

稀土离子电声子耦合 S 因子的计算

顾宗权 王永良

(中国科学院半导体研究所)

1983年14日收到

提 要

本文给出了计算多声子跃迁中电声子耦合最小 S 因子的公式,它具有不依赖晶格振动具体模式的优点,在此基础上具体估算了 LaF_3 晶体中 Ho^{3+} 稀土杂质在 ${}^1\text{F}_1$, ${}^1\text{F}_4$, ${}^1\text{F}_3$, ${}^1\text{G}_4$, ${}^1\text{G}_5$ 能级之间的多声子跃迁的 S 因子,得到 S 为 0.05 左右,这是与通常的实验结果相符的。

一、引 言

多声子跃迁的基本理论早在五十年代初就已建立^[1],以后又发展了比较完美的理论形式^[2],但在具体模型方面的研究至今仍很薄弱,例如对深能级杂质晶格弛豫作用的研究,大多采用电声子耦合的畸变势近似或局限于研究电子与长光学声子的耦合.又如对一些晶体中的稀土杂质,虽然进行了大量的多声子辐射跃迁和无辐射跃迁的实验研究,建立了一些基于经验规律的唯一理论,但并未根据电声子耦合的具体机制对稀土杂质 S 因子进行计算.本文的目的在于应用多声子跃迁的基本理论,通过对 LaF_3 晶体中 Ho^{3+} 杂质 S 因子的估算,对稀土离子的电声子相互作用的性质以及表征这种耦合大小的 S 因子的量级范围有更为深入的了解。

二、晶格弛豫和最小 S 因子计算公式

通常所谓的晶格弛豫是指晶格位形对电子态的依从关系,基本内容为^[3]

1. 由于电子态 ϕ_i 与晶格振动第 s 个模的耦合,晶格正则坐标平衡位置发生移动,其值为

$$\Delta_{is} = \frac{1}{\omega_s} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) u_s(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

式中 ω_s 为该模的频率, $u_s(\mathbf{r})$ 为电声子耦合项 H_{el} 中电子与该模的线性耦合系数。

$$H_{el} = \sum_s u_s(\mathbf{r}) Q_s, \quad (2)$$

式中 Q_s 为晶格振动的第 s 个正则坐标。

2. 电子态能量相应要降低一个晶格弛豫能

$$W_i = W_i^0 - \sum_s \frac{1}{2} \omega_s^2 \Delta_{is}^2, \quad (3)$$

式中 W_i^0 和 W_i 分别为没有电声子耦合和考虑电声子耦合后的电子能量。

3. 由于晶格平衡位置依赖于电子态, 电子在两个电子态 i 和 j 之间跃迁可以伴随有多声子的发射或吸收。在多声子跃迁的谱形分析中通常引入 S 因子 (即 Huang-Rhys 因子) 这样一个参量:

$$S = \sum_s \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_s}{\hbar} \right) \Delta_{ijs}^2, \quad (4)$$

其中

$$\Delta_{ijs} = \Delta_{is} - \Delta_{js}. \quad (5)$$

它表示在电子跃迁过程中平均发射或吸收的声子数。因为 S 因子是与光谱的谱形分析直接相联系的量, 所以常用 S 因子来描述电声子耦合强度。

下面推导最小 S 因子 $S_{\min}$ 的计算公式。哈密顿量中电声子线性耦合项可表示为

$$H_{el} = \sum_{n,\alpha} \frac{\partial V_c}{\partial x_{n\alpha}} x_{n\alpha} = \sum_{n,\alpha} U_{n\alpha}(\mathbf{r}) x_{n\alpha}. \quad (6)$$

它表示由于晶格原子偏离平衡位置时电子势能的变化, 式中 $x_{n\alpha}$ 为第 n 个晶格原子对其平衡位置的偏离, α 为位移分量, V_c 为晶体场。

由 $x_{n\alpha}$ 通过实正则变换得到实正则坐标 Q_s 为

$$Q_s = \sum_{n,\alpha} a_{s,n\alpha} \sqrt{M_n} x_{n\alpha},$$

即有

$$x_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_n}} \sum_s a_{s,n\alpha} Q_s,$$

式中 M_n 为第 n 个格点上的原子质量。将它代入 (6) 式得到

$$H_{el} = \sum_{n,\alpha} U_{n\alpha}(\mathbf{r}) x_{n\alpha} = \sum_s \left\{ \sum_{n,\alpha} U_{n\alpha}(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{M_n}} a_{s,n\alpha} \right\} Q_s.$$

上式与 (2) 式比较, 可知电声子线性耦合系数为

$$u_s(\mathbf{r}) = \sum_{n,\alpha} U_{n\alpha} \frac{1}{\sqrt{M_n}} a_{s,n\alpha}. \quad (7)$$

由 (1), (5) 和 (7) 式得到

$$\begin{aligned} \Delta_{ijs} &= \Delta_{is} - \Delta_{js} = \frac{1}{\omega_s^2} \sum_{n,\alpha} \frac{1}{\sqrt{M_n}} (\langle i | U_{n\alpha} | i \rangle - \langle j | U_{n\alpha} | j \rangle) a_{s,n\alpha} \\ &= \frac{1}{\omega_s^2} \bar{\Delta}_{ijs}, \end{aligned}$$

其中

$$\bar{\Delta}_{ijs} = \sum_{n,\alpha} \frac{1}{\sqrt{M_n}} (\langle i | U_{n\alpha} | i \rangle - \langle j | U_{n\alpha} | j \rangle) a_{s,n\alpha}.$$

再由 (4) 式得到

$$S = \sum_s \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_s}{\hbar} \right) \Delta_{ijs}^2 = \sum_s \frac{1}{2 \hbar \omega_s^3} \bar{\Delta}_{ijs}^2 \geq \frac{1}{2 \hbar \omega_{\max}^3} \sum_s \bar{\Delta}_{ijs}^2 = S_{\min}.$$

最小 S 因子 $S_{\min}$ 为

$$\begin{aligned}
S_{\min} &= \frac{1}{2\hbar\omega_{\max}^3} \sum_s \sum_{\substack{n,\alpha \\ n',\beta}} \left[\frac{a_{s,n\alpha}(\langle i|U_{n\alpha}|i\rangle - \langle j|U_{n\alpha}|j\rangle)}{\sqrt{M_n}} \frac{a_{s,n'\beta}(\langle i|U_{n'\beta}|i\rangle - \langle j|U_{n'\beta}|j\rangle)}{\sqrt{M_{n'}}} \right] \\
&= \frac{1}{2\hbar\omega_{\max}^3} \sum_{n,\alpha} \frac{1}{M_n} (\langle i|U_{n\alpha}|i\rangle^2 + \langle j|U_{n\alpha}|j\rangle^2 - 2\langle i|U_{n\alpha}|i\rangle\langle j|U_{n\alpha}|j\rangle). \quad (8)
\end{aligned}$$

最后一步利用了正则变换的正交性

$$\sum_s a_{s,n\alpha} a_{s,n'\beta} = \delta_{nn'} \delta_{\alpha\beta}.$$

$\omega_{\max}$ 为实验上观察到的最高声子频率。(8)式具有不依赖晶格振动具体模式的优点。

三、晶体场和电声子耦合系数

根据晶体场理论^[4,5], 晶体场 V_c 可以看作位于晶格格点上的经典电荷分布在杂质电子处产生的静电势能之和, 如果采用点电荷模型, 则有

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{-eq_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|},$$

式中 q_n 为位于第 n 个格点上的电荷, $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{R}_n$ 分别为电子和第 n 个格点的位矢, 坐标原点取在稀土杂质中心。

因为

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r^l}{R_n^{l+1}} \right) P_l(\cos \omega) \quad (r < R_n)$$

和

$$P_l(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\Theta_n, \Phi_n),$$

得到

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \gamma_{lm} r^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (9)$$

式中

$$\gamma_{lm} = -\frac{4\pi e}{2l+1} \sum_n \frac{q_n Y_{lm}^*(\Theta_n, \Phi_n)}{R_n^{l+1}}. \quad (10)$$

上面诸式中 ω 为 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{R}_n$ 的夹角, $P_l(\cos \omega)$ 为第 l 阶缔合勒让德函数, $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{R}_n = (R_n, \Theta_n, \Phi_n)$, Y_{lm} 为球谐函数。

对于 LaF_3 晶体中的稀土离子, (9) 式中对 l 的求和只需取 $l = 0, 2, 4, 6$. 于是若略去(9)式中的常数项 Y_{00} , 再考虑 LaF_3 具有 C_{3h} 点群对称, (9)式为

$$\begin{aligned}
V_c(\mathbf{r}) &= \gamma_{20} r^2 Y_{20}(0, \varphi) + \gamma_{40} r^4 Y_{40}(\theta, \varphi) + \gamma_{60} r^6 Y_{60}(\theta, \varphi) \\
&\quad + \gamma_{66} r^6 (Y_{66}(\theta, \varphi) + Y_{6-6}(\theta, \varphi)). \quad (11)
\end{aligned}$$

由于本文计算涉及到 Ho^{3+} 电子态是多电子态 (f^4 组态), 所以晶体场应为单电子势能的迭加, 即

$$V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \sum_{i=1}^4 V_c(\mathbf{r}_i).$$

相应(8)式中的 $U_{n\alpha}$ 为

$$U_{n\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \sum_{i=1}^4 U_{n\alpha}(\mathbf{r}_i). \quad (12)$$

根据(10)和(11)式, $U_{n\alpha}(\mathbf{r})$ 在球坐标系中的分量为

$$\begin{aligned} U_{n1}(\mathbf{r}) &= \left. \frac{\partial V_c(\mathbf{r})}{\partial R_n} \right|_0 = 4\pi e q_n \sum_l^{2,4,6} \left\{ \frac{l+1}{2l+1} \frac{Y_{l0}^*(\Theta_n)}{R_n^{l+2}} r^l Y_{l0}(\theta) \right\} \\ &\quad + \left. \frac{\partial \gamma_{66}}{\partial R_n} \right|_0 r^6 (Y_{66}(\theta, \varphi) + Y_{6-6}(\theta, \varphi)), \\ U_{n2}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{R_n} \left. \frac{\partial V_c(\mathbf{r})}{\partial \Theta_n} \right|_0 = -4\pi e q_n \sum_l^{2,4,6} \left\{ \frac{1}{2l+1} \frac{1}{R_n^{l+2}} \frac{\partial Y_{l0}^*(\Theta_n)}{\partial \Theta_n} r^l Y_{l0}(\theta) \right\} \\ &\quad + \frac{1}{R_n} \left. \frac{\partial \gamma_{66}}{\partial \Theta_n} \right|_0 r^6 (Y_{66}(\theta, \varphi) + Y_{6-6}(\theta, \varphi)), \\ U_{n3}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{R_n \sin \Theta_n} \left. \frac{\partial V_c(\mathbf{r})}{\partial \Phi_n} \right|_0 = \frac{1}{R_n \sin \Theta_n} \left. \frac{\partial \gamma_{66}}{\partial \Phi_n} \right|_0 r^6 (Y_{66}(\theta, \varphi) + Y_{6-6}(\theta, \varphi)). \end{aligned}$$

由于在后面的计算中我们选电子态 $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$ 具有 C_{3h} 群的 Γ_1 和 Γ_4 表示基函数的对称性,与 φ 角无关,因而矩阵元 $\langle i|U_{n\alpha}|i\rangle$ 和 $\langle j|U_{n\alpha}|j\rangle$ 中与 φ 有关部分积分为零,故上面 $U_{n\alpha}(\mathbf{r})$ 表达式可取为

$$U_{n1}(\mathbf{r}) = 4\pi e q_n \sum_l^{2,4,6} \left\{ \frac{l+1}{2l+1} \frac{Y_{l0}(\Theta_n)}{R_n^{l+2}} r^l Y_{l0}(\theta) \right\}, \quad (13)$$

$$U_{n2}(\mathbf{r}) = -4\pi e q_n \sum_l^{2,4,6} \left\{ \frac{1}{2l+1} \frac{1}{R_n^{l+2}} \frac{\partial Y_{l0}^*(\Theta_n)}{\partial \Theta_n} r^l Y_{l0}(\theta) \right\}, \quad (14)$$

$$U_{n3}(\mathbf{r}) = 0,$$

而不影响最终结果.

四、电子波函数和矩阵元计算

稀土离子具有不满的 4f 壳层,由于电子间的相互作用 4f 电子能量比 5s 和 5p 电子高,但轨道埋在 5s 和 5p 电子内部,受到它们的部分屏蔽,所以 4f 电子与晶格耦合很弱,相对稀土离子的势场而言,晶体场可看作微扰.因而晶体中稀土杂质的能级和波函数可由原子能级在晶体场作用下的分裂和原子波函数按晶体点群不可约表示重新组合而得到.于是按晶体点群第 α 个不可约表示第 i 个基函数变换的波函数为

$$\psi^{(\alpha)i} = \sum_{J_z} a_{J_z}^{(\alpha)i} |LSJJ_z\rangle,$$

其中 $|LSJJ_z\rangle$ 为原子波函数, $a_{J_z}^{(\alpha)i}$ 为组合系数,可由群论的方法得到.进一步将 $|LSJJ_z\rangle$ 按 $\hat{L}^2\hat{S}^2$, $\hat{L}_z$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征函数 $|LL_zSS_z\rangle$ 展开

$$|LSJJ_z\rangle = \sum_{L_z S_z} \langle LL_zSS_z | LSJJ_z \rangle |LL_zSS_z\rangle,$$

展开系数即为 Clebsh-Gordon 系数.最后再将 $|LL_zSS_z\rangle$ 展开成单电子波函数乘积的线性组合.

根据这样的程序,我们具体计算了 LaF_3 晶体中 Ho^{3+} 离子 (f^4 组态)的 $|\mathbf{F}_1, \Gamma_4\rangle$, $|\mathbf{F}_4, \Gamma_1\rangle$, $|\mathbf{F}_5, \Gamma_4\rangle$, $|\mathbf{G}_4, \Gamma_1\rangle$ 和 $|\mathbf{G}_5, \Gamma_4\rangle$ 波函数. 上述符号,例如 $|\mathbf{F}_1, \Gamma_4\rangle$ 表示由原子能级 $\mathbf{F}_1$ 的波函数对称组合得到的具有 C_{3h} 群 Γ_4 表示对称性的波函数. 之所以选取这些波函数是因为在实验上观察到在这些能级之间的多声子无辐射跃迁^[6],同时也为使波函数计算简单.

由于电子波函数最终表示为四个单电子波函数之积的线性组合,所以由(8)式计算 $S_{\min}$ 所涉及的矩阵元 $\langle i|U_{na}|i\rangle$ 和 $\langle j|U_{na}|i\rangle$ 最终归结为求

$$\left\langle \prod_{i=1}^4 R_{4i}(r_i) Y_{3m}(\theta_i, \varphi_i) \left| \sum_{i=1}^4 U_{na}(\mathbf{r}_i) \right| \prod_{i=1}^4 R_{4i}(r_i) Y_{3m}(\theta_i, \varphi_i) \right\rangle \\ = \sum_{i=1}^4 \sum_{l=2,4,6} \gamma_{l0} \langle r^l \rangle \langle Y_{3m}(\theta_i, \varphi_i) | Y_{l0}(\theta_i) | Y_{3m}(\theta_i, \varphi_i) \rangle,$$

其中 γ_{l0} 是与晶格原子有关的系数(见(10)式), $\langle r^l \rangle$ 为 r^l 在原子径向波函数之间的期待值. 对许多稀土杂质, $\langle r^l \rangle$ ($l=2, 4, 6$) 已有详细的计算结果发表. 矩阵元 $\langle Y_{3m} | Y_{l0} | Y_{3m} \rangle$ ($m=-3, \dots, 3$) 是容易计算的,所以只要知道波函数对单电子乘积波函数的展开系数,就可以求出矩阵元 $\langle i|U_{na}|i\rangle$ 和 $\langle j|U_{na}|i\rangle$.

五、计算结果及与实验比较

利用(8),(13)和(14)式,我们计算了 LaF_3 晶体 Ho^{3+} 稀土杂质在 $|\mathbf{F}_1, \Gamma_4\rangle$, $|\mathbf{F}_4, \Gamma_1\rangle$, $|\mathbf{F}_5, \Gamma_4\rangle$, $|\mathbf{G}_4, \Gamma_1\rangle$ 和 $|\mathbf{G}_5, \Gamma_4\rangle$ 各态之间多声子跃迁的最小 S 因子 $S_{\min}$. (8)式中中对格点的迭加是按层进行的,直至得到足够精确的收敛值. LaF_3 晶体中各原子的位置如图1所示. 图中 t_1 , t_2 和 t_3 为六角晶系的三个坐标轴. 两个 La 原子位于 $(a/3, 2a/3, c/4)$ 和 $(2a/3, a/3, 3c/4)$, 六个 F 离子,位于 $(0, 0, c/4)$, $(0, 0, 3c/4)$, $(a/3, 2a/3, uc)$, $(2a/3, a/3, (1-u)c)$, $(2a/3, a/3, (u+1/2)c)$ 和 $(a/3, 2a/3, (3/2-u)c)$. 其中 $u=0.57$, $a=4.148 \text{ \AA}$, $c=7.35 \text{ \AA}$. La 原子质量为 139 (原子量),电荷为 $3e$; F 离子质量为 19 (原子量),电荷为 $-e$. 计算中取 $\omega_{\max}$ 为 300 cm^{-1} , $\langle r^l \rangle$ ($l=2, 4, 6$) 分别为 $0.203 \text{ \AA}^2$, $0.104 \text{ \AA}^4$ 和 $0.112 \text{ \AA}^6$, 这是根据 Freeman 等人^[7]对 Dy^{3+} 的计算结果选取的. 由于 Dy 和 Ho 在周期表中是相邻元素,所以其值相差应不大.

整个计算是由计算机完成的,得到 $|\mathbf{F}_5, \Gamma_4\rangle$ 到 $|\mathbf{G}_5, \Gamma_4\rangle$ 跃迁 $S_{\min}=0.007$, $|\mathbf{F}_4, \Gamma_1\rangle$ 到 $|\mathbf{G}_4, \Gamma_1\rangle$ 跃迁 $S_{\min}=0.006$, 其余跃迁 $S_{\min}$ 要更小些. 作为对 LaF_3 晶体中 Ho^{3+} 离子 S 因子的量级估算,我们仍可用(8)式来计算 S 因子,只是 $\omega_{\max}$ 用平均声子频率 $\bar{\omega} = \frac{1}{2} \omega_{\max}$ 来代替,

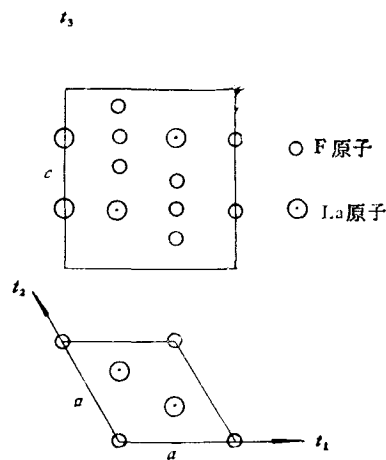


图 1

于是得到 $S \approx 0.05$, 这与通常的实验结果一致^[8-10].

应当指出目前我们尚未见到对稀土离子电声子耦合 S 因子的直接理论计算的报道, 现有的 S 值都是由多声子跃迁的实验结果根据一些经验规律推算得到的, 因而有时对同一实验结果推得不同的 S 值, 但普遍认为稀土离子的 S 因子很小, 在 0.01 到 0.1 范围之内. 例如 Auzel^[9] 由 LaF_3 晶体中三价稀土离子多声子跃迁速率的实验结果得到 S 为 0.05, Fonger 等人^[8]以及 Fong 等人^[10]得到 S 值分别为 0.1 和 0.04. 我们的结果是与他们的结果相符的, 从而证实了对稀土离子 S 因子的上述认识.

黄昆教授指导并建议用(8)式对稀土离子的 S 因子进行理论估算, 作者谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] K. Huang, A. Rhys, *Proc. Roy. Soc. A*, **204**(1950), 406.
- [2] R. Kubo, Y. Toyozawa, *Progr. Theoret. Phys.*, **13**(1955), 160.
- [3] 黄昆, 物理学进展, **1**(1981), 31.
- [4] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*.
- [5] F. Bassani, G. Pastori Parravicini *Electronic States and Optical Transitions in Solids*.
- [6] H. W. Moos, *J. Lumin.*, **12**(1970), 106.
- [7] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 2058.
- [8] W. H. Fonger, C. W. Struck, *J. Lumin.*, **17**(1978), 241.
- [9] F. Auzel, *Phys. Rev. B*, **13**(1976), 2809.
- [10] F. K. Fong, S. L. Naberhuis, M. M. Miller, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972), 4020.

CALCULATION OF THE ELECTRON-PHONON COUPLING S FACTOR INDUCED BY RARE-EARTH IMPURITIES IN CRYSTALS

GU ZONG-QUAN WANG YONG-LIAN

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

ABSTRACT

A formula is given for calculating minimum electron-phonon coupling S factor in multiphonon transitions, this formula has the advantage of being independent of lattice vibration modes. The S factors have been evaluated for the multiphonon transitions among the multiplets 5F_1 , 5F_4 , 5F_5 , 5G_4 , 5G_5 of Ho^{3+} ion in the LaF_3 crystal. The values obtained for the S factor are around 0.05, which is in agreement with experimental results.