

NaF:Mg²⁺ 晶体中 (F₂⁺)^{*} 心的研究*

于意仲 万良风 郭绍章 李浩
(天津大学物理系) (天津市技术物理研究所)

提 要

本文报道了对 NaF:Mg²⁺ 晶体中 (F₂⁺)^{*} 心进行的实验研究。实验中观察到在 F₂⁺ 心和 (F₂⁺)^{*} 心之间存在着一个转型的过程。其转型的速率与掺杂的二价金属种类有关, 而当掺杂浓度不太低时同掺杂的浓度无关。实验还发现 (F₂⁺)^{*} 心的热漂白产物同 Z₄ 心有相同的性质。根据实验结果本文提出了 (F₂⁺)^{*} 心是由一个 F₂⁺ 心同一个杂质-空穴对接而成的可能模型。

一、前 言

F₂⁺ 心是一种较为理想的工作色心, 具有较高的荧光量子效率和较好的激光波段, 所以如何解决 F₂⁺ 心的稳定性问题一直受到人们的密切关注。近几年来已有不少的研究者在进行这方面的研究工作, 并且提出了一些方法, 都可使 F₂⁺ 心的稳定性得到不同程度的改善^[1~3]。最引人注目的是 Mollenauer^[4,5] 关于 (F₂⁺)^{*} 心的报道。(F₂⁺)^{*} 心是在掺入了二价过渡金属离子的 NaF 晶体经受大剂量电子束辐照后得到的。它具有相当长的室温储存寿命, 其吸收峰(870 nm)相对于 F₂⁺ 心吸收峰(725 nm)有一个较大的红移, 其红移的大小和掺杂的二价金属种类无关。在这之后, Eisele 等人^[6,7] 还报道了在掺入碱土族金属 Ca²⁺ 及 Mg²⁺ 的 NaF 晶体中也可以产生 (F₂⁺)^{*} 心, 并且发现 (F₂⁺)^{*} 心的激光斜效率及零声子线都和掺杂二价金属的种类有关。但是, 关于 (F₂⁺)^{*} 心结构的认识仍有不同观点。Mollenauer 认为 (F₂⁺)^{*} 心可能是由某种大剂量辐照下产生的辐照损伤引起的, 与掺杂的金属无关。而 Eisele 等人则持相反的看法, 他们认为掺杂金属应该包含在 (F₂⁺)^{*} 心之中。

本文对于掺 Mg²⁺ 的 NaF 晶体进行了实验研究, 并提出了 (F₂⁺)^{*} 心的一种可能的模型, 即 (F₂⁺)^{*} 心是由一个 F₂⁺ 和一个杂质-空位对构成的。

二、实 验

各种掺杂的 NaF 晶体是由本实验室用提拉法生长的**。将生长好的晶体沿解理面切割成 10×10×1 mm 的片状样品, 抛光后备用。电子束经直线静电加速器加速***, 其能量约为 1.5 MeV 及束流大约为 1 μA/cm² 的电子束。经过大约 30 分钟的辐照可以满足要求。着色后的晶体样品仍保存在液氮中备用。吸收光谱的测量是在 UV-240 型分光光度计上进行

收稿日期: 1985年6月21日; 收到修改稿日期: 1985年8月22日

* 本文部分内容曾在第二届全国固体光学性质学术会议(1984年12月, 福建, 厦门)上宣读。

** 原料由天津市试剂三厂提供, 纯度经厂方检验达到高纯试剂标准。

*** 天津市技术物理研究所提供。

的。荧光光谱是在 FR-510 型荧光光度计上进行的, 测量温度均为室温。

三、实验结果

图 1 给出了样品经过电子束辐照着色后的吸收光谱, 其中 F_2^+ 心的吸收峰位于 725 nm, $(F_2^+)^*$ 心的吸收峰位于 850 nm, $(F_2^+)^*$ 心的半宽度约为 0.28 eV。由 Smakula 公式估算^[8], 其 $(F_2^+)^*$ 心的浓度在 $10^{17}/\text{cm}^3$ 左右。由晶体的外表来看, 则着色的晶体呈浅的酱红色, 待室温下放置一段时间后变为较深的紫红色。我们用掺 0.05% (mol 比) 和 0.2% 的两种样品做了对比, 结果表明, 在相同的辐照剂量下, $(F_2^+)^*$ 心的浓度在重掺杂的样品中较高, 而在不掺杂的样品中图中曲线 *a* 的 F_2^+ 心吸收峰消失后曲线 *b* 的 $(F_2^+)^*$ 心吸收峰并不出现, 即没有 $(F_2^+)^*$ 心产生。这一点和 Mollenauer 报道的不同, $(F_2^+)^*$ 心的产生, 并非与所含二价金属离子无关。

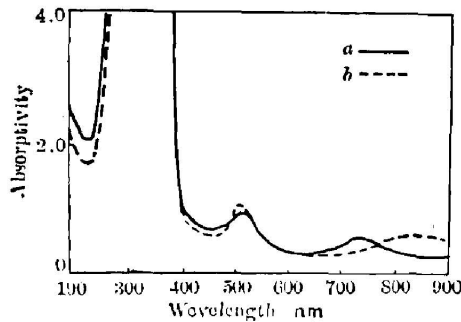


Fig. 1 NaF:Mg²⁺ (0.2% doped) irradiated at temperature using 1.25 MeV, 1.4 A, cm² electron beam in 15 min
(a) Immediately after irradiation;
(b) Several hours later

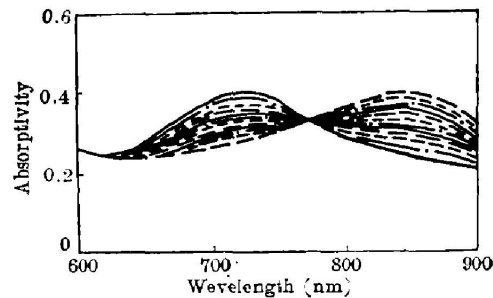


Fig. 2 Transformation from F_2^+ to $(F_2^+)^*$ center sample: the same as in Fig. 1. Lines 1 to 8 were measured at room temperature every 10 min, while lines 9 to 12 were measured every 20 min

实验中我们发现在 F_2^+ 心和 $(F_2^+)^*$ 心之间存在着一个转型过程, 即 $(F_2^+)^*$ 心是由 F_2^+ 心转变而来的。在刚刚着色的样品光谱中, 只能观察到 F_2^+ 心而没有 $(F_2^+)^*$ 心出现。但是这种 F_2^+ 心同纯晶体中的 F_2^+ 心不同。在纯晶体中, F_2^+ 心要待十几个小时后才完全消失掉, 衰变的速率是较慢的, 在几分钟内观察不到明显的变化。但掺杂样品中的 F_2^+ 心衰减得非常迅速。图 2 给出了这种吸收光谱的变化。在 F_2^+ 心衰减的同时, $(F_2^+)^*$ 心在不断地增长, 图 2 中用箭头标出了吸收峰变化的趋势。由图 3 我们还可以看出, 当 F_2^+ 心趋于最小值时, $(F_2^+)^*$ 心趋于最大值, 两者的变化是同时的。在这里 F_2^+ 心的衰变服从一级反应规律(如图 4 所示)。我们的结果说明在 F_2^+ 心和 $(F_2^+)^*$ 心之间存在着一个转型的过程, 其转换效率接近于 1。其转型的速率对于掺 0.2% 和 0.05% 两者都是一样的, 即在不太低的掺杂水平下, 与掺杂的浓度无关。作为对比我们用掺 Mn^{2+} 的样品做了比较。结果发现, 两者情况完全不同。掺 Mg^{2+} 的样品大约在几个小时内就全部转型完毕, 而掺 Mn^{2+} 的样品大约需要一天甚至更长的时间, 转型速率是同掺杂金属的种类有关的。比较有趣的是, 在掺杂的样品中其 F_2^+ 心要比纯晶体中的 F_2^+ 心能存在更长的时间, 这主要是因为离子是一种起电子陷阱

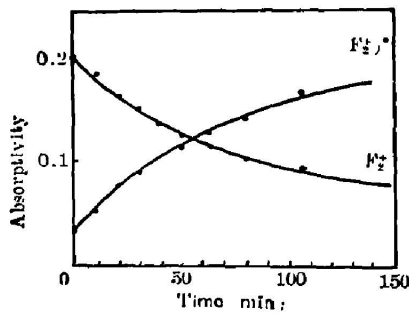


Fig. 3 Different behavior of F₂⁺ and (F₂⁺)^{*} centers

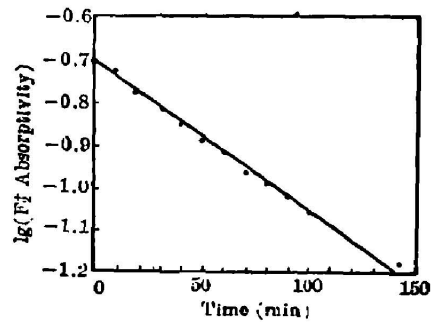


Fig. 4 The decay of F₂⁺ centers sample: the same as Fig. 1

作用的缺陷,容易捕获电子变为-价的 Mn⁺ 离子,掺了 Mn²⁺ 后,可使晶体中的电子缺乏,降低了 F₂⁺ 心退电离的几率。

NaF:Mg²⁺ 晶体中的(F₂⁺)^{*} 心在室温下是很稳定的。我们进一步观察了(F₂⁺)^{*} 心热漂白后的产物,如图5所示。(F₂⁺)^{*} 心在 80°C 以上显著地发生热漂白,与此同时,在 F₂ 心 505 nm 吸收峰的长波一侧出现一个新的吸收峰,其波长约为 569 nm,这是一个未知心的吸收峰。它与文献[7]中提到由光漂白得到的 568 nm 的心一致,但不同的是没有其它的产物生成。由图5可以得出以下事实:

- (1) F₂ 心长波一侧的新吸收带是(F₂⁺)^{*} 心热漂白的产物;
- (2) (F₂⁺)^{*} 心的热漂白并不象 F₂⁺ 心那样变成 F₂ 心和 F₂⁺ 心,在这里 F₂ 心吸收带没有观察到任何变化;
- (3) (F₂⁺)^{*} 心的衰变也不转变为 F₂ 心,这点能够说明 (F₂⁺)^{*} 心与 F₃ 心没有直接关系*;

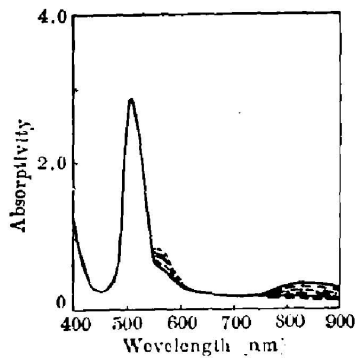


Fig. 5 Thermal bleaching of (F₂⁺)^{*} center at 90°C (The spectra were measured every 10 min)

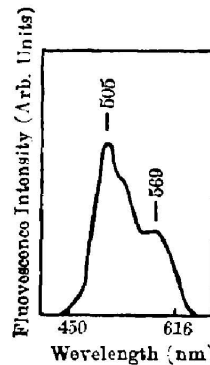


Fig. 6 Excitation spectrum of luminescence wavelength at 650 nm

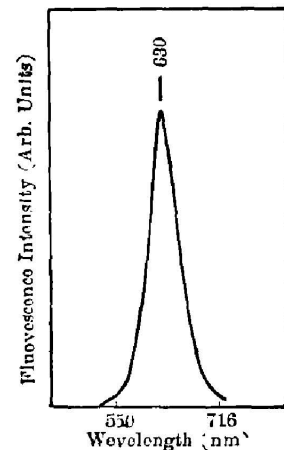


Fig. 7 Luminescence spectrum and excitation wavelength at 568 nm

Sample: 0.2% doped NaF:Mg²⁺

Sample: 0.2% doped NaF:Mg²⁺

Sample: the same as in Fig. 6

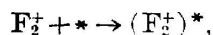
* 苏联学者认为 850 nm 带是 F₃ 心。

(4) 新的吸收峰不属于 N 心。N 心的吸收带有两个^[9]，分别称做 N₁ 和 N₂ 带，位于 575 nm 和 622 nm，它们都不与这个带重合，也说明 (F₂⁺)^{*} 心与 N 心没有直接关系。

我们也做了新吸收带的荧光谱和荧光激发谱。图 6、图 7 分别给出了这个结果。值得强调指出的是，未知心所发射的荧光带与 F₂ 心的荧光带几乎完全重合。

四、讨 论

我们看到，由于 F₂⁺ 心在转型过程中发生一级反应，所以可以用一个简单的公式表达：

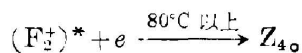


这里用 * 代表了某种对 F₂⁺ 心起稳定作用的缺陷。在掺杂了的晶体中，F₂⁺ 心很快地衰减并与这种缺陷不断地发生反应，最终构成 (F₂⁺)^{*} 心。由我们观察到的转型速率同掺杂金属种类有关，即掺 Mg²⁺ 比掺 Mn²⁺ 转型速率快的事实，从而推断：缺陷 * 中必包含有金属杂质在内。这样的观点同 Mollenauer 的观点是相反的。

我们特别注意到 (F₂⁺)^{*} 心的吸收谱和荧光谱都相对于 F₂⁺ 心有一个红移，而红移的大小与掺杂的二价金属种类无关。我们前面已经做出推论 (F₂⁺)^{*} 心中包含有二价金属离子在内，这使我们联想到 Z 心具有以上这些特点。

Z 心是在掺了二价金属的晶体中观察到的一种复合结构的色心。当碱卤晶体掺入二价金属离子后，二价离子占据到一个阳离子的格点上，它相对于周围的正常格点多显示一个单位的正电荷，而为了保持晶体的电中性，还会产生与二价离子相同数目的阳离子空位。在通常情况下，它们之间并不是孤立存在着的，而是结合成为杂质-空位对；空位位于二价离子的最近邻格点上，具有 <110> 方向。杂质-空穴对不显电性，但具有偶极矩，且能对色心产生影响。F 心与一个杂质-空穴对结合以后构成 Z₁ 心。Z₁ 心的吸收峰相对于 F 心的吸收峰有一个较大的红移，其红移的大小与掺杂的二价金属种类无关。F₂ 心同一个杂质-空穴对结合后构成 Z₄ 心。其吸收峰相对于 F₂ 心吸收峰也有一个较大的红移，而红移的大小也与掺杂的二价金属种类无关。

我们在前面提到，(F₂⁺)^{*} 心在 80°C 以上被热漂白后转变成一个新的心。新心的吸收峰位于 F₂ 心吸收峰长波一侧，相对于 F₂ 心有一个较大的红移，其荧光峰与 F₂ 心的荧光峰几乎完全重叠，其性质同 KCl 晶体中的 Z₄ 心是完全相同的^[10]。未知心的吸收峰没有因掺杂不同金属而变化*。由于我们已经做出推论 (F₂⁺)^{*} 心中包含有二价金属离子在内，那么未知心也必然与二价金属离子有关。因此我们认为这里的未知心就是 Z₄ 心。(F₂⁺)^{*} 心在较高的温度下捕获一个电子转变成为 Z₄ 心，用公式可表示为



五、结 论

通过上面的分析我们得出结论：(F₂⁺)^{*} 心是由一个 F₂⁺ 心同一个杂质-空穴对结合而构

* 我们曾用掺 Mg²⁺ 和掺 Mn²⁺ 的样品作了对比。

成的, 伴随缺陷就是一个杂质-空穴对。并对 (F₂⁻)^{*} 心的性质提出一种解释。我们认为 (F₂⁻)^{*} 心的形成是这样的, 首先在低温下辐照时产生了 F₂⁻ 心, 当晶体的温度升高到室温后, F₂⁻ 心达到了可动温度后便开始运动。由于晶体中掺入了二价金属离子后形成了大量的杂质-空穴对, 所以当 F₂⁻ 心运动到杂质-空穴对附近后, 就会同它结合, 经过一定的取向之后达到某种稳定的构形。图 8 给出了这种可能的构形之一。由实验结果来看, F₂⁻ 心与杂质-空穴对的结合是比较坚固的, 在 80°C 以上的高温下也不致发生分解。杂质-空穴对对于 F₂⁻ 心的能级可以产生一定的微扰, 但由于杂质是远离 F₂⁻ 心的, 所以掺杂的二价金属对 F₂⁻ 心的作用可以当作点电荷来看待, 因此, 金属本身的外层电子结构对光谱的红移没有本质的影响。我们用这样的模型对 (F₂⁻)^{*} 心相对于 F₂⁻ 心的吸收峰红移进行了理论估算: 基态至第一激发态跃迁能量的减少为 0.312 eV 与实验值 0.285 eV 极为相近。由于所掺入的二价金属离子本身在性质上的某种区别, 造成了 F₂⁻ 心和杂质-空穴对相互聚焦时反应速率的差别。由理论估算能够说明掺碱土族元素及掺 Mg²⁺ 都比掺过渡族元素更利于形成复合心, 所以掺 Mg²⁺ 比掺 Mn²⁺ 转型快是可以理解的。我们没有详细地去了解掺碱土族元素和掺过渡族元素影响转型速率的动力学原因。由于带一个负电荷的阳离子空位靠近 F₂⁻ 心, 使得 F₂⁻ 心的电荷得到了补偿, 降低了 F₂⁻ 心的电子亲和能, 从而 F₂⁻ 心的电荷稳定性得到提高。

总之, 因杂质-空穴对与 F₂⁻ 心结合构成 (F₂⁻)^{*} 心的模型, 可以使 (F₂⁻)^{*} 心的许多实验现象得到解释, 并能进一步从理论上确定掺杂何种二价金属离子可以最大限度地提高 (F₂⁻)^{*} 心的性能。这与最近见到的 Hofman 等人^[11] 关于 (F₂⁻)^{*} 心顺磁共振方面的工作及其关于 (F₂⁻)^{*} 心模型的结论是一致的。

在本项工作中作者曾得到本室王存达同志的大力协助, 天津医学院药理教研室的同志帮助测试了荧光, 在此谨向各位表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] V. A. Arkhangel'skaya, P. P. Feofilov; *Sov. J. Quant. Electron.*, 1980, **10**, No. 6 (Jun), 657.
- [2] Yu. L. Gusev, et al.; *Sov. J. Quant. Electron.*, 1981, **11**, No. 6 (Jun), 833.
- [3] B. M. Хургууров и др.; *Письма в ЖТФ*, 1978, **4**, Вып. 24 (Декабрь), 1471.
- [4] L. F. Mollenauer; *Opt. Lett.*, 1980, **5**, No. 5 (May), 188.
- [5] L. F. Mollenauer; *Opt. Lett.*, 1981, **6**, No. 7 (Jul), 342.
- [6] H. Eisele, H. J. Paus et al.; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1982, **QE-18**, No. 2 (Feb), 152.
- [7] H. Eisele, H. J. Paus et al.; *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**, No. 9 (Sep), 4821.
- [8] J. H. Schulman, W. D. Compton; *«Colour Centres in Solids»*, (Pergmon Press, Oxford, 1962), **56**.
- [9] A. Chandra, D. F. Holcomb; *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, No. 4 (Aug), 1509.
- [10] K. Hashizume; *J. Phys. Soc. Japan*, 1978, **45**, No. 6 (Dec), 1919.
- [11] D. M. Hofman, et al.; *J. Phys. (C)*, 1985, **18**, No. 2 (Jan), 443.

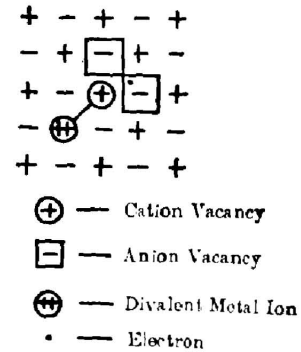


Fig. 8 Model of the (F₂⁻)^{*} center

Study of $(F_2^+)^*$ centers in NaF:Mg^{2+} crystals

YU YIZHONG, WAN LIANGFENG AND GUO SHAOZHANG

(Department of Physics, Tianjin University)

LI HAO

(Technique Physics Research Institute of Tianjin)

(Received 21 June 1985; revised 22 August 1985)

Abstract

Experimental study on $(F_2^+)^*$ centers in NaF:Mg^{2+} crystals is reported in this paper. A process of type transfer from F_2^- to $(F_2^+)^*$ centers was observed in our experiment. The rate of transfer depends on the type of doped divalent metal ions rather than the concentration of doped cations. It was also found that the products of thermal bleaching of the $(F_2^+)^*$ centers exhibit the same properties as that of Z_4 centers. From the results of experiments we propose a possible model that the $(F_2^+)^*$ center is formed of a F_2^+ center connected to an I-V pair.