

文章编号 :0253-2239(2001)12-1501-05

Ce:YIG 光吸收谱的微观机理及理论计算*

胡华安¹⁾ 何华辉²⁾ 梅延玲³⁾ 王邦中¹⁾

(1), 军事经济学院军用物资系, 武汉 430035
(2), 华中理工大学电子科学与技术系, 武汉 430074
(3), 湖北民族学院电气工程与应用物理系, 恩施 445000

摘要: 利用离散变分-X α 方法,对 Ce:YIG 的电子结构进行了计算.结果显示,由于 Ce³⁺ 的掺入,在 Ce³⁺ 的 5d、4f 电子以及 Fe³⁺ 的 3d 电子之间形成了自旋-轨道劈裂较大的杂化轨道,同时存在 Fe³⁺(3d)→Ce³⁺(4f)的电子跃迁,它们对光吸收有重要的贡献,可能是 1.45 eV 和 2.1 eV 两个跃迁中心的来源,与此相关的跃迁中心数与 Ce³⁺ 离子的浓度成正比,在 1.0 eV~3.2 eV 范围内,对不同的掺 Ce 量的光吸收谱进行了计算,结果与实验符合较好.

关键词: Ce:YIG;光吸收;微观机理;电子跃迁;离散变分-X α 方法

中图分类号:O436.4 文献标识码:A

1 引 言

与通用的 YIG、GdBiIG 等材料相比,掺 Ce 钇铁石榴石(Ce:YIG)具有更大的法拉第旋转和低廉的制备成本等特点,并由此成为最具发展前途的新型磁光材料之一,在光通信和光信息处理领域有着广阔的发展远景.考虑到光学器件实际应用上的需要,薄膜材料必须具有低的光吸收,因此,有必要深入分析 Ce 的掺入对钇铁石榴石光吸收影响的机理,从而为降低其光吸收提供理论指导.关于光吸收机理的研究,已有一些工作^[1,2],在我们以前的研究中,曾经从唯象的角度对其光吸收机理进行了研究^[3],但这些工作大多是定性的,对吸收谱的计算是采用单电子跃迁模型进行拟合计算的结果,并没有考虑由于激发态的自旋-轨道劈裂对光吸收的影响.为此,我们对 Ce:YIG 的电子结构进行了计算,在此基础上分析了影响光吸收的因素并对光吸收谱进行了计算.

2 电子结构的计算

利用离散变分-X α 方法^[4],取 Ce:YIG 中 (Ce³⁺Fe₆³⁺O₈²⁻)⁵⁺ 原子簇作了计算.在 YIG 中 Ce³⁺ 离子替代的是处于 c 位的 Y³⁺ 离子,因此

(Ce³⁺Fe₆³⁺O₈²⁻)⁵⁺ 原子簇中有一个 c 位的 Ce,四个 a 位的 Fe 和两个 d 位的 Fe,以及八个 O 构成.坐标原点取在 c 位的 Ce 上,属 C₂ 点群对称性,Z 轴为最高对称轴,其中八个 O 和处于 c 位的 Ce 构成十二面体.

为了考察费米面附近的能态密度,给出了费米面两侧 -3.5 eV~3.5 eV 之间相应的各态及波函数,如表 1 和表 2 所示.从表 1 和表 2 可以看出,在费米面两侧 -3.5 eV~3.5 eV 之间的态主要为 Fe(a)_{3d} 和 Fe(d)_{3d} 态的贡献,因而 3d 轨道的分态密度分别集中在费米面两侧一条很窄的带里,有很强的交换作用和很强的局域性,O_{2p} 和 Fe_{3d} 之间的耦合作用较弱.由于 Ce³⁺ 的掺入,在 -3.5 eV~3.5 eV 之间,有部分 Ce_{5d} 轨道和 Ce_{4f} 轨道与 Fe_{3d} 轨道重叠,形成耦合轨道.说明 Ce_{5d} 轨道和 Ce_{4f} 轨道与 Fe_{3d} 轨道有较强的耦合作用.根据文献[4]的计算,Ce_{5d} 轨道和 Ce_{4f} 轨道的自旋-轨道耦合系数都很大,当它们与 Fe_{3d} 形成耦合轨道时,导致了耦合轨道的自旋-轨道劈裂有所增大.另外,从表 1 和表 2 还可以看出,有一部分 Ce_{4f} 单态在费米面附近 1.9 eV 以下存在,由于它们的存在,从而导致了一部分新的跃迁,这一部分跃迁可能对磁光效应特别是光吸收的影响较大.

因此,对于 Ce³⁺ 离子的掺入,存在 Fe(a)³⁺→Fe(d)³⁺ 和 Fe(d)³⁺→Fe(a)³⁺ 之间的电子跃迁,但这里由于有部分轨道形成 Ce_{5d}、Ce_{4f} 和 Fe_{3d} 之

* 国家自然科学基金(59702006)和湖北省自然科学基金资助课题.

间的耦合轨道,且耦合轨道的自旋-轨道劈裂增大, 存在新的电子跃迁即 $Fe^{3+}(3d) \rightarrow Ce^{3+}(4f)$, 这种从而使跃迁在这一部分耦合轨道之间存在; 另外还 跃迁对磁光效应的可能比较大。

Table 1. Valence orbital energies and wavefunction component of $(Ce^{3+} Fe_6^{3+} O_8^{2-})^+$ cluster (A Representation)

orbits	E/eV	Ce_{6s}	Ce_{5p}	Ce_{5d}	Ce_{4f}	$Fe(a)_{4s}$	$Fe(a)_{4p}$	$Fe(a)_{3d}$	$Fe(d)_{4s}$	$Fe(d)_{4p}$	$Fe(d)_{3d}$	O_{2s}	O_{2p}	O_{3s}
22A ⁺	-4.2287			0.01			0.01	0.91					0.06	0.01
23A ⁺	-1.8442						0.02	0.88				0.02	0.03	0.04
24A ⁺	-1.6000					0.01		0.91					0.05	0.02
25A ⁺	-1.3415			0.01				0.92					0.02	0.04
26A ⁺	-0.8871			0.02				0.78	0.01		0.01		0.08	0.10
27A ⁺	-0.4218	0.01		0.03		0.02		0.77	0.01		0.01		0.07	0.08
28A ⁺	0.2204	0.12		0.36	0.01	0.05	0.03	0.07	0.02		0.10		0.09	0.16
29A ⁺	0.6204			0.24	0.13	0.02	0.03	0.10	0.02		0.29		0.08	0.10
30A ⁺	1.3470			0.13	0.01	0.01	0.02	0.09	0.01	0.02	0.56		0.04	0.12
31A ⁺	1.6436	0.03		0.14	0.44	0.01	0.01	0.03	0.01		0.22	0.01	0.04	0.07
32A ⁺	1.8313		0.01	0.04	0.18	0.04	0.03	0.10	0.02	0.01	0.24		0.09	0.25
33A ⁺	2.0953				0.10	0.01			0.01		0.81		0.03	0.03
34A ⁺	2.4545			0.04	0.04	0.01				0.01	0.86		0.01	0.03
35A ⁺	2.6772	0.01		0.09	0.06	0.01			0.02	0.01	0.78		0.02	0.01
36A ⁺	2.9688			0.01	0.02	0.02			0.01	0.03	0.84		0.02	0.05
37A ⁺	3.5566	0.01		0.54	0.15				0.01		0.20		0.07	0.03
38A ⁺	3.7715	0.01		0.06	0.63	0.02	0.01	0.01	0.02		0.18		0.04	0.03
39A ⁺	4.2042			0.16	0.14	0.01	0.01		0.01	0.01	0.63		0.03	
20A ⁻	-3.2926										0.94		0.04	0.02
21A ⁻	-3.0150			0.01							0.93		0.06	
22A ⁻	-2.7076									0.01	0.94		0.04	
23A ⁻	-1.5592			0.01	0.01						0.92		0.05	0.01
24A ⁻	-0.2177	0.02		0.07	0.02	0.02	0.01	0.30	0.05		0.02		0.11	0.37
25A ⁻	0.2395	0.04		0.14	0.01	0.01		0.76	0.01				0.02	0.02
26A ⁻	0.4490	0.02		0.05			0.01	0.86	0.01				0.01	0.04
27A ⁻	0.5633	0.05		0.44	0.03	0.01	0.02	0.31	0.01		0.01		0.06	0.06
28A ⁻	0.9334		0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.57	0.04		0.01		0.07	0.24
29A ⁻	0.9959	0.02		0.09	0.01	0.01	0.01	0.74	0.02				0.02	0.09
30A ⁻	1.3878			0.01	0.02			0.94					0.01	0.02
31A ⁻	1.8150	0.01		0.04	0.82			0.06			0.01		0.04	
32A ⁻	2.1307		0.01	0.08	0.01	0.04	0.03	0.53	0.04		0.01		0.08	0.18
33A ⁻	3.1810			0.02	0.16	0.01	0.03	0.61	0.02			0.01	0.07	0.07
34A ⁻	3.5538	0.01		0.76	0.05		0.01	0.05	0.01	0.01		0.01	0.06	0.02
35A ⁻	3.6191			0.02	0.07	0.01	0.01	0.86				0.01	0.02	
36A ⁻	3.8504			0.07	0.54			0.32					0.03	0.01

Table 2. Valence orbital energies and wavefunction component of $(\text{Ce}^{3+} \text{Fe}_6^{3+} \text{O}_8^{2-})^{\ddagger}$ cluster (B Representation)

orbits	E/eV	Ce_{5p}	Ce_{5d}	Ce_{4f}	$\text{F}(a)_{4s}$	$\text{F}(a)_{4p}$	$\text{F}(a)_{3d}$	$\text{F}(d)_{4p}$	$\text{F}(d)_{3d}$	O_{2s}	O_{2p}	O_{3s}
22B ⁺	-4.2205					0.01	0.92				0.06	0.01
23B ⁺	-3.8341	0.08		0.01	0.01		0.11		0.01		0.20	0.58
24B ⁺	-1.8177	0.01		0.01		0.02	0.82		0.01	0.02	0.04	0.07
25B ⁺	-1.5810				0.01		0.91				0.06	0.01
26B ⁺	-1.2898						0.96		0.01		0.01	0.02
27B ⁺	-0.8925		0.03	0.01			0.79		0.02		0.06	0.08
28B ⁺	-0.2939		0.02	0.02	0.01		0.83		0.01		0.07	0.04
29B ⁺	0.5225	0.01	0.08	0.03	0.08	0.03	0.18		0.14		0.10	0.36
30B ⁺	1.5157		0.01	0.83		0.01	0.02		0.05		0.02	0.05
31B ⁺	1.7796	0.01	0.23	0.15	0.02	0.02	0.03		0.18		0.13	0.23
32B ⁺	2.0844		0.03	0.02					0.93		0.02	
33B ⁺	2.3783		0.10	0.42	0.02	0.02	0.05		0.28	0.01	0.05	0.06
34B ⁺	2.5552		0.03	0.05			0.01		0.87		0.01	0.02
35B ⁺	3.0695	0.01	0.27	0.39			0.01	0.01	0.19	0.01	0.10	0.02
36B ⁺	3.7089		0.05	0.02	0.07	0.01		0.05	0.69		0.07	0.04
37B ⁺	3.9457		0.04	0.66	0.09	0.01		0.01	0.12	0.01	0.03	0.03
20B ⁻	-3.1103	0.01							0.88		0.05	0.05
21B ⁻	-2.6586				0.01		0.02	0.01	0.72	0.01	0.17	0.05
22B ⁻	-1.9592	0.01					0.01	0.01	0.66	0.01	0.17	0.12
23B ⁻	0.2939						0.983					
24B ⁻	0.3810				0.01		0.93	0.01	0.02		0.01	0.02
25B ⁻	0.7265		0.07	0.05	0.01		0.44	0.04	0.08		0.06	0.23
26B ⁻	0.9361			0.01			0.98					
27B ⁻	1.3415		0.06	0.20	0.01		0.64	0.01	0.01		0.02	0.06
28B ⁻	1.4422		0.01	0.30			0.66		0.01		0.01	0.01
29B ⁻	1.7334		0.18	0.49	0.01	0.01	0.17	0.01	0.01	0.01	0.03	0.07
30B ⁻	2.0245		0.34	0.16		0.01	0.13	0.01	0.01		0.18	0.17
31B ⁻	2.7783		0.07	0.63	0.02		0.06	0.01	0.01		0.06	0.14
32B ⁻	3.3361		0.01	0.11	0.01	0.02	0.67	0.01	0.01	0.01	0.02	0.12
33B ⁻	3.6518		0.01	0.02	0.01	0.01	0.91			0.02	0.02	
34B ⁻	3.7606	0.01	0.14	0.30	0.04		0.38	0.02	0.01		0.02	0.09

$(2m\omega_i/\eta)|g|x|e|^2$ 为线偏振光的振子强度, e 和 m 分别为电子电荷及质量。对于八面体和四面体, 我们设

$$N_1 = 16/a^3, \quad N_2 = 24/a^3, \quad (3)$$

其中 a 为晶格常数。

对抗磁型跃迁, 有

$$\alpha = \frac{4\pi N e^2 \omega}{c n m} \times \sum_i \left\{ \frac{2f_i \omega \Gamma_i}{[(\omega_i - \Delta_i)^2 - \omega^2 + \Gamma_i^2] + 4\omega^2 \Gamma_i^2} + \frac{2f_i \omega \Gamma_i}{[(\omega_i + \Delta_i)^2 - \omega^2 + \Gamma_i^2] + 4\omega^2 \Gamma_i^2} \right\}, \quad (4)$$

其中 f_i 为振子强度, Δ_i 为激发态的自旋-轨道劈裂能。对顺磁型跃迁, 有

3 光吸收谱的理论计算

YIG 的光吸收系数 α 由下式给出

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda n} \epsilon''_{11} = \frac{\omega}{c n} \epsilon''_{11}, \quad (1)$$

以及

$$\epsilon''_{11} = \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_i \frac{\rho_e^{(0)} f_i^x 2\omega \Gamma_i}{(\omega_i^2 - \omega^2 + \Gamma_i^2)^2 + 4\omega^2 \Gamma_i^2}, \quad (2)$$

其中 ω 为入射光的频率, ω_i 为基态 $|g\rangle$ 和激发态 $|e\rangle$ 之间的跃迁频率, Γ_i 为线宽, N 为单位体积的跃迁中心数, $\rho_e^{(0)}$ 为电子处于激发态 $|e\rangle$ 的概率, c 为光速, n 为折射率, $f_i^x =$

$$\alpha = \frac{4\pi N e^2 \omega}{c n m} \sum_i \frac{2 f_i \omega \Gamma_i}{(\omega_i^2 - \omega^2 + \Gamma_i^2)^2 + 4 \omega^2 \Gamma_i^2} \quad (5)$$

对于 Ce³⁺ 离子的掺入, 由于 Ce³⁺ 的 5d、4f 电子与部分 Fe³⁺ 的 3d 电子形成了自旋-轨道劈裂较大的耦合轨道, 它们对光吸收有重要的贡献。对于 1.5 eV 与 2.1 eV 两个吸收峰, 可以归因于电荷转移跃迁 Fe³⁺(3d)→Ce³⁺(4f), 而不是 Ce³⁺(4f)→

Fe³⁺(3d) 的跃迁以及 Ce³⁺ 离子内的 4f→5d 的电子跃迁^[2,4]。与此相关的跃迁中心数与 Ce³⁺ 离子的浓度成正比, 即

$$N' = 16x/a^3, \quad N'' = 24x/a^3 \quad (6)$$

利用表 3 的数据和(4)式、(5)式, 我们对不同掺 Ce 量的光吸收谱进行了计算, 结果如图 1(a)所示, 它们与实验结果图 1(b)相比, 符合较好。

Table 3. The energy levels and parameters in calculation^[5]

ω_0/eV	paramagnetic transition				diamagnetic transition					
	$x=0$		$x \neq 0$		$x=0$			$x \neq 0$		
	$f(\cdot 10^{-3})$	Γ/eV	$f(\cdot 10^{-3})$	Γ/eV	$f(\cdot 10^{-3})$	Γ/eV	Δ/eV	$f(\cdot 10^{-3})$	Γ/eV	Δ/eV
1.5			0.13	0.18				5.80	0.29	0.22
1.7	0.28	0.18	0.13	0.18						
1.95	0.42	0.12	0.28	0.18						
2.05	0.13	0.18	0.42	0.12						
2.25								1.00	0.29	0.220
2.46	2.0	0.18	1.60	0.12				2.50	0.29	0.220
2.56	1.60	0.12			1.10	0.25	0.008			
2.7			2.00	0.18	1.30	0.12	0.08	1.50	0.25	0.080
2.9								1.10	0.28	0.080
3.1					1.20	0.12	0.008	1.50	0.28	0.080
3.2					1.20	0.12	0.080	1.20	0.12	0.080

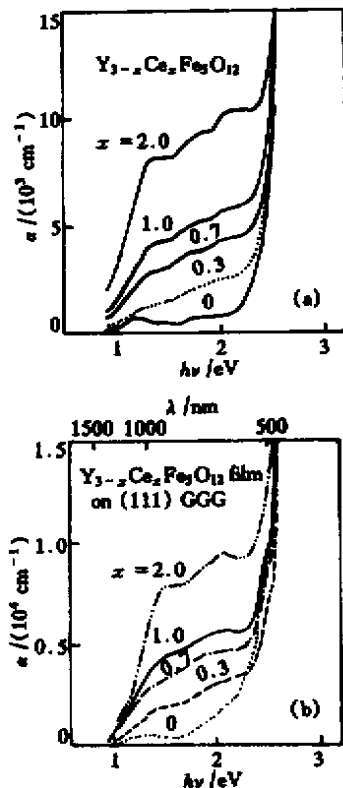


Fig.1 Optical absorption spectra of Y_{3-x}Ce_xFe₃O₁₂. (a) Theoretical calculation; (b) Experimental value^[11]. GGG stands for gadolinium gallium garnet substrate

的机理可以有以下结论:

1) 在低频端, 光吸收主要来源于顺磁型跃迁, 而在高频端则主要来源于抗磁型跃迁的边缘效应。

2) 在顺磁型跃迁中, 存在 1.5 eV 和 2.1 eV 附近的跃迁中心, 这两个跃迁中心的存在很可能是由 Fe³⁺(3d)→Ce³⁺(4f) 的电子跃迁所导致的。其跃迁中心数与 Ce³⁺ 离子的浓度成正比。

3) 由于 Ce³⁺ 的 5d、4f 电子与部分 Fe³⁺ 的 3d 电子形成了自旋-轨道劈裂较大的耦合轨道, 与此相关的跃迁中心数与 Ce³⁺ 离子的浓度成正比。

4) 由于 Ce:YIG 的光吸收正比于跃迁中心数, 因此, Ce:YIG 的光吸收随着掺 Ce 量的增加而增加。

参 考 文 献

[1] Gomi M, Satoh K, Abe M. Giant Faraday rotation of Ce-substituted YIG films epitaxially grown by RF sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(8): L1535 ~ L1538

[2] Gomi M, Furuyana H, Abe M. Strong magneto-optical enhancement in highly Ce-substituted iron garnet films prepared by sputtering. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(11): 7065 ~ 7067

[3] 黄强, 韦江维, 胡华安等. 掺铈钇铁石榴石磁光薄膜光吸收机理研究. *磁性材料及器件*, 1998, **29**(5): 40 ~ 44

[4] Ellis D E, Benesh G A, Byrom E. Molecular cluster studies of binary alloys: LiAl. *Phys. Rev. (B)*, 1977, **16**

结论 通过以上的计算, 关于影响 Ce:YIG 光吸收

(8) 3308 ~ 3313

观机理研究. 功能材料, 1996, 27(6) 509 ~ 517

[5] 胡华安, 何华辉. YIG 及 Bi-YIG 薄膜材料光吸收谱的微

Microscopic Mechanism of Optical Absorption and Theoretical Calculation of the Spectra in Ce:YIG Film

Hu Hua'an¹⁾ He Huahui²⁾ Mei Yanling³⁾ Wang Bangzhong¹⁾

- (1), *Wuhan Institute of Economics*, Wuhan 430035
(2), *Department of Electronics Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology*, Wuhan 430074
(3), *Department of Electrical Engineering and Applied Physics, Hubei Institute for Nationalities*, Enshi 445000

(Received 7 September 2000; revised 27 November 2000)

Abstract: The electronic structure of Ce:YIG is calculated by using DV- $X\alpha$ (discrete variational- $X\alpha$) method. The results indicate that the couple orbits among $5d$, $4f$, and $3d$ orbits are existent because of the substitution of Ce^{3+} ion. The couple orbits have large spin-orbit interaction. The results also show that there are electronic transitions $Fe^{3+}(3d) \rightarrow Ce^{3+}(4f)$ that may be the origin of transition centers of 1.5 eV and 2.1 eV shown the large optical absorption. The density of transition center is proportional to cerium content. The optical absorption spectra of $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_8$ on $x = 0, 0.3, 0.7, 1.0, 2.0$ are calculated between 1.0 eV ~ 3.2 eV. The calculated results are consistent with experimental data.

Key words: Ce:YIG; optical absorption; microscopic mechanism; electronic transition; discrete variational- $X\alpha$ method