

低温强磁场下 $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 中 Er^{3+} 离子基态的理论研究*

成海英¹, 杨翠红², 张锡娟³

- (1. 盐城工学院 基础教学部, 江苏 盐城 224000 ;
2. 中国科学院 固体物理所, 安徽 合肥 230031 ;
3. 扬州大学 物理科学与技术学院, 江苏 扬州 225002)

摘要:用量子理论计算了单晶 $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (简称为 ErGaG) 石榴石的 Er^{3+} 离子基态⁴ $\text{I}_{15/2}$ 的基本特性。在晶场作用下, Er^{3+} 离子的能级是二重简并的, 劈裂的能级与晶场系数有关。在外加磁场的作用下, 简并态消除, 并且随着外磁场的增大, 劈裂能级间距也增大。能级与能级之间出现了相互作用。当外磁场为零时, 磁化强度为零, 体现了 ErGaG 是顺磁材料。

关键词: 非线性 磁性 磁化强度; 磁场 晶场

中图分类号: O441.2

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2005)04-0043-04

顺磁物质磁化满足居里-外斯定律的性质已为大家所熟知。近年来顺磁物质在低温区域、强场条件下表现出一系列特殊的行为成为人们关心的新的热点^[1~6]。1998年, M. Guillot^[7]等人在低温4.2K条件下对单晶 ErGaG 石榴石的磁特性进行了实验研究, 描述了强磁场下 ErGaG 特有的一些磁性现象, 主要表现为在弱磁场下磁化强度 M 与外磁场 H 成线性关系, 而在强磁场作用下趋于饱和。根据玻尔兹曼分布在低温4.2K时, 电子主要分布在基态。为了解释上述实验现象, 我们有必要深入研究 ErGaG 的基态的一些特性。 Er^{3+} 离子的基组态的谱项分别为⁴ $\text{I}_{15/2}$ 、⁴ $\text{I}_{13/2}$ 等, 由于⁴ $\text{I}_{13/2}$ 的能量比⁴ $\text{I}_{15/2}$ 的高出6480 cm^{-1} , 所以我们只需要考虑基组态⁴ $\text{I}_{15/2}$ 的基本特性。

1 理论

1.1 Er^{3+} 离子的哈密顿量

对顺磁晶体的量子理论解释, 通常考虑晶场、自旋-轨道耦合、塞曼作用共同引起磁性离子基态能级的劈裂, 从而导致宏观介质的磁化。在 ErGaG 晶体中存在各种相互作用。 Er^{3+} 离子在 ErGaG 材料中的哈密顿量可表示为

$$H = H_0 + H_c + H_{so} + H_B \quad (1)$$

式中 H_0 为自由 Er^{3+} 离子的哈密顿量, H_c 表示晶场作用哈密顿量, H_{so} 表示自旋-轨道耦合作用哈密顿量, H_B 是在外磁场作用下的哈密顿量。具体表达式为

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{z^* e^2}{4\pi \epsilon_r} \quad (2)$$

$$H_{so} = \xi \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3)$$

$$H_c = \sum_k \sum_q A_{kq} r^k Y_{kq} [\theta_1, \varphi_1]$$

$$\text{其中 } A_{kq} = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{q_j}{R_j^{k+1}} Y_{kq}^* (\theta_j, \varphi_j) \quad (4)$$

这里为 $Y_{km}(\theta, \varphi)$ 球谐函数, $k=1, 2, 3, \dots$

$$H_B = \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) \quad (5)$$

通过求解下列久期方程

$$\| \langle \varphi_i | H_0 + H_c + H_{so} + H_B | \varphi_j \rangle - E_g \delta_{ij} \| = 0 \quad (6)$$

得到能级和波函数, 并通过计算基态粒子的占有几率可得到 Er^{3+} 离子的电子磁矩

$$\bar{m} = -\mu_B \sum_g \langle g | (L_z + 2S_z) | g \rangle \rho_g \quad (7)$$

1.2 哈密顿量在耦合表象中的具体表示

由于哈密顿量中包含自旋轨道耦合项 $H_{so} =$

* 收稿日期: 2005-09-01

作者简介: 成海英(1977-), 女, 江苏盐城人, 盐城工学院助教, 硕士, 主要研究方向为材料的磁学与光学性质。

$\vec{s} \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$, 所以 $\vec{l} \cdot \vec{s} \cdot \vec{l} \neq 0, \vec{s} \cdot \vec{s} \cdot \vec{l} \neq 0$, 也就是自旋和轨道角动量都不再是好量子数。因此对于电子的能量本征态我们选择守恒量完全集 (H, l^2, j^2, j_z) 的共同本征态, 即自旋轨道的耦合表象, 基矢为 $|j, m\rangle$ 。

我们知道, 晶场跟晶体的对称性密切相关, 在相应的晶场作用下, 电子的一些简并轨道能级会发生劈裂。由于稀土石榴石属立方空间群 $Ia\bar{3}d$, 其中三价的 Er^{3+} 离子占据 C 晶位。根据 D2 对称性, 离子在晶体中的哈密顿量可以表示成

$$\begin{aligned} H_C = & \sum A_{20} r^2 Y_{20} + A_{2\pm 2} r^2 Y_{2\pm 2} + A_{40} r^4 Y_{40} \\ & + A_{4\pm 2} r^4 Y_{4\pm 2} + A_{4\pm 4} r^4 Y_{4\pm 4} + A_{60} r^6 Y_{60} \\ & + A_{6\pm 2} r^6 Y_{6\pm 2} + A_{6\pm 4} r^6 Y_{6\pm 4} + A_{6\pm 6} r^6 Y_{6\pm 6} \end{aligned} \quad (8)$$

我们通过推导计算可得, 晶场矩阵元在耦合表象中可以具体表示为

$$\langle nl^a LSJJ_z | H_c | nl^a LSJJ_z' \rangle$$

表 1 ErGaG 中 Er^{3+} 离子的晶场系数

Table1 The crystal parameter of Er^{3+} in ErGaG

cm^{-1}

	$A_{20} \langle r^2 \rangle$	$A_{20} \langle r^2 \rangle$	$A_{20} \langle r^2 \rangle$	$A_{20} \langle r^2 \rangle$	$A_{20} \langle r^2 \rangle$	$A_{20} \langle r^2 \rangle$	$A_{20} \langle r^2 \rangle$	$A_{20} \langle r^2 \rangle$	$A_{20} \langle r^2 \rangle$
$4f^{11}$	-52	72	-221	246	978	31.5	-71	657	-55

另外我们根据根据 Wigner - Ecaker^[10-11] 定理将与外磁场有关的哈密顿量的具体表示写成如下形式

$$\begin{aligned} \langle LSJJ_z | J_v | LSJJ_z' \rangle &= (-1)^{J-J_z} \langle JJ_z | 1J_v J_z \rangle \langle J | L | J \rangle \\ &= (-1)^{J-J_z} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -J_z & v & J_z \end{pmatrix} \langle J \| J \| J \rangle \\ &= (-1)^{J-J_z} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -J_z & v & J_z \end{pmatrix} (\langle J \| L \| J \rangle + 2 \langle J \| S \| J \rangle) \end{aligned} \quad (10)$$

其中:

$$\begin{aligned} \langle J \| L \| J \rangle &= (-1)^{L+S+J+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\begin{Bmatrix} J & J' & 1 \\ L & L & S \end{Bmatrix} \sqrt{L(L+1)(2L+1)} \langle LSJJ_z | S_v | LSJJ_z' \rangle \\ &= (-1)^{J+J_z} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -J_z & v & J_z \end{pmatrix} \langle J \| S \| J \rangle \end{aligned}$$

式中 v 可取 $0, \pm 1, 3j$ 和 $6j$ 系数可以从文献[12]查得

2 计算与结果讨论

自由 Er^{3+} 离子在 H_0 和 H_{so} 作用下劈裂成以下几条能级 (由低到高) $^4I_{15/2} \rightarrow 0cm^{-1}, ^4I_{13/2} \rightarrow 6480cm^{-1}, ^4I_{11/2} \rightarrow 10110cm^{-1}, ^4I_{9/2} \rightarrow 12350cm^{-1}$ 。这里选择基态 $^4I_{15/2}$ 能级为能量零点, $L=6, S=$

$$= \sum_{k,g} A_{kq} \langle r^k \rangle \langle nl^a LSJJ_z \| Y_{kq} \| nl^a LSJJ_z' \rangle \quad (9)$$

其中

$$\begin{aligned} \langle nl^a LSJJ_z \| Y_{kq} \| nl^a LSJJ_z' \rangle &= (-1)^{J-J_z} \\ &\begin{pmatrix} J & K & J' \\ -J_z & q & J_z' \end{pmatrix} (-1)^{L+S+J'+K} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\begin{Bmatrix} J & K & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix} \langle nl^a LSJJ_z \| Y_k \| nl^a LS \rangle \\ &\langle nl^a LSJJ_z \| Y_k \| nl^a LS \rangle \\ &= (-1)^J \sqrt{\frac{(2J+1)(2k+1)(2J'+1)}{4\pi}} \\ &\begin{pmatrix} l & K & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle nl^a LSJJ_z \| U^k \| nl^a LS \rangle \end{aligned}$$

其中 $\langle nl^a LSJJ_z \| Y_k \| nl^a LS \rangle$ 为约化矩阵元在 Nielson and Koser 的书可查到^[8]。在我们下面的研究计算中的取值采用文献[9]给出的值, 具体如下表 1。

1.5, $J=7.5$, 所以能级是 16 重简并。考虑到实验温度是低温 4.2K, 而且第一激发组态 $^4I_{13/2}$ 的能量比 $^4I_{15/2}$ 的高出 6480 cm^{-1} , 根据玻尔兹曼分布电子主要分布在基态 $^4I_{15/2}$, 因此我们只需考虑基组态 $^4I_{15/2}$ 对 ErGaG 磁化强度的影响。另外 Er^{3+} 离子在 H_c 和 H_b 作用下一般劈裂成几百个 cm^{-1} , 相

对于第一激发组态 $^4I_{13/2} \rightarrow 6480cm^{-1}$ 而言, $H' = H_c + H_b$ 可以看作简并微扰^[13]。考虑到外磁场 H 较小时, $H_c < H_b$, 可以将 $H' = H_c$ 作为一级微扰哈密顿量, $H'' = H_b$ 作为二级微扰哈密顿量。由塞曼效应理论可知, 在外磁场作用下原子的能级会发生进一步的劈裂, 也就是 ErGaG 石榴石 Er^{3+} 离子基组态由晶场作用后的 8 条简并能级将会消除。由于晶场作用下能级的劈裂大概在 0 到 $180cm^{-1}$ 之间, 而随着外磁场 H 的增大, 微扰项 $H'' = H_b$ 的这一项也逐渐增大, 当外磁场 H 达到 $200 \times 10^6 (4\pi)^{-1} A \cdot m^{-1}$ 时, 能级劈裂由 $\Delta E = M_j g_j \mu_B B$ (其中 $g = 1.2$) 计算可以得出能级接近 $100cm^{-1}$, 而本文所对应的实验外磁场最大达到 $300 \times 10^6 (4\pi)^{-1} A \cdot m^{-1}$, 因此即使经过晶场作用后简并态已部分消除, 但由于外磁场的作用仍可导致这邻近能级的本征态的强烈相混。所以我们将

$H'=H_B$ 对 H_0+H_C 的二级微扰选择的是近简并微扰。

2.1 晶场哈密顿量作用下的能级

当外磁场 H 为零时,仅在晶场哈密顿量 H_C 作用下的能级是二重简并的,它们分别是(1) -177.631cm^{-1} , (2) -141.2416cm^{-1} , (3) -132.5599cm^{-1} , (4) -80.26066cm^{-1} , (5) 73.292cm^{-1} , (6) 126.7694cm^{-1} , (7) 147.5496cm^{-1} , (8) 184.0821cm^{-1}

2.2 与外磁场有关的哈密顿量 H_B 作用下的能级

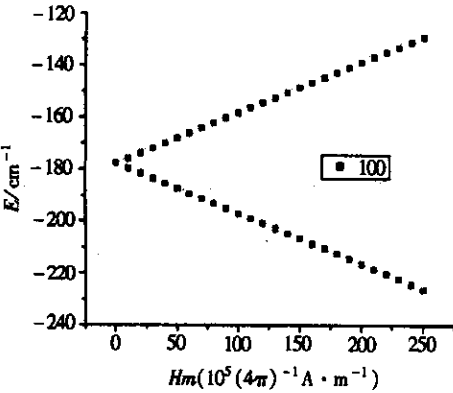


图 1 外场作用下最低能级分裂图
Fig. 1 Splitting of 1st Energy level

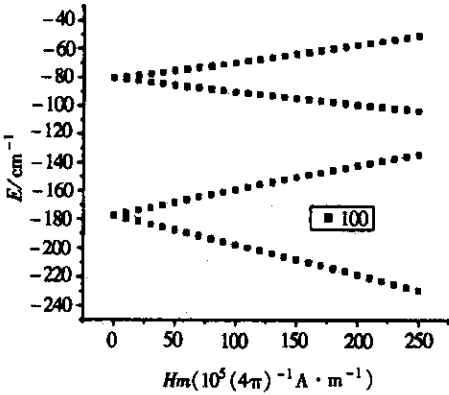


图 2 外场作用下 1、4 能级分裂图
Fig. 2 Splitting of 1st and 4th Energy level

为了清楚的得出与外磁场有关的哈密顿量 H_B 作用下基组态 $^4I_{15/2}$ 的劈裂能级和状态的变化。先将晶场哈密顿量 H_C 在基组态 $^4I_{15/2}$ 简并能级的 16 个态所张开的子空间对角化,然后将与外磁场有关的哈密顿量 H_B 对经过晶场作用之后的能态进一步进行微扰计算。图 1 我们只选择在晶场作用下最低的一条简并能级在外磁场作用下作微扰,可以看出劈裂能量随着外磁场的增大而增大,完全符合塞曼效应的特点。图 2 我们选择了第

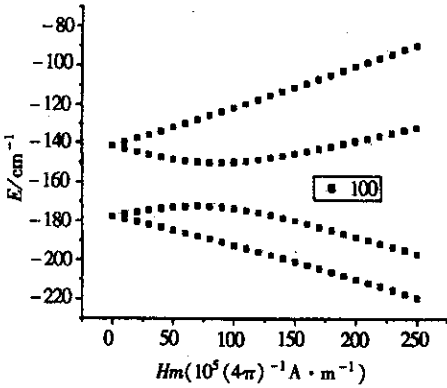


图 3 外场作用下 1、2 能级分裂图
Fig. 3 Splitting of 1st and 2th Energy level

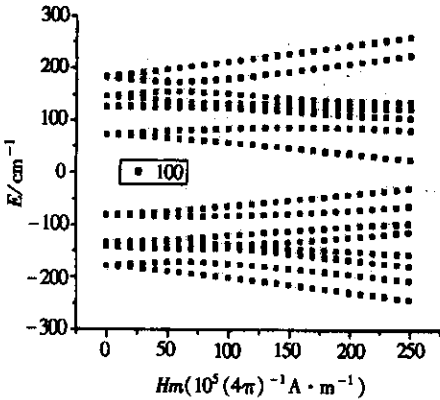


图 4 外场作用下 8 条能级分裂图
Fig. 4 Splitting of 1st to 8th Energy level

1、4 两条简并能级做近简并微扰,我们可以看出当简并能级之间的能级差比较大时,随着外磁场的增加,能级之间几乎没有相互作用。仍然符合塞曼效应的特点。图 3 我们选择第 1、2 两条简并能级做近简并微扰,与图 2 的区别在于所选择的 两条简并能级间距比较小。可以看出当外磁场比较小时,能级之间几乎没有影响,当外磁场 H 达到 $60 \times 10^6 (4\pi)^{-1} \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 时由于能级之间比较接近,能级之间出现了相互排斥作用,相邻能级之间出现了相混。图 4 我们选择了 8 条简并能级一起做简并微扰,都可以看出外磁场较低时能级之间没有相互影响。当外磁场达到一定值,使他们的能级值比较接近时能级之间就出现相互影响,状态出现了相混。因此我们上面所选择的近简并微扰是可行的,而且是必须的。

通过公式(6)、(8-10) 计算得出的能级和波函数,我们利用公式(7) 计算了当外磁场 H 为零时,磁矩为零,符合是顺磁材料的特性。当外磁场 H 不为零时,也得到与文献 6 比较一致的结论。

因此我们可以看出单晶的基组态对磁性的作用是至关键的。我们有必要具体的探讨 ErGaG 的基组态的基本特性,才能清楚的了解实验文献所报道 ErGaG 磁化和法拉第旋转特征的微观机理。

参考文献：

[1] van Pieterse L, Reid M F, Burdick G W. $4f^n - 4f^{n-1}5d$ transitions of the heavy lanthanides : experiment and theory [J]. Physical review B, 2002, 65 :045 – 114.

[2] van Pieterse L, Reid M F, Meijerink A. Reappearance of fine structure as a probe of lifetime broadening mechanisms in the $4f^n - 4f^{n-1}$ excitation spectra of Tb^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} in CaF_2 and $LiYF_4$ [J]. Physical review letter 2002, 88 (6) :067 – 405.

[3] 黄世华,由芳田. 固体中稀土离子在 $4f^{n-1}5d$ 组态 [J]. 中国稀土学报 2002,20(6) 87 – 91 .

[4] Akshaya Kamar, Rai D K, Rai S B. Optical properties of Er^{3+} ions doped in oxyfluoroborate glass [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 58 :3067 – 3075.

[5] Xu Huailiang. Jiang Zhankui. Dynamics of visible – to – ultraviolet upconversion in $YAlO_3$:1% Er^{3+} [J]. Chemical physics 2003 287 :155 – 159.

[6] GUILLOT M, SCHMIEDEL T, XU Y. Faraday rotation and magnetic properties of neodymium trifluoride under high magnetic field [J]. J Appl Phys, 1999, 85(8) 5097 ~ 5099 .

[7] GUILLOT M, SCHMIEDEL T, XU Y. Faraday rotation and magnetic properties of erbium gallium gallate under high magnetic field [J]. J Appl Phys, 1998 ,83(11) :6762 ~ 6764 .

[8] Nielson C W, Kroster G F. Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n , and f^n configurations [M]. Cambridge MIT Press.

[9] [日]近角聪信. 磁性体手册 [M]. 北京 冶金工业出版社, 1984.

[10] 马中骥编著. 物理学中的群论 [M]. 北京 科学出版社. 1998.

[11] 徐碗棠 喀兴林编著. 群论及其在固体物理中的应用 [M]. 北京 高等教育出版社. 1999.

[12] 马中骥编著. 群论习题精解 [M]. 北京 科学出版社, 2002.

[13] 曾谨言. 量子力学 [M]. 第 3 版. 北京 科学出版社, 2002.

A Study of the Ground – state of Er^{3+} Ion in $Er_3 Ga_5 O_{12}$ at Low Temperature and in High Magnetic Field

CHENG Hai – Ying¹, YANG Cui – Hong², ZHANG Xi – Juan³

- (1. Department of basic course, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224002, China ;

(2. Solid physics institute, Chinese Academy of Sciences Hefei 230031, China ;

(3. College of Physics Science & Technology, Jiangsu Yangzhou 225002, China

Abstract :This paper calculated the ground – state of Er^{3+} ion in $Er_3 Ga_5 O_{12}$ at low temperatures and in high magnetic field by using quantum theory. The crystal field influences the splitting of energy levels and the energy is double degenerate. The degree of splitting is increasing on the crystal field coefficient. If is influenced by the applied magnetic field the degeneration disappears and some inter – acting occurs. The magnetic intensity is zero when the applied is zero prove the $Er_3 Ga_5 O_{12}$ is paramagnetic.

Keywords :nonlinear ;magnetism ;magnetic intensity ;crystal field