

BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 与 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 吸收光谱的精细结构及自旋单态对零场分裂参量的影响

谭晓明 赵刚 张迪

Effects of fine structure of absorption spectrum and spin-singlet on zero-field-splitting parameters for BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> and AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup>

Tan Xiao-Ming Zhao Gang Zhang Di

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 107501 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.107501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电子顺磁共振的锌卟啉敏化 TiO<sub>2</sub> 光催化性机理的研究

[Study on the photocatalytic mechanism of tio<sub>2</sub> sensitized by zinc porphyrin](#)

李佩欣冯铭扬吴彩平李少波侯磊田马嘉赛殷春浩

物理学报.2015, 64(13): 137601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137601>

掺杂晶体材料 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Fe<sup>3+</sup> 局域结构畸变及其微观自旋哈密顿参量研究

[Local structure distortion and the spin-Hamiltonian parameters for Fe<sup>3+</sup>-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal materials](#)

杨子元

物理学报.2014, 63(17): 177501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177501>

脉冲强磁场高频电子自旋共振装置的研制

[Development of high-magnetic-field high-frequency electronic spin resonance system](#)

王绍良李亮欧阳钟文夏正才夏念明彭涛张凯波

物理学报.2012, 61(10): 107601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.107601>

# BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>与AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup>吸收光谱的精细结构及自旋单态对零场分裂参量的影响\*

谭晓明<sup>1)†</sup> 赵刚<sup>1)</sup> 张迪<sup>2)</sup>

1)(鲁东大学物理与光电工程学院, 烟台 264025)

2)(鲁东大学交通学院, 烟台 264025)

(2016年1月15日收到; 2016年2月22日收到修改稿)

在强场图像中构造了四角对称环境中Cr<sup>2+</sup>离子包括自旋单态在内的完全能量矩阵, 通过对角化能量矩阵方法, 计算得到了BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>与AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup>吸收光谱的精细结构及自旋单态对零场分裂参量的影响. 从理论上给出了BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>与AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup>吸收光谱的精细结构及BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>的零场分裂参量值. 计算结果显示自旋单态对零场分裂参量 $D$ 的影响完全可忽略, 但对 $a$ 和 $F$ 的影响比较大. 这种影响主要来自自旋-轨道耦合导致的自旋五重态与自旋三重态和自旋单态的相互作用, 而自旋轨道耦合的选择定则显示自旋单态并非直接影响五重态而是通过自旋三重态间接地影响基态的五重态. 因此, 为了得到准确的零场分裂参量值, 所有的自旋态都应该考虑.

**关键词:** 吸收光谱, 精细结构, 自旋单态

**PACS:** 75.10.Dg, 76.30.-V

**DOI:** 10.7498/aps.65.107501

## 1 引言

Cr<sup>2+</sup>是一种优良的过渡金属激活离子, 它是由Cr原子(外层电子组态为3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>)的3d和4s电子层各失去一个电子形成的, 基态的电子结构为3d<sup>4</sup>. 掺杂或含Cr<sup>2+</sup>离子的配合物可以产生许多奇特的性质, 如, 含Cr<sup>2+</sup>的BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>配合物在压力诱导下能发生可逆的相变, 相变过程中伴随着颜色的变化<sup>[1]</sup>. Strens<sup>[2]</sup>最初认为颜色的变化是由高低自旋转换引起的, 后来, Abu-Eid等<sup>[3]</sup>证实了颜色的变化来源于吸收光谱的变化, 而吸收光谱的变化是由Cr<sup>2+</sup>离子配位及其周围局域结构畸变引起的. 掺杂Cr<sup>2+</sup>离子的AgGaSe<sub>2</sub>晶体更是显示出独特的光电性质<sup>[4,5]</sup>, 因此在光电及非线性光学等领域有着重要的应用<sup>[6-11]</sup>, 其奇特的性质与中心过渡金属离子及其周围的配位环境密切相关.

到目前为止, 已有BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>光学吸收谱的实验研究<sup>[12]</sup>, 但实验上只给出简单的三条谱线带. AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup>的零场分裂参量已由Shakurov等<sup>[13]</sup>通过高频电子顺磁共振实验测得, 但其光学吸收谱目前还没有实验数据. 近几十年来, 参数化的晶体场理论模型被广泛应用于各种活性离子的掺杂研究. 如, Yang<sup>[14]</sup>用晶体场叠加模型计算了KZnF<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>的局域结构及自旋哈密顿参量; 武志燕等<sup>[15]</sup>利用晶体场对角化完全能量矩阵方法计算了Fe<sup>3+</sup>离子(3d<sup>5</sup>组态)掺杂Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的基态能级分裂及局域结构畸变; 高进云等<sup>[16]</sup>利用晶体场拟合方法研究了Er<sup>3+</sup>离子(4f<sup>11</sup>组态)掺杂Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>晶体的吸收光谱; 文献<sup>[17-20]</sup>对Cr<sup>2+</sup>离子(3d<sup>4</sup>组态)掺杂晶体进行了大量研究, 但计算中只考虑了自旋三重态( $S = 1$ )与五重态( $S = 2$ )的贡献, 而忽略了自旋单态( $S = 0$ ), 其能量矩阵仅为160维; Lu等<sup>[21]</sup>用晶体场对角化能量矩阵方

\* 国家自然科学基金(批准号: 11204121)和山东省自然科学基金(批准号: ZR2011AL021)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: scu\_txm@163.com

法研究了 ZnSe:Cr<sup>2+</sup> 体系的局域结构及自旋单态对其零场分裂参量的影响, 结果显示, 自旋单态对 ZnSe:Cr<sup>2+</sup> 体系零场分裂参量  $D$  的影响可完全忽略, 但对  $a$  和  $F$  的影响不能忽略; Yuan 等<sup>[22]</sup> 用晶体场理论解释了 Mn<sup>4+</sup> 离子 (3d<sup>3</sup> 组态)  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  吸收光谱的蓝移现象; 本课题组利用晶体场理论在强场图像中构造了 Cr<sup>2+</sup> 离子的包括所有自旋态 ( $S = 2, 1, 0$ ) 在内的 210 维的完全能量矩阵, 然后通过对角化能量矩阵方法研究了 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 体系的占位及局域结构畸变<sup>[23]</sup>, 得到了 Cr<sup>2+</sup> 离子掺杂到 AgGaSe<sub>2</sub> 晶体中时键长、键角的变化. 本文利用已构造的包含自旋单态在内的完全能量矩阵, 通过对角化能量矩阵方法首次从理论上研究 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 与 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 体系吸收光谱的精细结构及自旋单态对其零场分裂参量的影响.

## 2 理论模型

四角场中 d<sup>4</sup> 体系的哈密顿有如下形式

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{ee}(B, C) + \mathcal{H}^{so}(\zeta) + V^{A_1}(Dq) + V_{\theta}^E(\mu, \delta), \quad (1)$$

其中  $B, C$  为 Racah 参量, 表示 d 电子间的静电作用, d 电子与原子实的作用不影响能级的分裂, 所以可忽略;  $\zeta$  为旋轨参量;  $Dq$  为立方晶场参量;  $\mu, \delta$  为四角晶场参量.

首先我们构造出立方对称下 ( $O_h^*, T_d^*$ ) d<sup>4</sup> 体系的基函数

$$|q_i, S\Gamma\Gamma'\gamma'\rangle = \sum_{M\gamma} \langle S\Gamma M\gamma | \Gamma'\gamma' \rangle |q_i, S\Gamma M\gamma\rangle, \quad (2)$$

$|q_i, S\Gamma M\gamma\rangle$  为 Griffith<sup>[24]</sup> 谱项波函数, 在此基础上可构造四角对称下 ( $D_{4h}^*, D_{2d}^*$ ) d<sup>4</sup> 体系的基函数

$$|q_i, S\Gamma\Gamma' \rightarrow \Gamma''\gamma''\rangle$$

$$= \sum_{\gamma'} \langle \Gamma'\gamma' | \Gamma''\gamma'' \rangle |q_i, S\Gamma\Gamma'\gamma'\rangle, \quad (3)$$

$\langle \Gamma'\gamma' | \Gamma''\gamma'' \rangle$  为群耦合系数, 方程 (1) 在该基函数中的 210 阶完全能量矩阵已构造出<sup>[20]</sup>, 每个矩阵元是  $B, C, \zeta, Dq, \mu, \delta$  的线性组合形式.

四角场中 d<sup>4</sup> 离子的零场分裂哈密顿为<sup>[25]</sup>

$$H_{ZFS} = D(S_Z^2 - 2) + \frac{a}{120}(35S_Z^4 - 155S_Z^2 + 72) + \frac{a}{48}(S_+^4 + S_-^4) + \frac{F}{180}(35S_Z^4 - 155S_Z^2 + 72). \quad (4)$$

在纯自旋空间中, 其矩阵元见表 1.

其本征值有如下形式:

$$\begin{aligned} E_1 &= 2D + \frac{3}{5}a + \frac{F}{15}, \\ E_2 &= 2D - \frac{2}{5}a + \frac{F}{15}, \\ E_3 &= -D - \frac{2}{5}a - \frac{4}{15}F, \\ E_4 &= -2D + \frac{3}{5}a + \frac{2}{5}F. \end{aligned} \quad (5)$$

对八面体环境有

$$\begin{aligned} a &= E_1 - E_2, \\ D &= -\frac{1}{7}(E_3 - E_1 - E_2 + E_4), \\ F &= \frac{3}{7}(3E_4 - 3E_1 - 4E_3 + 4E_2); \end{aligned} \quad (6)$$

四面体环境则为

$$\begin{aligned} a &= E_2 - E_1, \\ D &= -\frac{1}{7}(E_3 - E_1 - E_2 + E_4), \\ F &= \frac{3}{7}(3E_4 - 3E_2 - 4E_3 + 4E_1); \end{aligned} \quad (7)$$

其中,  $a, D, F$  为零场分裂参量,  $E_i$  为基态的精细分裂能, 由对角化完全能量矩阵得到.

表 1 零场分裂哈密顿矩阵元

Table 1. The matrix elements of zero-field-splitting Hamiltonian.

$S, M_S$	$ 2, 2\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, 1\rangle$	$ 2, -1\rangle$
$\langle 2, 2 $	$2D + \frac{a}{10} + \frac{F}{15}$	$\frac{a}{2}$	0	0	0
$\langle 2, -2 $	$\frac{a}{2}$	$2D + \frac{a}{10} + \frac{F}{15}$	0	0	0
$\langle 2, 0 $	0	0	$-2D + \frac{3}{5}a + \frac{2}{5}F$	0	0
$\langle 2, 1 $	0	0	0	$-D - \frac{2}{5}a - \frac{4}{15}F$	0
$\langle 2, -1 $	0	0	0	0	$-D - \frac{2}{5}a - \frac{4}{15}F$

### 3 计算与分析

#### 3.1 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 与 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 吸收光谱的精细结构

BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 中 Cr<sup>2+</sup> 离子周围的局域结构近似为  $D_{4h}$ , Miletich 等<sup>[12]</sup> 研究过它的吸收光谱, 这里采用平均共价模型<sup>[26]</sup>,

$$B = N^4 B_0, \quad C = N^4 C_0, \quad \zeta = N^2 \zeta_0, \quad (8)$$

表2 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 的吸收光谱带及光谱的精细结构 (单位: cm<sup>-1</sup>)

Table 2. The absorption-spectrum bands and fine structures of BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (in cm<sup>-1</sup>).

谱项	吸收光谱带	实验值 <sup>[12]</sup>	光谱精细结构	
<sup>5</sup> B <sub>1</sub>	0	0	0	A <sub>1</sub>
			0.011	A <sub>2</sub>
			5.233	E
			6.975	B <sub>1</sub>
<sup>3</sup> E	12199.80		12091.801	A <sub>1</sub>
			12111.764	A <sub>2</sub>
			12198.293	E
			12292.596	B <sub>2</sub>
			12298.002	B <sub>1</sub>
<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	14576.76		14449.306	A <sub>1</sub>
			14474.640	E
<sup>5</sup> A <sub>1</sub>	14860.00	14860±150	14876.201	B <sub>2</sub>
			14876.227	B <sub>1</sub>
			14971.597	E
			14995.846	A <sub>1</sub>
<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	18325.00		18321.941	E
			18331.401	B <sub>2</sub>
<sup>5</sup> B <sub>2</sub>	19510.00	19510±70	19499.036	B <sub>2</sub>
			19501.221	E
			19507.581	A <sub>1</sub>
			19507.746	A <sub>2</sub>
<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	20336.18		20302.665	A <sub>1</sub>
			20310.248	E
<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	20991.33		20975.422	E
			20992.833	A <sub>2</sub>
<sup>3</sup> E	21471.03		21411.281	A <sub>2</sub>
			21465.790	B <sub>2</sub>
			21481.111	E
			21481.379	B <sub>1</sub>
			21619.715	A <sub>1</sub>
<sup>5</sup> E	22690.00	22690±80	22600.019	E
			22678.919	A <sub>2</sub>
			22687.205	A <sub>1</sub>
			22741.330	E
			22774.006	B <sub>2</sub>
			22780.913	B <sub>1</sub>
			22792.365	E
<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	23279.51		23284.399	B <sub>2</sub>
			23327.100	E

其中,  $N(\leq 1)$  是平均共价减缩因子,  $B_0$  (830 cm<sup>-1</sup>),  $C_0$  (3430 cm<sup>-1</sup>),  $\zeta_0$  (230 cm<sup>-1</sup>)<sup>[24]</sup> 是自由 Cr<sup>2+</sup> 离子的静电 Racah 参量和自旋轨道耦合参量. 通过拟合 Miletich 等的光谱得到

$$B = 817 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 3376 \text{ cm}^{-1},$$

$$\zeta = 228.19 \text{ cm}^{-1}, \quad Dq = 1420.00 \text{ cm}^{-1},$$

$$\mu = 14860.00 \text{ cm}^{-1}, \quad \delta = 3180.00 \text{ cm}^{-1}.$$

吸收光谱带及光谱精细结构的计算结果如表 2 所列.

表3 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 晶体的吸收光谱带及光谱的精细结构 (单位: cm<sup>-1</sup>)

Table 3. The absorption-spectrum bands and fine structures of AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> (in cm<sup>-1</sup>).

谱项	吸收光谱带	光谱精细结构	
<sup>5</sup> B <sub>2</sub>	0	0	A <sub>1</sub>
		0.234	A <sub>2</sub>
		6.765	E
<sup>5</sup> E	989.94	9.102	B <sub>2</sub>
		895.412	E
		943.103	A <sub>1</sub>
<sup>5</sup> A <sub>1</sub>	3474.58	966.005	A <sub>2</sub>
		1012.046	E
		1057.943	B <sub>1</sub>
<sup>5</sup> B <sub>1</sub>	3474.58	1084.061	B <sub>2</sub>
		1133.422	E
		3508.147	B <sub>1</sub>
<sup>5</sup> A <sub>1</sub>	4377.75	3509.684	E
		3514.208	A <sub>1</sub>
		3514.244	A <sub>2</sub>
<sup>3</sup> E	13009.97	4409.194	B <sub>2</sub>
		4409.207	B <sub>1</sub>
		4414.947	E
<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	13268.52	4416.855	A <sub>1</sub>
		12897.484	A <sub>1</sub>
		13004.645	A <sub>2</sub>
<sup>3</sup> E	13009.97	13006.886	E
		13035.808	B <sub>1</sub>
		13049.546	B <sub>2</sub>
<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	13268.52	13317.811	E
		13318.741	A <sub>1</sub>

Shakurov 等<sup>[13]</sup> 利用高频电子顺磁共振实验测得了 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 晶体的零场分裂参量, 结果显示 Cr<sup>2+</sup> 离子周围的局域结构近似为  $D_{2d}$ . 本课题组研究过 Cr<sup>2+</sup> 离子掺杂到 AgGaSe<sub>2</sub> 晶体中的局域结构<sup>[20]</sup>, 计算得到了 Cr<sup>2+</sup> 离子掺杂后键长、

键角的变化, 从计算中有 [23]

$$\begin{aligned} B &= 510.0 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 3053.0 \text{ cm}^{-1}, \\ \zeta &= 226.7 \text{ cm}^{-1}, \quad Dq = -326.62 \text{ cm}^{-1}, \\ \mu &= 903.17 \text{ cm}^{-1}, \quad \delta = 989.94 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

将这些值代入完全能量矩阵并对角化, 我们可得到 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 晶体的吸收光谱带及光谱的精细结构, 见表 3. 对 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 晶体, 目前没有实验上的吸收光谱值, 所以我们的结果能为未来的实验研究提供一定的参考, 同时我们也期待着实验的进一步检验.

### 3.2 自旋单态对零场分裂参量的影响

为了研究自旋单态对零场分裂参量的影响, 我们定义下述比值,

$$\begin{aligned} r_a &= \left| \frac{a - a'}{a} \right|, \quad r_D = \left| \frac{D - D'}{D} \right|, \\ r_F &= \left| \frac{F - F'}{F} \right|, \end{aligned} \quad (9)$$

其中  $a, D, F$  表示考虑所有自旋态计算得到的零场分裂参量值,  $a', D', F'$  为忽略自旋单态时得到的零场分裂参量值. 从上式中我们可看出, 比值  $r$  越大, 自旋单态的贡献就越大. 利用上述的光谱参量值, 通过对角化完全能量矩阵我们得到了 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 与 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 的零场参量值及自旋单态对零场分裂参量的影响, 结果见表 4 和表 5.

表 4 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 的零场分裂参量值及  $r$  值 (单位 cm<sup>-1</sup>,  $r$  无量纲)

Table 4. The zero-field-splitting parameters and  $r$  of BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (in cm<sup>-1</sup>,  $r$  dimensionless).

	考虑单态	忽略单态	$r$
$D$	-1.742	-1.742	0
$a$	-0.011	-0.005	0.545
$F$	0.016	0.008	0.50

表 5 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 的零场分裂参量值及  $r$  值 (单位 cm<sup>-1</sup>,  $r$  无量纲)

Table 5. The zero-field-splitting parameters and  $r$  of AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> (in cm<sup>-1</sup>,  $r$  dimensionless).

	考虑单态	忽略单态	$r$	实验 [13]
$D$	-2.233	-2.232	0.00045	-2.220
$a$	0.234	0.227	0.03	0.234
$F$	-0.195	-0.183	0.06	-0.327

从表 4 可以看出, 比值  $r_a$  和  $r_F$  均大于 50%, 这说明在 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 配合物中自旋单态对零场分裂参量  $a$  和  $F$  的贡献很大; 从表 5 可以看出, 在 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 中, 自旋单态对零场分裂参量  $a$  和  $F$  有一定的贡献, 但贡献没有 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 中的大; 从两个表格中均可看出,  $r_D$  都近似为零, 这说明无论在 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 中还是在 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 中, 自旋单态对零场分裂参量  $D$  的影响都可以完全忽略.

## 4 结 论

本文通过对角化完全能量矩阵, 计算了 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 与 AgGaSe<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> 光谱的精细结构并研究了自旋单态对它们零场分裂参量的影响, 得到以下结果.

1) 首次给出了上述两种晶体吸收光谱的精细结构, 相关结果能为实验研究提供一定的参考, 当然更需要实验的进一步验证.

2) 首次计算了自旋单态对两种晶体零场分裂参量的影响, 结果显示, 自旋单态对  $D$  的影响可以完全忽略, 但对  $a$  和  $F$  的影响比较大, 以致忽略这些影响将很难得到准确的零场分裂参量值. 我们认为, 这种影响主要来自自旋-轨道耦合导致的自旋五重态与自旋三重态和自旋单态的相互作用, 而自旋轨道耦合的选择定则显示自旋单态并非直接影响五重态而是通过自旋三重态间接地影响基态的五重态, 当然这也需要实验和理论的进一步检验. 因此, 为了获得准确的零场分裂参量值, 应该考虑所有的自旋态.

3) 首次从理论上给出了 BaCrSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 的零场分裂参量值, 目前没有实验数据, 所以我们期待实验的进一步检验.

## 参考文献

- [1] Hazen R M, Finger I W 1983 *Am. Mineral.* **68** 595
- [2] Strens R G J 1966 *Chem. Commun.* **21** 777
- [3] Abu-Eid R, Mao H K, Burns R G 1973 *Carnegie Institute Year Book* **72** 564
- [4] Stevens K T, Garces N Y, Bai L, Giles N C, Halliburton L E, Setzler S D, Schunemann P G, Pollak T M, Route R K, Feigelson R S 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 2593
- [5] Zheng W C, Wu S Y, Zhao B J, Zhu S F 1999 *Physica B* **269** 319

- [6] Jacob R, Geethu R, Shripathi T, Ganesan V, Deshpande U P, Tripathi S, Pradeep B, Philip R R 2013 *J. Inorg. Organomet. Polym.* **23** 424
- [7] Feigelson R S, Route R K 1990 *J. Cryst. Growth* **104** 789
- [8] Singh N B, Hopkins R H, Mazelsky R, Dorman H H 1986 *Mater. Lett.* **4** 357
- [9] Bordui P F, Fejer M M 1993 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **23** 321
- [10] Wang H W, Lu M H 2001 *Opt. Commun.* **192** 357
- [11] Hori T, Ozaki S 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 173516
- [12] Miletich R, Allan D R, Angel R J 1997 *Am. Mineral.* **82** 697
- [13] Shakurov G S, Avanesov A G, Avanesov S A 2009 *Phys. Solid State* **51** 2292
- [14] Yang Z Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 097601
- [15] Wu Z Y, Kuang X Y, Li H, Mao A J, Wang Z H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 017102 (in Chinese) [武志燕, 邝小渝, 李辉, 毛爱杰, 王振华 2014 物理学报 **63** 017102]
- [16] Gao J Y, Sun D L, Luo J Q, Li X L, Liu W P, Zhang Q L, Yin S T 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 144205 (in Chinese) [高进云, 孙敦陆, 罗建乔, 李秀丽, 刘文鹏, 张庆礼, 殷绍唐 2014 物理学报 **63** 144205]
- [17] Zhou Y Y, Li C L 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16489
- [18] Zhou Y Y, Li F Z 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14176
- [19] Zhou Y Y, Rudowicz C 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1191
- [20] Zhou Y Y, Li F Z 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 1105
- [21] Lu T T, Kuang X Y, Li H, Li H H, Wu Z Y, Mao A J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 117104
- [22] Yuan L L, Zhang X S, Xu J P, Sun J, Jin H, Liu X J, Liu L L, Li L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 087802
- [23] Tan X M, Zhou K W 2014 *Mater. Sci. Eng. B* **183** 34
- [24] Griffith J S 1961 *The Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge: Cambridge University Press) pp193–195
- [25] Kaufmann U 1976 *Phys. Rev. B* **14** 1848
- [26] Curie D, Barthou C, Canny B 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 3048



# Effects of fine structure of absorption spectrum and spin-singlet on zero-field-splitting parameters for $\text{BaCrSi}_4\text{O}_{10}$ and $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}^{2+}$ \*

Tan Xiao-Ming<sup>1)†</sup> Zhao Gang<sup>1)</sup> Zhang Di<sup>2)</sup>

1) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

2) (School of Jiaotong, Ludong University, Yantai 264025, China)

( Received 15 January 2016; revised manuscript received 22 February 2016 )

## Abstract

The compounds doped with or containing  $\text{Cr}^{2+}$  ions are extensively used as optoelectronic and nonlinear optical materials, because they have special optical, magnetic and electric properties. These properties are very closely related to the absorption spectra and zero-field-splitting. The studies of the absorption spectra and zero-field-splitting are very important for realizing the doped microscopic mechanism and understanding the interaction between impurity ions and host crystals, and they may be useful to material designers. The concept of the standard basis adapted to the double group chain is adopted in the strong-field scheme by the crystal field theory. This concept emphasizes the standardization of the basis of the whole  $3d^4$  configuration space including all spin states. Thus, the basis functions can be constructed according to each irreducible representation of the double group and each basis function has a certain expression. Each standard basis adapted to the double group chain can be built from the former by a linear transformation, which forms a basis chain. Thus, the complete energy matrix including spin singlet is constructed for  $\text{Cr}^{2+}$  ion in tetragonal symmetry environment in the strong-field-representation by the crystal field theory.

The fine structures of absorption spectra and the spin-singlet contributions to zero-field-splitting parameters for  $\text{BaCrSi}_4\text{O}_{10}$  and  $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}^{2+}$  are studied by diagonalizing the complete energy matrix. The fine structures for the two systems and the zero-field-splitting parameters for  $\text{BaCrSi}_4\text{O}_{10}$  are given theoretically for the first time. The fine structures are assigned by the irreducible representation of the group. The results show that the spin-singlet contribution to  $D$  is negligible, but the contributions to  $a$  and  $F$  are important. The contributions arise from the interaction of the spin quintuplets with both spin triplets and spin singlets via spin-orbit coupling. However, the selection rule of spin-orbit coupling shows that the spin singlets do not affect the quintuplets directly but indirectly via the spin triplets. Thus, all spin states should be considered to obtain more accurate zero-field-splitting values.

**Keywords:** absorption spectra, fine structure, spin singlet

**PACS:** 75.10.Dg, 76.30.-V

**DOI:** 10.7498/aps.65.107501

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204121) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2011AL021).

† Corresponding author. E-mail: [scu\\_txm@163.com](mailto:scu_txm@163.com)