

掺氧氟化锂晶体中 F_2^+ 心稳定性的 的实验研究

阮永丰 万良风 郭绍章

(天津大学基础科学系应用物理教研室)

提要: 报告了掺氧 LiF 晶体中 F_2^+ 心稳定性的实验研究, 讨论了 F_2^+ 心的衰减及其受氧稳定的机理。实验结果表明, LiF 晶体中 F_2^+ 心的衰减过程为二级反应。掺氧 LiF 与未掺氧者相比, F_2^+ 心衰减反应的激活能大约提高 0.2 电子伏, 而速率常数则显著变小。最后给出了这两种晶体中的 F_2^+ 心的结合能之差及电子亲和能之差的理论估计值。

Experimental study on stability of F_2^+ centers in oxygen doped LiF crystals

Ruan Yongfeng, Wan Lianfeng, Guo Shaoshang

(Department of Basic Science, Tianjin University)

Abstract: Experimental study on the stability of F_2^+ centers in oxygen doped LiF crystals is reported. The mechanism on the decay and stabilization by O^{--} of F_2^+ centres are discussed in detail. Experiments show that the decay process of F_2^+ centers in LiF is a second order reaction. The measurements of rate constants and activation energy of F_2^+ center decay in the range of room temperature indicate that the activation energy increases by about 0.2 eV and the rate constants decrease appreciably in oxygen doped LiF compared with the undoped crystals. A theoretical estimation of the difference of binding energy and that of electron affinity of F_2^+ centers between doped and undoped LiF crystals is also given briefly.

由于色心不稳定性, 目前绝大多数色心激光器都是工作在液氮温度。探索能在室温下稳定工作的色心激光材料, 成为研究者们普遍关注的课题。1978年, 苏联学者首先报导了在 LiF 晶体中掺入 $O^{--[1]}$ 或 $OH^{[2]}$, 能够稳定 F_2^+ 心。1980年, 西德学者也报导了在卤化碱晶体中掺入 OH^- 能够稳定 F_2^+

心^[3]。1981年前后, L. F. Mollenauer 报告^[4]掺入二价过渡金属的 NaF 晶体经受大剂量辐照后, 能生成“类 F_2^+ 心”, 具有很长的室温储存寿命。有趣的是文献 [3] 的作者还报导了在硫化氢气氛中生长的碱卤晶体, 因掺有 SH^- 也能稳定 F_2^+ 心^[5]。

收稿日期: 1982年8月20日。

本文报告我们进行的关于掺氧 LiF 晶体中 F_2^+ 心稳定性的实验研究。

我们采用提拉法实现了 LiF 掺氧的单晶生长。晶体生长所用的原料是北京化工厂出产的高纯 LiF 及高纯 Li_2CO_3 粉末。所使用的单晶炉曾用于提拉 YAG 晶体, 为生长 LiF 重新调整了温场。当炉内真空度达到 5×10^{-5} 托时, 充以适量的氩气, 以抑制生长过程中 LiF 的挥发。所掺入的 Li_2O 是事先将高纯 Li_2CO_3 经加热分解后得到的。掺入的 Li_2O 的百分比浓度分别为 0.01%、0.05%、0.1% 及 1%。以下为叙述方便, 将上述晶体分别称为 2[#]、3[#]、4[#] 和 5[#], 而将未掺氧的高纯 LiF 晶体称为 1[#]。纯晶体无色透明, 掺入 Li_2O 浓度较低时, 外观上无显著变化。随着 Li_2O 含量增大, 晶体逐渐混浊, 掺入 1% Li_2O 的 5[#] 晶体基本不透明, 呈乳白色。

生长好的晶体经敲击后沿解理面裂开, 取大小合适的晶片, 经加工和抛光后, 制成约 1 毫米厚的样片, 每一样片在辐照着色以前, 都经过从 650°C 至室温的淬火处理。我们采用经静电加速器加速的电子束轰击晶体, 进行着色。光谱测试是在 Zeiss 紫外可见分光光度计上完成的, 该仪器直接记录了吸光度 A ($A = -\lg T = \lg I_0/I$), 其精度为 0.5%。

实验证明, 着色情况与电流密度及辐照温度有明显关系。电子能量在 1.2 至 1.8 兆电子伏之间变化时, 对着色无明显影响, 适当延长辐照时间, 可使着色更深。图 1 中曲线 *a* 为纯 LiF 在室温下用电流密度为 1 微安/厘米², 加速电压为 1.5 兆电子伏的电子束轰击 8 分钟后的吸收谱。谱线表明晶体中含有大量的 F 心和 F_2^+ 心, 该样品外观呈深棕色。曲线 *b* 为纯 LiF 晶体在室温下用 0.2 微安/厘米², 1.5 兆电子伏的电子束轰击晶体 2 分钟后的吸收谱, 整个曲线的形状非常接近 J. Nahum^[6] 所给出的纯 LiF 经 X 光辐照后的吸收谱。令人高兴的是, 曲线 *b* 中具有较强的 F_2^+ 心吸收峰, 峰值在 630 毫微米附近。该

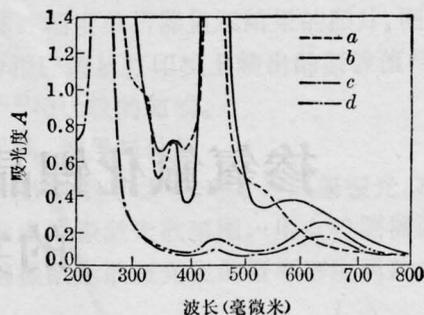


图 1

样品外观呈苹果绿色。随着辐照时间的延长, 绿色变得更深。利用 Smakula 公式^[7], 可知样品的 F_2^+ 心密度不低于 10^{16} /厘米³。

我们还进行了低温下的电子束辐照实验。实验中, 采用一个大玻璃烧杯盛放液氮, 杯内放一紫铜支架, 支架面上安放样品, 因此样品的实际辐照温度取决于液氮面至支架面的距离。第一次低温辐照时, 支架面仅稍高于液氮面。测试表明, 这时的样品温度非常接近液氮温度, 辐照的剂量率仍为 0.2 微安/厘米², 时间为 8 分钟。辐照后的样品置于空气中暖至室温, 在升温过程中, 发生强烈的荧光, 这种荧光显然是辐照能量的释放。当样品达到稳定的室温后, 呈粉红色, 所得的 1[#] 样品的吸收谱如图 1 曲线 *c* 所示。曲线 *c* 表明, 该样品主要含有 F 心和浓度不大的 F_2^+ 心, 除了有极微弱的 F_2^+ 心以外, 几乎不含其他类型的色心。我们注意到, 曲线 *c* 中 Fe^+ 心吸收峰并不算高, 这可能是辐照温度过低, 至使 F^+ 心冻结所致。为此, 我们在第二次低温辐照时, 有意将样品温度提高到大约 200K 左右, 该样品在暖至室温后, 呈浅蓝色, 光谱测试表明, 其中 F_2^+ 心浓度相对有所提高 (参见图 1 曲线 *d*)。

我们重点观察了不同编号的样品的 F_2^+ 心在室温中不避光保存的衰减情形。图 2(a) 所示的是一条典型的实验曲线, 它是着色后的 2[#] 样品在室温 (28°C) 储存中, 在不同时刻测得的吸收谱。图 2(b) 是根据图 2(a) 的实

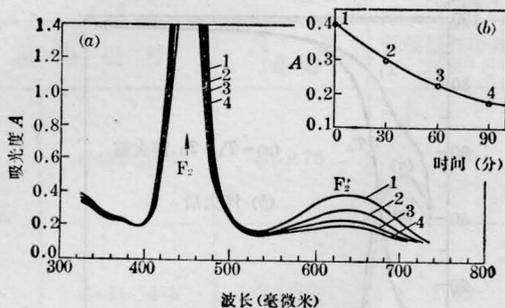


图 2

验数据绘制的 F_2^+ 心吸光度峰值随时间 t 的变化关系。根据 Smakula 公式, 色心的吸收系数峰值正比于色心的浓度, 因而后者实际代表了 F_2^+ 心的浓度随时间 t 的衰减关系。其他样品也有类似的曲线, 为避免繁琐, 我们没有一一画出来, 只是用表格的形式列出了实验结果(参见表 1)。

表 1 k 的单位: 1/分[浓度]

1# 样品, $d=1.00$ 毫米				5# 样品, $d=1.04$ 毫米			
温度	时间(分)	吸光度 A	k	温度	时间(分)	吸光度 A	k
26°C	0	0.266	—	30°C	0	0.406	—
	30	0.215	0.0297		30	0.344	0.0148
	60	0.174	0.0331		60	0.298	0.0149
	90	0.140	0.0376		90	0.260	0.0154
	—	—	$\bar{k}=0.0335$		—	—	$\bar{k}=0.0150$
50°C	0	0.194	—	50°C	0	0.221	—
	10	0.123	0.298		20	0.130	0.158
	20	0.081	0.317		30	0.110	0.152
	30	0.068	0.318		40	0.100	0.137
	—	—	$\bar{k}=0.311$		—	—	$\bar{k}=0.149$

根据化学动力学的基本原理, 若反应物 R 的衰减速度 $-\frac{d[R]}{dt}$ (这里用方括号表示某反应物的浓度, 下同) 满足:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[R]^n \quad (1)$$

则该衰减反应就是 n 级的。式中比例常数 k

称为反应速度常数。对于二级反应, 即在 $n=2$ 的情形下, 由(1)式可以解得反应速度常数 k 和反应物的半衰期 $T_{1/2}$, 它们分别为:

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{[R]_0[R]t} \quad (2)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{k[R]_0} \quad (3)$$

这里的 $[R]_0$ 和 $[R]$ 分别代表初始时刻和 t 时刻的反应物 R 的浓度。由于我们观察的是 F_2^+ 心的衰减, 并且根据 Smakula 公式有 $[F_2^+] \propto A$, 及有 $[F_2^+]_0 \propto A_0$, 故(2)、(3)式中的 $[R]_0$ 和 $[R]$ 可分别以相应的吸光度 A_0 和 A 代替。

将所测得的不同时刻 t 所对应的吸光度 A 代入(2)式, 基本上得到一个常数, 这表明 F_2^+ 心的衰减是二级反应, 其半衰期是一个与初始浓度有关的变量。因此, 描写 F_2^+ 心衰减快慢的适宜的物理量, 应是该衰减反应的速度常数 k 。我们在表 1 中, 应用(2)式分别求出各时刻 t 的 F_2^+ 心衰减反应速度常数, 并取其算术平均值作为该样品在该温度下的速度常数。表 1 的数据表明, 在相同温度下, 掺氧的 5# 样品的 F_2^+ 心的衰减速度常数, 比在纯晶体中大约下降了一半, 这说明, 掺氧稳定了 F_2^+ 心。

表 1 的结果还表明, 同一样品的 F_2^+ 心衰减速度常数随温度升高而增大, 这与阿仑尼乌斯公式一致, 即

$$k = B e^{-E_a/KT} \quad (4)$$

式中, k 为反应速度常数, B 为一常数, E_a 为反应激活能, K 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。由(4)式可得:

$$E_a = K \frac{T'T''}{T-T''} \ln \frac{k}{k'} \quad (5)$$

式中, k 和 k' 分别为同一样品在两种不同温度 T 和 T'' 下的反应速度常数。将表 1 的结果代入(5)式, 即可求得 1# 样品和 5# 样品的 F_2^+ 心在室温区间衰减反应的激活能, 结果分别为 0.77 和 0.97 电子伏。掺氧样品中 F_2^+ 心衰减反应激活能的提高, 从能量方面反映了掺氧样品中 F_2^+ 心稳定性的提高。

从外观上看, F_2^+ 心的衰减过程表现为绿色的衰退。刚着色后各种编号的样品均呈现为苹果绿, 表明晶体中含有大量的 F_2^+ 心。数小时后, 不同样品开始呈现颜色的差别。24 小时后, 2[#]、5[#] 样品转为淡黄色, 而 1[#] 样品则已转为淡茶色。样品的外观颜色向长波方向移动, 表明其短波吸收增强。光谱测试表明, 在 F_2^+ 心衰减时, F_2^+ 心(440 毫微米)在增长(参见图 2)。图 3 为这三种样品在室温中保存二个月后的吸收谱, 谱线表明, 1[#] 样品中 F_2^+ 心已完全消失, 但 2[#]、5[#] 样品中仍然保留有可觉察的剩余的 F_2^+ 心吸收峰。值得提出的是, 作者手边保留一块低温着色的 3[#] 样品, 它是 5 月底着色的, 至今保持着淡绿色, 光谱分析表明其中含有一定浓度的 F_2^+ 心。

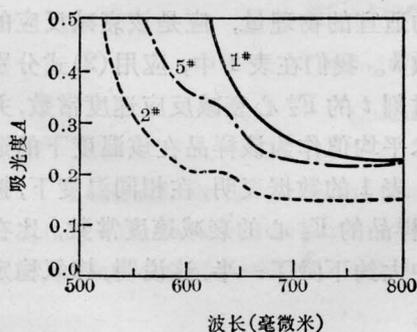


图 3

为了考查掺氧 LiF 晶体在光谱中表现的特征, 我们测试了 3[#] 和 1[#] 两种样品在着色以前的透光率 T_2 和 T_1 , 如图 4 所示。用 T_1 减去 T_2 , 得到在 3[#] 样品中多了一个附加的吸收带, 如图 4 曲线 a 所示, 峰值在 220 毫微米附近, 具有较宽的半宽度。由于 3[#] 和 1[#] 样品除了前者掺有氧而后者未掺氧以外, 其它组分及生长条件均相同, 故可认为 3[#] 样品中附加的吸收峰是氧杂质引起的。实验还发现, 将样品从 650°C 至室温淬火后, 该吸收峰降低, 如图 4 曲线 b 所示。这一现象表明, 附加吸收峰来自聚集态的 $O^{2-}-F^+$ 偶极子, 高温淬火后, 一部分聚集的偶极子离解为单个偶极子。关于这种偶极子的形成, 我们还将

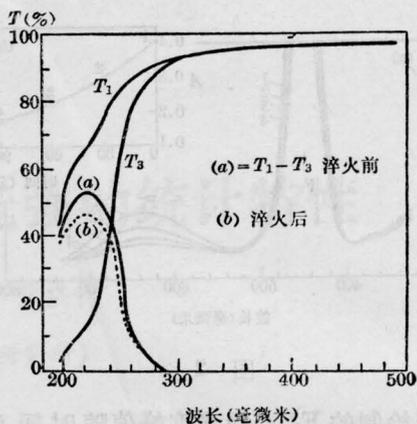


图 4

继续讨论。

我们还进一步测试了 1[#] 和 3[#] 样品在着色前与着色后的荧光谱。仅在着色后的 3[#] 样品中, 发现一个很宽的、由几个等间距尖峰组成的荧光谱, 如图 5 所示(此实验是在室温下做的, 其尖峰仍可辨认, 若在低温下做, 其尖峰将更明显)。J. Rolfe^[8] 在掺氧 KCl 等晶体中也曾观察到这种荧光, 其特征与我们这里报告的极为相似。J. Rolfe 认为这种荧光来自晶体中的 O_2^- , 尖峰的间距对应为 O_2^- 的振动频率。

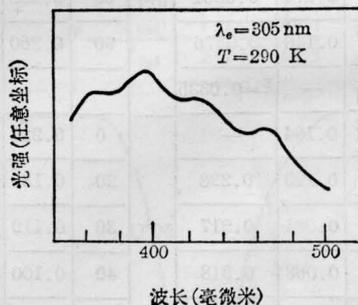
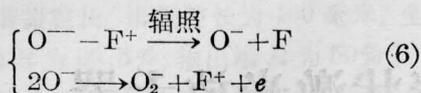


图 5

掺氧晶体在辐照以前观察不到上述 O_2^- 的特征荧光, 表明在掺氧 LiF 晶体中, 氧杂质主要以 O^- 形式存在, 并在其附近俘获一个氟离子空位(即 F^+ 心), 以保持晶体的电中性, 从而形成了 $O^{2-}-F^+$ 偶极子。G. Gümmer^[9] 曾用测量介质损耗的方法, 论证了掺氧 KCl、

KBr 等晶体中的 $O^{--}F^+$ 偶极子的存在, 我们的结论与之相似。在辐照着色时, 部分偶极子发生了下述反应:



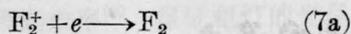
结果生成了 O_2^- , 因而出现如图 5 的荧光谱。

通常, F_2^+ 心可视为一个 F 心和一个 F^+ 心沿 $[110]$ 方向联结起来的聚集心。它的电子结构类似于氢分子离子 H_2^+ , 即电子位于两正电荷之间。而掺氧晶体中的 F_2^+ 心则可视为一个 $O^{--} - F^+$ 偶极子联结一个 F 心所组成, 其可能的构型可设想为图 6 所示。

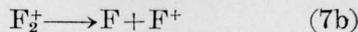


图 6

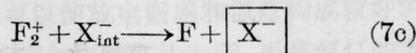
上述构型表明, 掺氧 LiF 晶体中 F_2^+ 心稳定性的提高, 显然来自 O^{--} 的作用。我们采用点电荷模型计算了 O^{--} 对于 F_2^+ 心的电子亲和能和结合能的影响。在这里, 点电荷模型是特别适合的, 这是因为占据在氟离子格位的 O^{--} , 其电子组态与氟离子十分相似, 仅缺少一个正的核电荷(仅其电性来说, 未涉及核自旋), 故可把该 O^{--} 理解为一个负的点电荷置于该格点上来考查它对 F_2^+ 心的影响。计算结果表明, O^{--} 的存在使其邻近的 F_2^+ 心的电子亲和能 ΔE_1 降低了约 0.81 电子伏, 同时使 F_2^+ 心的结合能 ΔE_2 增加了约 0.85 电子伏, 因此提高了 F_2^+ 心的稳定性。从物理模型上看, 负点电荷的存在, 使运动到它邻近的电子增加了一份库仑排斥能, 同时又使它邻近的 F^+ 心增加了一份库仑吸引能, 前者使 F_2^+ 心的电子亲和能降低, 后者则使 F_2^+ 心的结合能增加。一般说来, F_2^+ 心的衰减过程是一个包含多个基元反应的复杂过程, 一个比较普遍的看法是, 由于 F_2^+ 心带一个正电荷, 因而很容易俘获一个电子, 而转变为 F_2 心, 即发生所谓的退电离过程:



但是我们认为, 也可能存在一些其他的衰减机理, 例如在光和热的作用下 F_2^+ 心解离:



或者, F_2^+ 心直接同间隙卤素离子复合而生成 F 心加完整格点:



式中, X_{int}^- 表示间隙卤素离子, 它主要是在辐照着色过程中产生的, 就 LiF 来说, 即是间隙氟离子, 而 $\boxed{X^-}$ 则代表完整的格点。

从实验上看, 过程 (7a) 将导致 F_2 心增长, 这一点我们确实观察到了(参见图 2), 过程 (7b) 和 (7c) 将导致 F 心增长, 这一点我们没有明显看到, 主要是因为 F 心吸收带本身太强。就反应机制来看, 过程 (7a) 与 F_2^+ 心的电子亲和能有关, 过程 (7b)、(7c) 则与 F_2^+ 心的结合能有关, 如前所述, 不论哪种过程, 掺氧均可使之延缓, 导致 F_2^+ 心稳定性的提高。

作者在工作中得到了本室激光材料科研组全体同志, 天津冶金学院钟鼎同志, 天津市激光技术研究所, 天津市技术物理研究所, 天津大学化工系分析化学教研室, 南开大学化学系分析化学教研室等单位的大力帮助, 谨此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Б. Д. Лобонов и др.; *Изв. ВУЗ, Физика*, 1978, **4**, 81.
- [2] В. М. Хулугуров и др.; *Письма в ЖТФ*, 1978, **4**, 1471.
- [3] W. Gellerman *et al.*; *Phys. Stat. Sol.*, (a), 1980, **57**, 411.
- [4] L. F. Mollenauer; *Opt. Lett.*, 1980, **5**, 188, and 1981, **6**, 342.
- [5] W. Gellerman, F. Lüty; *Opt. Commun.*, 1980, **35**, 430.
- [6] J. Nahum *et al.*; *Phys. Rev.*, 1967, **154**, 817.
- [7] D.L. Dexter; *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 48.
- [8] J. Rolfe; *Phys. Rev.*, 1961, **123**, 447; *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 1664.
- [9] G. Gümmer; *Z. Physik*, 1968, **215**, 256.