

用顺磁共振研究 LiF 晶体中 形成 F 心的动力学过程

傅文标

李胜华

(中国科学院上海光机所)

(上海交通大学)

提要: 本文报道利用顺磁共振研究了在 77K 下 γ 辐照 LiF 晶体形成 F 心的动力学过程。实验结果说明最先形成的是 V_K 心, 在 V_K 解体后才形成 F 心。并对色心形成和转变原因进行了理论分析和探讨。

Study of kinetic process for F-center formation in LiF crystals by ESR

Fu Wenbiao

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Li Shenhua

(Shanghai Jiaotong University)

Abstract: The paper reports the study of kinetic process for F-center formation in LiF crystals irradiated with γ -ray by ESR. The experiment shows that V_K -center is formed at first and then F-center when V_K -center is disintegrated. The cause for center formation and its transformation are discussed and explained.

利用顺磁共振方法研究 LiF 晶体中的色心已有许多报道^[1], 但其中多数是研究单种色心的性质, 不涉及形成色心的机理。本文报道用顺磁共振方法直接观察在液氮温度下经 γ 辐照后 LiF 晶体中形成 F 心的动力学过程。

一、实 验

实验使用 Varian-12 型 X 波段波谱仪。

晶体 LiF 按 [100]、[110]、[111] 三个方向切割, 加工成 $\phi 5 \times 15$ 的小棒, 并置于特制的杜瓦瓶中, 在液氮温度下经受 γ 辐照。 γ 源是同位素 Co^{60} , 辐照剂量为 $1 \times 10^6 \sim 10^7$ rad, 辐照时间为 6 小时, 辐照后的样品仍置于液氮中保存。经 γ 辐照后的样品最初呈淡绿色, 以后随温度升高逐渐变成淡黄色。实验记录了同一种样品因温度变化出现的两种截然不同的顺磁共振谱——它对应着两种完全

收稿日期: 1984 年 5 月 30 日:

不同的色心,即在 77K 是 V_K 心,而在 90K 左右是 F 心。

二、结果和讨论

γ 辐照的碱卤晶体可能产生多种色心,它们的形成过程比较复杂。不是所有可能产生的色心都同时产生或同时消失,并且不同的色心在不同的温度下寿命不同,因此就有可能在不同的温度下观察到不同的色心,一般在 77K 时基本上是 V_K 心。

为了判断实验中先后所观察到的色心的顺磁共振谱是属于 V_K 心还是 F 心,本文采用文献[2~4]中分析 V_K 心和 F 心的方法来讨论我们的实验结果。

文献[2,3]是基于分子离子模型来分析 LiF 晶体的 V_K 心。所谓分子离子模型就是 LiF 晶体中 F^- 离子在 γ 辐照时失去一个电子后变成 F 原子,它和 [110] 方向一个邻近的 F^- 离子结合形成 $[F_2]^-$ 分子离子。描述这种色心的哈密顿算符为^[3]:

$$\mathcal{H}/g_0\beta_0 = g/g_0 H S_z + a I S + b \cdot I_{z'} \cdot S_{z'} \quad (1)$$

式中 z ——外磁场方向; z' ——分子离子键轴方向。

为了使用微扰理论计算顺磁能级,进行下面的座标变换^[6]:

$$\begin{cases} I_{z'} = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta \\ S_{z'} = S_z \cos \theta + S_x \sin \theta \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} I_x = I_{x'} \sin \phi + I_{y'} \cos \phi \\ I_y = I_{y'} \\ I_z = I_{z'} \cos \phi - I_{x'} \sin \phi \end{cases} \quad (3)$$

将(2)、(3)式代入(1)式,并注意到超精细项的大小次序为^[6]: $S_z I_z > S_x I_x > S_x I_x$ 和 $S_y I_y$, 以及适当选择 ϕ 角使最大的非对角项为零,略去两项较小的非对角项,把第二项作为微扰,则最后简化为:

$$\mathcal{H}/g_0\beta_0 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (4)$$

$$\mathcal{H}_0 = [(g/g_0)H + (p^2 + q^2)^{1/2} I_{z'}] S_z \quad (5)$$

$$\mathcal{H}' = \frac{(2a+b)q}{(p^2 + q^2)^{1/2}} I_{z'} S_x \quad (6)$$

$$p = a + b \cos^2 \theta \quad (7)$$

$$q = b \sin \theta \cos \theta \quad (8)$$

利用二级微扰理论计算得到本征能量为:

$$E_{m_s, m_I} = [g\beta_0 H + g_0\beta_0 (p^2 + q^2)^{1/2} m_I] m_s + \frac{g_0^2 \beta_0 (2a+b)^2 \cdot q^2 m_I^2 m_s}{2g(p^2 + q^2) [H + (p^2 + q^2)^{1/2} m_I]} \quad (9)$$

LiF 晶体是立方晶体,对于一定取向的样品,它同时存在着与样品方向(样品的轴向)成不同角度的键轴。如样品取向为 [110] 方向,且与外磁场同方向,则与外场 H 方向成不同角度的键轴数目为:

$\theta = 90^\circ$ 时 2 根; $\theta = 0^\circ$ 时 2 根; $\theta = 60^\circ$ 时 8 根。相应地可观察到三种角度谱。由于有的跃迁能级相近,导致谱线重叠,重叠的谱线数目多,谱线就强。实验记录到的谱如图 2 所示。由实验谱确定 V_K 心的哈密顿参数是根据^[2]:

(1) 用 $\theta = 0^\circ R_3$ 线的位置定 g_{\parallel}

(2) 用 $\theta = 90^\circ R_3$ 线的位置定 g_{\perp}

(3) 用 $\theta = 0^\circ R_1$ 和 R_4 线的间隔定 $|a + b|$

(4) 用 $\theta = 90^\circ R_1$ 线定 $|a|$

从本实验测到的各条谱线位置和计算得到的哈密顿参数列于表 1、表 2,为了比较,表中还引入了文献[2]给出的结果。

这里, $m_s = \pm \frac{1}{2}$,

$$I = I_1 + I_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1,$$

$$m_I = 1, 0, -1;$$

系统的波函数可以用电子的自旋函数和核自旋函数的乘积 $|S, m_s\rangle |I, m_I\rangle$ 表示:

表 1 LiF 晶体中[110]方向 V_K 心共振谱线位置

(*为文献[2]的实验结果)

θ	R_1	R_1^*	R_2	R_2^*	R_3	R_3^*	R_4	R_4^*
0° (Gauss)	2446.1	2422.0	3414.9	3304.0	3452.4	3304.0	4129.9	4194.8
60° (Gauss)	2658.2	2753.5	3308.2	3279.0	3308.2	3279.0	3752.0	3633.2
90° (Gauss)	2889.5	3129.3	2910.7	3155.0	3364.9	3273.6	3264.9	3297.0

表 2 V_K 心哈密顿参数的实验值和文献值^[2]

参数	g_{\parallel}	g_{\perp}	$ a $ (Gauss)	$ a+b $ (Gauss)
实验值	1.9930	2.035	25.54	841.9
文献值	2.0031	2.023	59	887

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle |11\rangle \\
 |2\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle |10\rangle \\
 |3\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle |1-1\rangle \\
 |4\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle |1-1\rangle \\
 |5\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle |10\rangle \\
 |6\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle |11\rangle \\
 |7\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle |00\rangle \\
 |8\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle |00\rangle
 \end{aligned}$$

按照选择定则 $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_l = 0$ 可以得到四条允许跃迁的谱线, 即: R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 , 相应的能级图如图 1 所示。

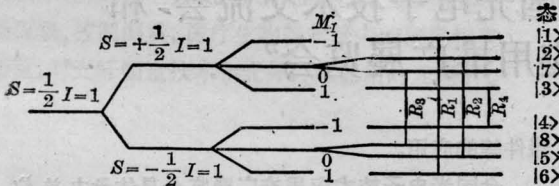


图 1 V_K 心顺磁能级图

在实验中我们还观察到随着样品的温度升高(估计到 90K 左右), 记录到与 V_K 心完全不同的共振谱线。从可以分辨的超精细结构可以判断它是 F 心的共振谱, 谱线见图 3。

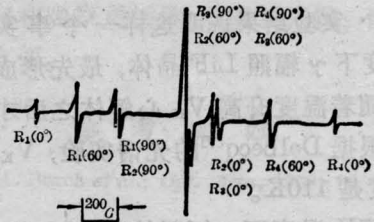


图 2 外磁场为[110]方向, 77K 时 LiF 晶体中 V_K 心的顺磁共振谱

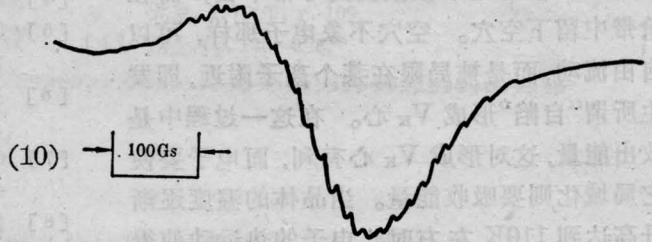


图 3 外磁场为[111]方向时 LiF 晶体中 F' 心在室温下的共振谱

根据 de Boer^[5] 的 F 心理论模型可知, F 心是卤离子空位捕获了一个电子。假设只考虑 F 心周围第一层 6 个 Li 离子对 F 心的影响, 则理论上应有可分辨的谱线数目为 19 条, 实验观察到的谱线与上述的理论分析基本吻合, 实际观察到的谱线比 19 条稍多, 这可能是第二层 12 个氟离子的影响。

为了进一步从理论上说明所观察到的谱线确实是 F 心, 还可以根据文献 [4] 中分析 KCl 晶体中 F 心的方法来处理 LiF 晶体中的 F 心。理论上可以计算 F 心的谱线宽度, 详细计算过程可参阅 [8], 这里只给出实验和理论计算结果(表 3)。

从以上用 V_K 心和 F 心的理论模型分析我们的实验结果, 理论和实验基本吻合, 因此可以认为实验中先后观察到的色心是 V_K 心

表3 LiF 晶体中 F 心共振谱线宽度的实验值和理论计算值

晶体方向	实验值 ΔH_{pp} (Gauss)	计算值 ΔH_{pp} (Gauss)
[100]	147.95	116.2
[111]	139.00	116.2
[110]	95.89	116.2

和 F 心。实验结果说明这样一个事实, 在 77K 温度下 γ 辐照 LiF 晶体, 最先形成的是 V_K 心, 随着温度升高 V_K 心解体之后才出现 F 心。根据 Delbecq^[7] 的光谱实验, V_K 心消失的温度是 110K。

在 77K 温度下 γ 辐照的晶体为什么最初形成 V_K 心呢? 因为晶体中的离子在 γ 辐照后价带中的电子被激发到导带中去, 而在价带中留下空穴。空穴不象电子那样, 可以自由流动, 而是被局限在某个离子附近, 即发生所谓“自陷”形成 V_K 心。在这一过程中是放出能量, 这对形成 V_K 心有利, 而电子要使它局域化则要吸收能量。当晶体的温度逐渐升高达到 110K 左右时, 电子的热运动使得电子和空穴复合, 在复合过程中所放出的能

量变成晶格运动的动能, 从而使得原来形成 V_K 心的离子恢复到正常格位, 并接着发生链式替位碰撞, 造成一些 Frenkl 缺陷, 即间隙原子-F 心对, 或间隙负离子-空穴对。这就是说电子的热运动使得它和空穴复合, 在复合的过程中产生 F 心, 从我们的波谱实验中比较直观地观察到了这一色心转变的动力学过程。

参 考 文 献

- [1] W. Beall Fowler; "Physics of color centers", Academic Press New York and London, 1968年.
- [2] T. O. Woodruff *et al.*; *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **5**, No. 4, 268.
- [3] T. G. Castner *et al.*; *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, No. 3~4, 178.
- [4] A. F. Kip; *Phys. Rev.*, 1953, **91**, No. 5, 1266.
- [5] J. H. de Boer; *Rec. Trav. Chim.*, 1937, **56**, No. 1, 301.
- [6] 袁祖文编著; "电子自旋共振波谱", 科学出版社, 1980年.
- [7] C. J. Delbecq *et al.*; *Phys. Rev.*, 1961, **121**, No. 4, 1043.
- [8] 傅文标, 李胜华; 《中国激光》, 1984, **11**, No. 9, 564.

简 讯

为纪念激光器诞生 25 周年, 中国电子学会和中国光学学会联合举办“全国光电子技术交流会”和“全国光电子技术应用推广展览会”

将在今年 10 月在武汉市举办大型全国光电子技术交流会和光电子技术推广展览会。技术交流会主要内容是激光、红外、光电技术——在国民经济各部门的应用及动态。激光应用包括通讯、测距、加工、检测、分析、生物、医学、信息存贮与处理等; 红外应用包括多光谱遥感、通讯、测距、测温、报警、热成像、加热、光谱分析及医学等; 光电技术应用包括光探测器、光电倍增管、CCD 摄像器件、微光器件、平面显示

器件等的应用。

全国光电子技术应用推广展览会具体承办单位为华中工学院和武汉市经委工业展览办公室, 内容主要为激光、红外、光电技术方面有关的元器件、材料、仪器、设备与应用整机、测试装置等科技成果和产品; 激光、红外、光电技术方面的技术咨询服务、新产品开发、成果转让及应用推广等。

(陆家和)