

同步辐射应用基础

-----同步辐射真空紫外和红外光谱基础-II

邹崇文

国家同步辐射实验室

E-mail: czou@ustc.edu.cn

电话: 0551-63602085

课件下载网址:

<http://staff.ustc.edu.cn/~czou>

上次课内容提要:

- 回顾了光学的发展历史;
- 固体的光学性质: 光学常数, KK关系; 吸收系数和吸收谱; 反射系数和反射谱...
- 固体发光中的发射谱和激发谱;
- 直接跃迁和间接跃迁;

课件下载网址:

<http://staff.ustc.edu.cn/~czou>

固体发光的性质

- 半导体材料中的激子发光；
- 固体材料中的缺陷态；
- 晶体场和光谱；
- 稀土材料的发光；

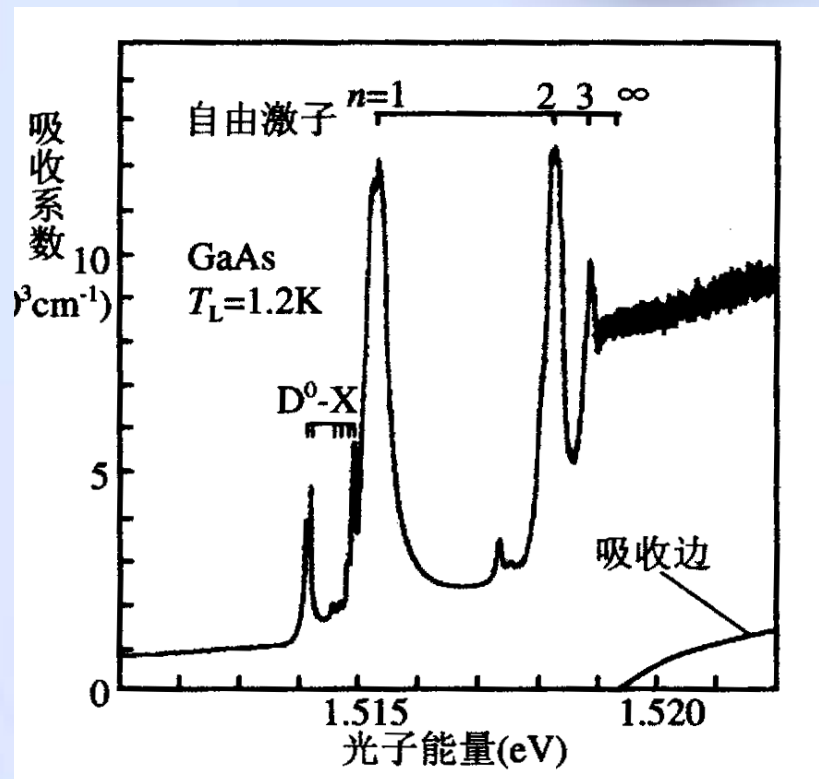
激子和激子态

- 固体吸收光后，会处于某种激发态，即价带中的电子被激发到导带。处于导带中的电子一方面可以与价带中的空穴复合产生带间复合发光。另一方面，在导带中自由运动的电子和价带中自由运动的空穴也可能束缚在一起，形成束缚的电子-空穴对，即激子。
- 激子是固体的元激发态或激发态的量子。也可以将激子简单理解成束缚的电子-空穴对。

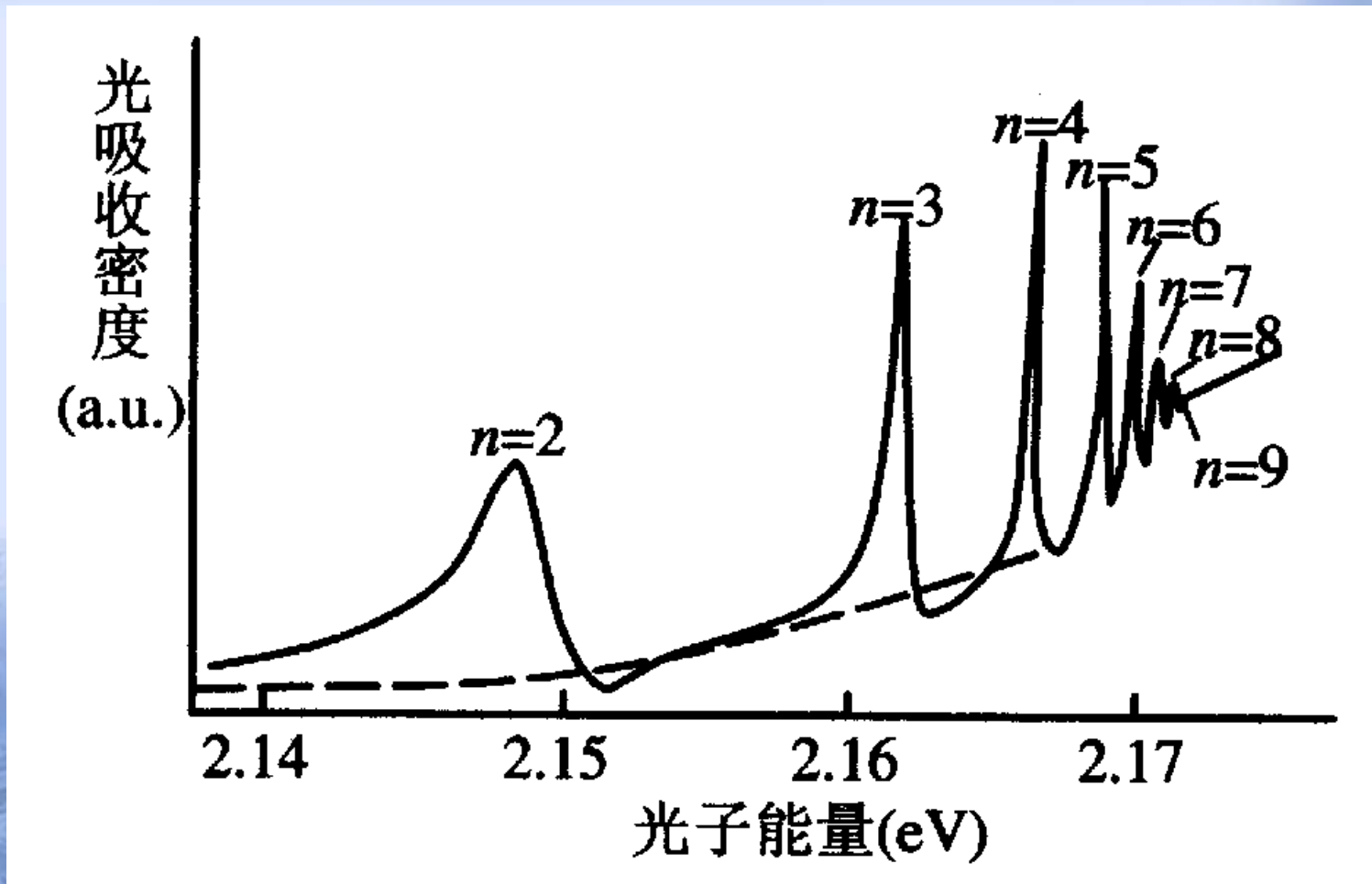
激子吸收谱

- 实验发现，在带间吸收边的低能一侧，往往会出现一系列分立的吸收峰。谱峰的分布也有一定的规律性。

低温下高纯GaAs带边附近的吸收谱。与图中右下角表示的GaAs带间吸收边比较，其主要特征是在吸收边低能一侧出现一系列吸收峰。其吸收强度比带间跃迁吸收强度高得多。图中标号 $n=1, 2, 3 \dots \infty$ 的吸收谱被归结为自由激子的吸收。



低温下高纯GaAs带边附近的吸收谱



Cu_2O 在1.8K低温下的带边吸收谱

激子和激子谱的特点

- 由于电子受到束缚，使激子能量低于自由电子的能量。激子吸收的能量低于带隙 E_g ，而激子吸收峰分布在带-带跃迁的吸收边的低能方向。
- 在布里渊区的高对称点或高对称线上，电子和空穴作为准粒子，它们就可以通过库仑相互作用关联在一起形成束缚态-激子。
- 激子可以作为整体在固体中运动。它可以传播能量和动量，但不传播电荷。

- 激子是一种低于带隙的激发，不伴随光电导；
- 激子具有一定的束缚能或结合能，它定义为激子离解为自由电子和空穴需要的能量；
- 半导体中的激子结合能一般都比较低，如GaAs和Cu₂O激子束缚能的大小分别为4meV和10meV，在室温下（26meV）就会自动离解。
- 一般激子吸收和发光的实验都要在低温下进行。碱卤晶体的激子束缚能较高，如LiF的激子束缚能高达1000meV。

激子模型

- 根据激子结合能的大小，提出两种激子模型。一种称为**紧束缚激子**或弗仑克尔 (Frenkel) 激子，它的束缚半径比较小，大约在一个原子的范围内。另一种称为**松束缚激子**或万尼尔 (Wannier) 激子，它的束缚半径比较大，大约为数十个到上百个玻尔半径大小。

有效质量

- 对于半导体来说,起作用的主要是导带底或价带顶的电子。为了描述电子或空穴的运动,我们往往引入有效质量,它定义为

$$m^* = \frac{h^2}{d^2 E / dk^2}$$

- 半导体中的电子在外力作用下的运动方程中出现的质量不用电子的惯性质量 m_0 ,而是用电子的有效质量 m^* ,则电子运动规律服从牛顿第二定律。

- **有效质量与能带结构有关**，它包含了半导体内部势场的作用。这样，在解决半导体中电子在外力作用下的运动规律时可以不涉及半导体内部势场的作用。有效质量可以通过实验确定，因此可以很方便地解决半导体中电子的运动规律。
- 能带越窄，有效质量越大。内层电子比外层电子的有效质量大。
- 能带底部， $d^2E/dk^2 > 0$ ，电子的有效质量是正值；能带顶部， $d^2E/dk^2 < 0$ ，电子的有效质量是负值。
- 价带空着的状态称为空穴。它带有正电荷并具有正的有效质量。

Wannier激子

- 当形成激子的电子空穴对的半径比原子半径大的多时，则形成弱束缚激子-Wannier激子
- 考虑电子和空穴库仑相互作用势

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$$

- 因为束缚半径比较大，固体的介电常数可以看成常数。U(r)仅是电子-空穴距离r的函数。

- 利用有效质量近似，可以得到与氢原子相似的哈密顿

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|r_e - r_h|}$$

- 采用电子和空穴的相对坐标 r ,质心坐标 R , 电子和空穴的约化质量 m^* ,即

$$r = r_e + r_h$$

$$R = \frac{e_e^* r_e + e_h^* r_h}{m_e^* + m_h^*}$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

- 可以将哈密顿分解为

$$H = \frac{p_R^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + \left(\frac{p^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right)$$

- 其中 $p_R = (m_e^* + m_h^*)\dot{R}$ 代表电子-空穴质心的动量，
 $p = m^*\dot{r}$ 代表激子的动量，设两者之间没有耦合，则
激子波函数就可进行r和R的分离并表示为

$$\Psi(R, r) = \psi(r) \exp(ik \cdot R)$$

其中指数因子描写质心的运动， k 为质心波矢， $\psi(r)$ 描述激子内部的相对运动。

- 激子波函数代入薛定谔方程，可得到激子的本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right] \psi = E_n \psi$$

- 与类氢原子类似，可得到激子的能级 E_n （以导带底为0点）

$$E_n = -\frac{m^* e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \cdot \frac{1}{\epsilon^2 n^2} = -\frac{R_{eff}}{n^2}$$

- 其中， R_{eff} 称为等效里德伯常数。

- 激子结合能定义为 $E_b = |E_1| = R_{eff} = \frac{m^*}{m_0 \epsilon^2} 13.6(eV)$

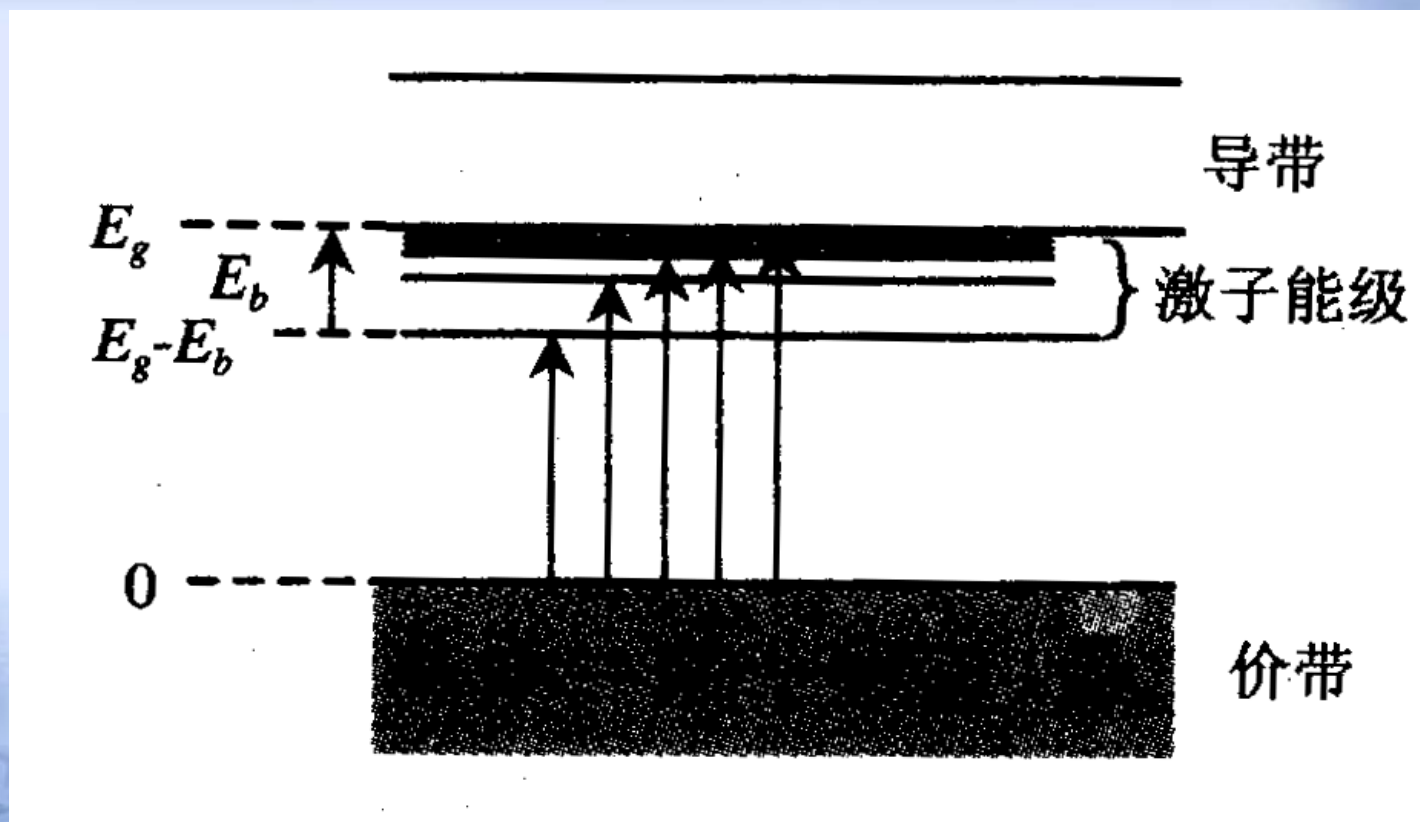
- 其中， m_0 为电子静止质量。氢原子的第一电离能为13.6eV，波尔半径 $a_B=0.053nm$ ，则激子半径可以表示为

$$r_{ex} = \frac{m_0}{m^*} \epsilon n^2 a_B = 0.053 \frac{\epsilon m_0}{m^*} n^2 (nm)$$

- 以价带顶为参考点，万尼尔激子的能谱表示为

$$E_{ex} = E_g - \frac{R_{eff}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$$

- 对直接跃迁，激子波矢 $k \approx 0$ ，动能项可以忽略。激子吸收谱为低于带隙的一系列类氢谱线



万尼尔激子的能级、结合能及可能的光吸收跃迁

Frenkel激子

- 在一些绝缘晶体中，如惰性气体晶体，碱卤晶体以及分子晶体中，激发可能局限在某个原子上，形成处于紧束缚状态的弗仑克尔激子
- 弗仑克尔激子与孤立原子的激发不同。孤立原子的激发只限于该原子上，不能传播，而弗仑克尔激子一旦形成于某个原子上，依靠近邻原子的相互作用，可以使这种激发从一个原子传播到另一个原子上。

- 尽管弗仑克尔激子局域在某个原子上激发并能在晶体中传播，但它与原子的电离状态不同。激子是中性的，它仅携带能量和动量，不传播电荷。
- 当弗仑克尔激子由一个原子的近邻跳到另一个原子的近邻时，激子周围晶格极化的情况发生变化，从而影响电子-空穴对的相互作用。这样，介电常数 ϵ 也不是常数。这就导致势函数非常复杂，因此难以去求晶体的哈密顿。这样处理弗仑克尔激子就不能象上一节处理万尼尔激子那样采用类氢模型。

- 由于弗仑克尔激子局域在某个原子上，因此可以从原子波函数出发来构造激子波函数
- 考虑由N个原子组成的周期为a的一维晶体。其中某个原子受到激发。在不考虑激发传播的情况下，体系的基态和激发态波函数分别为

$$\varphi_g = u_1 u_2 \cdots u_j \cdots u_{N-1} u_N$$

$$\varphi_j = u_1 u_2 \cdots u_{j-1} v_j u_{j+1} \cdots u_{N-1} u_N$$

- 其中， u_j 和 v_j 分别表示原子j的基态和激发态波函数。

- 考虑到近邻原子的耦合，我们可以将激发的原子看成一个谐振子。它的处理与晶格振动相似。由于周期性，它的解是布洛赫函数。将系统哈密顿作用到 φ_j 上

$$H\varphi_j = E_n\varphi_j + I(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1})$$

- 其中， E_n 表示自由原子激发能， I 代表相互作用能，它能量度激发从原子 j 到近邻原子 $j+1$ 和 $j-1$ 的传递速率。

- 一维原子链的弗仑克尔激子本征波函数可以表示成原子波函数的线形迭加

$$\Psi_k = \sum_j \exp(ik_j \cdot ja) \varphi_j$$

- 由于周期性，激子的波矢 $k_j = k_{j+1} = k_{j-1}$ ， ja 表示第 j 个原子的位矢。 φ_j 为晶格的周期性函数。利用关系式

$$\sum_{j-1} \exp[ik_{j-1} \cdot (j-1)a] \varphi_{j-1} = \sum_{j+1} \exp[ik_{j+1} \cdot (j+1)a] \varphi_{j+1} = \sum_j \exp(ik_j \cdot ja) \varphi_j$$

- 可以得到

$$\begin{aligned} H\Psi_k &= \sum_j \exp(ik_j \cdot ja) H\varphi_j = \sum_j \exp(ik_j \cdot ja) [E_n \varphi_j + I(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1})] \\ &= (E_n + 2I \cos k \cdot a) \Psi_k \end{aligned}$$

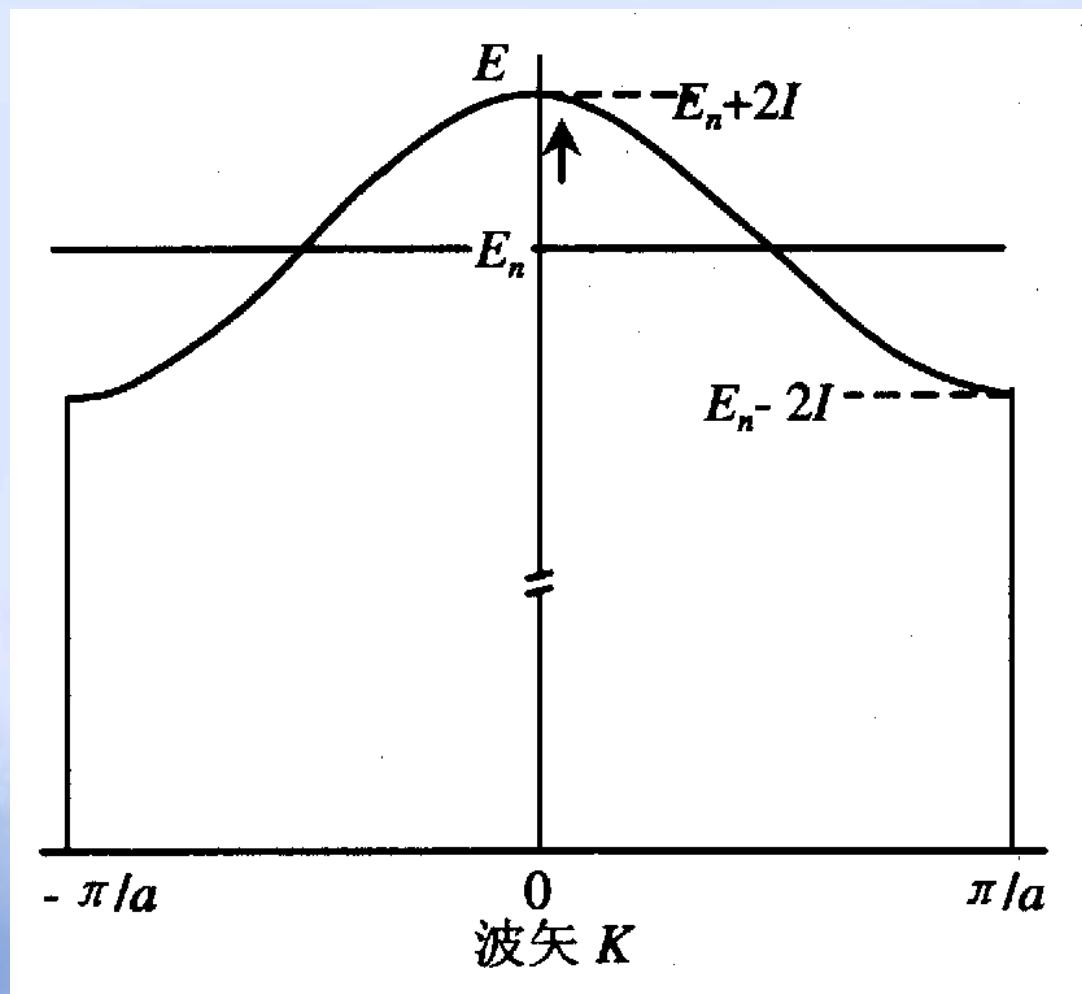
- 由此得到体系的本征值，即激子能谱为

$$E_k = E_n + 2I \cos k \cdot a$$

- 应用周期性边界条件可得

$$k = \frac{2\pi n}{Na} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- 由于k被限制在第一布里渊区，n取值为N个
- 可得在紧束缚近似下，一维弗仑克尔激子的色散曲线



紧束缚近似下，一维弗仑克尔激子的色散曲线

- 三维情况与一维类似：如每个原胞中有 n 个原子，将有 n 支 E_k - k 色散关系，从而将有 n 支激子吸收谱，因此可以观察到激子谱线发生分裂。

激子的复合发光

- 激子作为固体的一种元激发态，携带的能量可以通过电子-空穴复合发光而将能量释放出来
- 对于直接带隙半导体，激子发光是从激子基态到价带的复合。自由激子（FE）发光能量为

$$\hbar\omega = E_g - R^*$$

R^* 为激子等效里德堡常数，也就是激子结合能。

- 对于间接带隙半导体，激子在发光的过程中，往往伴随着声子的发射

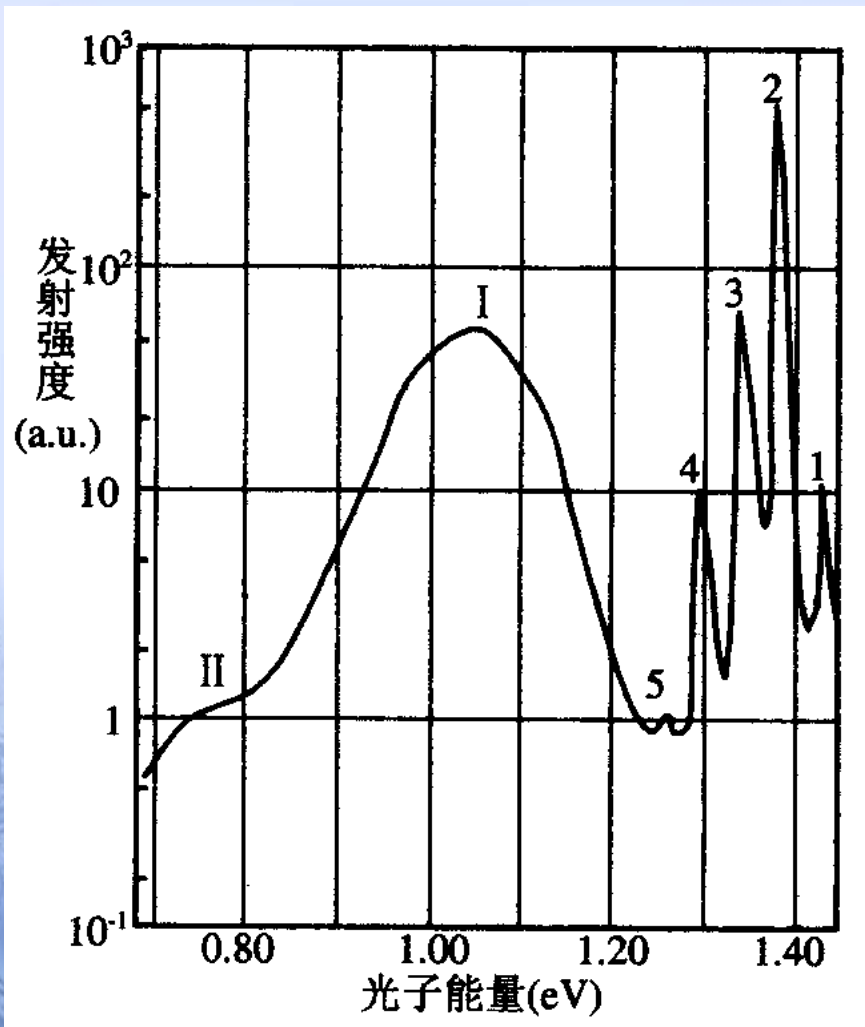
$$\hbar\omega = E_g - R^* - NE_p$$

- 激子在发光的过程中，也可能伴随着声子的吸收。这时，激子发光能量会比零声子激子发光能量高

$$\hbar\omega = E_g - R^* + NE_p$$

束缚激子

- 如果激子处于杂质中心附近时，系统能量进一步降低，那么激子可以进一步被束缚在杂质和缺陷中心上，形成稳定状态，即束缚激子；
- 束缚激子的发光位于自由激子发光的低能方向，而峰半高宽也比自由激子窄。束缚激子也可能伴随着声子的发射而发光；
- 在半导体中可以同时观察到自由激子、束缚激子以及声子伴随的激子发光 ；



其中峰1为自由激子复合发光，峰2为束缚激子发光，而峰2、3、4、5间距相等，被归结为伴随0、1、2、3个光学声子的束缚激子复合发光。

低温下 (6K) InP的光致发光谱

半导体中的施主和受主

- 在室温下或不受其他外界影响时，半导体导带中的电子和满带中的空穴都较少，其导电性能很差，称为**本征半导体**；
- 但对于高纯半导体适当掺杂后，可使半导体的导电性发生很大变化，而且可以制备成以**电子导电为主的n型半导体**和以**空穴导电为主的p型半导体**。

半导体中的施主态

- 在半导体Si、Ge中掺入V族元素N、P、As、Sb、Bi等施主型杂质，会在靠近导带的禁带中形成施主杂质中心。
- 硅元素具有四个价电子，而V族元素具有五个价电子。当硅中掺入V族元素（如锑）后，锑原子将占据原来硅原子的位置形成替位式杂质。在形成四个共价键时，显然只用去锑原子的四个价电子，而多出的一个电子只受到原来锑原子的离子实的非常微弱的束缚，它可以很容易脱离这个微弱的束缚而在晶体中自由运动。

半导体中的受主态

- 在半导体Si、Ge中掺入III族元素B、Al、Ga、In等受主型杂质，会在靠近价带的禁带中形成受主杂质中心。
- III族元素（如硼）作为替位式杂质掺入硅中时，由于只有三个电子，如要形成四个共价键，还缺一个电子，我们可以把这个空缺看成一个空穴，它同样受到硼原子的离子实微弱的束缚而在晶体中自由运动

施主和受主的类氢模型

- 对于半导体中的施主或受主中心，电离能通常为 meV 的量级，电子或空穴的束缚都比较弱，可以采用弱束缚近似来处理。在有效质量近似下，可以将施主上的电子和受主上的空穴分别赋予有效质量而作为单粒子处理；
- 电子或空穴在杂质中心附近受到的库仑势

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$$

- 在弱束缚近似下，电子或空穴的束缚半径都比较大，基质晶格的介电系数 ϵ 为常数。电子和空穴的能量状态可以用类氢原子处理，它在导带底以下或价带顶以上形成一系列类氢能级为 $E_n = -\frac{R^*}{n^2}$

- 其中 R^* 为杂质态等效里德伯常数

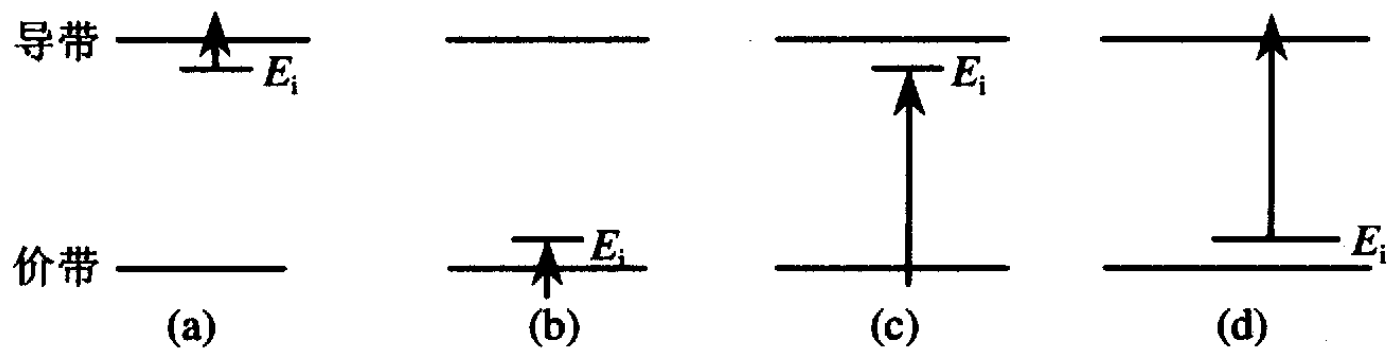
$$R^* = \frac{m^* e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 \epsilon^2} = \frac{m^*}{m_0 \epsilon^2} R_H$$

- 杂质中心上的电子或空穴的等效半径

$$r^* = \frac{4\pi\epsilon_0 \epsilon \hbar^2}{m^* e^2} n^2 = \frac{\epsilon m_0}{m^*} n^2 a_B$$

杂质态的光吸收

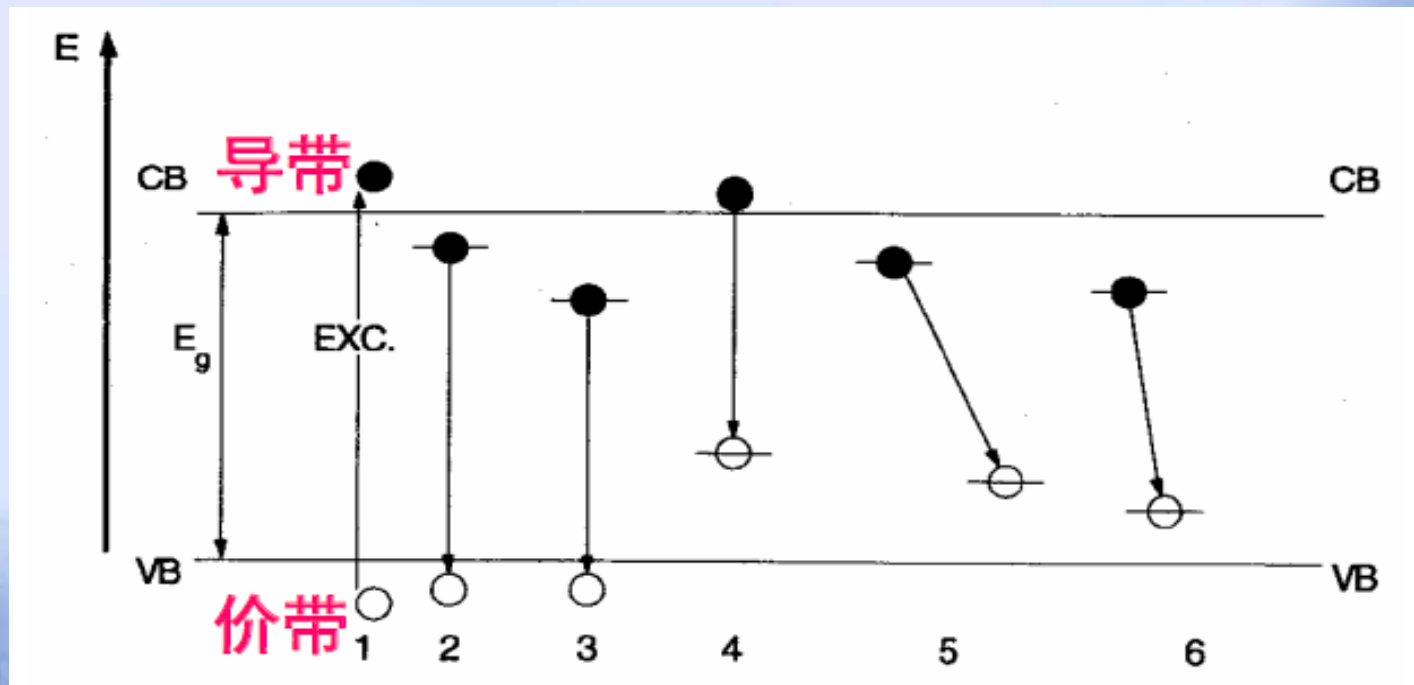
- 半导体的施主和受主中心会在带边形成meV量级的浅能级。这些能级与导带或价带之间就可能发生光跃迁。
- 它可以分为两类：第一类称为浅跃迁，第二类称为深跃迁。



半导体中的浅杂质能级与带间可能的吸收跃迁：

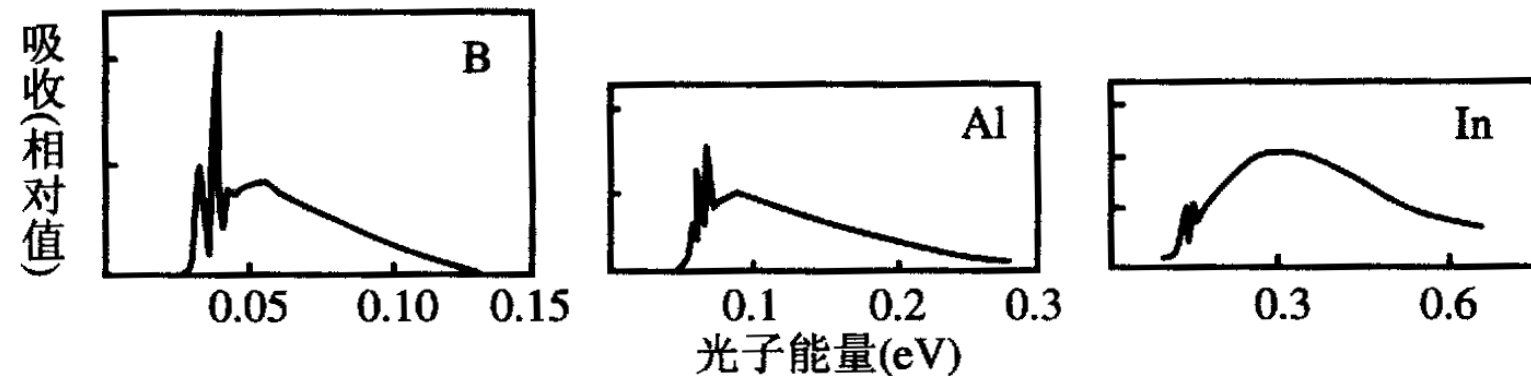
(a) 施主到导带 (b) 价带到受主 (c) 价带到施主
 (d) 受主到导带

半导体发光



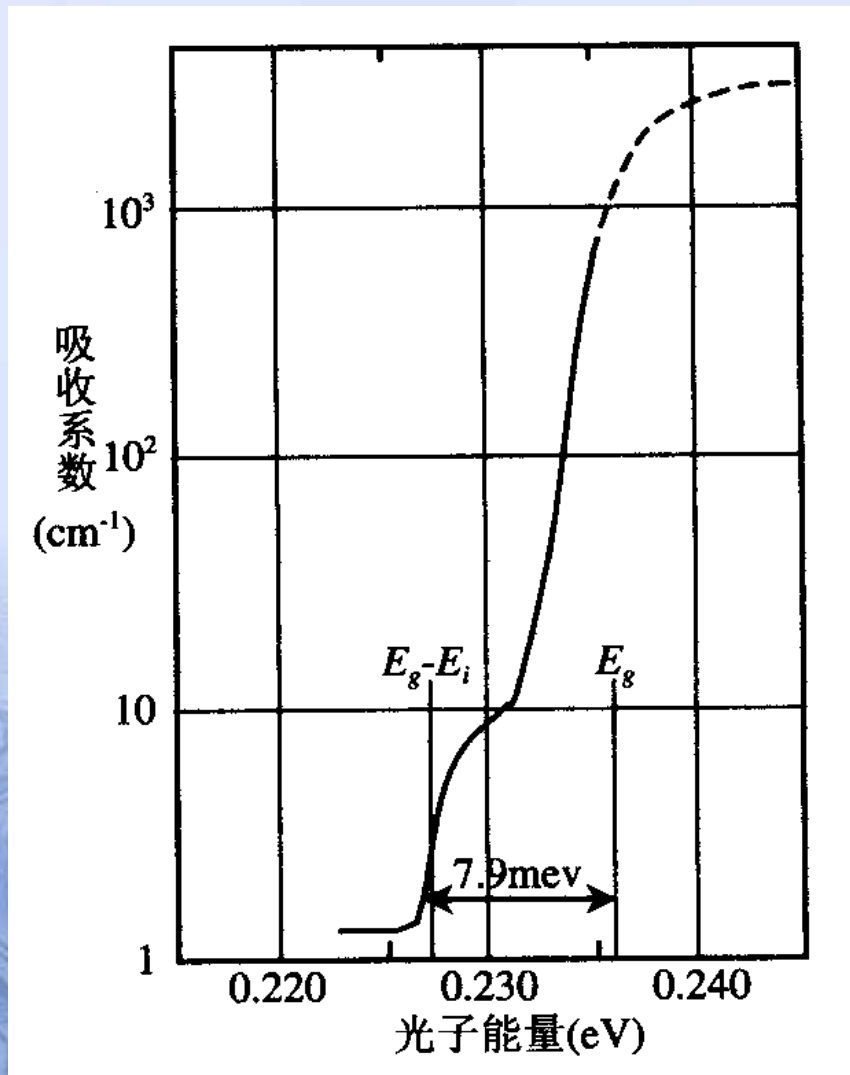
- (1) 带间激发：激发 $E_{exc} > E_g$;
- (2) 自由空穴与浅陷阱中的电子复合发光;
- (3) 自由空穴与深陷阱中的电子复合发光;
- (4) 自由电子与陷阱中的空穴复合发光;
- (5) 施主-受主对复合发光;
- (6) 与施主-受主相关的电子-空穴发光。

- 第一类跃迁中，当吸收的光子能量 $\hbar\omega_a \geq E_i$ 中性施主和导带之间，或中性受主与价带之间将发生红外波段的光吸收。这类吸收通常在几十 cm^{-1} 的范围内。由于比较弱，通常必须在低温下进行。



单晶硅中受主杂质B、Al、In的红外吸收。在吸收谱的低能端出现一系列吸收线，这是来自于杂质内部从基态到激发态 $n=2,3,4\dots$ 的跃迁。从基态到更高激发态的跃迁合并到杂质到主价带之间的跃迁，并表现为宽的吸收带。

- 在第二类跃迁中，当吸收的光子能量 $\hbar\omega_a \geq E_g - E_i$ 可能发生离化施主和价带与离化受主和导带之间的跃迁。此跃迁吸收的能量比第一类跃迁高。



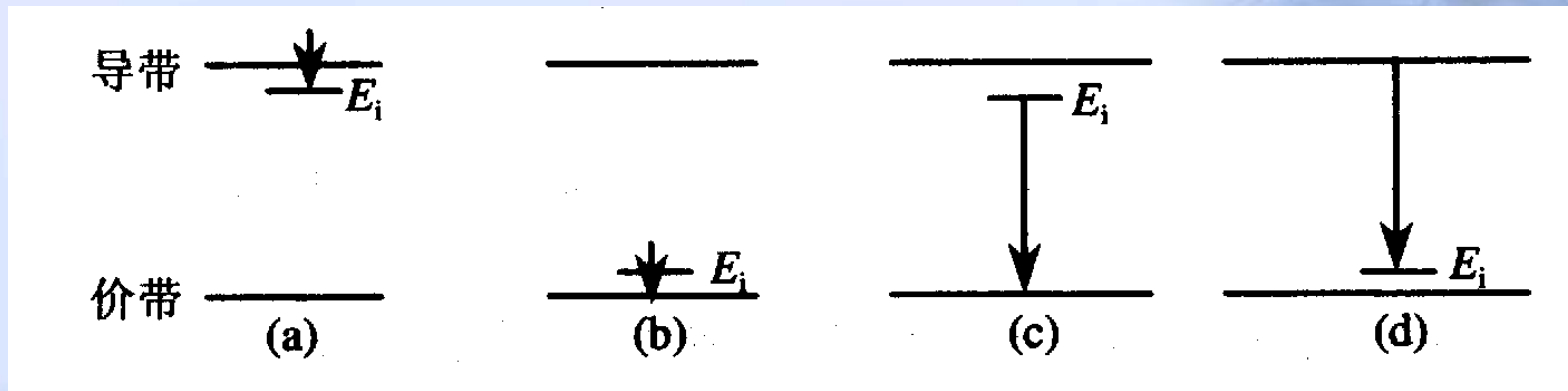
在 10K 下测得的掺受主的 Zn 的 InSb 受主能级至导带之间的吸收谱

杂质态吸收谱与激子吸收谱

- 不管是从价带到离化施主或导带到离化受主之间的跃迁,从能量守恒看都类似于激子的跃迁,即从主带到分立能级的跃迁。实际上,两者不同。
- 对于激子,是临界点上束缚的电子空穴对,光吸收发生于确定的带边和分立能级之间,因此吸收谱出现一系列吸收峰。
- 而杂质能级到带间的跃迁,不限于某个确定的带边,它包括整个能带。因此不象激子那样具有锐的谱线结构,而表现为在吸收边低能方向出现台阶状结构。

杂质中心与带间的复合发光

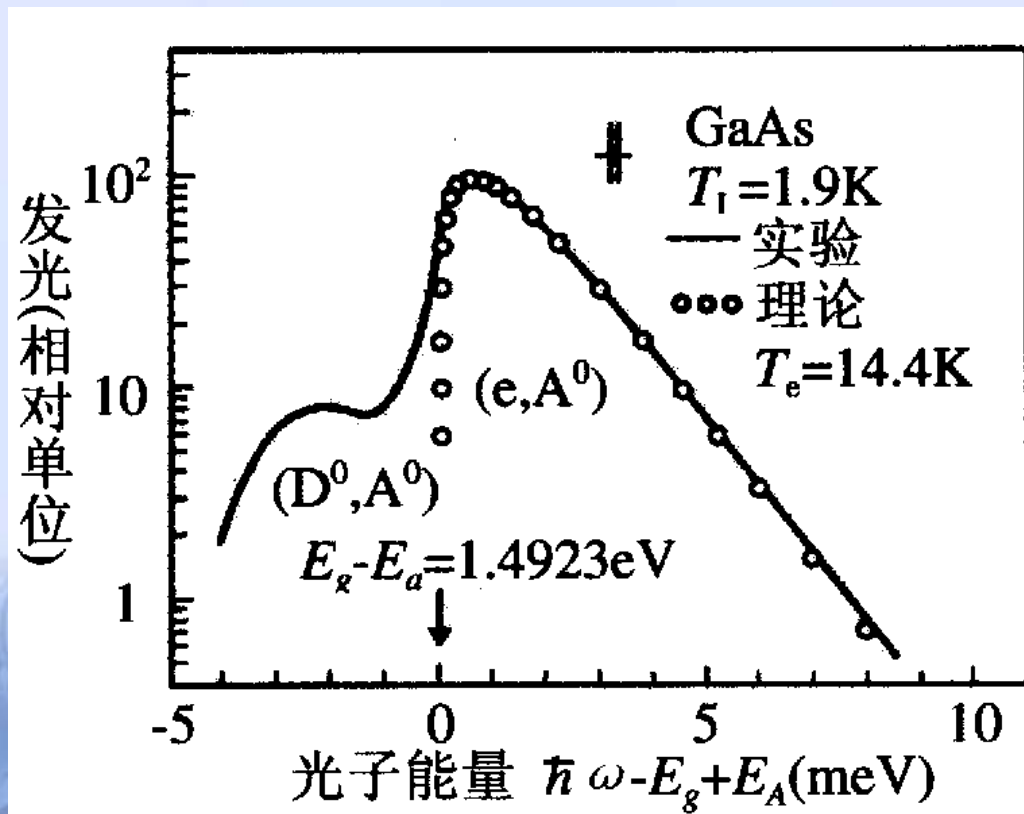
- 导带（或价带）与离化的施主和受主之间会产生复合发光；
- 复合发光也可以分为两类，第一类称为浅跃迁，第二类称为深跃迁。



半导体中的浅杂质能级与带间可能的复合发光： (a) 导带到施主 (b) 受主到价带 (c) 施主到价带 (d) 导带到受主

- 第一类跃迁为导带电子到电离施主 ($e \rightarrow D^+$) 或价带空穴到电离受主之间的跃迁 ($A^- \rightarrow h$), 复合发光的能量 $\hbar\omega_e \leq E_i$ 发光处于红外波段。曾报道在Ge和GaAs中观察到这种浅杂质的发光, 但这类发光的强度非常弱。
- 实际上, 电子从导带跃迁到离化的施主或从受主跃迁到价带可以有两种途径。一是通过辐射复合, 发射红外光子。另一种是通过无辐射跃迁, 将能量传递给晶格发射声子。但这两种过程发生的几率不同。在某些情况下, 发射声子的几率可能大于发射红外光子的几率。这时, 电子更可能通过发射声子而不是通过发射红外光子释放能量。

- 第二类跃迁，发射光子的能量为 $\hbar\omega_e \leq E_g - E_i$ 这种过程可能发生在中性施主与价带 ($D^0 \rightarrow h$) 或导带与中性受主之间 ($e \rightarrow A^0$) 的跃迁。其发射的能量显然要比第一类跃迁的能量高
- 在导带存在电子和价带存在空穴的情况下，杂质态与带间的复合发光会面临与带间直接复合发光的竞争问题。这两种过程的竞争取决于跃迁几率的大小。一般情况下，带间直接复合发光的几率较大。因此，如果导带和施主上存在电子，价带和受主上存在空穴，带间复合发光和带间到深杂质态间的复合发光虽然都可以发生，但导带电子更容易直接与价带空穴复合发光。



包含的光跃迁为
 高能方面导带到
 中性受主的深跃
 迁 $e \rightarrow A^0$ 及低能方
 面施主受主对
 $(D-A)$ 的复合
 D^0-A^0

低温下GaAs的光致发光及发光峰形拟合。

两类发光材料

- 在我们接触到的发光材料和器件中，基本上可以分为两类。一类是半导体P-N结的注入发光。如发光二极管（LED），其发光过程是电注入载流子在结区复合，产生带-带间的复合发光。
- 而另一类是固体材料发光。如稀土荧光材料中，在基质材料（通常是氧化物）中掺入稀土。稀土形成所谓的发光中心。这种稀土荧光材料的发光来自于稀土发光中心能级间的跃迁，而不是基质中带-带间的本征发光。

两类发光中心

- 稀土或过渡金属杂质产生的发光中心与前面讨论的半导体施主或受主杂质形成的发光中心，尽管都是由于杂质产生的发光中心，但它们是有区别的。一般说来，杂质形成的发光中心大致可以分为两类。一类称为**分立发光中心**。另一类称为**复合发光中心**。

复合发光中心

- 这类发光中心中杂质产生的作用仅是对基质晶格的一种微扰，即在基质的能带中形成了一些杂质引起的能级。此时的发光通常表现为导带或价带与发光中心之间电子和空穴的复合，因此这一类的发光中心就称为复合发光中心。前面讨论的半导体施主或受主杂质形成的发光中心就属于这一类。

分立发光中心

- 这类发光中心基本上是封闭的，光的发射主要是发光中心能级间的跃迁，并不伴随光电导。这时，杂质中心与基质晶格之间的耦合较弱，可以当作微扰处理。但杂质中心与基质晶格的相互作用，却可能对发光性质起重要作用。

稀土或过渡金属杂质产生的发光中心就属于这一类。

分立发光中心分类

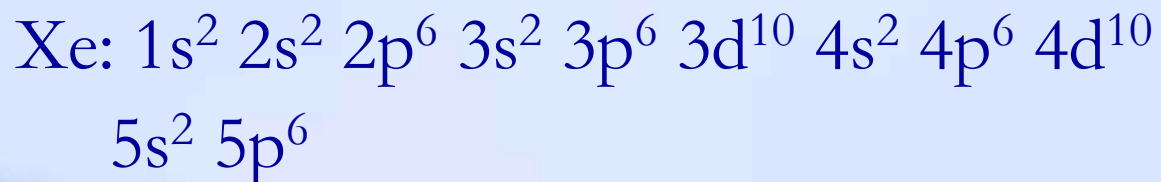
- 分立发光中心可以分为两类，一类是三价稀土离子中心，一类是过渡金属离子中心。由于稀土离子的最外层为 $5s^2$ 和 $5p^6$ 满壳层结构，形成很好的电屏蔽作用，使稀土离子4f电子的光跃迁保持自由稀土离子的特征。
- 由于周围晶体场的作用较小，发光起源于稀土离子能级之间的跃迁，容易辨认。而过渡金属离子的3d电子并不存在象稀土4f电子那样的满壳层屏蔽，所以3d电子跃迁受周围晶体场的影响较大。

晶场和光谱

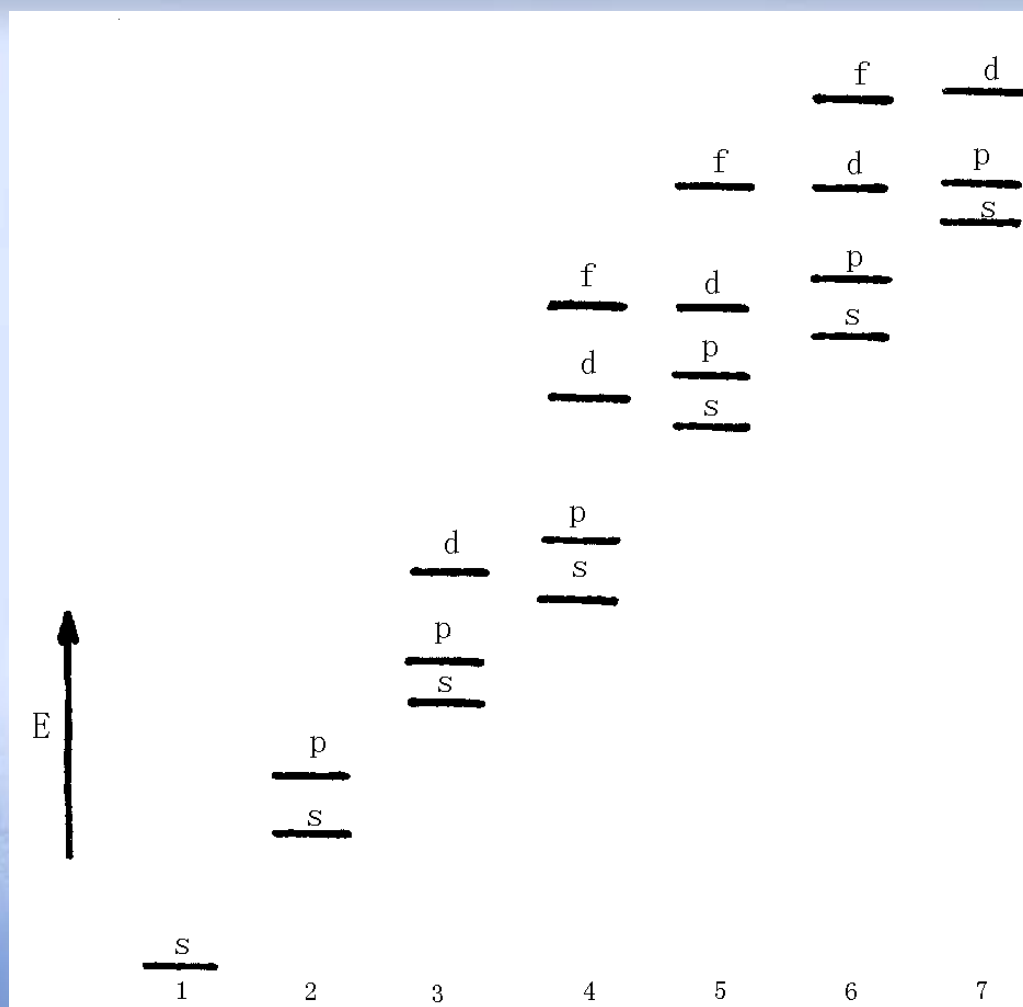
- 不论是稀土离子（4f电子）还是过渡金属离子（3d电子），在自由离子状态下，具有相同数目的4f电子或3d电子的电子组态具有相同的宇称。按照宇称选择定则，稀土离子4f电子组态或过渡金属3d电子组态内部电偶极跃迁是禁戒的。
- 但当离子处在晶格中时，如果晶场哈密顿不具有反演对称中心，则包含晶场作用的总的哈密顿就不具有反演对称中心，宇称选择定则就会失效，在稀土离子的4f能级或过渡金属离子的3d能级之间就有可能产生f电子或d电子组态内部电偶极允许的跃迁。其中晶体场起了关键作用

稀土元素的电子组态

- 为了说明稀土元素的电子组态，我们先列出Xe的电子组态



- 在4d以前，所有壳层都已填满。但4d以后，不是填4f，而是填5s和5p。而Xe以后的Cs和Ba并未填4f或5d而是填6s电子。Ba以后的La又填5d电子。这时4f仍然空着。但从Ce开始，发生了变化。电子从此基本上是一个一个填充4f电子。电子的这种填充情况，决定于电子轨道能量的高低



原子中各电子轨道的能量顺序

多电子原子或离子电子组态能级

- 泡利(Pauli)原理:不能有两个电子处于同一电子态。标志电子态的量子数有五个,即 n, l, s, m_s, m_l 。因此同一电子组态的两个电子不可能具有完全相同的五个量子数。
- L-S偶合: 电子自旋角动量 s_i 合成为总自旋角动量 S , 电子轨道角动量 l_i 合成为总轨道角动量 L , 而总自旋角动量 S 和总轨道角动量 L 合成为总角动量 J 。多电子原子电子组态能级表示为 $^{2S+1}L_J$

- 两个电子偶合： $S=s_1+s_2$ 或 s_1-s_2 ，即 $S=1$ 或 0

$$L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2|$$

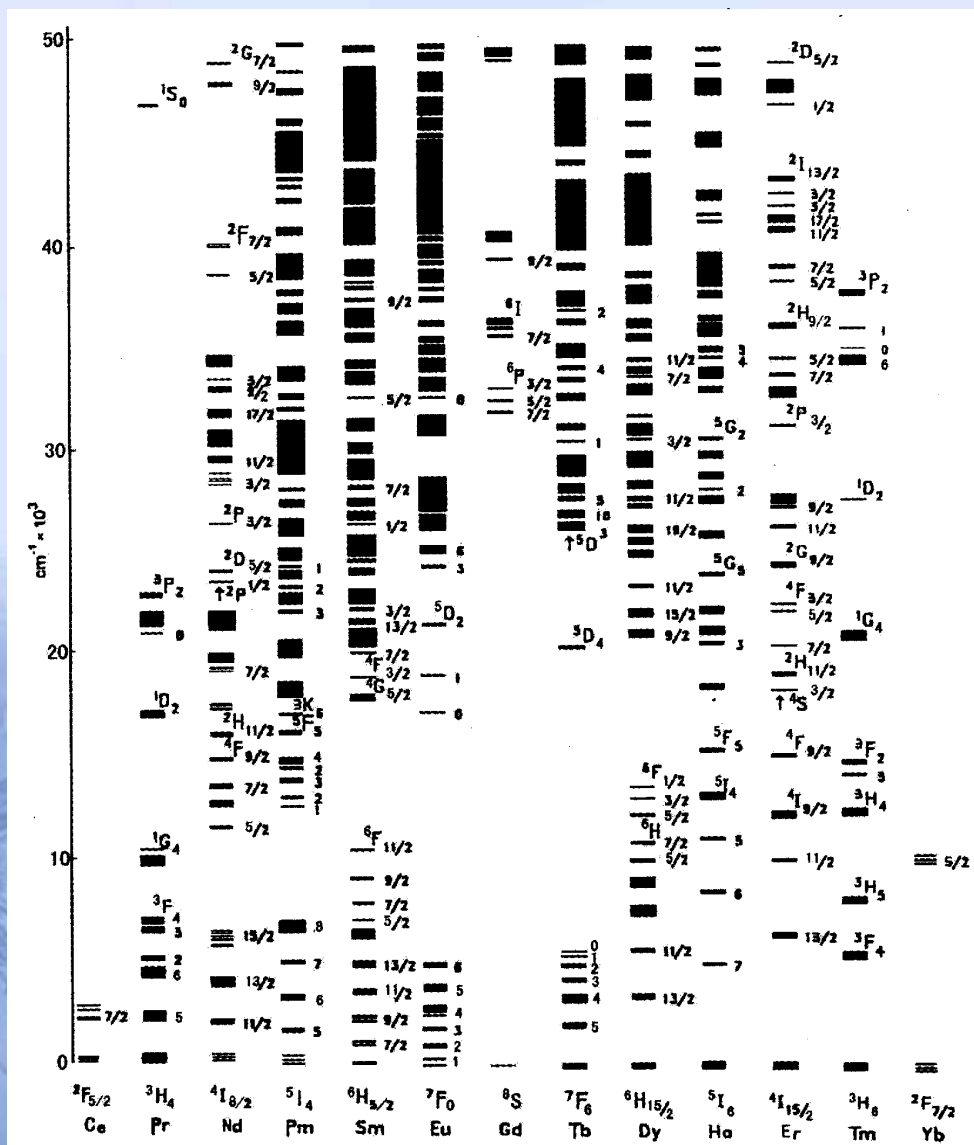
$$J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

- 三个以上电子的偶合：将第三个电子的自旋角动量与另两个电子的总自旋角动量偶合，再将第三个电子的轨道角动量与另两个电子的总轨道角动量偶合，以此类推，我们可以得到任何多电子原子组态能级的总自旋角动量 S 和总轨道角动量 L 。它们偶合后又可得到总角动量 J 。

- 洪德 (Hund) 规则，最低的能态应尽可能多的电子自旋平行，即总自旋量子数 S 最大。其次，在 S 为最大的前提下，总轨道角量子数 L 也应该最大。对于具有同一 S 和 L ，但不同 J 的能级，在电子壳层电子不足半满时，最小的 J 是基态。在电子壳层电子多于半满时，最大的 J 是基态。

稀土离子4f电子组态能级

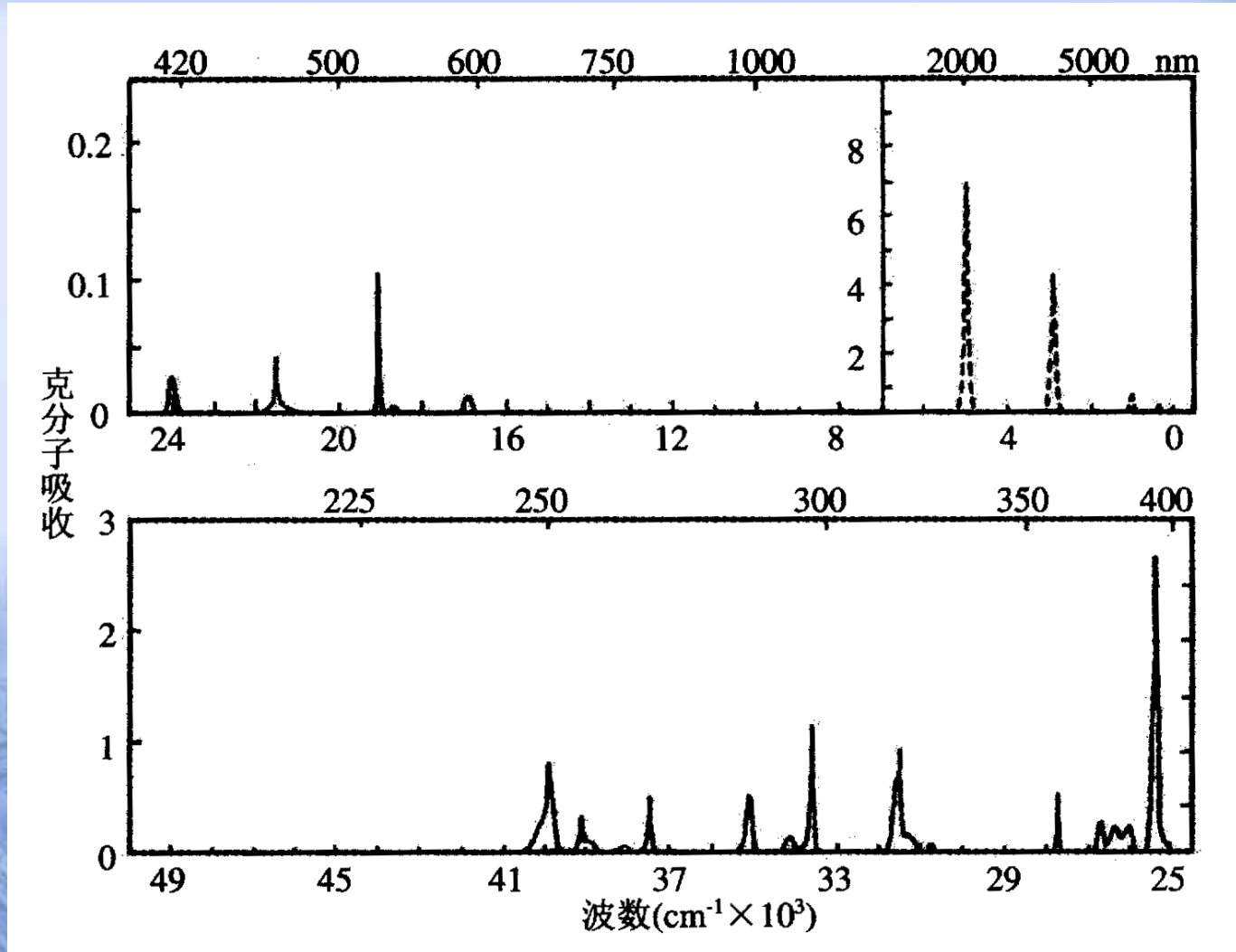
- 三价稀土离子的基态:如 Eu^{3+} 的外层有6个f电子,要求所有自旋平行, $S=3$ 。每个电子角量子数为 $l=3$, 则其磁量子数 m 可能为3, 2, 1, 0, -1, -2, -3。根据泡利原理, 具有相同 s 和 l 的6个f电子必须具有不同的磁量子数。为使其总轨道角动量最大, 则其总磁量子数 $M = \sum m_i$ 应该最大。则6个f电子具有的磁量子数应为3, 2, 1, 0, -1, -2。因此 $M=3$, 即 $L=3$ 。由于4f满壳层有14个4f电子, Eu^{3+} 外层6个f电子不足半满, 因此 $J=0$ 为基态。 Eu^{3+} 基态应为 7F_0 。



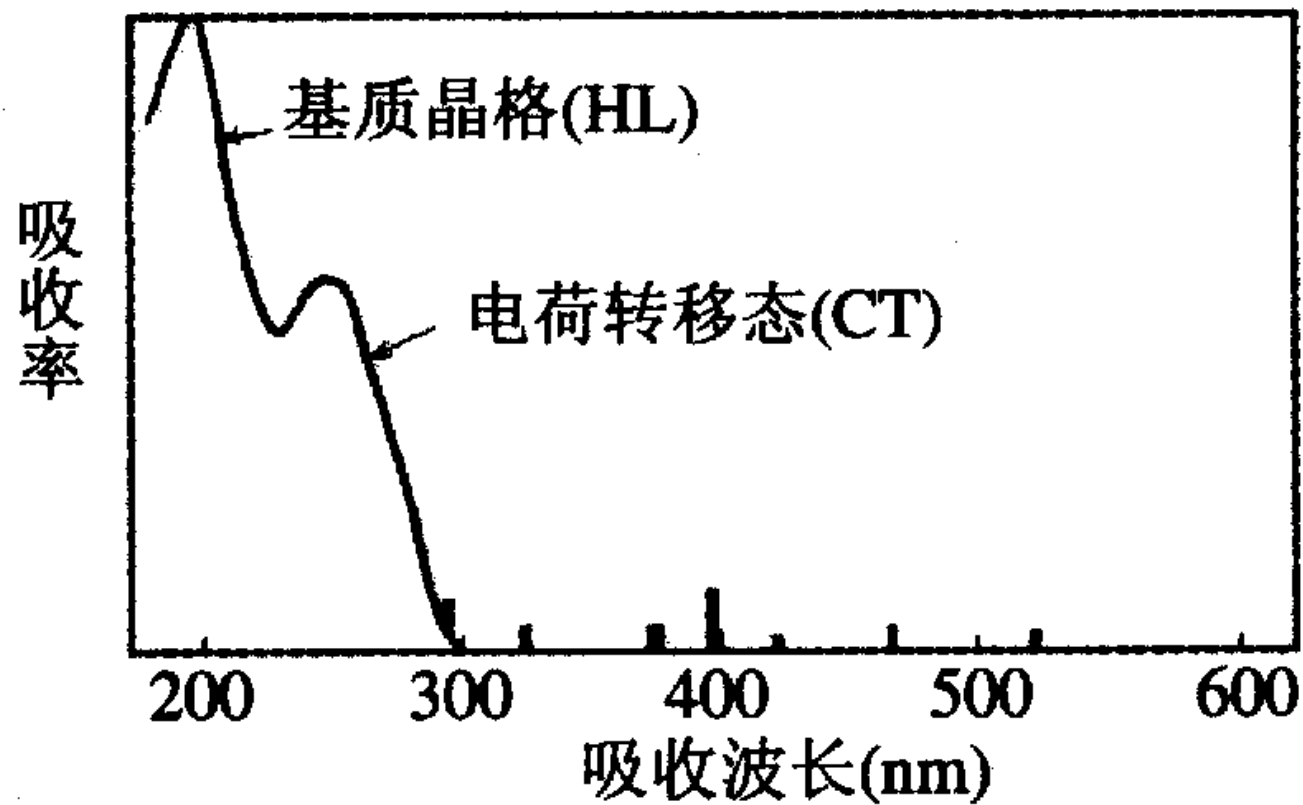
稀土离子4f电子组态的能级图。其中的能级劈裂主要由L-S偶合引起。粗线条能级表示晶场作用使能级劈裂。因为晶场较弱，还不能使能级裂距足够大，因此用一条粗线表示。对于激发态来说，一是激发态本身的能级较密，而晶场对激发态的作用加强，因此导致激发态能级进一步加宽，在图中用宽带表示。

水溶液三价稀土离子的吸收光谱

- 水溶液中稀土离子 Eu^{3+} 的吸收光谱。可见只有为数不多的分立谱线分布在250nm到600nm的紫外到可见光区。稀土离子的f-f跃迁中，电偶极跃迁被禁戒，谱线来自于电四极跃迁，所以吸收强度较弱。另外，在水溶液中，离子之间的相互作用较弱，类似于自由离子的吸收，因此谱线较窄。



水溶液中稀土离子 Eu^{3+} 的吸收光谱



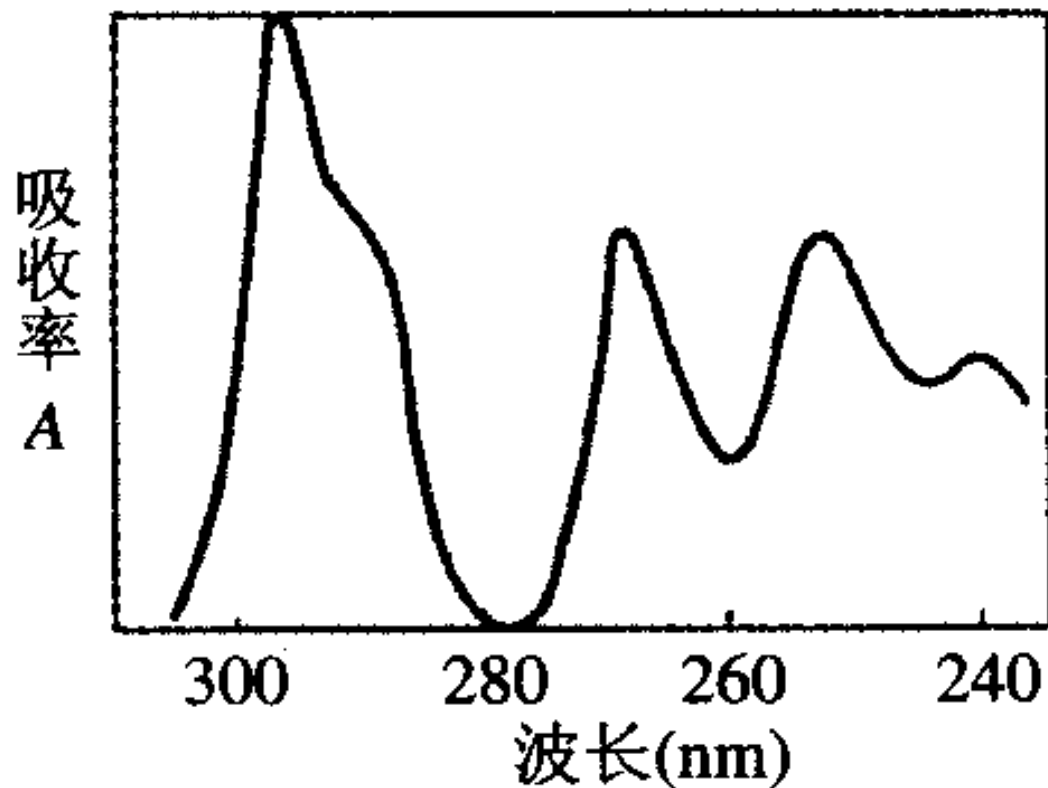
稀土铕掺杂的氧化钇 ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) 的吸收光谱

稀土离子4f与电荷迁移态的跃迁

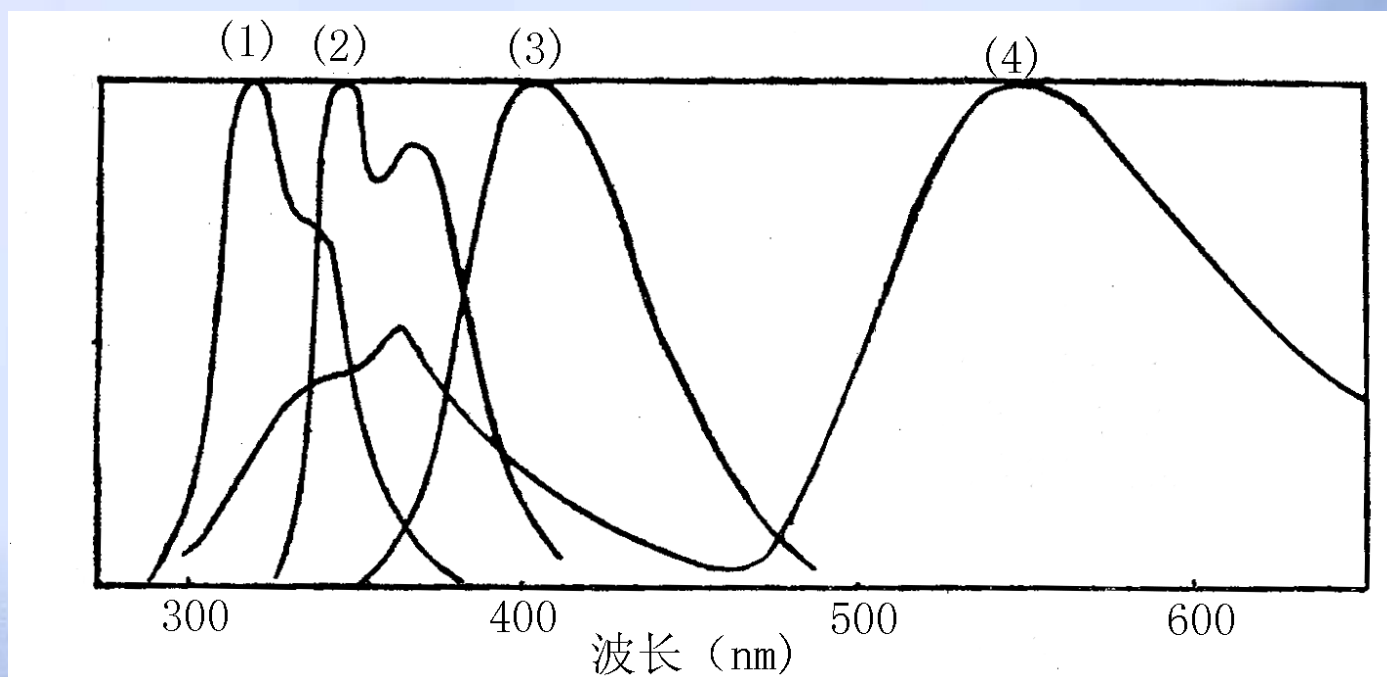
- 在研究 Eu^{3+} 的激发时，由于 Eu^{3+} 和晶格的氧（或硫）离子组成复合离子， Eu^{3+} 除了可以直接被激发到4f高能态外，还可以被激发到电荷迁移态。所谓电荷迁移态是指电荷从配位体向稀土离子转移，即从氧离子（或硫离子）的2p态转移到 Eu^{3+} 的4f态。这样， Eu^{3+} 就变成了 Eu^{2+} 。对于那些倾向于变成二价状态的稀土离子，如 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 等就容易发生由4f到电荷迁移态的吸收。CT态的吸收通常在紫外区，而且因涉及配位体，通常形成带谱

稀土离子4f-5d之间的跃迁

- 由于5d态和4f态的能量位置相近，因此有些稀土离子的5d态就会和能量较高的4f态重叠。它们被激发后就有可能到了5d态上。由于5d态受晶场的作用较强，因此4f-5d之间的跃迁也是宽带结构。由于5d电子的寿命很短，只有几十毫微秒，因此含有稀土 Ce^{3+} 的发光材料是重要的超短余辉材料（闪烁体）。



稀土 Ce^{3+} 在 CaSO_4 晶体中的吸收光谱其中5个吸收峰都来自4f-5d跃迁的晶场劈裂吸收，其波段范围在真空紫外，而且都是宽带谱



稀土 Ce^{3+} 在几种晶体中的发光光谱：(1) $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (2) $\text{YAl}_3\text{Be}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (3) $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}$ (4) $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 它们不是线谱而是带谱，位置差别也很大。

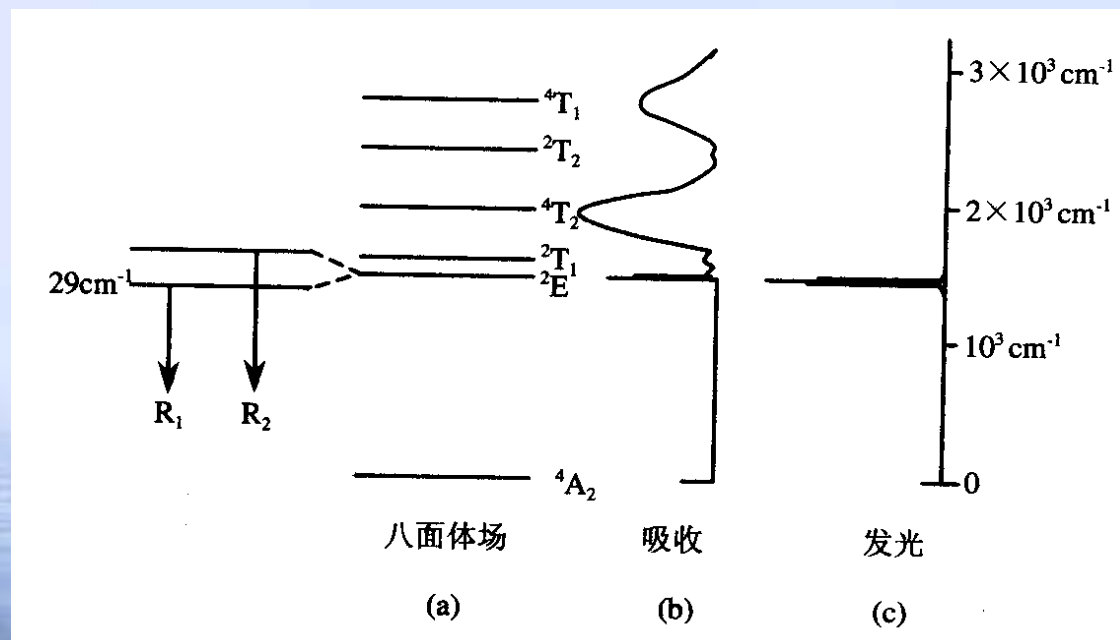
晶场和过渡金属离子光谱

- 晶场对过渡金属离子光谱的影响主要表现在两方面。第一，它会使离子能级分裂，使原有能级的简并度部分或完全消除。第二，它可以使宇称选择定则放松。

Al₂O₃:Cr³⁺ 吸收和发光光谱

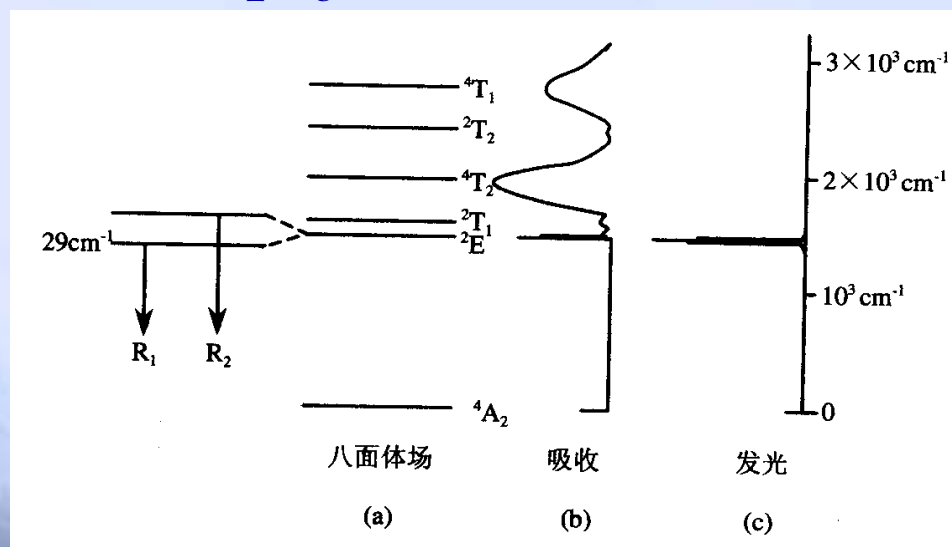
- Cr³⁺ 离子基态⁴F的晶场劈裂能级⁴T₂和⁴T₁，在一定的晶场强度下，其能量比Cr³⁺离子的激发态²G的晶场劈裂能级²E、²T₁、²T₂高。因此最低晶场激发态能级为²E。在吸收谱中可以观察到由⁴A₂-²E，⁴A₂-⁴T₂以及⁴A₂-⁴T₁ (⁴F) 的跃迁。

红宝石Al₂O₃:Cr³⁺中
Cr³⁺离子的晶场能级、吸收和发光光谱



- 考虑到晶体场以及自旋-轨道耦合， 2E 实际上劈裂为间隔 29cm^{-1} 的双重能级。因此，在发光谱中可以观察到两条波长非常靠近的红线 R_1 和 R_2 ，分别为 692.7nm 和 694.2nm 。
- 这个跃迁发生在双重态和四重态之间，打破了 $\Delta S=0$ 的选择定则，这应归结为晶场和自旋-轨道相互作用。尽管该跃迁变得容许，但 2E 能级寿命很长，为 5ms 左右。正因为如此， 2E 能级具有产生受激辐射的条件。第一台固体激光器就是在红宝石 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 中实现的。

红宝石 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 中
 Cr^{3+} 离子的晶场能级、吸收和发光光谱



同步辐射与光谱技术

- 常用的光谱技术包括吸收谱、透射谱、反射谱，发射谱与激发谱；
- 波长范围为光学光谱波段，即从真空紫外（10-200nm）到红外（0.75-1000 μ ），包括近紫外（200-400nm）和可见（400-750nm）波段；
- 由于同步辐射具有波长较短的真空紫外光，因此对那些宽禁带、绝缘体材料的研究特别有利，如稀有气固体、碱卤化物、碱土卤化物、含稀土的氟化物或氧化物等。而其中许多是极具应用价值的新型高效闪烁体材料。

同步辐射真空紫外光谱技术

- 利用同步辐射真空紫外光进行光谱实验所使用的技术与普通光源使用的实验技术基本是一致的。总的说来，它们可以分为两大类。一类是静态光谱，主要可进行吸收、透射、反射、发光及激发光谱的测量。此外，还包括圆二色光谱及光声光谱等实验技术。另一类是动态光谱，即时间分辨光谱。它是获得物质的光学常数、能带结构、发光特性及杂质和缺陷等物质结构和性能信息的重要手段。在本节中，我们将主要介绍基本的静态光谱的实验技术

光谱技术中同步辐射的优势

- 同步辐射具有非常宽的激发光波段范围。尤其在短波段，它具有普通光源无法得到的连续可调的真空紫外光。这样，我们就可以对以前无法进行的材料的高激发态电子结构进行研究，并能得到许多新的实验结果
- 由于同步辐射波长连续可调，因此可以对对我们感兴趣的特定能级进行选择激发。而利用同步辐射的偏振特性，我们可以对各向异性材料的光学性质进行研究，得到常规光源无法获取的信息

静态光谱的实验装置

- 静态光谱的实验装置主要由如下几部分组成：
激发光源、光谱分析和探测设备、样品固定装置、样品冷却装置、超高真空样品室、数据采集和处理系统。对于普通光谱测量，使用的激发光源有荧光灯、气体放电灯，而使用最多的还是各种波段的激光器。