

掺质 KCl 晶体 F_A 色心电子能级

楼永庆 方书淦 张启仁
(上海交通大学应用物理系) (苏州铁道师范学院物理系)

提 要

在计算 KCl 晶体中的 F_A 心电子能级时, 本文认为是基质和掺质对色心电子云束缚的松紧程度之差确定了电子云分布, 据此对三种典型的掺质: $Li:KCl:F_A(II)$; $Cu:KCl:F_A(III)$; $Tl:KCl:F_A(III)$, 采用不同的出发点进行计算, 结果和实验值比较, 误差在 5% 以内。
关键词: 色心; 激光色心。

一、 F_A 心计算的理论分析

NaCl 型晶格结构的碱卤晶体的 F_A 心由一个负离子空位和最近邻的一个替位掺质正离子捕获一个束缚电子所组成。掺质正离子和基质正离子的性能差别越大, 对束缚电子性能的影响也越大, 即该电子的运动状态与 F 心电子相比偏差得更多, 从而引起各种不同掺质的 F_A 心的电子云分布在结构上的不同。根据上述分析, 在计算 F_A 心电子能级时, 应先比较掺质离子性能的差别, 确定影响 F_A 心电子云结构的主要因素, 然后对不同的电子云结构, 从不同的出发点, 选取相应的起始波函数和计算方法。

现将 KCl 晶体中几种掺质的主要性能列为表 1^[1]。

图 1 为 ESR 实验结果^[2]得出的三种结构不同的 F_A 心电子云分布示意图。 $F_A(Na^+)$ 心的电子云分布基本局域在负离子空位中, 与 F 心十分相似, 称之为 $F_A(I)$ 心。

$F_A(Li^+)$ 心的基态电子云分布略向掺质 Li^+ 离子的方向偏移, 激发态的电子云分布成鞍形结构, 称之为 $F_A(II)$ 心。 $F_A(Tl^+)$ 心的基态电子云的中心位于负离子空位和 Tl^+ 离子联线的中点上, 称之为 $F_A(III)$ 心或 $Tl^{\circ}(I)$ 心。 $F_A(Cu^+)$ 心的基态电子云大部分分布在 Cu^+ 离子附近, 也称为 $F_A(III)$ 心或 $Cu^{\circ}(I)$ 心。这三种色心电子云分布有很大差别。

R. Alig 认为掺质和基质离子尺度之差是影响 F_A 心电子态的主要因素^[3]。据此在 $F_A(Li)$ 心的计算中已取得好的结果^[4]。但是从表 1 可以看出, Na^+ 与 Cu^+ 的离子尺度基本相同, 在 $Na:KCl$ 中形成 $F_A(I)$ 心, 而在 $Cu^+:KCl$ 中形成的则是 $F_A(III)$ 心。[虽然在 $Cu^+:KCl$ 晶体中除 Cu^+ 离子外, 还有 Cu° 、 Cu^{2+} 等掺质心, 本文只讨论 $F_A(III)$ 心]分析了表 1 所列参数, 本文认为掺质与基质原子第一电离能之差的大小是确定 F_A 型色心电子云分

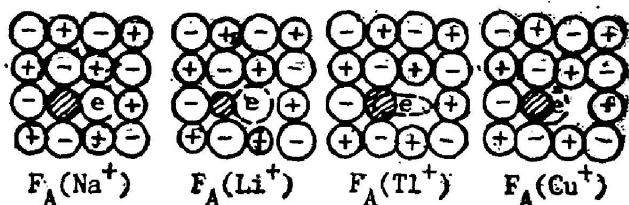


Fig. 1 Three kinds of configuration of F_A centers .

Table 1 The main properties of some doping in KCl crystals

Doping	K	Na	Li	In	Tl	Ag	Cu
Radii of monovalent ion (\AA)	1.33	0.97	0.78	—	1.47	1.13	0.96
First ionic energy (eV)	4.34	5.14	5.39	5.78	6.11	7.57	7.72
Difference of first ionic energy compared with potassium (eV)	—	0.80	1.05	1.44	1.77	3.23	3.38
Type of F_A center	—	I	II	—	III	III	III
F_A center Stokes (μm)	—	0.65	1.87	—	0.46	—	0.80

布的主要依据。

F 心电子主要受最近邻六个正离子的库仑作用, 被束缚在负离子空位内。当六个最近邻正离子中的一个被掺质离子替位形成 F_A 心时, 因受掺质离子作用, 使配位体对称性下降。当掺质离子第一电离能大于基质离子时, 束缚电子云中心将向掺质离子处移动。结合表 1 和图 1 可知, 随着掺质和基质第一电离能之差的增加, F_A 心电子云中心从负离子空位中心逐步向掺质离子处移动, 从而形成了具有不同电子云结构的 F_A 心。

从表 1 中各种掺质 F_A 心 Stokes 位移的大小可知掺质离子的尺度是影响电子的弛豫激发态的主要因素, 即晶格弛豫随基质与掺质离子尺度之差的增加而增加。但这对于非弛豫激发态的能级的影响不是主要的。

根据上面的分析得知: $F_A(\text{Li}^+)$ 、 $F_A(\text{Na}^+)$ 的束缚电子云基本上分布在负离子空位内, 但受到掺质的微扰, 在计算时把掺质视为对 F 心的微扰; $F_A(\text{Cu}^+)$ 的束缚电子云基本上被掺质离子所占有而形成掺质原子心, 只是受到负离子空位的微扰, 所以在计算时把负离子空位视为对掺质原子心的微扰, 对处于这两种情形中间的 $F_A(\text{Tl})$ 心, 则既不能把负离子空位也不能把掺质作为微扰, 应将两者同时加以考虑。

前人对 F_A 心能级的计算大都采用点离子模型加离子尺度修正或采用计算晶格场能量参数的方法^[5]。本文对 KCl 晶体中的三种典型掺质 Li、Tl、Cu 的 F_A 心能级进行讨论, 由于 $F_A(\text{Li}^+)$ 心的能级, 李平、方书淦的计算已取得满意结果, 本文仅对后两种掺质进行计算。

用群论的原理讨论 F_A 心能级的分裂, 一般是从 F 心出发, 也可以从掺质原子心的角度出发。此时坐标原点建立在掺质原子的中心, z 轴与掺质中心和负离子空位中心连线重合。表 1 中所列的单个原子心具有 O_h 对称性, 激发态三重简并。若其近邻出现一负离子空位, 对称性从 O_h 降为 O_{4v} , 三度简并的激发态分裂成一个二度简并和一个无简并能级。从基态到第一激发态的跃迁沿 z 轴方向, 且非简并, 与 z 轴方向垂直的跃迁是从基态到第二激发态的跃迁, 且是二度简并的。本文讨论前者。

二、 $\text{Cu}^+:\text{KCl}$ 中 $F_A(\text{III})$ 心的计算

由于 Cu 的第一电离能比 K 大得多, $\text{Cu}^+:\text{KCl}$ 中 $F_A(\text{III})$ 心束缚电子云中心与 Cu^+ 中

心接近重合, 束缚电子基本上被 Cu⁺ 离子占有而形成 Cu⁰, 负离子空位作为微扰, 因此光计算 KCl 晶体中 Cu⁰ 原子心的能量, 然后将负离子空位作为微扰引入。

采用连续介质近似, 把晶格场对 Cu⁰ 原子心的作用全部归入一个光频介电系数 ϵ 中。晶格中单个 Cu⁰ 原子心的基态和第一激发态的电子组态分别为 [Ar]3d¹⁰4s 和 [Ar]3d¹⁰4p^[6], 能量间隔为 2.7 eV, 都与自由 Cu⁰ 原子不同。将 [Ar]3d¹⁰ 视为原子实, 价电子在原子实外运动其哈密顿为:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{\epsilon r}. \quad (1)$$

式中 $\epsilon \sim n^2 = 2.22$ 为光频介电系数。但须考虑价电子轨道贯穿原子实所引起的能量下降, 其修正哈密顿为:

$$\Delta \hat{h} = \frac{z^*}{\epsilon} \frac{1}{r} \left[\frac{r^3}{R_0^3} - 1 \right] \quad 0 < r \leq R_0. \quad (2)$$

R_0 是 Cu⁺ 离子半径, 根据表 1 取为 1.815 a.u.。得到哈密顿为:

$$\hat{H}_0 = \hat{h} + \Delta \hat{h}. \quad (3)$$

将试探波函数 Ψ 用 Slater 单 ζ 基函数的线性组合表示:

$$\Psi = \sum_i C_i \psi_i. \quad (4)$$

其中

$$\Psi_{4s} = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_3 \psi_3 + C_4 \psi_4,$$

$$\Psi_{4p} = C_5 \psi_5 + C_6 \psi_6 + C_7 \psi_7.$$

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \left(\frac{\zeta_1^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\zeta_1 r); & \psi_2 &= \left(\frac{\zeta_2^5}{3\pi} \right)^{1/2} r \exp(-\zeta_2 r); \\ \psi_3 &= \left(\frac{2\zeta_3^7}{45\pi} \right)^{1/2} r^2 \exp(-\zeta_3 r); & \psi_4 &= \left(\frac{\zeta_4^9}{315\pi} \right)^{1/2} r^3 \exp(-\zeta_4 r); \\ \psi_5 &= \left(\frac{\zeta_5^3}{\pi} \right)^{1/2} r \cos \theta \exp(-\zeta_5 r); & \psi_6 &= \left(\frac{2\zeta_6^7}{15\pi} \right)^{1/2} r^2 \cos \theta \exp(-\zeta_6 r); \\ \psi_7 &= \left(\frac{\zeta_7^9}{105\pi} \right)^{1/2} r^3 \cos \theta \exp(-\zeta_7 r). \end{aligned}$$

其中 ζ 是与 n, l 有关的参数。孤立原子和晶格中掺质原子心的 ζ 值虽不全都, 但重新计算收效不大^[7], 所以本文直接采用了 Clementi 给出的 ζ 值^[8]: $\zeta_1 = 28.3$; $\zeta_2 = 10.5$; $\zeta_3 = 5.1$; $\zeta_4 = 1.2$; $\zeta_5 = 13.5$; $\zeta_6 = 5.4$; $\zeta_7 = 1.55$ 。

求出平均能量:

$$\bar{E} = \langle \Psi | \hat{h} | \Psi \rangle \quad (5)$$

后, 采用线性变分法, 令:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial C_k} = \frac{\partial}{\partial C_k} [\langle \Psi | \hat{h} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0.$$

推出含 n 个独立变量的齐次联立线性方程组:

$$\sum_i (H_{ik} - S_{ik} E) C_i = 0, \quad k=1, 2, \dots \quad (6)$$

求介相应的久期行列式, 得基态和第一激发态能量期待值

$$E_g = -0.1312 \text{ a.u.}; \quad E_e = -0.0422 \text{ a.u.}$$

代入(6)式, 求得相应的变分系数:

$$C_g = [0.126, -0.292, 0.743, 0.581],$$

$$C_e = [0.0141, 0.143, 0.989].$$

因此由轨道贯穿引起的能量下降为:

$$\Delta E_g = \langle \Psi_{4g} | \Delta \hat{h} | \Psi_{4g} \rangle = -z_g^* \cdot 0.0332 \text{ a.u.},$$

$$\Delta E_e = \langle \Psi_{4g} | \Delta \hat{h} | \Psi_{4g} \rangle = -z_e^* \cdot 0.0448 \text{ a.u.}.$$

用实验值拟合上式的平均有效核电荷数为^[9]:

$$z_g^* = 1.71 \quad z_e^* = 1.04.$$

上面式中脚标 e, g 分别表征第一激发态与基态。采用非简并和简并微扰法求 $\text{Cu}^+:\text{KCl}$ 中 $F_A(\text{III})$ 心的基态和第一激发态能级。因为采用连续介质近似, 所以将在 Cu^0 原子心近邻出现的一个负离子空位视为在介质中挖去一球, 求该球形空腔中的电势 V_1 , 并将这一电势与未挖去介质球以前的平均电势 V_0 之差作为微扰处理。坐标原点取在空腔中心, 至掺质原子心的距离为晶格常数 R , 于是空腔中电势为:

$$V_1 = \begin{cases} -\frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} E_0 r \cos \theta & r < R, \\ -E_0 r \cos \theta - \frac{R^3}{r^3} E_0 \cos \theta \frac{1-\epsilon}{1+2\epsilon} & r > R_0. \end{cases} \quad (7)$$

求出微扰哈密顿中的常数因子:

$$\alpha = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{V_0 - V_1}{V_0} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}.$$

上式中 $V_0 = \lim_{r \rightarrow \infty} V_1 = -E_0 r \cos \theta$, 于是得微扰哈密顿:

$$\hat{H}' = \alpha \times \begin{cases} \sum_i \frac{r^i}{R^{i+1}} P_i(\cos \theta) & r < R, \\ \sum_i \frac{R^i}{r^{i+1}} P_i(\cos \theta) & r > R_0. \end{cases}$$

含 $\cos \theta$ 奇次项的效应为零, $r > R$ 的项的贡献比 $r < R$ 的项要小得多, 可忽略。所以

$$\hat{H}' = -\frac{\alpha}{\epsilon} \left[\frac{1}{R} + \frac{r^3}{R^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad r \leq R_0. \quad (8)$$

无简并的基态的一级微扰能量:

$$E_g = \langle \Psi_{4g} | \hat{H}' | \Psi_{4g} \rangle = -0.0075 \text{ a.u.}.$$

三度简并的 Cu^0 原子心的激发态的微扰矩阵为:

$$H' = \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & H'_{13} \\ H'_{21} & H'_{22} & H'_{23} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H'_{11} & & \\ & H'_{22} & 0 \\ & & H'_{33} \end{pmatrix}.$$

求解相应的久期方程, 得到激发态的一级微扰能量: $E'_{e1} = -0.0186 \text{ a.u.}$ 。因此 $\text{Cu}^+:\text{KCl}$ 中 $F_A(\text{III})$ 心的基态和第一激发态的能量分别为: $E_{4g} = -0.1955 \text{ a.u.}$, $E_{4g'} = -0.1074 \text{ a.u.}$ 。跃迁能与实验值^[9] 相比误差为 4.2%。

三、 $\text{Tl}^+:\text{KCl}$ 中 $F_A(\text{III})$ 心的计算

由于 Tl 的第一电离能大小位于 Li 与 Cu 之间, 所以负离子空位和 Tl^+ 是具有同等重要性的正电中心。W. Fowler 认为^[10], 可采用将哈密顿算符对角化的方法求能量。本文将哈

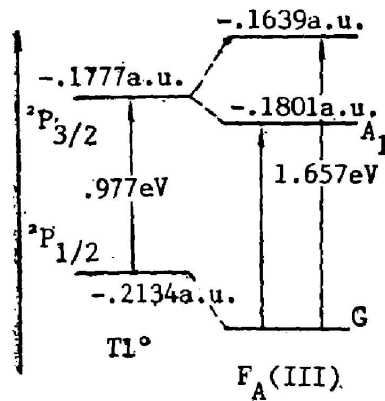


Fig. 3 Energy levels of Tl° & $F_A(III)$ center in $Tl^+:KCl$

四、小 结

从掺质和基质原子第一电离能之差的大小是确定 KCl 晶体中 F_A 心电子云分布结构不同的主要依据出发,求得 $Cu^+:KCl$ 和 $Tl^+:KCl$ 中 $F_A(III)$ 心以及 $Li^+:KCl$ 中 $F_A(II)$ 心的能级和跃迁能,计算值与实验值比较,偏差在 5% 以内。

参 考 文 献

- [1] 荃泰尔;《固体物理导论》, (科学出版社, 1979), 85.
- [2] E. Goovaerts *et al.*; *Phys. Rev.*, 1981, **B24**, No. 1 (Jul), 29.
W. Gellermann *et al.*; *Laser Focus*, 1982, **18**, No. 4 (Apr), 71.
- [3] R. Alig; *Phys. Rev.*, 1970, **B2**, No. 6 (Sep), 2108.
- [4] 李 平、方书淦;《光学学报》, 1984, **4**, No. 9 (Sep), 837.
- [5] B. Gourary, F. Adrian; *Phys. Rev.*, 1957, **105**, No. 4 (Feb), 1180.
R. Bartram, A. Stoneham; *Phys. Rev.*, 1968, **176**, No. 3 (Dec), 1014.
L. Mollenauer *et al.*; *Radiation Effects*, 1983, **73**, No. 1 (Jul), 13.
- [6] E. Krätzig *et al.*; *Phys. Stat. Sol.*, 1965, **10**, No. 2 (Aug), 709.
- [7] 徐光宪等;《量子化学》, (科学出版社, 1985), 803.
- [8] E. Clementi *et al.*; *Atomic Data & Nuclear Data Tables*, 1974, **14**, No. 3~4, 177.
- [9] 吴 晨、方书淦等;私人通信。
- [10] W. Follow; *Physics of Color Centers*, (Academic Press, N. Y., 1968), 133.
- [11] D. Bramanti *et al.*; *Phys. Rev.*, 1971, **B3**, No. 11 (Jun), 2670.
- [12] L. Mollenauer *et al.*; *Radiation Effects*, 1983, **73**, No. 1 (Jul), 13.

The energy level of F_A center in KCl crystals

LOU YONGQIN AND FANG SHUGAN

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiao Tong University)

ZHANG QIREN

(Department of Physics, Shushou Railway Normal College)

(Received 10 November 1986; revised 14 May 1987)

Abstract

In calculation of the energy levels of F_A centers in KCl crystals, the difference of the ability of binding an electron between host and doping ions affects the distribution of binding electron cloud of F_A center. It is the basis for choosing a calculation method of electron energy level of F_A centers. The energy level of three kinds of typical doping: Li:KCl: F_A (II); Cu:KCl: F_A (III), Tl:KCl: F_A (III) have been calculated in this paper. The deviations are less than 5% as compared with experimental values.

Key words: color centers; laser-color centers.