

KCl:Li:Na 晶体中的 $F_A(II)$ - $F_B(II)$ 心

李平 尤路 李胜华 方书淦

(上海交通大学应用物理系)

林远齐 秦丽娟

(华东师范大学物理系)

提 要

采用扩散法在 KCl:Li:Na 晶体中形成了浓度适当、分布均匀的 F 心。以汞灯进行色心转型, 获得了 $F_A(II)$ 心和 $F_B(II)$ 心。测量 77 K 时晶体的吸收谱, 观察到明显的双峰结构。在相同的温度下测得晶体的荧光谱。 $F_B(II)$ 心和 $F_A(II)$ 心的荧光峰分别为 2.49 μm 和 2.66 μm 。采用点离子模型并在离子尺度修正中计入次近邻离子的贡献, 计算了 KCl 晶体 $F_A(Li)$ 心的非微扰态, 然后以微扰法计算了 $F_A(Li)$ 心的能级位置。计算值与实验值比较, 结果令人满意。

一、实 验

实验样品为 KCl:Li:Na 单晶, 含 Li 69 ppm, Na 520 ppm。

1. 赋色 赋色在热管中进行。热管真空度 $<10^{-3}$ Torr。氩气压为 52~120 Torr。赋色温度为 600~680°C。恒温时间按下式计算^[1],

$$\tau = l^2 / \pi D(T), \quad (1)$$

其中, l 是晶体厚度 (cm), $D(T)$ 是扩散系数。为使赋色晶体中 F 心浓度分布均匀, 一般取计算时间的 5~7 倍。实验证明, 按上述扩散条件, 可以获得浓度为 $10^{16}/\text{cm}^3 \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 、分布均匀的 F 心。若采用速冷法, 可有效地抑制聚集心的形成。

用双光束分光光度计测量赋色晶体中色心的吸收谱 (见图 1)。图 1 中谱线 a 为 F 心吸收, 中心波长在 5500 Å 附近。利用 Smakula's 公式:

$$Nf = (9/4\pi) (mc/e^2\hbar) [n_0 / (n_0^2 + 2)^2] \mu_{\max} \Gamma, \quad (2)$$

可以算出图 1a 所对应的晶体中 F 心密度约为 $0.8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。

(2) 中 f 为 F 心振子强度, n_0 为折射率, μ_{\max} 为最大吸收系数, Γ 为吸收带半宽度。图 1b 对应的晶体没有采用速冷法。由于在自然冷却过程中 F 心会出现聚集, 所以, 谱线 b 除 F 心吸收以外, 在 8200 Å 附近, 还出现一个小的 F_2 心吸收带。

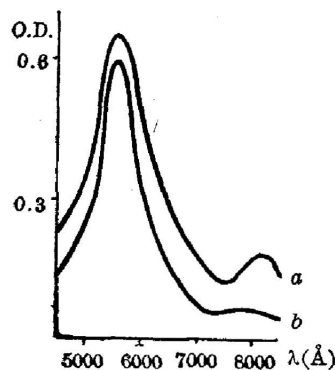


图 1 扩散后晶体室温吸收谱
Fig. 1 RT Absorption spectrum of the crystal after diffusion

2. 转型 采用光照转型法。产生 F 带光的光源为 200 W 的高压汞灯。已赋色且未曝光的晶体所处的温度取 $-40^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ ，因在此温度下， F^+ 心可动性较大，易与杂质离子结合形成 $\text{F}_A(\text{II})$ 和 $\text{F}_B(\text{II})$ 心。 $\text{F}_A(\text{II})$ 心和 $\text{F}_B(\text{II})$ 心激发态能级较深，具有较好的光稳定性。其次，较长时间的 F 带光照射也不易形成 F 聚心。另外在光路上加一水槽，滤去光源中的红外部分，可以减少光源的热辐射对晶体温度的影响。在转型过程中，晶体置于真空密封容器内，以防止晶体表面结霜，光转型时间约 1~2 小时。

测量转型后色心晶体在 77 K 时的吸收谱(见图 2)。图 2 中二个吸收峰的中心波长分别为 5600 \AA 和 6300 \AA 。主要是 F_A 心、 F_B 心以及 F 心的各吸收峰的迭加。从这一谱图可以看出，按上述条件，可有效地实现色心的转型。

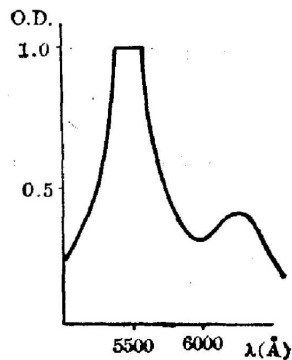


图 2 转型后晶体 77 K 吸收谱

Fig. 2 Absorption spectrum of the crystal at 77 K after conversion

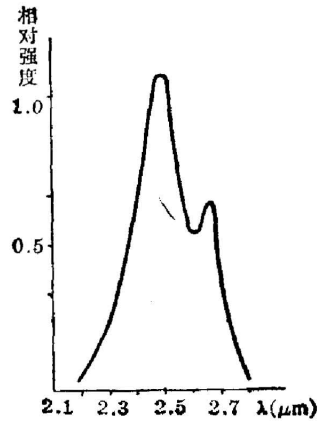


图 3 转型后晶体 77 K 荧光谱

Fig. 3 Luminous spectrum of the crystal at 77 K after conversion

3. 荧光测量 利用自制的荧光谱仪，测量转型后晶体 77 K 时的荧光谱(见图 3)。谱图出现明显的双峰结构。 $\text{F}_B(\text{II})$ (Li) 心的荧光峰位于 $2.66 \mu\text{m}$ ， $\text{F}_B(\text{II})$ (Na) 心的荧光峰位于 $2.48 \mu\text{m}$ 。激发光波长为 5800 \AA 。这与国外资料^[3]报道的结果基本一致。由于样品中 Na 的含量高于 Li 的含量。转型后晶体的 $\text{F}_B(\text{II})$ (Na) 心的浓度较高，所以 $\text{F}_B(\text{II})$ (Na) 心的荧光较强。实验证明，按上述条件转型得到的晶体有较强的荧光发射，这为下一步激光实验提供了依据。

二、 F_A 心的能级计算

1. F_A 心的能级分裂

KCl 晶体属立方晶系，F 心为 O_h 对称。一般假定 F_A 心的杂质离子处于 $(0, 0, 1)$ 位置，且不考虑结构的形变，则 C 轴为高价轴，系统为 O_{4v} 对称。从 O_{4v} 的特征标表，可得 F_A 心的能级分裂信息。

O_h 的一个三维不可约表示，对应于 F 心的三重简并的激发态。在由激发态波函数组成的空间 S 中，可以求得 O_{4v} 的一个可约表示(见表 1)。

从 O_{4v} 的特征标表可以证明，这一表示为 O_{4v} 的两个不可约表示的直和。

表 1 C_{4v} 的可约表示
Table 1 The reducible representation of C_{4v}

	e	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
x	3	-1	1	1	1

$$C_{4v}/S = E \oplus A_1. \quad (3)$$

E 和 A_1 是 C_{4v} 的两个不可约表示的符号。

F 心在替位杂质离子的微扰作用下, 原来三重简并的激发态分裂为一个单重态和一个双重态, 简并部分消除。

2. F_A 心的能级位置

F_A 心的能级计算有二种方法。(1) LACO 法。由 Kojima^[4] 等人用于计算 F_A 心的能级。(2) 微扰法。Alig^[5] 用这一方法系统地计算了一系列晶体的 F_A 心。这一方法的出发点是: 杂质离子的作用可以作为微扰处理。显然, 非微扰态计算准确程度直接影响微扰法计算的准确性。为了提高 F_A 心非微扰态计算的准确性, 本文就 Alig 的计算作如下的改进。

1) F 心电子处于基态时, 电子云在空间的弥散较小, 计算中只需计入最邻近离子的赝势修正。但处于激发态时, 电子云在空间的弥散较大。所以, 与 Alig 的计算不同, 计算中不但计入最邻近离子的赝势修正, 还计入了次邻近离子的贡献。距离更远的离子的离子尺度修正对 F 心电子的能量贡献小于 10^{-2} eV, 计算中不必考虑。

2) 与 Alig 的计算不同, 本文的赝势修正计算采用 Cohen^[6] 近似。这样, \bar{V}_v 就依赖于 F 心的能量。赝势修正系数中的 \bar{V} 必须通过自洽场方法求得, 从而是 ξ (或 ξ') 的函数。而计算 ξ (或 ξ') 的能量变分式又依赖于 \bar{V} 。问题则归结为下列两个方程组的解。

$$\begin{cases} \partial E_F^{(g)}(\xi, \bar{V}_g) / \partial \xi = 0, \\ \bar{V}_g = (\phi_g, V_g \phi_g), \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \partial E_F^{(e)}(\xi', \bar{V}_e) / \partial \xi' = 0, \\ \bar{V}_e = (\phi_e, V_e \phi_e), \end{cases} \quad (5)$$

其中, $E_F^{(g)}$ 和 $E_F^{(e)}$ 为 F 心的基态和激发态的变分能量, ξ 和 ξ' 为基态和激发态的变分参数。 ϕ_g 和 ϕ_e 为 F 心基态和激发态的尝试变分函数。

这两组方程的计算只能依赖于计算机进行数值运算。

F_A 心系统的哈密顿量:

$$H = H_0 + H', \quad (6)$$

$$H_0 = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + (e^2/4\pi\epsilon_0)\sum_{\gamma}(-1)^{i+j+k+1}(1/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\gamma}|) + \sum_{\gamma} C_{\gamma}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\gamma}). \quad (7)$$

H_0 为 F_A 心非微扰态的哈密顿, 即 KCl 晶体 F 心的哈密顿量, 其中赝势修正项的引入见文献 [7]。

$$H' = [(A_{Li} - A_K) + (\bar{V} - U_{\gamma})(B_{Li} - B_K)]\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{(0,0,1)}). \quad (8)$$

H' 为微扰项。 A_{Li} 、 A_K 、 B_{Li} 、 B_K 为 Li 离子和 K 离子的赝势修正系统, 具体见文献 [7]。

选用下列变分函数:

$$\phi_g = (2/\sqrt{4\pi}) (\xi/a)^{\frac{3}{2}} \exp(-\xi r/a), \quad (9a)$$

$$\phi_{e1} = (3/\sqrt{4\pi})^{\frac{1}{2}} \cos \theta \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right) (\xi'/a)^{\frac{5}{2}} r \exp(-\xi' r/a), \quad (9b)$$

$$\phi_{e2} = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \exp(i\varphi) (\xi'/a)^{\frac{5}{2}} r \exp(-\xi' r/a), \quad (9c)$$

$$\phi_{e3} = (1/2\pi)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \exp(-i\varphi) (\xi'/a)^{\frac{5}{2}} r \exp(-\xi' r/a). \quad (9d)$$

在对 V_{e1} 作球对称近似的基础上, 利用 Gourary^[8] 等人计算的部分结果, 经变分计算可以求得 F_A 心非微扰态的波函数和能级。因为离子不是处于真空之中, 在计算中引入 α 因子对 A 作修正^[7]。 $\alpha=0.53$ 。

根据(8)和(9b)~(9d), 可以用简并微扰法计算能级分裂。由于 H' 是 δ 函数, 显然除 H'_{11} 不为零以外, 其余 H'_{ij} 全为零, 解下列方程

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & -E_{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & -E_{(3)} \end{vmatrix} = 0, \quad (10)$$

可得 F_A 心的能级位置。计算结果见表 2。

表 2
Table 2

	非微扰态(eV)	F_{A_1} (eV)	F_{A_2} (eV)
本文理论值	2.43	2.43	1.97
本文实验值	2.26(RT)	2.22(LNT)	1.97(LNT)
文献理论值 ^[6]	2.49	2.57	1.99
文献实验值 ^[3]	2.31(LNT)	2.25(LNT)	1.98(LNT)

为了便于比较, 表 2 还列出了本文的实验值以及文献报道的结果。

由于本文改进了非微扰态的计算, 计算结果比 Alig^[6] 的结果更接近于实验值。

四、讨 论

1. 实验得到的 $F_B(\text{II})-F_A(\text{II})$ 色心光谱的简单混合与文献[4]对比结果如下: 1) 77 K 时吸收光谱的峰值位置和带宽基本一致。2) 77 K 时荧光光谱的峰值位置基本一致, 但长波段的截止限不同。其主要原因是实验所采用的接收器是无制冷装置的 PbS 探头, 在长波段它的接收灵敏度较差。

2. 转型是在一定温度下, 利用各类色心的光学稳定性不同等性质来实现的。光学稳定性与色心的能级分布特别是激发态的能级在禁带中的深度有关。由于杂质离子的作用, F_A 心和 F_B 心的激发态能级变深, 在 $-40^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 之间, 它们均有很好的光学稳定性。所以, 尽管它们的结构不同, 却可以用相同的条件进行转型。

3. 本文计算中没有考虑 F_A 心电子与晶格振动的耦合。这相当于晶体处于绝对零度。可以预期, 晶体所处的温度越低, 测量值越接近理论值。文献[7]报道, 4 K 时测量值为 2.34 eV。由此可得, 本文关于非微扰态的计算偏差小于 4%。另外, 从表 2 可见, F_A 的计算值与实验符合极好, F_A 的计算值略有改进, 但仍与实验相差甚大。还有待于色心物理工作者进一步研究。

四川自贡化工研究所为本文实验提供了晶体; 低温吸收谱的测量得到了黄木贞同志的大力支持。谨在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] L. F. Mollenauer; *Rev. Sci. Instr.*, 1978, **49**, No. 5 (May), 809.
- [2] F. Luty; *Physics of Color Centers*, (Edited by W. B. Fowler, Academic, New York, 1968), Chap. 3.
- [3] Klus-P Koch & Gred Liffin; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, No. 4 (Apr), 387.
- [4] K. Kojima, N. Nishimaki; *J. Phys. Soc. Japan*, 1961, **16**, No. 6 (Jun), 2033.
- [5] R. C. Alig; *Phys. Rev.*, 1970, **B2**, No. 6 (Jun), 2108.
- [6] M. H. Cohen & V. Heine; *Phys. Rev.*, 1961, **122**, No. 6 (Jun), 1821.
- [7] R. H. Bartram & A. M. Stoneham; *Phys. Rev.*, 1968, **176**, No. 3 (Mar), 1014.
- [8] B. S. Gourary & F. J. Advian; *Phys. Rev.*, 1957, **105**, No. 4 (Apr), 1108.

$F_A(II)$ - $F_B(II)$ centers in Li-Na doped KCl crystals

LI PING YOU LU LI SHENGHUA AND FANG SHUGAN
(Applied Physics Department, Shanghai Jiaotong University)

LIN YUANQI AND QIN LIJUAN
(Physics Department, East-China Normal University)

(Received 26 January 1984; revised 4 April 1984)

Abstract

Moderate concentration and well-distributed F centers were created in Li-Na doped KCl crystals through diffusion. Hg lamp was used for the centers conversion and $F_A(II)$ - $F_B(II)$ centers were obtained. Absorption spectrum of the crystal was measured at 77 K, in which double-peaks structure was displayed obviously. Luminous spectrum of $F_B(II)$ - $F_A(II)$ centers was measured at the same temperature. The luminous peaks of $F_B(II)$ - $F_A(II)$ centers are at 2.49 μm and 2.66 μm respectively. Using the point ion model and taking into consideration the contribution of the second-nearest ions in the ion size correction, the unperturbed state of $F_A(\text{Li})$ center in KCl crystal was obtained. Then energy level of F_A center was calculated using perturbation method. The result is satisfactory compared with the experiment data.