

氯化钠晶体的光致变色特性

顾洪恩

(天津大学应用物理学系, 天津 300072)

摘 要 系统研究了 γ 射线辐照和电子束轰击着色的氯化钠晶体的光致变色特性及其形成机理, 在 448 K, 着色晶体经几个激光脉冲照射就能有效地产生 F \rightarrow C 转换, 产生的胶体心尺度随着着色剂量增加而增大。在着色氯化钠晶体中观测到吸收带位于 625 nm 的新的胶体心。在 523 K, 可有效地产生 C \rightarrow F 转换, 实现了 F 和 C 心的可逆转换, 在 F 带激光照射下, F \rightarrow C 转换主要通过 F 和 F' 心光致电离后产生的可动缺陷来实现的, 并从机理上提出了简明的物理解释。

关键词 离子晶体, 光致变色。

用光致变色材料进行光存储具有分辨率高和可擦除波长多重记录等特点, 因此受到人们的青睐。着色晶体是一类良好的光致变色材料, 特别是着色氯化钠晶体 F 心和胶体 (colloid) 心的相互转换特性更加引人注目, 有可能实现高密度光存储。有关氯化钠晶体着色和胶体心的生成可见早期报道^[1], 本文对经 γ 射线辐照和电子束轰击着色的 NaCl 晶体光致变色特性及其形成机理进行系统研究。

1 研究方法 with 结果

研究所用 NaCl 晶体经解理和抛光后在室温条件下分别采用钴源 γ 射线辐照 (剂量分为 2.58×10^3 C/kg 和 7.74×10^3 C/kg 两种) 和电子束 (1.5 MeV, $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 轰击 (时间为 20 min) 使之着色。辐照结束后将晶体置于暗处, 一定时间后达到稳定。部分晶体着色后经小型控温仪加热并用氮分子泵浦的染料激光照射。用岛津 UV-240 型分光光度计进行吸收光谱的测量, 部分晶体经由美国生产的 Air Products 型制冷机使之降温。

在室温下经 γ 射线辐照着色的 NaCl 晶体外观为黄褐色 (剂量为 7.74×10^3 C/kg), 从图 1 曲线 a 所示的吸收光谱可观测到三个强吸收峰分别位于 465 nm、725 nm 和 825 nm 处, 分别对应 F、M 和 N₁ 带^[2,3]。将晶体在 448 K 温度下加热 10 min 后, 其室温吸收光谱带的峰值位置无明显变化, 仅强度稍有变化 (图 1 曲线 b), 再将晶体升温至 448 K, 并用 460 nm 波长染料激光 (单脉冲能量 1 mJ) 照射 5 个脉冲后, 晶体变成蓝色, 吸收光谱明显变化, F 带强度减弱, 并在 690 nm 处出现一个新的强吸收带, 对应为胶体心^[4] (图 1 曲线 c)。

着色较轻的 NaCl 晶体 (剂量 2.58×10^3 C/kg) 的室温吸收光谱如图 2 曲线 a 所示, 与图 1 曲线 a 相比, F、M 和 N₁ 带都比较低, 但峰值位置完全相同。将晶体温度升至 448 K, 用 460

nm 染料激光照射 5 个脉冲后, F 带大幅度减弱, 并在 625 nm 处出现一个新的吸收带(图 2 曲线 b)。此带从未在 NaCl 晶体中被观测过, 不属于任何已知的 F 聚焦心和胶体心。该带在室温下是相当稳定的, 但在高温时其强度随加热时间增加而减弱, 在 523 K 时几分钟即衰减殆尽, 同时 F 带强度增加(图 2 曲线 c)。10 K 至 300 K 的吸收光谱表明, 该吸收带呈现出对温度的不敏感性, 当晶体温度变化时其峰值和带宽等无大的变化(部分谱图略), 这是胶体心具有的共性, 故这个新吸收带对应一种新的胶体心。值得一提的是, 以上光热转换可重复进行。

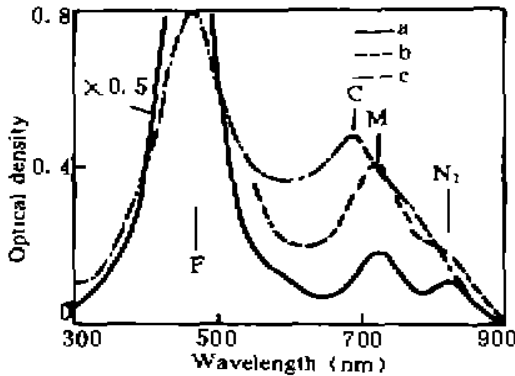


Fig. 1 Absorption spectra of a γ -rayed NaCl crystal (dose 7.74×10^3 C/kg) measured at room temperature before and after the optical and thermal treatment. a is measured before the treatment, b measured after 10 min thermal treatment at 448 K, c measured after the laser irradiation of 5 pulses at 448 K

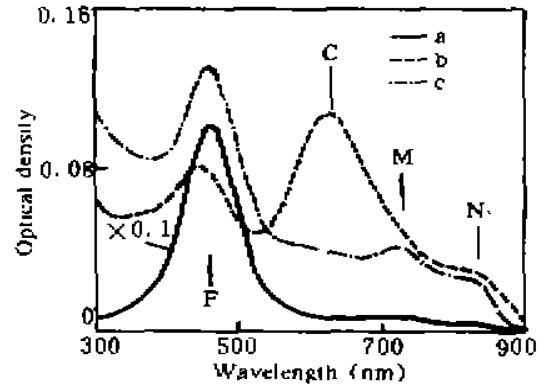


Fig. 2 Absorption spectra of a γ -rayed NaCl crystal (dose 2.58×10^3 C/kg) measured at room temperature before and after the optical and thermal treatment. a is measured before the treatment, b measured after the laser irradiation of 5 pulses at 448 K, c measured after 5 min thermal treatment at 523 K

经电子束轰击着色的 NaCl 晶体的室温吸收光谱呈现出较强的 F、M 和 N_1 吸收带, 峰值分别位于 465 nm、720 nm 和 845 nm 处(图 3 曲线 a)。在 448 K 温度下用 460 nm 染料激光对晶体照射 5 个脉冲以后, 大部分 F 心被漂白, 在 565 nm 处出现一个较宽的吸收带, 而 M 和 N_1 带无太大变化(图 3 曲线 b)。565 nm 带在低温下呈现出对温度的不敏感性。在 10 K 温度情况下测得的吸收光谱如图 4 曲线 a 所示, 可看出, F 带变化较大, 而 565 nm 带变化不大。同此推知 565 nm 带对应于胶体心, 并已在附加着色晶体中被观测过^[1]。在 10 K 吸收光谱中出现的 837.2 nm 零声子线(图 4 曲线 a 和 c)属于 N_1 心^[3]。

2 胶体心的形成与转换机理

有关晶体胶体心的研究并不少见, 但在结构和形成等方面表述的尚不够明确。在着色的离子晶体中, 存在各种类型晶格缺陷, 其中有两大类较为引人注目: 其一是所谓的电子心, 如 F 和 F 聚集心等, 它们共同特征是这些缺陷中所陷的电子都位于负离子空位上而不属于哪个正离子; 其二是晶格上的负离子空位所陷的电子并不在负离子空位上, 而被某个正离子所俘获形成中性的金属原子。由于这些特殊缺陷的各向异性作用, 有可能在晶格位错区域集结成核^[5], 形成具有几百个金属原子以上的原子团, 即所谓的胶体心。

利用上述的简明图象, 可较容易地寻找出胶体心的形成和转换机理。经 γ 射线辐照或电子轰击后的 NaCl 晶体中存在大量的 F 心、F 聚集心和其它类型缺陷。由于 F 心在室温下的寿命仅几十分钟, 所以稳定后的着色晶体中 F 心的浓度不会太高。在室温下, F 心很难远距

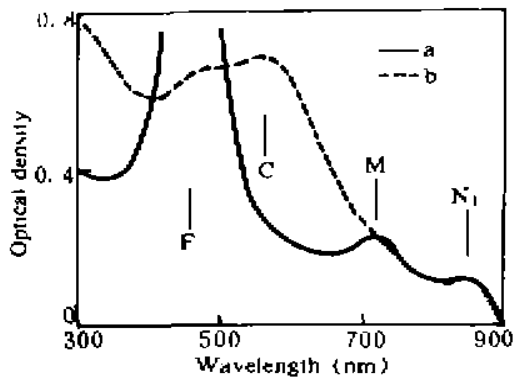


Fig. 3 Absorption spectra of an NaCl crystal bombarded with electron-beam measured at room temperature before and after the optical and thermal treatment. a is measured before the treatment. b measured after the laser irradiation of 5 pulses at 448 K

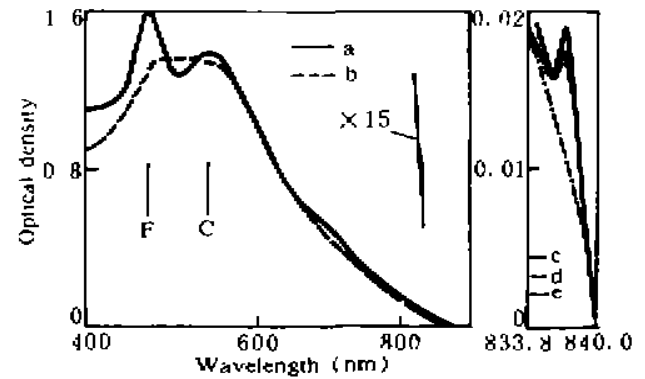


Fig. 4 Absorption spectra of the crystal as in the fig. 3 measured at room temperature and low temperature. a; and c; are measured at 10 K. b; measured at 294 K. d; measured at 30 K. e; measured at 77 K

离移动，无法形成大数目的集结，不具备形成胶体心的条件。当晶体的温度上升至 447 K (F → C 转换的最佳温度) 时，F 心的远距离的移动仍很困难，形成大规模的集结的可能性也是比较小的，所以 F → C 转换是相当缓慢的，但由于此时部分 F 聚集心分解，形成了少量的可动缺陷 (如 α 心等)，有利于形成 F 心的集结，能产生少量的胶体心。

当着色 NaCl 晶体在 448 K 下经 F 带激光照射时，情况就大不相同了。首先是 F 带激光使 F 心光致电离： $F \rightarrow F^* \rightarrow \alpha + e$ ， $2F \rightarrow \alpha + F'$ 。这里 F^* 代表 F 心的激发态。当然， $F^* \rightarrow F$ 的反应亦可能存在。反应中产生大量的 α 和 F' 心，而 F' 心可进一步光致电离： $F' \rightarrow F'^*$ ， $F'^* \rightarrow F' + e$ 。这里 F'^* 代表 F' 心的激发态。同样 $F'^* \rightarrow F'$ 的反应亦可能存在。这些反应消耗了大量的 F 心，引起 F 带的大幅度的下降 (图 1 曲线 c、图 2 和图 3 中的曲线 b)。

光致电离产生的 α 心在 448 K 时是非常易动的，而且又极易俘获一个电子形成 F 心；在 $F'^* \rightarrow F$ 的反应中要释放出一定的声子能量，可促使 F 心产生多个格位的移动，而处于激发态的 F 心 (F^*) 显然比 F 心自身的可动性也要高。

迄今为止，有关 F' 心的可动性的具体研究数据尚不全面，一般认为与 F 心有同数量级的可动性，当 F' 心光致电离后，可产生一些可动的单体缺陷。较为明显的是 F' 心释放出的电子被 α 为俘获而形成 F 心激发态 (F^*)。同样， F^* 亦应比 F' 心自身的可动性要高。

上述各类反应的结果是产生了大量的可动 F 类单体心，并在晶格场作用下集结成团，团内的 F 心个数可达几百或更多。对于 F 心，所陷的电子处于阴离子空位上，仍不能形成中性的金属原子。但实验中确实观测到胶体心的出现 (图 1 曲线 c、图 2 和图 3 中的曲线 b)。以往人们认为胶体心就是大量的 F 心集结，显然是不够准确的。可能的过程是当 F 心集结的数目达到一定程度后，F 心中所陷的电子进入到正离子 (这里为钠离子) 的价带，从而归属某一正离子所有而形成中性的金属原子，集结在一起的金属原子即为胶体心。

根据 Savostianova 的方法^[6]估算，对应 625 nm 吸收带 (图 2 曲线 b) 的胶体心的尺度约为 60 nm，而对应 690 nm 吸收带 (图 1 曲线 c) 的胶体心的尺度约为 80 nm。本实验结果表明，在相同的光热处理条件下，低剂量 (2.58×10^3 C/kg) 的 γ 射线辐照的晶体中只能产生小尺度 (60 nm) 的胶体心，而剂量大 (7.74×10^3 C/kg) 的辐照晶体中只产生大尺度 (80 nm) 的胶体心。

对经电子束轰击着色晶体也有同样的规律。可能的原因是,大剂量辐照可在晶体中产生高浓度的 F 心,才能形成大数目的 F 心集结,从而形成大尺度的胶体心。而较低 F 心浓度只能形成较小的胶体心。显然,控制着色剂量便可产生所需尺度的胶体心。

众所周知,NaCl 晶体的钠金属胶体心在室温条件下是相当稳定的,人们有可能利用 F→C 转换进行永久信息存储。当晶体的温度升高(如 373 K 或更高)并持续保持在此温度下,胶体心是不稳定的,可分解和转化成 F 心,变化的速度随晶体的温度增加而快速加大,直到胶体心全部解体为止(图 2 曲线 c),这说明 F→C 转换是可逆的。利用这一性质可将经 F→C 转换记录的信息擦除掉,重新记录信息。

结 论 在 448 K 温度下用 F 带激光照射经 γ 射线辐照或电子束轰击着色的 NaCl 晶体,均能有效地产生 F→C 转换,产生的胶体心尺度和辐照剂量成正比。进一步升高晶体的温度,所含胶体心被打散,又能转换成 F 心,F→C 转换是可逆的。若仅将着色晶体加热到 448 K,F→C 转换是相当缓慢的,但同时 F 带激光照射下,F 心和 F' 心的光致电离产生了大量可动单体缺陷,有利于形成较大数目的 F 心集结从而很快形成胶体心。

参 考 文 献

- [1] W. T. Doyle, Absorption of light by colloids in alkali halide crystals. *Phys. Rev.*, 1958, 111(4): 1067~1072
- [2] H. E. Gu, Z. F. Chen, Z. J. Li. Spectral property and stability of color centers in alkali halide crystals induced by He⁻ ion implantation at room temperature. *Chinese Phys. Lett.*, 1993, 10(3): 163~166
- [3] 顾洪恩. 氯化钠晶体色心红外光谱精细结构. *红外与毫米波学报*, 1994, 13(2): 153~156
- [4] P. V. Sastry, K. A. McCarthy, Optical and thermal bleaching study of irradiated sodium chloride. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, 12(25): 690~692
- [5] A. E. Hughes, S. C. Jain, Metal Colloids in ionic crystals. *Adv. Phys.*, 1979, 28(6): 717~828
- [6] M. Savostianova, Über die kolloidale natur der färbenden substanz im verfärbten steinsalz. *Z. Phys.*, 1930, 84(2): 262~278

Photochromic Property of Sodium Chloride Crystal

Gu Hongen

(Department of Applied Physics, Tianjin University, Tianjin 300072)

(Received 24 February 1995)

Abstract The photochromic property and colloidal formation mechanism of the sodium chloride crystal material colored by γ -ray irradiation and electron-beam bombardment are investigated systematically. The F→C conversion can be created efficiently by irradiating the colored crystals with a few laser pulses at 448 K. The sizes of the produced colloids augment with the increase of the colored doses. A new colloid whose absorption band located at 625 nm is produced and observed for the first time in the colored sodium chloride crystal. The C→F conversion can be carried out efficiently at 532 K, so the reversible conversion from F center to C center is realized. The F→C conversion is realized mainly by means of the agglomerating of mobile defects produced by the photoionization of F and F' centers under the F band laser irradiation. The brief physical interpretation is given on the colloidal formation mechanism.

Key words ionic crystal, photochromic.