

LiF和AgCl中四角的 V^{2+} 中心的缺陷结构研究

高秀英, 邬劭轶, 魏望和, 颜微子

(电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

【摘要】基于离子簇近似下四角场中 $3d^3$ 离子EPR参量的微扰公式,通过配位场方法对LiF和AgCl中四角 V^{2+} 中心的缺陷结构和EPR参量进行了理论研究,提出 V^{2+} 在LiF和AgCl中的缺陷结构模型,即处于杂质离子与 C_4 轴方向上 V_C 间的配体将由于 V_C 的静电排斥作用而朝靠近杂质离子的方向上位移一段距离 ΔZ 。根据上述缺陷结构模型得到的EPR参量理论值与实验值吻合较好。

关键词 缺陷结构; 电子顺磁共振; 晶体场和配位场理论; 重叠模型
中图分类号 O737 文献标识码 A

Investigations on the Defect Structures for the Tetragonal V^{2+} Centers in LiF and AgCl

GAO Xiu-ying, WU Shao-yi, WEI Wang-he, YAN We-izi

(School of Physical Electronics, Univ. of Electron. Sci. & Tech. of China Chengdu 610054)

Abstract The defect structures for the tetragonal V^{2+} centers in LiF and AgCl are theoretically studied from the perturbation formulas of the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) parameters for a $3d^3$ ion in tetragonal symmetry based on the cluster approach. The structure model proposed in this work suggests that the ligand intervening in the impurity V^{2+} and the next-nearest-neighbouring cation vacancy (V_C) in the C_4 axis is expected to suffer an off-center displacement ΔZ towards the former due to electrostatic repulsion. The theoretical EPR parameters based on the above defect structures show a good agreement with the observed values.

Key words defect structures; electron paramagnetic resonance; crystal-and ligand fields; superposition model

掺过渡金属离子的LiF和AgCl具有优良的热致发光和离子电导性^[1-4],引起人们的关注。显然,上述性质对掺杂离子的缺陷结构很敏感。由于电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)是研究晶体中顺磁杂质离子缺陷结构的有效理论,针对这些体系的EPR实验已有报道。例如,文献[5-6]中测量了LiF和AgCl中四角 V^{2+} 中心的EPR参量零场分裂 D , g 因子和精细结构常数 A 因子,并归之于杂质 V^{2+} 离子占据母体阳离子位置,且伴随一个由于电荷补偿而形成的4次轴上的次近邻阳离子空位 V_C 。然而,上述EPR参量至今未得到满意的理论解释,而且对杂质中心的缺陷结构也未作出定量分析。本文利用离子簇近似下四角场中 $3d^3$ 离子EPR参量的微扰公式对LiF和AgCl中四角 V^{2+} 中心的缺陷结构进行研究。

1 计算

当 V^{2+} 离子被掺杂在LiF或AgCl晶格中,它将占据母体 Li^+ 或 Ag^+ 的格位。由于杂质离子带有多余的正电荷,将在 C_4 轴方向上产生一个 V_C 作为电荷补偿。结果,原来母体阳离子位置的立方对称将降低为杂质中心的四角对称。因为 V_C 的有效电荷为负,处于 V_C 和 V^{2+} 之间的配体将在 V_C 的静电排斥作用下朝 V^{2+} 离子位移一段距离 Z 。因此,上述体系的缺陷结构可用位移 Z 来描述。

在四角场中, $3d^3$ 离子的 4A_2 态被分裂为两个Kramers二重态。为研究EPR参量和 V^{2+} 中心的缺陷结构,基于离子簇近似的EPR参量微扰公式可表示为^[7]:

$$D = (35/9)D_0 - \zeta^2 [1/E_1^2 - 1/E_3^2] - 35BD_0\zeta\zeta'(E_2E_3^2)$$

$$\begin{cases} g_{//} = g_s - 8k'\zeta' / (3E_1) - 2\zeta'(2k'\zeta - k\zeta' + 2g_s k) / (9E_1^2) + \\ \quad 4\zeta'^2(k - 2g_s) / (9E_3^2) - 2\zeta^2(k + g_s) / (3E_2^2) + k'\zeta\zeta' [4 / (9E_1E_3) - \\ \quad 4 / (3E_1E_2) + 4 / (3E_2E_3)] + 140k'\zeta D_t / (9E_1^2) \\ g_{\perp} = g_{//} - 210k'\zeta D_t / (9E_1^2) \\ A_{//} = P(g_{//} - g_s \cdot \kappa) \\ A_{\perp} = P'(g_{\perp} - g_s - \kappa) \end{cases} \quad (1)$$

式中 $g_s (=2.0023)$ 为纯自旋值。分母 $E_i (i=1\sim 3)$ 表示基态⁴A₂与激发态⁴T₂, ²T_{2a} 和²T_{2b}间的能级间距, D_t 是四角晶场参量。 κ 为芯区极化常数。在式(1)中, 包含配体 p 轨道贡献的八面体3d³离子簇的旋轨耦合系数 ζ , ζ' , 轨道缩减因子 k , k' 以及偶极超精细结构参量 P 和 P' 可由离子簇模型表示为^[7-8]:

$$\begin{cases} \zeta = N_t (\zeta_d^0 + \lambda_t^2 \zeta_p^0 / 2) \\ \zeta' = (N_t N_e)^{1/2} (\zeta_d^0 - \lambda_t \lambda_e \zeta_p^0 / 2) \\ k = N_t (1 + \lambda_t^2 / 2) \\ k' = (N_t N_e)^{1/2} (1 - \lambda_t \lambda_e / 2) \\ P = N_t P_0 \\ P' = (N_t N_e)^{1/2} P_0 \end{cases} \quad (2)$$

式中 ζ_d^0 和 ζ_p^0 分别为自由态的3d³离子和配体的旋轨耦合系数; P_0 为自由3d³离子的偶极超精细结构参量; N_t 和 λ_t 分别为归一化系数和轨道混合系数, 可由归一化条件^[7-8]:

$$N_t (1 - 2\lambda_t S_{dp}(\gamma) + \lambda_t^2) = 1 \quad (3)$$

和近似关系^[7-8]

$$f_{\gamma} = N_t^2 [1 + \lambda_t^2 S_{dp}(\gamma)^2 - 2\lambda_t S_{dp}(\gamma)] \quad (4)$$

获得。 $S_{dp}(\gamma)$ 为群重叠积分。 $f_{\gamma} [\approx (B/B_0 + C/C_0)/2]$ 是晶体中3d³离子Racah参量与自由态下的比值。由叠加模型^[9], 四角晶场参量 D_t 可由杂质中心局部几何关系表示为

$$D_t = 8 \bar{A}_4(R_0) [1 - (\frac{R_0}{R_0 - \Delta Z})^{t_4}] / 21 \quad (5)$$

式中 $\bar{A}_4(R_0)$ 为内禀参量, R_0 为参考距离(或杂质-配体间距)。在八面体3dⁿ离子簇中 $\bar{A}_4(R_0) \approx (3/4)D_q$ ^[9-10], 其中 D_q 为立方晶场参量。由于杂质-配体间的离子键性质, 指数率系数 t_4 可取为5^[9-10]。这样该体系的四角畸变(轴向位移 ΔZ)与 D_t 以及EPR参量(特别是零场分裂 D)有关。

对掺V²⁺离子的LiF和AgCl, 由于杂质V²⁺离子的离子半径 $r_t (\approx 0.088 \text{ nm})$ 与母体Li⁺的半径 $r_h (\approx 0.068 \text{ nm})$ 和Ag⁺的 $r_h (\approx 0.126 \text{ nm})$ 不同^[11], 杂质-配体间距 R_0 通常不同于母体中阴阳离子间距(如LiF中 $R_H \approx 0.201 \text{ nm}$ 和AgCl中 $R_H \approx 0.2775 \text{ nm}$)^[11-12]。上述间距 R_0 可利用经验公式 $R_0 \approx R_H + (r_t - r_h)/2$ 来确定^[13]。于是得到掺V²⁺的LiF和AgCl中 R_0 分别为 $R_0 \approx 0.211$ 和 0.2585 nm 。利用距离 R_0 和Slater-type SCF波函数可计算出群重叠积分^[14-15]。利用AgCl:V²⁺的光谱可得到其光谱参量 D_q , B 和 C 的值^[16]。另外, 通过KMgF₃:V²⁺的光谱参量可合理地估计出LiF:V²⁺的光谱参量。这些参量列于表1。利用V²⁺的自由离子值 $B_0 \approx 766 \text{ cm}^{-1}$ 和 $C_0 \approx 2855 \text{ cm}^{-1}$ 可以计算出式(4)中的参数 f_{γ} 。由式(3)、(4)可得到归一化系数 N_t 和混合系数 λ_t 的值。利用式(2)以及自由V²⁺离子的 $\zeta_d^0 \approx 167 \text{ cm}^{-1}$ ^[17], $P_0 \approx 128 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ^[18], 以及自由F和Cl离子的 $\zeta_p^0 \approx 220$ 和 587 cm^{-1} 值^[19], 可计算出参量 ζ , ζ' , k , k' , P 和 P' 。结果如表1所示。

表1 LiF和AgCl中V²⁺离子的有关参数

| Hosts | R /nm | $S_{dp}(t_{2g})$ | $S_{dp}(e_g)$ | D_q /cm ⁻¹ | B /cm ⁻¹ | C /cm ⁻¹ | k | k' | ζ /cm ⁻¹ | ζ' /cm ⁻¹ | P | P' | κ | D_t /cm ⁻¹ |
|-------|------------|------------------|---------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|-------|------------------------------|-------------------------------|-----|------|----------|----------------------------|
| LiF | 0.2010 | 0.0201 | 0.0661 | 1200 | 645 | 2655 | 0.978 | 0.918 | 165 | 151 | 121 | 122 | 0.640 | -328 |
| AgCl | 0.2775 | 0.0204 | 0.0638 | 815 | 605 | 2281 | 0.956 | 0.844 | 184 | 115 | 115 | 116 | 0.614 | -89 |

在 $A_{//}$ 和 A_{\perp} 公式中, 芯区极化常数可写为 $\kappa \approx -2\chi / (3 \langle r^{-3} \rangle)$, 表示中心离子未成对电子的自旋密度, $\langle r^{-3} \rangle$ 表示3d轨道的径向波函数负3次方的期望值。对V²⁺离子, $\langle r^{-3} \rangle \approx 2.748$ ^[18]。利用类似氟化物KMgF₃中[V_{F6}]⁴⁻

离子簇的 $\chi \approx 2.64$, 和 CdCl_2 或 VCl_2 水合物中 $[\text{VCl}_6]^{4-}$ 离子簇的 $\chi \approx -2.32 \sim -2.67^{[18]}$, 可近似估计 LiF 和 AgCl 中 V^{2+} 的 κ 值并列于表1。

在EPR参量公式中仅位移 ΔZ 未知, 将上述参量代入式(1), 通过拟合EPR参量的理论值与实验相符, 可得到: 对 $\text{LiF}:\text{V}^{2+}$, $\Delta Z \approx 0.106R_0$; 对 $\text{AgCl}:\text{V}^{2+}$, $\Delta Z \approx 0.052R_0$ 。这里定义该配体朝向 V^{2+} 离子(或远离 V_C)的位移方向为正。由上述位移和式(5)计算出的四角场参量 D 的值列于表1, 相应的EPR参量如表2所示。

表2 LiF 和 AgCl 中四角 V^{2+} 中心的EPR参量

| | | $D/10^{-4}\cdot\text{cm}^{-1}$ | g_{\parallel} | g_{\perp} | $A_{\parallel}/10^{-4}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $A_{\perp}/10^{-4}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
|------|-----------|--------------------------------|-----------------|-------------|--|--|
| LiF | Cal. | -146 7 | 1.966 1 | 1.973 5 | -81.9 | -80.1 |
| | Expt.[4] | -146 7 | 1.972 0 | 1.973 8 | -67 | -65 |
| AgCl | Cal. | -533 | 1.968 0 | 1.971 0 | -74.5 | -74.2 |
| | Expt. [5] | -533 | 1.970 0 | 1.970 0 | -74.5 | -74.5 |

2 讨论

从表2可以发现, 基于位移 ΔZ 计算出的EPR参量理论值与实验值吻合很好, 可见本文所采用的计算公式和相关参量是合理的。

ΔZ 符号为正说明处于 V_C 和 V^{2+} 之间的配体的位移方向与静电相互作用的预期相符合。有趣的是, 嵌入量子簇计算^[20], 以及扩展X射线吸收精细结构(Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS)方法和X射线吸收近边结构实验也分别得到 $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ 中类似四角 $\text{Cr}^{3+}-V_C$ 中心里 Cr^{3+} 和 V_C 之间配体朝向 Cr^{3+} 位移了大约 ΔZ ($\approx 0.054 R_0$ 和 $0.077 (32) R_0$)^[21]。因此, 这里通过分析EPR参量得到的位移 ΔZ 以及缺陷结构信息是合理的。对于这两种不同的杂质中心, 可用相对位移 $\Delta Z/R_0$ 来表征其四角畸变, 显然 LiF 中配体较大的相对位移与其更大的零场分裂以及四角畸变相一致。

由表2, 本文计算出的 $\text{LiF}:\text{V}^{2+}$ 超精细结构常数的数值较实验偏大, 但这一理论值却与 V^{2+} 在 LiF 和 KMgF_3 中(立方对称)的数值($|A| \approx 86 \sim 88 \times 10^{-4}\cdot\text{cm}^{-1}$)很接近, 因此文献[4]所报道的 LiF 中四角 V^{2+} 中心的 A 因子实验结果可能误差较大, 该问题有待进一步的验证。

参 考 文 献

- [1] Ramos B S, Negron M A, Cruz Z E. On the reproducibility of the glow curve of single crystal and commercial LiF [J]. Radiat. Phys. Chem., 2000, 57(6): 735-738.
- [2] Olko P, Bilski P, Budzanowski M, et al. Supralinearity of peak 4 and 5 in thermoluminescent lithium fluoride MTS-N($\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$) detectors at different Mg and Ti concentration[J]. Radiation Measurements, 2001, 33(5): 807-812.
- [3] Chernov V, Piters T M, Okuno E, et al. Photoluminescence and thermal stability of 5.5 eV and Ti centers in gamma irradiated $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$ crystals[J]. Radiation Measurements, 2001, 33(5): 793-796.
- [4] Lie R J, Slicking L M. Effect of ionic polarizability on impurity-vacancy association in silver halides[J]. J. Phys. Chem. Solids, 1996, 57(1): 101-107.
- [5] Chan K K, Shields L. An electron spin resonance study of vanadium() [J]. Part I. J. Chem. Soc. 1970, A: 300-303.
- [6] Shields L. An electron spin resonance study of vanadium() [J]. Part II. J. Chem. Soc. 1970, A: 303-305.
- [7] Wu S Y, Zheng W C. Theoretical investigations of the zero-field splitting and gyromagnetic factors for the tetragonal V^{2+} clusters in MCl ($M=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) crystal [J]. Physica B, 1997, 223(1): 84-88.
- [8] Du M L. Theoretical investigation of the g factor in $\text{RX}:\text{V}^{2+}$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [J]. Phys. Rev. B, 1997, 46(9): 5 274-5 279.
- [9] Newman D J, Rep B N. The superposition model of crystal fields[J]. Prog. Phys., 1989, 52(5): 699-762.
- [10] Yu W L, Zhang X M, Yang L X, et al. Spectroscopic properties of Cr^{3+} ions at the defect sites in cubic fluoroperovskite crystals [J]. Phys. Rev. B., 1994, 50(10): 6 756- 6 764.
- [11] Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics[M]. Boca Raton.: CRC Press, 1989: 164; 196.
- [12] Davies J J. EPR and ENDOR of titanium-doped fluoride[J]. J. Phys. C: Solid State Phys., 1974, 7: 599-609.
- [13] Li Z M, Shuen W L. Theoretical investigation of EPR parameters and lattice distortion in $\alpha\text{-LiIO}_3$ crystals doped with Fe^{3+} ions[J]. J. Phys. Chem. Solids., 1996, 57(11): 1 673-1 675.
- [14] Clementi E, Raimondi D L. Atomic screen constants from SCF functions[J]. Chem. Phys. 1963, 38(11): 2 686-2 689.
- [15] Clementi E, Raimondi D L, Reinhardt W P. Atomic screen constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 elements[J]. J. Chem. Phys. 1967, 47(4): 1 300-1 307.

(下转第506页)

所示,通过调整改变正/反向恒流源电流的大小和充放电电容值的大小,就可以实现脉冲上升/下降沿的调整,而且上升沿和下降沿独立控制。电路中比较关键的在于恒流源开关断控制、充放电电容的容值精度和高速高精度钳位器的实现。现在,已有利用砷化镓场效应管实现的射频开关^[5],从而解决高速脉冲信号发生的技术难题。另外,为了降低电路分布参数的影响,特别是因分布电容的改变使充放电电容值发生变化而造成脉冲上升/下降时间控制误差,设计中将脉冲合成电路集成在一个芯片内。根据该思路设计并集成的脉冲合成电路是一种特殊的驱动器。实现中,选用了SEMTECH公司的Edge710来构成脉冲合成电路。由于充放电电容大小固定,所以脉冲的上升/下降时间的依赖于恒流源电流大小,通过Edge710外围电路的配置实现电流调整。

4 结 论

经试验验证,该设计可完成如下脉冲输出:高电平 V_{OH} 为 $-2\sim 7\text{ V}$,低电平 V_{OL} 为 $-3\sim 6\text{ V}$,脉冲输出摆幅为 $0.8\sim 7\text{ V}$,幅度可调步进 0.1 V 。脉冲宽度在 $5\text{ ns}\sim 50\text{ ms}$ 之间(数字信号的时钟频率为 $1\text{ Hz}\sim 200\text{ MHz}$)可调,可调步进为 5 ns ;脉冲延迟最小可调步进 5 ns ;脉冲上升/下降时间小于 2 ns ,并在输出最大脉冲幅度 7 V 时 $2\sim 6\text{ ns}$ 范围内边沿可调。本设计已应用于某数据发生器项目的研制中,可靠地实现了 100 MHz 的高速可控脉冲的产生,脉冲幅度、延迟控制准确,上升/下降时间短,抖动小。

本文将电平、边沿、延迟和脉宽均可调的高速脉冲信号发生转换为通过可控直流电平和可编程数字信号实现,然后采用电容充放电实现脉冲合成输出。由于高速模拟信号只在电路的后端即驱动器之后才出现,脉冲合成输出通过集成芯片完成,电路抗干扰性增强,消除了脉冲抖动,设计中易于实现。其设计思想及方法对于许多实际应用中高频高电压信号产生的设计有一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] MOSCHYTZ G S, CARLOSENA A. A Classification of current-mode single-amplifier biquads based on a voltage-to-current transformation[J]. IEEE Transactions on Circuits and Systems, 1994, 41(2): 151-156.
- [2] THOMAS C B. Error amplifier limitations in low voltage regulators using only NPN transistors[J]. IEEE Transactions on Circuits and Systems, 1995, 42(3): 220-224.
- [3] KAGAWA M, NAKADA S, ISHIKAWA Y, et al. 3 GHz multi-channel data generator[J]. Anritsu Technical Bulletin, 1990, 1(60): 50-63.
- [4] PING F, CAN J H. Design and realization of high performance VXI bus data generators[J]. Proceedings of the International Symposium on Test and Measurement, 2001, 2: 1 239-1 242.
- [5] FUJIKAWA S. High-performance pulse pattern generator, multi-channel data generator with GaAs FET essential for development of super-high speed digital devices[J]. Jee, Journal of Electronic Engineering, 1989, 26(273): 50-54.

编 辑 漆 蓉

(上接第502页)

- [16] Ulrici W. Untersuchung dreiwertiger ubergangsmetallionen in silberhalogeniden I.chrom ad titan[J]. Phys. Stat. Sol. B, 1968, 27(3): 333-337.
- [17] Griffith J S. The theory of transition-metal ions[M]. London: Cambridge University Press, 1964.
- [18] McGarvey B R. The Isotropic hyperfine interaction[J]. J. Phys. Chem, 1967, 71(1): 51-67.
- [19] McPerson G L, Kach R C, Stucky G D. Electron spin resonance spectra of V^{2+} , Mn^{2+} , and Ni^{2+} in single crystals of $CsMgBr_3$ and $CsMgI_3$ [J]. J. Chem. Phys., 1974, 60(9): 1 424-1 430.
- [20] Groh D J, Pandey R, Recio J M. Embedded-quantum-cluster study of local relaxations and optical properties of Cr^{3+} in MgO [J]. Phys. Rev. B, 1994, 50(20): 14 860-14 866.
- [21] Asakura K, Iwasawa Y. A structure model: the origin of catalytic properties of metal-doped MgO systems[J]. Mater. Chem. Phys, 1988, 18(4): 499-512.

编 辑 孙晓丹