

碱卤化物晶体的 V_F 中心是否 是 F 中心的反型体

林 星

(物理系)

碱卤化物晶体或掺杂的碱卤化物晶体受 X 射线辐照, 中子轰击, 或一定波长的光辐照等, 就形成了能吸收光线的点阵缺陷。最简单的称为 F 中心, 它是由一个阴离子空位与受其束缚一个电子的组合。即最简单的捕获电子的中心, 它的光吸收是由一个电偶极迁移 (跳至一束束缚激发态) 造成的。这个被捕获的电子, 有部分分布在空位邻近的六个碱金属离子上, 有极小部分的振幅出现在次近壳层上的十二个卤离子上。F 中心的电子自旋共振谱线宽度, 可利用束缚电子与碱离子 (空位邻近六个离子) 核磁矩的超精细的相互作用测定出来, 观测的结果证实了 F 中心是由一个电子束缚在负离子空位上造成的。如果空位是阳离子空位的话, 是否有像 F 中心那样, 新中心的阳离子空位吸引空穴。如图 2。在国内外几本固体物理教科

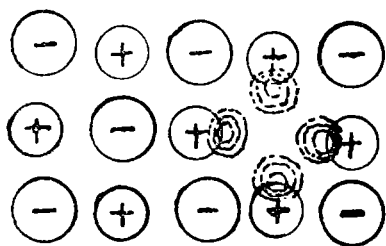


图 1

一个 F 中心是一个负离子空位, 并束缚了一个电子。这额外电子云大部分分布在空位邻近的正金属离子上

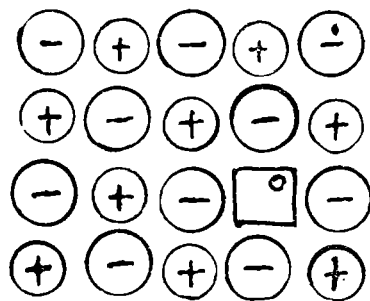


图 2

F 中心的反型体 V_F 中心的模型, 圆圈 \odot 代表空穴, 空的代表阳离子空位

书中都提到这个新中心 V_F 就是 F 中心的反型体。如 C 基特耳著的固体物理引论中提到 “...按赛次和纳加米亚而提出的 V 中心的模型。 V_i 被假定为 F 中心的反型体。……。” 这个提法是与实验事实不相符合。为了说明 V_F 中心不能是 F 中心的反型体, 引进了 V_k 中心, 通过实验的事实来确定 V_F 中心的结构。

一、 V_K 中心的结构可视为 X_2^- 分子离子

在温度低于 80°K 时, 用 X 射线辐照碱卤化物晶体产生 V_K 中心, 这是由于双晶格阴离子价带上捕获了一个空穴, 引起基质局部的变形, 即晶格极化; 同时空穴使双晶格阴离子减少原子间的距离, 使弛豫至最佳位置而保持稳定。形成 F_2^- , Cl_2^- 或 Br_2^- 。现在用 X_2^- 分子离子表示, 所以也用 $[X_2^-]$ 中心表示 V_K 中心, 可用下图 3 表示它的结构。

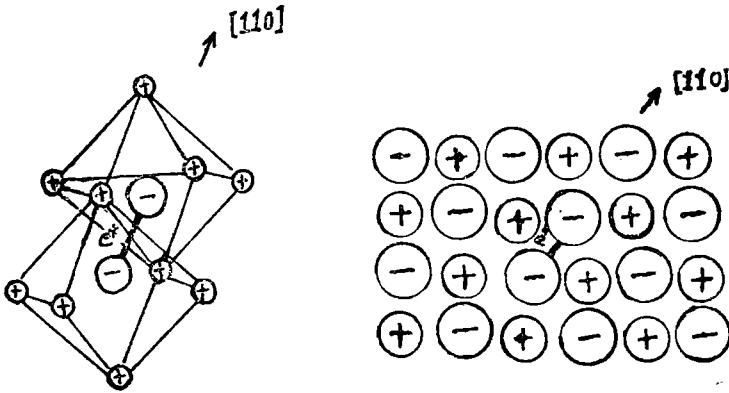


图 3 V_K 中心的原子结构

上面的结论如何得来呢? 我们从下列几个方面来分析。

1 从碱卤化物晶体中 V_K 中心的自旋共振谱线分析。如图 4 是表示 KCl 中 V_K 中心的自

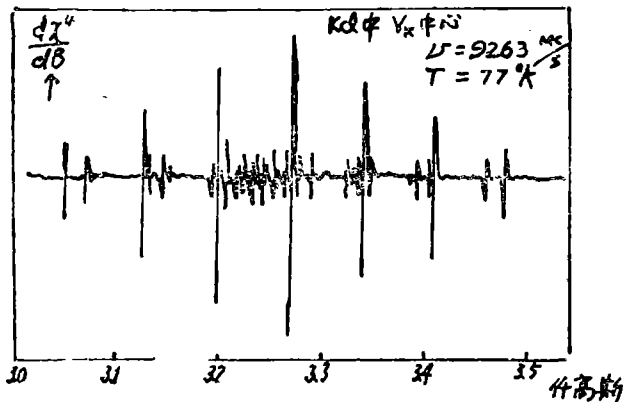


图 4 KCl 中 V_K 中心的自旋共振谱线

旋共振谱线, 其中七根为主要谱线, 可以看做是一个电子与 Cl_2^- 分子离子的两个 Cl^{35} 原子核磁矩作用所造成的超精细分量。一个原子核的自旋为 $3/2$, 那么两个原子核自旋对外场的排列组合应为 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, 七个, 刚好就是这七条主要谱线, 每条线的强度不同, 反映了每种原子核自旋的统计权不同。所以从这个 KCl 自旋共振实验可以知道, V_K 中心的结构很像一个卤分子离子。同样 LiF , KBr 等的自旋谱线来看, 得出相同的结论。

2、从 V_k 中心的吸收光谱分析, 根据实验的结果可列于下表。表 1 V_k 中心光吸收峰的位置, 半宽, 及相对强度

晶 体	峰波长(nm)	半宽($\Delta\nu$)(e,v)	相对强度 I	衰变温度 °k
LiF	335.8	1.2	200	115
	743.0			
Kcl	360.6	0.81	100	175
	743.0	0.37		
KBr	380.7	0.73	445	145
	743.0	0.26	10	
KI	888.4	0.55		95
	395.5		340	
	578.3	0.36	56	
	791.0	0.22		
	1135.2	0.19		

从上表可以看出 LiF, kcl 有二个主要吸收带, 一个在红外处, 一个在紫外范围, KBr 有三个主吸收带, KI 有四个主吸收带, 每个带还比较宽, 可以用 X_2^- 分子离子的结构进行理论计算, 结果与实验符合。在这里不进行理论计算, 只做定性解释, 设 X_2^- 分子由 a 原子和 b 原子紧密地连结在一起, 这时分子所具有的能量比组成该分子各原子单独存在的能量低, 可用其波函数表示结合的情况, 取 ψ_a 表示 a 原子的价电子的波函数, ψ_b 表示 b 原子的价电子的波函数。ab 原子组成分子时, 其价电子为公共, 用其波函数的迭加 $\psi_a\psi_b$ 表示。如图 5

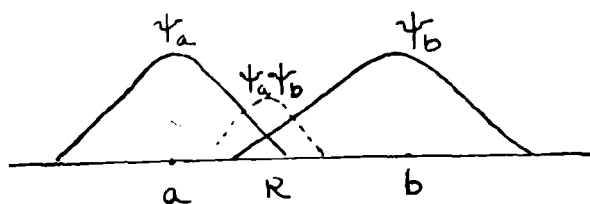


图 5

现在再来考察几个电子云迭加的情况。如图 6

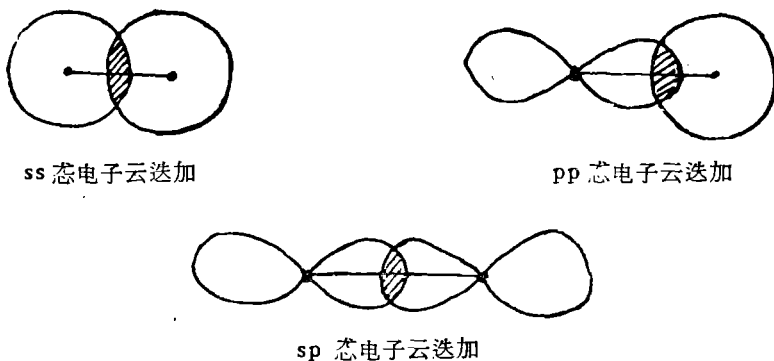


图 6

这三个迭加图形表示 ss 态的连结, sp 态的连结和 pp 态的连结。这些电子的运动轨

道, 我们称它为 σ 轨道, pp 芯的连结还有二个方向如图 7, 是为电子连结的 π 轨道。

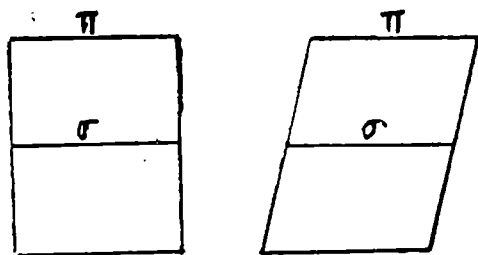


图 7

把 π 电子的轨道, 以及 sp 等杂交的情况, 绘出其电子云形状如下:

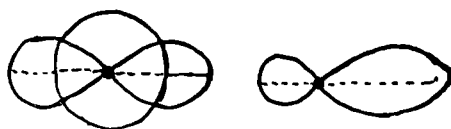


图 8

现在我们把 σ 轨道和 π 轨道引进 X_2 分子离子中去, 即其两原子公共的空穴一样有 σ 轨道和 π 轨道的概念。 V_k 中心是在晶体内部其能级和波函数受到周围点阵的影响, 但是影响很小, 所以还是可以用上面的方法来描述, 今把分子轨道图表示于下:

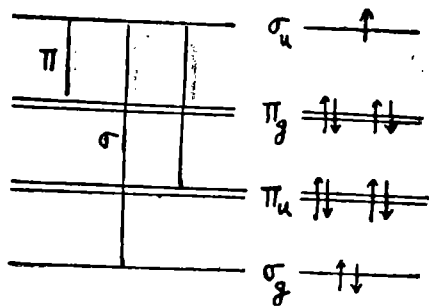


图 9

当没有自旋——轨道偶合的情况下, 允许两个光跃迁, 它们是 σ 连结的“远紫外跃迁”以及 π 连结的“红外跃迁”。

远紫外: (空穴跃迁) $\sigma_u \rightarrow \sigma_g$

红 外: (空穴跃迁) $\sigma_u \rightarrow \sigma_\pi$

采用适当的原子间的距离, 用 X_2 分子离子的模型, 可以很好地解释实验结果。

3、从 V_k 中心的精细结构来分析, 我们知道未成对的电子系统, 当没有加外场时, 由于内部场的影响, 能级就已分裂, 称为零场分裂。这种分裂在电子自旋共振谱中出现了若干谱

线称为精细结构。如果加了外场,这时又增加了一些谱线称为超精细结构。

V_k 中心的精细结构采用 X_2^- 分子离子的模型,它主要来自离子原子核场与其自旋的相互作用,离子原子核与 σ_u 电子轨道及 σ_u 自旋相互作用等的组合效应。具体表现为各向同性的精细相互作用,各向异性的精细相互作用,核矩与 σ_u 轨道矩的偶合。其中各向同性的精细相互作用的常数 a 和各向异性的精细相互作用的常数 b 都可以从理论计算出来,并与实验得来的结果相一致。

V_k 中心的各向同性相互作用中交换极化是很重要的。即它的 σ_u 轨道上电子自旋与邻近原子的 s 轨道电子自旋是不相同的,它在相互作用过程中交换能量,引起邻近离子的原子核处自旋密度的变化,形成分子离子。这里有三个主要的关系,第一是 σ_u 电子对其邻近 s 轨道直接极化,第二是 σ_u 电子影响 X_2^- 其他对的轨道,反过来影响邻近 S 轨道,第三是其交叉的关系。Ikenberry 同事们指出在 LiF 晶体中第二第三可以消除,第一项直接求出的与实验很好符合。

另外举两个实验:① V_k 中心的精细结构的常数是 V_k 中心间隔的函数,②测出 V_k 中心的精细常数随温度变化,由此也可得出 V_k 中心的间隔随温度的变化。可与 X_2^- 分子离子理论导出相一致。同时还可找出其中心的特征频率类似于自由的 X_2^- 分子离子的频率。

总之,通过许多事实确认碱卤化物晶体的 V_k 中心是像 X_2^- 分子离子。

二、碱卤化物晶体 V_F 中心的原子结构

F 中心是由阴离子空位捕获一个电子形成的是否存在阳离子空位捕获一个空穴来形成 V_F 中心?我们从观察 LiF 晶体 V_F 中心的电子自旋谱得出否定的结论。现在比较 LiF 晶体中 V_F 中心和 V_k 中心的电子自旋共振谱如图 10。

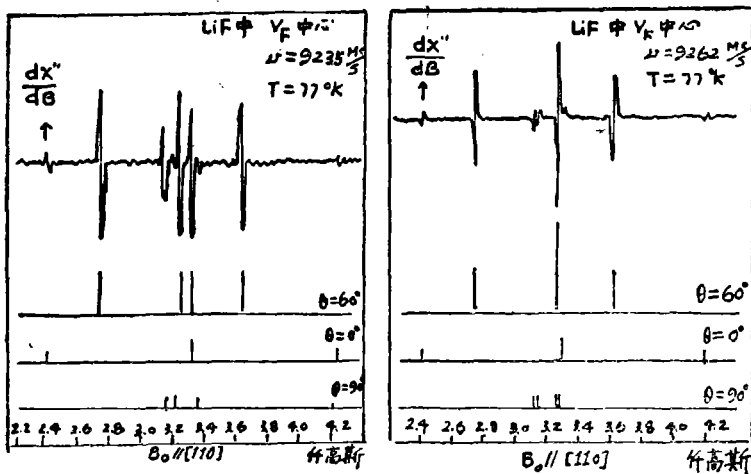
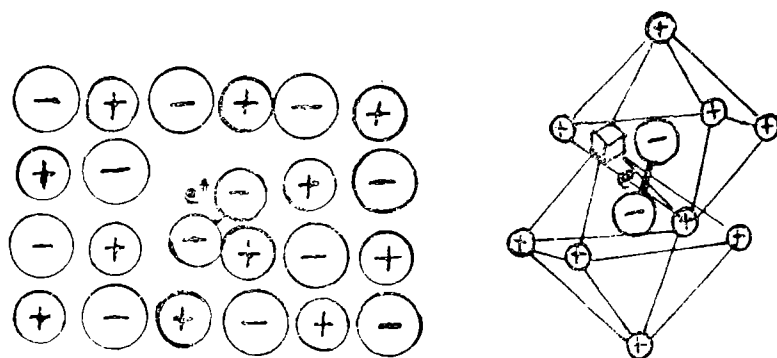


图10 LiF 中 V_F 中心和 V_k 中心的电子自旋共振谱

图11 V_F 中心的原子结构

从图10看出 V_F 和 V_k 中心的光谱很相似,其主要差别只在B。平行于(110)时中心谱线分裂为等强度的二条谱线。这个意见是二个氟原子核是在不等价的位置,所以可以认为 V_F 中心是由弯键的卤分子离子 X_2^- 和阳离子空位组成的,如图11。总之从电子自旋共振谱无法得出阳离子空位捕获一个空穴的结构。并且没有实验来否定[V_k 中心+阳离子空位]的模型。

参 考 文 献

- [1] A. M. Stoneham, Theory of defects in solids, (1975).
- [2] J. Phys. soc. Japan, 13 (1958), 1424.
- [3] J. opt. soc. Am. 47, (1957), 246.
- [4] phys. Rev. 136, (1964), A1311.
- [5] phys. Rev. 132, (1963), 1950.