

卤化铊晶体折射率温度系数的理论研究

朱卡的 卢波 朱诗尧 方俊鑫

(上海交通大学应用物理系, 上海, 200030)

研究了卤化铊晶体的折射率温度效应, 结果表明晶格常数变化引起的带宽变化对这类晶体折射率温度系数的影响不可忽视, 且是负贡献. 理论算得的折射率温度系数与实验结果一致.

关键词: 卤化铊, 折射率, 温度系数, 晶格常数.

1 前 言

对于一般带宽较窄而带隙较宽的绝缘晶体和小的无序非晶体, 其折射率温度系数主要取决于晶体的密度变化及电子-声子间的相互作用^[1]. 卤化铊晶体是简立方结构, 其中铊离子位于(0, 0, 0)点, 而卤离子位于 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 点, 其直接带隙位于 x 点, 这与直接带隙位于晶带中心 Γ 点的其它 CsCl 结构的晶体不同. 卤化铊(例如 TlCl)的价带宽度约为 4 eV, 比一般绝缘晶体的 1~2 eV 宽得多, 而它的带隙约 3 eV, 比一般绝缘晶体的 ~10 eV 窄得多^[2~4]. 这就是说, 与一般绝缘晶体相比, 卤化铊的带隙较窄而带宽较宽. 对于这类晶体, 由于热膨胀引起的晶格常数变化对跃迁矩阵元的影响是必须加以考虑的. 因此, 对于卤化铊晶体而言, 除了密度变化和电子-声子的相互作用之外, 晶格常数的变化也会引起带宽(或带隙)的变化, 进而引起晶体折射率的变化, 而参考文献[1]则忽略了这一点.

本文在研究卤化铊晶体的折射率的热效应时, 一并考虑了电子-声子相互作用, 密度变化及带宽(带隙)变化对它的影响. 我们通过紧束缚近似算得带宽(带隙)对应于晶格常数的变化, 并修正了参考文献[1]中有关折射率温度系数的计算公式, 使之适用于卤化铊晶体. 我们具体计算了 TlCl, TlBr, KRS-5 和 KRS-6 晶体的折射率温度系数, 理论计算结果与实验数据进行了比较, 两者符合得较好.

2 卤化铊晶体的折射率温度系数

绝缘晶体的折射率为^[1]

$$n^2 = 1 + \sum_q \frac{8\pi m_0 M_q^2 \mu_q}{\hbar(\mu_q^2 - \omega^2)} + \sum_{ij} \frac{8\pi m_0 \Delta\omega_{ij}}{\hbar(\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)} (g_{ij}^2 + zG_{ij}^2) - \sum_{ij} \frac{8\pi m_0 z g_{ij} G_{ij} \langle \gamma_j^c - \gamma_i^v \rangle \Delta\omega_{ij}^2}{\hbar^2(\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)^2} + \sum_{ij} \sum_q \frac{16\pi m_0 (V_{qj}^c - V_{qi}^v)^2 \Delta\omega_{ij}^3 \langle n_q \rangle}{N \hbar^3 (\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)^3} (g_{ij}^2 + zG_{ij}^2), \quad (1)$$

$$V_{qj}^c = \pi \sum_{\alpha} z_{\alpha} e^2 m_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha} \mu_q}} \cdot \frac{\epsilon_{\alpha}^c \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \langle \gamma_{ij}^c \rangle, \quad (2)$$

$$V_{qi}^v = \pi \sum_{\alpha} z_{\alpha} e^2 m_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha} \mu_q}} \cdot \frac{\epsilon_{\alpha}^v \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \langle \gamma_{ij}^v \rangle, \quad (3)$$

$$\Delta\omega_{ij} = \omega_j^c - \omega_i^v. \quad (4)$$

式中 m_0 为晶胞数密度, μ_q 为第 q 个声子的频率, M_q 为光子-声子耦合常数, g_{ij} 为同一格点上的光子-电子耦合常数, G_{ij} 是最近邻格点间的光子-电子耦合常数, Z 是与晶胞结构有关的常数, m_{α} 是晶胞中第 α 个离子的质量, ϵ_{α}^c 是单位矢量, γ_j^c 和 γ_i^v 分别是第 j 个导带和第 i 个价带中的最近邻格点间的跃迁矩阵元, $\langle \gamma_j^c - \gamma_i^v \rangle$ 是 $(\gamma_j^c - \gamma_i^v)$ 的统计平均值, $\langle n_q \rangle$ 是平均声子数. 我们在计算中仅仅考虑了非共振 ($\Delta\omega_{ij} \gg \omega \gg \mu_q$) 的情况.

当卤化铯晶体的温度发生变化时, 晶格的热膨胀(或收缩)将导致离子间间隔(即晶格常数)发生变化, 这样就改变了电子态的杂化轨道^[2], 进而引起 γ_j^c 和 γ_i^v 的变化. 由此, 我们认为 γ_j^c 和 γ_i^v 与晶格常数成函数关系. 对于 Δa 的一级近似, 有

$$\gamma_j^c(a) = \gamma_{j0}^c + \gamma_{j1}^c \Delta a, \quad (5)$$

$$\gamma_i^v(a) = \gamma_{i0}^v + \gamma_{i1}^v \Delta a. \quad (6)$$

式中 γ_{j0}^c 和 γ_{i0}^v 分别是晶格常数为 a_0 时的第 j 个导带和第 i 个价带的跃迁矩阵元, $\gamma_j^c(a)$ 和 $\gamma_i^v(a)$ 则是晶格常数为 a 时的跃迁矩阵元, γ_{j1}^c 和 γ_{i1}^v 分别是相应的展开系数, $\Delta a = a - a_0$ 表示由于温度变化而引起的晶格常数的改变量.

将式(5), (6)代入式(1), 并用 Δa 与线性热膨胀系数 α 的关系式 $\langle \Delta a \rangle = \alpha a \Delta T$ (ΔT 为温度改变量), 我们可得到卤化铯晶体的折射率为

$$n^2 = 1 + \sum_q \frac{8\pi m_0 M_q^2 \mu_q}{\hbar(\mu_q^2 - \omega^2)} + \sum_{ij} \frac{8\pi m_0 B_{ij}^2 \Delta\omega_{ij}}{\hbar(\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)} + \sum_{ij} \sum_q \frac{16\pi m_0 \Delta\omega_{ij}^3 (V_{qj}^c - V_{qi}^v)^2 B_{ij}^2 \langle n_q \rangle}{N \hbar^3 (\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)^3} - \sum_{ij} \frac{8\pi m_0 \alpha a \Delta T B_{ij}^2 \Delta\omega_{ij}^2}{\hbar^2 (\Delta\omega_{ij}^2 - \omega^2)^2} \cdot (\gamma_{j1}^c - \gamma_{i1}^v) = 1 + m_0 D_1 + m_0 D_2 + D_3 + D_4, \quad (7)$$

$$n = n_0 + \frac{1}{2n_0} D_3 + \frac{1}{2n_0} D_4, \quad n_0^2 = 1 + m_0 D_1 + m_0 D_2. \quad (8)$$

式中 $B_{ij}^2 = g_{ij}^2 + zG_{ij}^2$. 计算中我们已假定 $Z\gamma_{j0}^c \approx Z\gamma_{i0}^v$ 和 $Zg_{ij}G_{ij} \approx B_{ij}^2$. 由式(8)可得到卤化铯晶体的折射率温度系数为

$$\frac{dn}{dT} = \frac{D_1 + D_2}{2n_0} \cdot \frac{dm_0}{dT} + \frac{1}{2n_0} \cdot \frac{dD_3}{dT} + \frac{1}{2n_0} \cdot \frac{dD_4}{dT} = -\frac{n_0^2 - 1}{2n_0} 3\alpha + \frac{1}{2n_0} \cdot \frac{dD_3}{dT} + \frac{1}{2n_0} \cdot \frac{dD_4}{dT}. \quad (9)$$

式(9)等号右边包括三项, 第一项和等二项与参考文献[1]中的 dn/dT 公式相同, 第三项则是考虑了热膨胀引起晶格常数改变而导致带宽(带隙)发生变化而增加的项, 该项对 dn/dT 产生负贡献. 卤化铯晶体的热膨胀系数相对较大, 因此, 一般情况下这类晶体的温度系数呈

现负值.

由于通过第一原理进行计算比较困难, 我们只能间接地借助实验数据来推导得到 $(\gamma_{j1}^c - \gamma_{j1}^v)$. 由紧束缚近似可得

$$E_j^c(k) = E_{at}^c + O^c + 2(-\gamma_{j0}^c + \gamma_{j1}^c \Delta a)(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \quad (10)$$

$$E_j^v(k) = E_{at}^v + O^v - 2(-\gamma_{j0}^v + \gamma_{j1}^v \Delta a)(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (11)$$

式中 E_{at}^c 和 E_{at}^v 分别是导带和价带的电子能量, O^c 和 O^v 分别是导带和价带的库仑能量, 式(1)中的负号对应于价带中的空穴. 这样就有

$$\partial E_g / \partial a = 2(\gamma_{j1}^c - \gamma_{j1}^v), \quad \left(\times \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0 \right) \right) \quad (12)$$

所以

$$\gamma_{j1}^c - \gamma_{j1}^v = \frac{1}{2} (\partial E_g / \partial a) = -\frac{3k}{2a} (\partial E_g / \partial p)_T. \quad (13)$$

式(13)中 k 是等温压缩系数, $(\partial E_g / \partial p)_T$ 是在恒温下带隙对压力的微分, 这已由实验测得.

将式(13)代入式(7)和(9), 并通过式(2), (3)和附录 A 中的式(A2), 可得到卤化铊晶体在高温下的折射率温度系数为

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dT} = & -\frac{n_0^2 - 1}{2m_0} 3\alpha + M \left(\frac{\rho}{n_0 C_{11} a^3} \right) \beta^4 \left(\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\sqrt{m_{\alpha}}} \right)^2 \sum_{ij} \frac{B_{ij}^2 \Delta \omega_{ij}^3}{(\Delta \omega_{ij}^2 - \omega^2)^3} \\ & + \frac{12\pi\alpha k}{\hbar^2 n_0 a^3} (\partial E_g / \partial p)_T \sum_{ij} \frac{B_{ij}^2 \Delta \omega_{ij}^2}{(\Delta \omega_{ij}^2 - \omega^2)^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

式中 $M = 9\pi^3 e^4 k / 4\hbar^3$, ρ 为介质密度, C_{11} 是杨式模量.

3 计算几种卤化铊晶体折射率温度系数

3.1 KRS-5(42% TlBr + 58% TlI)晶体的折射率温度系数

为了获得比较精确的结果, 我们通过实验数据确定了几个微观参数, 例如 B_{ij}^2 和 $\Delta \omega_{ij}$. Rodney 和 Malitson^[5] 给出了 KRS-5 的折射率计算公式为

$$\begin{aligned} n_0^2 - 1 = & \frac{1.8294\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0225} + \frac{1.6676\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0625} + \frac{1.1210\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1225} \\ & + \frac{0.04513\lambda^2}{\lambda^2 - 0.2025} + \frac{12.380\lambda^2}{\lambda^2 - 27087.7}. \end{aligned} \quad (15)$$

对照式(8), 并将 $m_0 = 1.42 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ 代入式(8), 可得到以下一组数据:

$$\begin{aligned} \Delta \omega_1 &= 1.257 \times 10^{16} \text{ Hz}, \quad \Delta \omega_2 = 7.540 \times 10^{15} \text{ Hz}, \quad \Delta \omega_3 = 5.386 \times 10^{15} \text{ Hz}, \\ \Delta \omega_4 &= 4.189 \times 10^{15} \text{ Hz}; \quad B_1^2 = 6.739 \times 10^{-35} \text{ esu}, \quad B_2^2 = 3.686 \times 10^{-35} \text{ esu}, \\ B_3^2 &= 1.770 \times 10^{-35} \text{ esu}, \quad B_4^2 = 5.543 \times 10^{-37} \text{ esu}, \end{aligned}$$

由于没有现成的 KRS-5 的 $(\partial E_g / \partial p)_T$ 的实验结果可供使用, 我们采用了以下公式进行计算: 将

$$(\partial E_g / \partial p)_{\text{KRS-5}} = 0.42 (\partial E_g / \partial p)_{\text{TlBr}} + 0.58 (\partial E_g / \partial p)_{\text{TlI}},$$

代入

$$(\partial E_g / \partial p)_{\text{TlBr}} = -1.40 \times 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 / dy \text{ nes},$$

$$(\partial E_g / \partial p)_{\text{TlI}} = -1.36 \times 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 / dy \text{ nes},^{[11]}$$

可得 $(\partial E_g / \partial p)_{\text{KRS-5}} = -1.38 \times 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 / dy \text{ nes}$. 考虑到卤原子的 p 态与铊原子的 s

态之间较强的重叠,假设 $\beta^2=0.50$ 是合理的.

KRS-5 晶体的折射率为 2.56, 线性热膨胀系数为 $5.39 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}^{[6]}$, 密度为 7.20 g/cm^3 , 晶格常数为 $4.125 \times 10^{-8} \text{ cm}^{[7]}$, 杨氏模量为 $3.60 \times 10^6 \text{ N/cm}^{2[9]}$, 等温压缩系数为 $2.20 \times 10^6 \text{ N/cm}^{2[9]}$, 并有

$$\left(\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\sqrt{m\alpha}}\right)^2 = \frac{1}{1.67 \times 10^{-24}} \left(\frac{1}{\sqrt{204}} + \frac{1}{\sqrt{0.42 \times 80 + 0.58 \times 127}}\right)^2 = 1.66 \times 10^{22}/\text{g}.$$

将以上数据代入式(14), 并引入 $e=4.8 \times 10^{-10} \text{ esu}$, $\hbar=1.05 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$, $k=1.38 \times 10^{-9} \text{ erg/K}$, 即求得 KRS-5 晶体的折射率温度系数为

$$\begin{cases} dn/dT = -2.44 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}, & (\lambda = 0.6328 \mu\text{m}) \\ dn/dT = -2.38 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}. & (\lambda = 1.0 \mu\text{m}) \end{cases}$$

而我们的实验结果为: 当 $\lambda=0.6328 \mu\text{m}$ 时, $dn/dT = -2.50 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}^{[6]}$; $\lambda=10 \mu\text{m}$ 时, $dn/dT = -2.40 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}^{[5]}$. 可见理论计算与实验结果符合得很好.

下面我们讨论 KRS-5 晶体的折射率温度系数对波长的函数关系. 根据上文的数据, 可得

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dT} = & -1.7539 \times 10^{-4} + 1.1985 \times 10^{-6} \sum_i \frac{P_i \lambda^6}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)^3} \\ & - 4.9870 \times 10^{-6} \sum_i \frac{Q_i \lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2}, \end{aligned} \quad (16)$$

式中下标 $i=1\sim 4$, 并有

$$\begin{aligned} \lambda_1^2 &= 0.0225, \lambda_2^2 = 0.0625, \lambda_3^2 = 0.1225, \lambda_4^2 = 0.2025; \\ P_1 &= 3.3930, P_2 = 8.5989, P_3 = 11.3285, P_4 = 0.7541; \\ Q_1 &= 4.2651, Q_2 = 6.4836, Q_3 = 6.1016, Q_4 = 0.3159. \end{aligned}$$

由式(16)算得的 dn/dT 随波长 λ 变化的理论曲线如图 1 中实线所示, 图 1 中虚线为 W. R. Rodney 和 I. H. Malitson 的实验结果. 由图 1 可知: 在 $0.8\sim 1.8 \mu\text{m}$ 波段范围, 理论计算与实验结果相当一致.

3.2 TiCl , TiBr , $\text{KRS-6(70\% TiCl+30\% TiBr)}$ 晶体的折射率温度系数

除了 KRS-5 晶体外, 我们还计算了几种其它卤化铊晶体的折射率温度系数, 计算结果均列于表 1, 表中最后两列数据分别为理论计算值和实验测量结果. 表 1 中采用的计算参

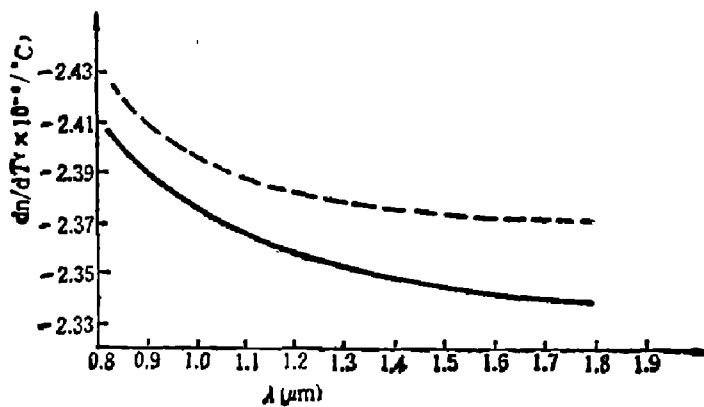


图 1 KRS-5 晶体样品的折射率温度系数与波长的关系

Fig. 1 Temperature coefficient of refractive index vs wavelength for KRS-5 crystal

表 1 几种卤化铊晶体的折射率温度系数及有关系数
 Table 1 Temperature coefficient of refractive index and related parameters for thalious halide crystals

样 品	KRS-5	KRS-6	TlCl	TlBr	
n_0	2.56	2.32	2.25	2.38	
$\alpha (\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C})$	5.39	5.24	5.35	5.12	
$K (\times 10^6 \text{N}/\text{cm}^2)$	2.20	2.28	2.36	2.25	
$C_{11} (\times 10^6 \text{N}/\text{cm}^2)$	3.60	3.85	4.01	3.78	
$\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$	7.20	7.17	7.00	7.56	
$a (\text{nm})$	0.4125	0.388	0.384	0.397	
$\Delta\omega_{ij} (\times 10^5 \text{Hz})$	12.570	12.570	7.510	6.180	
	7.540	7.540	5.207	4.701	
	5.386	5.386	4.654	4.143	
	4.189	5.386	4.654	4.143	
$B_{ij}^0 (\times 10^{-3} \text{esu})$	6.739	6.825	5.596	5.174	
	3.686	2.717	0.125	0.0121	
	1.170	0.3316	0.0137	0.00492	
	0.0554	0.3316	0.0137	0.00492	
β^2	0.50	0.50	0.50	0.50	
$(\partial E_g / \partial P)_T (\text{erg cm}^2 / \text{N})$	-2.21	-2.41	-2.56	-2.24	
$dn/dT (\times 10^{-4} / ^{\circ}\text{C})$	理论值	-2.44	-1.95	-1.87	-2.02
	实验值	-2.50	-2.19	-1.85*	-2.10*

数分别取自参考文献[6]和[8~11],并且,星号*表示该数值由公式 $\frac{dn}{dT} = \frac{1}{2n_0} \frac{d\epsilon_{\infty}}{dT}$ 求得.

附录 $\langle \gamma_c^2 \rangle - \langle \gamma_s^2 \rangle$ 的计算

TlCl 的价带由 Cl-3p 价态和 Tl-6s 价态杂化组成,而 TlCl 的导带是 Tl-6p 态^[2]. 如果价带的波函数为

$$\alpha |Tl 6s\rangle + \beta |Cl 3p\rangle, (\alpha^2 + \beta^2 = 1) \quad (\text{A1})$$

导带的波函数为 $|Tl 6p\rangle$, 这时则有

$$\begin{aligned} \langle \gamma_c^2 \rangle - \langle \gamma_s^2 \rangle &= \langle 6p | \gamma^2 | 6p \rangle - (\alpha^2 \langle 6s | \gamma^2 | 6s \rangle + \beta^2 \langle 3p | \gamma^2 | 3p \rangle) \\ &= \langle 6p | \gamma^2 | 6p \rangle - \alpha^2 \langle 6s | \gamma^2 | 6s \rangle - \beta^2 \langle 3p | \gamma^2 | 3p \rangle \\ &\approx (d_0^2 + \langle 6p | \gamma'^2 | 6p \rangle) - \alpha^2 (d_0^2 + \langle 6s | \gamma'^2 | 6s \rangle) \\ &\quad - \beta^2 \langle 3p | \gamma'^2 | 3p \rangle \\ &= \beta^2 d_0^2. \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

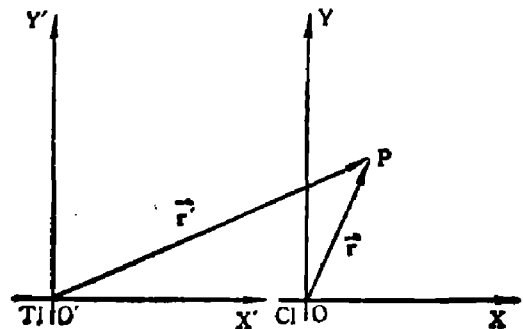


图 2 坐标变换

Fig. 2 Coordinate transformation

式(A2)中 \mathbf{r} 是 ωy 坐标系的矢量, \mathbf{r}' 是 $\omega'o'y'$ 坐标系的矢量, d_0 是 Tl 离子与 Cl 离子间的距离, 可参看图 2.

致谢: 作者感谢与郑杭博士进行的有益的讨论.

参 考 文 献

- 1 Zhu S Y, Chen Y L, Fang J X. *Phys. Rev.*, 1987; **B35**: 2980
- 2 Lin S F, Spicer W E. *Phys. Rev.*, 1976; **B14**: 4559
- 3 Overhof H, Treusch J. *Solid state commun.*, 1971; **9**: 53
- 4 Schreiber M, Schäfer W. *Phys. Rev.*, 1984; **B29**: 2246
- 5 Rodney W S, Malitson I H. *J. of the optical society of America*, 1956; **46**: 956
- 6 АФАНАСЬЕВ И И, НОСОВ В Б. *ОМЖ*, 1979; (5)
- 7 Chen F Q. *Conference on the growth of crystals*, Su Zhou, China, 1979
- 8 Samara G A et al. *J Phys. Chem. Solids*, 1967; **28**: 1875
- 9 Gray D E. *American Institute of Physics Handbook*, 2nd ed, New York: McGraw-Hill, 1967
- 10 Shanker J, Sundaraj R. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1983; **115**: 67.
- 11 Jurgensen C W, Drickamer H G. *Phys. Rev.*, 1984; **B30**: 7202

THE THEORY OF TEMPERATURE COEFFICIENT OF THE REFRACTIVE INDEX FOR THALLOUS HALIDE CRYSTALS

ZHU KADI, LU BO, ZHU SHIYAO, FANG JUNXIN

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

The thermal effect of the refractive index for thalious halide crystals is studied. The result shows that the contribution of the variation of band width due to the change of lattice constant is important for the temperature coefficient of thalious halide crystals and is negative. The temperature coefficients of TlCl, TlBr, KRS-5 and KRS-6 have been calculated. They are in agreement with the experimental results.

Key words: thalious halide, refractive index, temperature coefficient, lattice constants.