state , which has no contribution to the susceptibility and the Verdet constant of the crystal in first-order effect. The secondary crystal field-effect admixes the state with other states and makes the state have a great contribution to the magnetic properties of PrF_3 crystal. In this paper , the effect of secondary crystal field-effect on the magnetic and magneto-optic properties of PrF_3 crystal is presented. Furthermore , the effective field of exchange interaction between the ions is investigated , which has the form is $H_{\text{in}} = (1.9 - 0.02556 T) \times 10^{-5} M$. By means of the effective field , the inverses of the magnetic susceptibility and Verdet constant of PrF_3 crystal as functions of temperature are calculated , and the results are in good agreement with the measured ones. The results show that the crystal field 's second-order contribution and exchange interaction between ions shouldn 't be ignored.

Keywords : crystal field 's second-order contribution , exchange interaction , Verdet constant , PrF_3 crystal

PACC : 7820L , 7520

* Project supported by the Excellent Innovation Group Foundation of CUMT(Grant No. 2004.Zch012).

† E-mail : zhang57168@sina.com