

© 1991

АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ИТТРИЕВОГО ФЕРРИТА-ГРАНАТА С УЧЕТОМ ЛОКАЛЬНЫХ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В. В. Алжкеев, В. В. Дружинин, Р. В. Писарев

Показано, что при расчете спектра ионов Fe^{3+} иттриевого феррита-граната (YIG) нельзя пренебрегать тригональным и тетрагональным искажениями в октаэдрической (a) и тетраэдрической (d) подрешетках от более высокой симметрии кубического поля. Вклады этих искажений дают расщепления и сдвиги уровней $\approx 10^3 \text{ см}^{-1}$, что сопоставимо с расстоянием между энергиями уровней в группах высокой симметрии O_h и T_d . Проведен расчет расщепления термов ионов Fe^{3+} (a) и Fe^{3+} (d) со спином $S=5/2$ путем прямой диагонализации матрицы кристаллического поля, который дает хорошее совпадение с экспериментом, новую классификацию полос поглощения и устраняет противоречия теоретических подходов предыдущих работ.

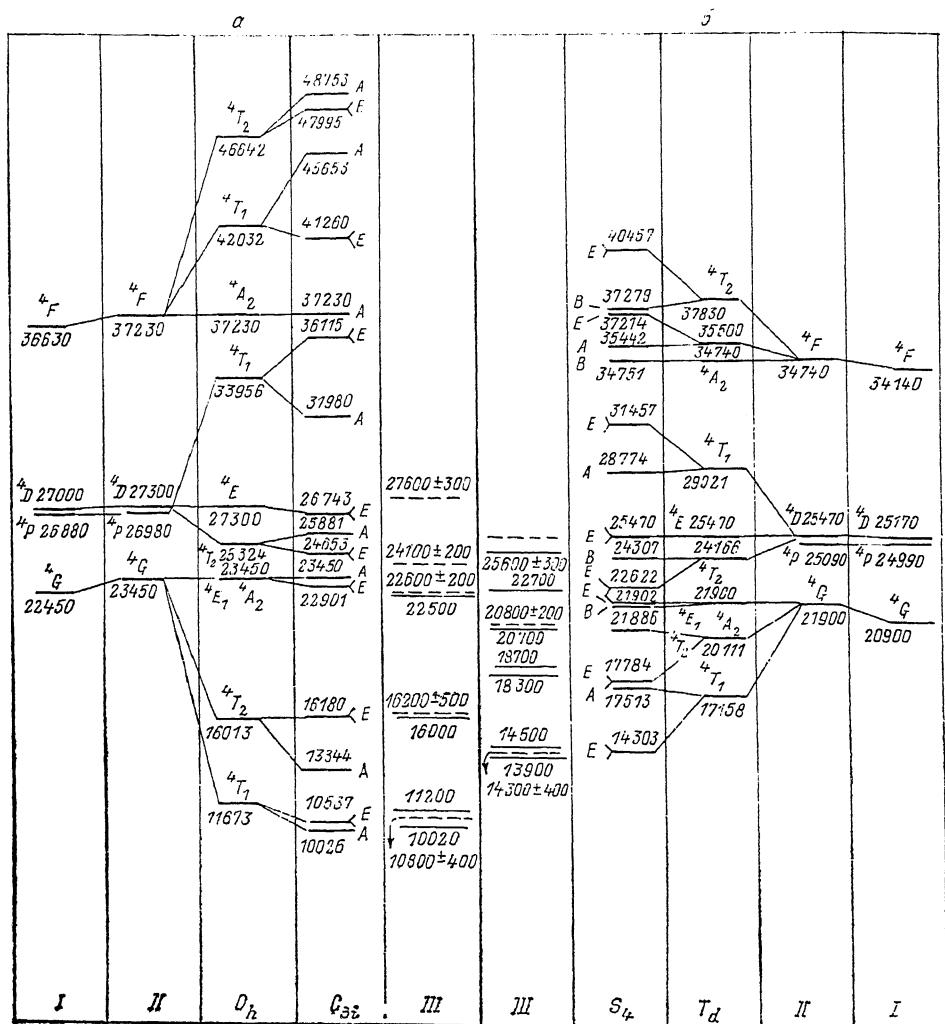
Анализ спектра $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в видимом диапазоне частот, несмотря на ряд работ в этой области [1-5], указывает на неоднозначности и неполноту его интерпретации, что связано со следующими трудностями: а) большая ширина полос поглощения ($\Delta\omega=10^{-3} \text{ см}^{-1}$), наложение спектров ионов Fe^{3+} (a) из октаподрешеток и Fe^{3+} (d) из тетраподрешеток, непрозрачность образца (коэффициент поглощения $k \approx 450 \div 1500 \text{ см}^{-1}$); б) сложный характер гамильтониана задачи, так как помимо кристаллических полей (КП) кубической симметрии необходимо учитывать КП низкосимметричных локальных искажений, а также принимать во внимание спин-орбитальное и сравнимое с ним большое обменное взаимодействие. Последнее обстоятельство усложняет теоретический анализ задачи, поскольку возникает большое число параметров. Даже если учитывать только КП кубической симметрии, в задаче возникает 8 параметров: параметры Рака B (a , d) и C (a , d), параметр Триса α (a , d) и параметр КП Dq (a , d), которые имеют разные значения для обеих подрешеток. В [5] такой расчет был произведен по критерию минимума

$$F = \sum_{i=1}^n |E_s - E_r|/n,$$

E_s и E_r — экспериментальные и расчетные уровни энергии ионов со спином $S=5/2$ при наличии только шести параметров (α (a) = α (d) = 0). Несмотря на хорошее согласие с экспериментом ($F < 100 \text{ см}^{-1}$), при таком подходе возникают, как отмечалось в [3], следующие отклонения от общепринятой методики: 1) сильно меняется параметр B при переходе от Fe^{3+} (a) к Fe^{3+} (d), B (a)/ B (d) = 1.5. Этого не должно быть, так как B и C — характеристики сильного внутриатомного электростатического поля и, по данным многочисленных работ [6, 7], в КП они не более чем на 20—25 % уменьшаются от значения в «свободном» ионе. 2) Отношение C (a)/ B (a) = 7.1, что сильно отличается от значений $C/B = 4.5 \div 4.9$, применяемых для объяснения спектра ионов Fe^{3+} в других соединениях [7]. Кроме того, в [3] был приведен ряд соображений, основанных на данных

по магнитооптике, в пользу того, что полоса поглощения в области $14\ 300\text{ см}^{-1}$, приписываемая в [1, 4, 8] иону $\text{Fe}^{3+}(a)$, на самом деле принадлежит $\text{Fe}^{3+}(d)$. В [3] указывалось, что этот факт улучшает отношения $B(a)/B(d)$ и C/B в сторону статистически более оправданных величин.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по оптическим и магнитооптическим свойствам $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, температурные



Сопоставление результатов расчета расщепления квартетных термов иона Fe^{3+} с экспериментальными данными [2-4], показанными в средней части диаграммы.

a — диаграмма для октаэдрического иона $\text{Fe}^{3+}(a)$. Параметры Рака: $B=650\text{ см}^{-1}$, $C=3190\text{ см}^{-1}$; поправка Триса $\alpha=50$; параметр кубического кристаллического поля $Dq=1400$; b — то же для тетраэдрического иона $\text{Fe}^{3+}(d)$. $B=610\text{ см}^{-1}$, $C=2960\text{ см}^{-1}$, $\alpha=50$, $Dq=-850$. I — параметры Рака, II — параметры Рака с поправкой Триса, III — экспериментальные данные.

и концентрационные зависимости интенсивностей полос поглощения требуют более адекватного анализа спектра $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, чем, например, в [5]. С другой стороны, учет только поля кубической симметрии (группа O_h для $\text{Fe}^{3+}(a)$ и группа T_d для $\text{Fe}^{3+}(d)$) и пренебрежение КП низкой симметрии, обусловленным локальным искажением окружения магнитных ионов (от O_h к тригональной группе C_{3v} и от T_d к тетрагональной группе S_4), как показано ниже, во-первых, дает погрешность, сопоставимую с расстоянием между уровнями ($\Delta\omega=10^{-3}\div 10^{-4}\text{ см}^{-1}$), а во-вторых, не учитывает расщепление уровней такого же порядка. Для иллюстрации рассмотрим ближайшее окружение (четыре иона O^{2-}) $\text{Fe}^{3+}(d)$ со следую-

щими реальными координатами [8]: $(\mp a, \mp b, c)$ и $(\mp b, \pm a, -c)$, где $a=(0.25-\bar{z})a_0$, $b=\bar{y}a_0$, $c=(0.125+\bar{x})a_0$, $a_0=12.375 \text{ \AA}$ — постоянная решетки, $\bar{x}=-0.0247$, $\bar{y}=0.0572$, $\bar{z}=0.1492$ — параметры решетки $Y_3Fe_5O_{12}$. Этот набор $\{x, y, z\}$ дает группу S_4 , т. е. искаженный тетраэдр. Если взять $\bar{x}=-0.0367$, $\bar{y}=0.0621$, $\bar{z}=0.1413$, то окружение Fe^{3+} имеет симметрию T_d ; при этом расстояния $O^{2-}-Fe^{3+}$ (d) не меняются и составляют $R_0=0.1532a_0$ в обоих случаях. Далее за счет поворота вокруг оси z (глобальная система координат связана с осями C_4 элементарной ячейки $Y_3Fe_5O_{12}$) на угол $\varphi=-\pi/3$ переходим в «правильную» локальную систему, в которой координаты ионов O^{2-} как неискаженного (T_d), так и искаженного, т. е. реального (S_4), окружения имеют величины $(0, \pm 0.1252, 0.0883)$, $(\pm 0.1252, 0, -0.0883)$ и $(0, \pm 0.1159, 0.1003)$, $(\pm 0.1159, 0, -0.1003)$ в ед. a_0 соответственно. Параметры КП оценим в модели точечных зарядов

$$B_{20} = \frac{Ze_0^2 \langle r^2 \rangle}{2R_0^5} \sum_{i=1}^4 (3z_i^2 - R_0^2),$$

$$B_{40} = -\frac{Ze_0^2 \langle r^4 \rangle}{8R_0^7} \sum_{i=1}^4 \{35z_i^4 - 30z_i^2 + 3\}. \quad (1)$$

Тут $Z=-2$ — заряд иона кислорода. Для первого набора имеем: $B_{20}(T_d)=0$, $B_{40}(T_d)=-0.784 e_0^2 \langle r^4 \rangle / R_0^5$; для второго (реального) набора: $B_{20}(S_4)=1.14 e_0^2 \langle r^2 \rangle / R_0^3$, $B_{40}(S_4)=-0.857 e_0^2 \langle r^4 \rangle / R_0^5$. Оценка $B_{20}(S_4)$ при $\langle r^2 \rangle = 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $R_0=1.896 \text{ \AA}$ дает $B_{20}(S_4) \simeq 10^4 \text{ см}^{-1}$, т. е. величину порядка расстояния между экспериментальными значениями уровней ионов Fe^{3+} (см. рисунок).

Примерно такая же величина получается при оценке $B_{20}(C_{3i})$ в окружении искаженного октаэдра иона $Fe^{3+}(a)$. Отсюда видно, что расчет спектра ионов $Fe^{3+}(a)$ и $Fe^{3+}(d)$ в $Y_3Fe_5O_{12}$ необходимо проводить при учете полного гамма-тонниана КП в реальной локальной симметрии. В работе [5] имеется указание на большую величину низкосимметричных искажений, где также в модели точечных зарядов (МТЗ) был проведен расчет параметров КП B_{kq} . При этом оказалось, что отношение $B_4^4(d)/B_4^0(d) \sqrt{5/14}=0.65$, а $B_4^2(a)/B_4^0(a) \sqrt{10/7}=0.85$. Это указывает на сильное понижение симметрии кубического поля, так как для кубического поля эти отношения равны единице. Отсюда видно, что вклады искажений групп C_{3i} и S_4 составляют $\simeq 20 \div 30 \%$ от вкладов O_h и T_d , т. е. $\simeq 2000 \div 3000 \text{ см}^{-1}$. Трудность оценки вкладов искажений состоит в том, что в конфигурации $3d^5$ все диагональные элементы КП равны нулю и искажения в первом приближении не проявляются. Реально их вклад проявляется только за счет недиагональных элементов между термами конфигурации $3d^5$ [9].

Расчет параметров КП осуществляется по МТЗ в сфере до 36 \AA в системе координат, совпадающей с тремя осями C_4 элементарной ячейки $Y_3Fe_5O_{12}$. Положение ионов Fe^{3+} , O^{2-} , x^{3+} в этой системе координат дано в [8]. Использовались параметры решетки: $a_0=12.376 \text{ \AA}$, $x=-0.0247$, $y=0.0572$, $z=0.1492$. Поскольку эта система координат не совпадает с локальными осями симметрии ионов Fe^{3+} , то оператор КП имеет вид

$$\hat{V}_{kp} = \sum_{k=2,4} \sum_{q=-k}^k (B'_{kq} + iB''_{kq}) T_q^k, \quad (2)$$

где B'_{kq} и B''_{kq} — действительная и мнимая части параметров КП, $B_{kq} = B'_{kq} + iB''_{kq}$, $T_q^k = \sqrt{2\pi/(2k+1)} \sum_{i=1}^k Y_{kq}(Q_i - \varphi_i)$, Y_{kq} — сферические гармоники.

$$B_{kq} = (-1)^{q+1} e_0^2 \sum_{j=1}^N z_j \langle r^k \rangle \sqrt{2\pi} Y_{kq}(Q_j \varphi_j) / \sqrt{2k+1} R_j^{k+1}, \quad (3)$$

где R_j — расстояние до j -лиганда, z_j — его заряд в ед. e_0 . Матричный элемент вычисляется по формулам

$$\begin{aligned} & \langle 3d^5 SLM_S M_L | T_q^k | \cdot 3d^5 S' L' M_S M'_L \rangle = \\ & = (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & K & L' \\ -M_L & q & M'_L \end{pmatrix} (2 \| C^k \| 2) \langle 3d^5 S L \| U^k \| 3d^5 S' L' \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Приведенные матричные элементы, входящие в (4), даны в [10, 11].

С точки зрения алгоритмизации расчета, такой общий подход в отличие от традиционного через эквивалентные операторы более прост и нагляден, но требует большого количества вычислительных операций, реализация которых производится на ЭВМ. Входящие в расчет параметры Рака $B(a, d)$, $C(a, d)$ для определенности взяты из статьи [3], в которой показано, что с учетом только кубической симметрии поля полоса при 14 300 см^{-1} соответствует иону $\text{Fe}^{3+}(d)$. При этом $B(a) = 650 \text{ см}^{-1}$, $C(a) = 3190 \text{ см}^{-1}$, $B(d) = 610 \text{ см}^{-1}$, $C(d) = 2960 \text{ см}^{-1}$. Их отношения $C(a)/B(a) = 4.9$ и $C(d)/B(d) = 4.7$ соответствуют общепринятым значениям, так же как и их величины [7]. Поправка Триса α бралась равной 50 см^{-1} , что также близко к данным по ионам Fe^{3+} в разных решетках [7]. Этот параметр дает сдвиг уровня $\Delta E(SL) = \alpha L(L+1)$. Величины параметров кристаллического поля B_{kq} рассчитывались по (3) суммированием по всем ионам решетки в шаре с радиусом $R = 3a_0$, $a_0 = 12.376 \text{ \AA}$ — постоянная решетки YIG. При этом неизвестными параметрами расчета являются только $\langle r^2 \rangle$ и $\langle r^4 \rangle$. Для $\text{Fe}^{3+}(a)$ принято $\langle r^2 \rangle_a = 1.89 a_B^2$, $\langle r^4 \rangle_a = 12.8 a_B^4$, a_B — борковский радиус, что близко к литературным данным [12]. Поскольку $B = F_2 - 5F_4$, $C = 35F_4$ (F_2 и F_4 — параметры Слейтера) и считая, что $F_2 \propto \langle r^2 \rangle$, $F_4 \propto \langle r^4 \rangle$, имеем $F_2(a)/F_2(d) = \langle r^2 \rangle_a / \langle r^2 \rangle$ и $F_4(a)/F_4(d) \simeq \langle r^4 \rangle_a / \langle r^4 \rangle$. Это дает $\langle r^2 \rangle_a = 1.75 a_B^2$, $\langle r^4 \rangle_a = 11.78 a_B^4$. Таким образом, в расчете используются по существу два свободных параметра $\langle r^2 \rangle_a$, $\langle r^4 \rangle_a$.

В общей системе координат оси симметрии локального окружения имеют три разных положения для ионов $\text{Fe}^{3+}(d)$ и два для ионов $\text{Fe}^{3+}(a)$, что дает различные наборы B_{kq} , различающиеся унитарным преобразованием. Но расчетные спектры для различных положений $\text{Fe}^{3+}(a, d)$ одинаковы. Это являлось одной из тестовых проверок расчета. Нами использовано положение иона $\text{Fe}^{3+}(a)$ с окружением ионов O^{2-} : $\{\mp x; \mp y; \pm z\}$ и даже циклическая перестановка: и положение $\text{Fe}^{3+}(d)$ с окружением: $\{\pm(0.25-z); \pm y; (0.125+x)\}$ и замена $z_j \rightarrow -z_j$, $(-x_j) \leftrightarrow y_j$.

Параметры КП в основной системе координат (в см^{-1})

kq	Октаэдр		Тетраэдр	
	B'_{kq}	B''_{kq}	B'_{kq}	B''_{kq}
20	0	0	-1986	0
2±1	∓4361	4361	0	0
2±2	0	∓4361	2433	0
40	10149	0	-12318	0
4±1	±9844	-15226	0	-5966
4±2	0	∓7611	5444	0
4±3	∓11858	2383	0	-2255
4±4	+6064	∓13397	-11475	0

Параметры КП в МТЗ, рассчитанные нами, приведены в таблице, а расщепление уровней ионов $Fe^{3+}(a)$ и $Fe^{3+}(d)$ в поле низкой (C_{3i} и S_4) и высокой симметрии (O_h и T_d) — на рисунке. При расчете спектров КП кубической симметрии параметры $Dq(d)$ и $Dq(a)$ брались равными -650 и 1400 cm^{-1} соответственно. Эти величины получаются из формул для октаэдра $Dq(a) = B_{40}/21 = Ze^2 \langle r^4 \rangle_a / (R_0^5 \cdot 6)$ и тетраэдра $Dq(d) = 2Ze^2 \times \langle r^4 \rangle_d / 27R_0^5$. Так как $Z = -2$, $R_a = 1.89$ Å, где $Dq(d) = -650$ cm^{-1} , а так как $R_d = 1.9$ Å, то $Dq(a) = 1400$ cm^{-1} . Именно величины такого порядка брали авторы предыдущих расчетов. Из рисунка видно, что расщепление в поле низкой симметрии достигает $\Delta E \approx 3000$ cm^{-1} . Сопоставление с экспериментом также дает близкое совпадение почти по всем уровням. Что касается широкой полосы при $13\,900$ — $14\,500$ cm^{-1} , которая в [1, 4, 5] приписана $Fe^{3+}(a)$, то, согласно нашему расчету, ее следует отнести к $Fe^{3+}(d)$, так же как и в [3], хотя в спектре иона $Fe^{3+}(a)$ наш расчет дает уровень ${}^4G^1T_2A_1$ при $13\,344$ cm^{-1} в этой же области спектра.

Список литературы

- [1] Wood D. S., Romeika J. P. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 3. P. 1038—1045.
- [2] Scott L. B., Lacklison D. E., Page J. L. // Phys. Rev. 1974. V. B10. N 3. P. 971—980.
- [3] Кривчевцов Б. Б., Очлов О., Писарев Р. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2404—2412.
- [4] Кричик Г. С., Кучера М., Горбунова В. Ф., Гушин В. С. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 2. С. 405—412.
- [5] Vien T. K., Dormann J. L., Le Lall H. // Phys. Stat. Sol. 1975. V. B. 71. N 2. P. 731—739.
- [6] Дружинин В. В. // ФТТ. 1996. Т. 9. № 10. С. 2464—2469.
- [7] Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. // Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. С. 183.
- [8] Паромов А. С., Смольков Н. А. // Сб. «Антиферромагнетизм и ферриты». М., 1962. С. 127.
- [9] Дружинин В. В. // Опт. и спектр. 1967. Т. 22. № 6. С. 824—827.
- [10] Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1961.
- [11] Nielson C. W., Koster L. F. Spectroscopic coefficients for the p^h, d^h, f^h configurations. Cambridge, 1963.
- [12] Альтшулер А. С., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972.

Московский
инженерно-физический институт
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
4 апреля 1991 г.