

NaCl 色心晶体中的缺陷化学反应*

吴季怀 许承晃 邱继展

(华侨大学材料物化研究所, 泉州 362011)

摘要 从激光晶体中色心的热化学反应, 光化学反应, 可逆反应等, 研究晶体中色心的形成、转化、聚合、分解及其规律. 并以 NaCl 晶体为例探讨其反应机理和实际应用.

关键词 色心晶体, 热化学反应, 光化学反应, 可逆反应

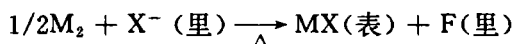
分类号 O 773

色心激光具备了其它激光所难以比拟的综合特性, 在许多重要的高科技领域有良好的应用前景, 而成为固体可调谐激光研究最活跃的领域之一^[1]. 色心晶体研制是色心激光研究的基础, 包括单晶生长, 色心的形成、转化、分解、聚合、异构、电离等问题. 然而, 到目前为止, 系统地研究上述问题仍比较少. 本文从晶体中色心的热化学反应、光化学反应、可逆反应等方面系统地研究上述问题, 总结其普遍性规律. 在此基础上, 成功地研制出优质 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$: $(\text{F}_2^+)_n$ 色心晶体, 并在国内首次成功实现该色心激光运转^[2,3].

1 色心的热化学反应

1.1 F 心的形成

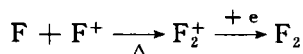
赋色时, 碱卤晶体 MX 中 F 心的形成是一个重要的热化学反应. 理论分析和实验结果表明, 其过程为^[4]: 首先金属蒸气 M_2 吸附在晶体 MX 表面, 在高温和晶体表面剩余价键力作用下, 发生离解和电离, 产生 M^+ 和 e^- . 其次, M^+ 与表层卤离子 X^- 结合, 形成新的晶层 MX. 由于表层 X^- 减少, 高温下晶体中 X^- 具有足够的动能通过步跳跃迁扩散至表面, 而在晶体中留下负离子空位 F^+ . 同时, 表层的电子 e^- 向晶体中扩散, 当 e^- 被 F^+ 捕获时, 形成了 F 心, 即



1.2 色心的热聚合反应

在热条件下, 晶体中的色心相互结合形成新的色心称为热聚合反应. 以赋色时 F_2^- 心的形成为例. 赋色时, 晶体中的 F^+ 通过替换跳跃扩散至 F 心附近, 由于 F 心略显负电, F^+ 显正电, 两者相吸形成 F_2^+ . F_2^+ 显正电, 未满足电中性要求, 易于捕获电子形成 F_2^- 心, 即

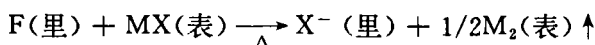
* 本文 1994-01-07 收到; 国家自然科学基金和国家青年自然科学基金资助项目



如果反应继续进行,可得到 $\text{F}_3, \text{F}_4, \dots, \text{F}_n$ 心.

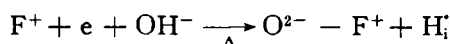
1.3 色心的热分解反应

与聚合反应相反,色心在热条件下分解为几个色心的反应,称为热分解反应. 以 F_2 心的分解为例. 当晶体加热至一定温度,在高温和晶体力场作用下,相邻两个 F 心(F_2 心)通过热振动和扩散彼此分开,通过迅速降温使它们各自“冻结”下来,这样 F_2 心就被分解为两个 F 心. $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体高阶 F 聚心的消除就是通过这个方法^[4]. 如果热分解的程度更高,晶体加热时间更长,这时 F 心也会消失,出现“漂白”^[4]. 此时发生的是 F 心形成的逆反应,即



1.4 色心的热复分解反应

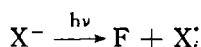
几种色心(或缺陷)在热条件下,形成几种新的色心(或缺陷)的反应称为热复分解反应. 以 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体赋色时 $\text{O}^{2-} - \text{F}^+$ 的产生为例. 根据 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体在赋色前后的吸收谱和该晶体的热处理实验^[5]. 可推测其反应过程:在晶体力场和高温作用下, OH^- 分解为 O^- 和 H^+ , H^+ 较小跑到间隙位置,即 H_i^+ ; 占据格位的 O^- 由于没满足外层八电子结构,易于俘获赋色时晶体中的 e 形成 O^{2-} ; O^{2-} 又不满足电中性原则,因而阴离子空位 F^+ 易于扩散到其邻位而形成 $\text{O}^{2-} - \text{F}^+$, 满足电中性要求. 即



2 色心的光化学反应

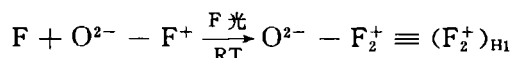
2.1 F 心的形成

用 X 射线照射碱卤晶体使之产生 F 心的反应是一种光化学反应. 其过程:(1) X 光子使卤离子电离产生电子和空穴;(2) 空穴对自陷产生 V_k 心;(3) V_k 心俘获电子成自陷激子;(4) 激子自陷形成不稳定的 F 心和间隙卤原子对;(5) 通过换位形成稳定的 F 心. 即



2.2 色心的光聚合反应

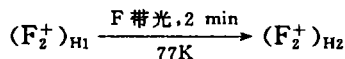
在光条件下,几个色心(或缺陷)聚合成新的色心的反应称为光聚合反应. NaCl 晶体中 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 心的形成是光聚合反应. 根据反应前后晶体的吸收谱和荧光谱^[5]可以知道其反应为



其过程是 F 心在 F 光照射下,由基态进入激发态,在室温下,激发态的 F 心电离为 F^+ 和 e . 当 F^+ 通过换位扩散到 $\text{O}^{2-} - \text{F}^+$ 附近时,由于 O^{2-} 的负电性,易于捕获 F^+ 形成 $\text{O}^{2-} - \text{F}_2^+$, 占据三个阴离子格位的 $\text{O}^{2-} - \text{F}_2^+$ 整体上显电正性,易于捕获 e 而成为 $\text{O}^{2-} - \text{F}_2^+$, 即 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 心.

2.3 色心的光异构化反应

在光作用下,色心由一种构型变为另一种构型称为色心的光异构反应. 在 77K, 经过 2 min F 带光的照射, NaCl 晶体中的 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 心变为 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_2}$ 心的反应,就是光异构化反应. 即



根据 Mollenauer F. L. 计算^[6], NaCl 晶体 F_2^+ 型心基态至第二激发态 ($1S\sigma_g \rightarrow 2P\pi_u$) 的跃迁能为 2.92 eV, 恰好是 F 带光. 用 F 带光照射, $(F_2^+)_{H1}$ 心被激发至第二激发态. 它的结构较松散且较不稳定, 在 O^{2-} 阴离子的扰动下, 可转变为另一种构型, 即 $(F_2^+)_{H2}$ 型心.

文[7]对此反应有不同的看法. 首先, 从吸收谱和荧光谱看, 这是一种色心变为另一种色心, 其余色心没参加反应^[5]. 其次, 反应温度 77K, 时间 2 min, 在这样低的温度和短的时间内, 晶体中的色心不可能通过迁移而相互反应, 而可能在原格位发生构型转变. 再者, 反应光源又恰为 $(F_2^+)_{H1}$ 心 $1S\sigma_g \rightarrow 2P\pi_u$ 的跃迁能. 因此, 反应经过第二激发态的解释是合理的.

3 色心的可逆反应

3.1 F 型心的可逆反应

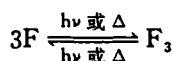
实际上, 本文第一节所讨论 F_2 心的形成与分解, 是一个可逆反应, 即



NaCl(OH^-) 晶体中 F 心与 F_3 心也存在可逆反应. 赋色时, 在形成 F 心的同时伴随部分 F 心聚合为 F_3 心; 热分解时, F_3 心分解首先得到 F 心. 要单纯获得或消除 F 心或 F_3 心几乎不可能. 显然, F 心与 F_3 心存在着可逆平衡. 象 F 心与 F_2 心的平衡一样, F 心与 F_3 心的平衡常数也是温度的函数. 在实验中, 可通过控制温度从而控制平衡常数, 尽可能获得较纯、较大浓度的 F 心^[4].

按 2.2 节反应式进行光聚合, 当反应前 F 心的浓度相对于 F_3 心的浓度小. 在光聚合后, F 心浓度增加, F_3 心浓度下降. 当反应前 F 心浓度相对于 F_3 心浓度大时, 光聚集后的结果正相反^[5]. 实际上, 这是 F 心与 F_3 心在光反应时也存在可逆反应的例子. 当反应前, F 心浓度小于平衡浓度, 而 F_3 心大于平衡浓度; 反应后, 可逆平衡建立, F 心浓度增大, F_3 心浓度下降, 当反应前 F 心浓度大于平衡浓度, F_3 心小于平衡浓度, 情况则相反.

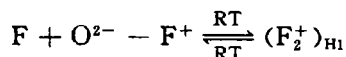
上述现象说明, 在热反应和光反应条件下, 均存在着 F 心与 F_3 心的可逆平衡. 即



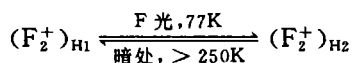
当然, 由于 NaCl 晶体中 OH^- 和其它色心的存在, 使该可逆平衡不是那么清晰、简单.

3.2 $(F_2^+)_{H1}$ 型心的可逆反应

3.2.1 $(F_2^+)_{H1}$ 心形成的可逆反应 当 NaCl(OH^-) 晶体经赋色和热分解后, 晶体中有较大浓度的 F 心和 $O^{2-} - F^+$, 在室温下把晶体置于暗处, 晶体中将自发产生 $(F_2^+)_{H1}$ 心; 反之, 具有 $(F_2^+)_{H1}$ 心的晶体在室温置于暗处, $(F_2^+)_{H1}$ 心将部分分解出 $O^{2-} - F^+$ 和 F 心. 显然, 在室温条件下, 晶体中存在着可逆反应. 即



3.2.2 $(F_2^+)_{H1}$ 心与 $(F_2^+)_{H2}$ 心的可逆反应 $(F_2^+)_{H1}$ 心转变为 $(F_2^+)_{H2}$ 心, 在本文的 2.3 节的反应式中已讨论. 其逆向方应的进行, 只要把具有 $(F_2^+)_{H2}$ 的晶体, 在温度大于 250 K 置于暗处 (无须光照), $(F_2^+)_{H2}$ 心将全部转变为 $(F_2^+)_{H1}$ 心. 即



值得注意的是,这个反应可完全进行,即 $(F_2^+)_{H1}$ 心可全部转变为 $(F_2^+)_{H2}$ 心,而 $(F_2^+)_{H2}$ 心也可完全转变为 $(F_2^+)_{H1}$ 心.其次,这个反应的正、逆反应条件并不相同,因此它与前面讨论的几个可逆反应不同.

4 结束语

本文以 NaCl 晶体为例,探讨了几种缺陷化学反应.对其它的晶体和色心,同样存在着相似的反应规律^[8],只是所采用的光源、时间、温度等物化条件有相应的变化.因此,这些规律可适用于其它碱卤晶体和其它色心的研究.

参 考 文 献

- 1 Gellermann W. Color center laser. J. Phys. Chem. Solid, 1991, 52(1):249~297
- 2 吴季怀,许承晃,林碧洲. NaCl(OH⁻): (F₂⁺)_H晶体的制备及红外色心激光运转. 红外与毫米波学报, 1993, 13(3):223~227
- 3 吴季怀,许承晃,黄妙良. 红外可调谐 NaCl(OH⁻): (F₂⁺)_H 色心激光. 中国激光(A 辑), 1993, 20(6):417~420
- 4 吴季怀,许承晃,邱继展. NaCl(OH⁻): (F₂⁺)_H色心晶体的赋色与条件控制. 人工晶体学报, 1993, 22(2): 113~117
- 5 吴季怀,许承晃,邱继展. NaCl(OH⁻): (F₂⁺)_H色心激光晶体. 华侨大学学报(自然科学版), 1990, 11(3): 222~228
- 6 Mollenauer L F. Excited-state absorption spectrum of F₂⁺ center and the H₂⁺ molecular-ion model. Phys. Rev. Lett., 1979, 43: 1523~1528
- 7 Pinto J F. Georgious E, Pollock C R. Stable color center laser in OH⁻ doped NaCl operation in the 1.41~1.81μm region. Opt. Lett., 1986, (11):519~521
- 8 吴季怀,许承晃,邱继展. NaCl:(F₂⁺)_{HA}色心晶体的制备及其性质. 功能材料, 1992, 23(4):225~229

Defect Chemical Reaction in NaCl Color Center Crystal

Wu Jihuai Xu Chenghuang Qiu Jizhan

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The formation, conversion, aggregation, decomposition color center laser crystal are of theoretical significance. From the angles of thermal chemical reaction, photochemical reaction, and reversible chemical reaction of color center in NaCl crystal, the authors study the above problems and sum up regular pattern, and discuss reaction mechanism and actual application, taking by NaCl crystal as an example.

Keywords color center crystal, thermal chemical reaction, photochemical reaction, reversible reaction