

JING TI SE XIN  
WU LI XUE

晶体色心  
物理学

方书淦 张启仁 编著

上海交通大学出版社

93

5

57.93  
115

# 晶体色心物理学

方书淦 张启仁 编著

上海交通大学出版社

## 内 容 提 要

晶体色心物理学是近代固体物理学中一门发展迅速、应用广泛的学科。本书系统论述了晶体中各种色心的形成方法,色心模型,色心的实验研究方法,晶体中俘获电子型色心,俘获空穴型色心和替位杂质色心的物理性质,色心的电子态理论以及色心在激光技术中的应用等。

本书可作为理工院校固体物理、激光物理、近代晶体学基础、晶体生长等专业的高年级学生和研究生教材,也可供从事上述专业的研究,技术人员参考。

DL76/31  
09

### 晶 体 色 心 物 理 学

出 版 上海交通大学出版社  
(淮海中路1984弄19号)  
发 行 新华书店上海发行所  
印 刷 常熟文化印刷厂  
开 本 787×1092(毫米)1/16  
印 张 19.5  
字 数 484000  
版 次 1989年5月第1次  
印 次 1989年6月第1次  
印 数 1300  
科 目 188-240

ISBN 7-313-00367-6/O·4

定价: 3.85 元

0730102

## 前 言

晶体中的色心是近代固体物理学最早、也是最基础的研究课题之一。自从70年代中期,色心晶体在激光新技术中获得重要应用以来,由于它特具的一系列优良性能,使色心激光器的研究倍受青睐。色心物理是一门应用基础学科,在一系列新技术的促进下,它的研究显得更为重要和活跃。近年来,我国科研、教学工作者在色心物理的理论和应用研究方面也取得了不少成果。为了尽早全面地将这方面的内容介绍给读者,以促进该学科的研究和发展,在方俊鑫教授的倡导下,作者总结了近年来的教学实践和科研成果,在研究生专业课《色心物理》讲义的基础上,完成了本书的编著工作。

本书的选材,既考虑到色心物理的基础知识,同时还力图反映色心研究的最新成果。全书内容共分七章,第1、2章论述离子晶体色心的基础知识,着重介绍色心的定义,色心的命名规则、符号及分类,色心的形成,热力学平衡态下晶体色心的结构特性和色心的实验检测方法;第3、4、5章分别系统介绍晶体中的俘获电子型色心、俘获空穴型色心和替位杂质离子色心的模型及物理性质;第6章介绍色心电子态的理论计算;第7章介绍色心激光的物理基础及一些典型的色心激光器的特性。

本书由方书淦、张启仁编著,赵家驹撰写了第7章,参加本书编写工作的还有谷正太、程光强、林步镇、朱涵如、尤路等。

由于作者水平所限,书中缺点、错误在所难免,请读者不吝指正。

编 著 者

1988年6月

# 目 录

## 第1章 色心引论

1.1 色心物理发展简史.....	(1)
1.2 离子晶体的结构.....	(3)
1.3 晶体热平衡态的热缺陷.....	(6)
1.4 色心的命名规则和分类方法.....	(7)
1.5 附加着色法 .....	(12)
1.6 辐照赋色法 .....	(14)
1.7 色心的转型 .....	(18)
1.8 色心取向的光学重排列 .....	(22)
参考文献.....	(23)

## 第2章 色心的检测

2.1 常规光谱法 .....	(24)
2.2 热导率和光电导 .....	(29)
2.3 热致发光 .....	(34)
2.4 电子自旋共振和电子-核双共振.....	(36)
2.5 法拉第效应.....	(54)
2.6 斯塔克效应 .....	(55)
2.7 拉曼散射 .....	(57)
2.8 内耗和介电损失 .....	(58)
参考文献.....	(60)

## 第3章 俘获电子型色心

3.1 碱卤晶体中的F心 .....	(61)
3.2 碱卤晶体中的F <sup>-</sup> 和F <sup>+</sup> 心 .....	(64)
3.3 F <sub>A</sub> 心.....	(66)
3.4 F <sub>B</sub> 心和F <sub>C</sub> 心 .....	(71)
3.5 F <sub>2</sub> 心 .....	(77)
3.6 聚集F心 .....	(87)
3.7 受扰F聚心 .....	(94)
3.8 碱卤晶体中的氢杂质心 .....	(99)
3.9 F <sub>H</sub> 心 .....	(102)
3.10 混合碱卤晶体中的俘获电子型色心 .....	(108)
3.11 简单碱土氧化物中的俘获电子色心 .....	(113)

3.12 表面电子型色心 .....	(116)
参考文献 .....	(119)

#### 第4章 俘获空穴型色心

4.1 $V_K$ 心 .....	(122)
4.2 H 心和 I 心 .....	(131)
4.3 受扰的自陷空穴心 .....	(136)
4.4 $H_2(V_4)$ 心——受本征型缺陷扰动的填隙色心 .....	(141)
4.5 受杂质碱金属离子扰动的填隙型色心 .....	(143)
4.6 受二价杂质正离子扰动的填隙型色心 .....	(156)
4.7 碱土氧化物中的俘获空穴型色心 .....	(169)
参考文献 .....	(172)

#### 第5章 替位杂质离子色心

5.1 $LS$ 耦合图像和自由离子谱项 .....	(177)
5.2 角动量轨道在配位场中的分裂 .....	(183)
5.3 过渡金属离子在配位场中的电子组态谱项——弱场近似讨论 .....	(192)
5.4 过渡金属离子在配位场中的电子组态谱项——强场近似讨论 .....	(194)
5.5 过渡金属替位离子色心在配位场中的能量表达式 .....	(201)
5.6 替位 $s^2$ 类杂质离子色心 .....	(215)
5.7 替位 $d^{10}$ 类杂质离子色心 .....	(218)
参考文献 .....	(219)

#### 第6章 色心电子态理论

6.1 单电子近似 .....	(221)
6.2 近似方法 .....	(223)
6.3 F 心电子态 .....	(232)
6.4 $F_A$ 心 .....	(244)
6.5 聚集 F 心 .....	(251)
6.6 色心的光谱性质 .....	(267)
参考文献 .....	(278)

#### 第7章 色心激光

7.1 色心激光的物理基础 .....	(279)
7.2 色心激光器的结构和性能 .....	(289)
参考文献 .....	(304)

# 第1章 色心引论

色心物理是固体物理的一个分支学科,也是近代固体物理中最先研究的课题,所以常称色心物理是近代固体物理的第一篇。近年来,随着研究的发展,固体物理的研究已扩展至多个重要专题,成为一门多分支的学科,其中色心物理也构成了一门独立的应用基础学科。

色心物理研究绝缘晶体中线度为原子量级的点缺陷结构与其组分之间的相互作用以及运动规律,并阐明其性能与用途。在色心物理的研究进程的50多年来,它一直以结构最为简单的碱卤晶体中的色心为主要研究对象。近年来,在充分研究碱卤晶体中色心的基础上,已在实验上对其他绝缘晶体乃至玻璃态固体中的一些色心进行了研究。

色心引论介绍色心物理的基础,主要叙述色心物理的发展简史及晶体色心的形成等有关内容。

## 1.1 色心物理发展简史

色心物理已有50多年的历史<sup>[1]</sup>,在其发展的过程中,大体上可分为四个阶段。

### 1.1.1 早期实验阶段(1920~1936年)

早在1863年,罗斯(Rose, H.)发现,将氯化钠晶体置于钠蒸气中加热处理后,原来无色透明的晶体变为红色了。1895年,戈德茨坦(Goldstlin, E.)发现,处于放射性矿藏附近的岩盐,其颜色常为黄色或蓝色。在20世纪的初期,由于近代物理学的建立,大量新的实验技术和理论的出现,为晶体中色心的研究确立了基础。固体物理学——理论和技术的桥梁,自然地在上述的基础上开始了对晶体出现的奇异的颜色及其对应的微观结构的运动规律的研究。

20年代,在德国哥廷根(Göttingen)大学,玻尔(Pohl, R. W.)和他的同事对碱卤晶体的赋色、颜色的变化、光化学反应、光电导、光吸收谱、荧光谱以及赋色晶体中的颜色在电场作用下的“色云”迁移等作了系统的实验研究工作,获得了大量的结果,并先后发表了一百多篇论文,为色心的研究奠定了实验基础。

1930年,斯马库拉(Smakula, A.)发表了光吸收谱积分面积与色散电子数的关系式,它表明了晶体的奇异颜色所产生的吸收谱带的积分面积与晶体中的缺陷中心有关,于是出现了“颜色中心(farbe zentrum)”一词,并简称为F心。随后,由于晶体中各种不同吸收带对应于不同的吸收中心,因此,把“颜色中心”简称为“色心”。从此诞生了色心物理学,并开始了对微观晶格结构缺陷与其组分之间的相互作用及运动等有关色心物理性能的研究。

### 1.1.2 理论研究和实验进一步发展阶段(1936~1957年)

1937年,博尔(de Boer)在量子力学的基础上,首先提出了碱卤晶体中F心的类氢模型,即F心是由一个负离子空位和一个电子组成的。他的研究在理论上成功地揭示了F心

的本质,并自然地解释了 F 心吸收带及其他多种实验现象。

40 年代中期以后,由于一系列新技术的高速发展,如计算技术、微波装置、红外探测器、光谱学、电子学、低温装置以及电子自旋共振(ESR)和电子-核子双共振(ENDOR)等技术的出现,大大地推动了对色心的研究。另一方面,对色心电子态的理论研究,如莫尔沃-依维(Mollwo-Ivey)定律,揭示了各种碱卤晶体中 F 心吸收带能量峰值位置与晶格常数之间的关系;求解薛定谔(Schrödinger)方程,讨论 F 心系统电子能态时所采用的静态连续模型、半连续模型、分子模型、动力学连续模型、点离子模型等近似理论模型,也均取得了不同程度的成功。

在研究以 F 心为代表的俘获电子型色心的同时,人们就意识到,在晶体中也必然会存在俘获空穴型色心,这个阶段相继提出了多种与 F 型色心互为反型体结构的所谓 V 心模型。直到这一阶段后期,这些模型才在实验的基础上得到修正,并开始建立正确的俘获空穴型色心模型。

磁共振技术是证实和研究色心结构模型的一个十分重要的实验技术。1957 年,菲赫(Feher)用 ESR 实验证实了 F 心的 de Boer 模型;同年,卡斯特纳和凯恩吉格(Castner 和 Känzig)用电子顺磁共振(EPR)实验,成功地提出并证实了俘获空穴型的  $V_K$  心模型。上述实验的成功,标志着色心物理的研究进入了一个新的发展阶段。

### 1.1.3 成熟阶段(1957~1974 年)

由于色心物理的研究引起了各国科学家的重视,色心物理得到了迅速的发展,其理论研究更系统化了,对色心物理性能的研究也日趋完整。这一阶段的工作,如研究  $F_A$  心、色心激光光谱、零声子跃迁、局域模和共振态、辐照损伤、热致发光、光化学反应、F 心和 F 聚集心的磁性等都取得了很多成就。色心物理的专著也相继问世,如 1968 年出版的福勒(Fowler, W.B.) 主编的《色心物理》;1962 年出版的舒尔曼-康普顿(Schulman, J.H. and Compton, W.D.) 的《固体中的色心》;1972 年出版的汤桑德-凯尔利(Townsend, P. D. and Kelly, J.O.) 的《绝缘体中的色心和半导体中的缺陷》,亨德森(Henderson, A.M.) 的《晶体缺陷》;1974 年出版的斯托汉姆(Slonchan, A.M.) 的《固体中的缺陷理论》等。这象征着色心物理的研究进入了成熟的阶段。

### 1.1.4 应用上取得成就的阶段(1974~1987 年)

离子晶体中的色心,除在电离辐射剂量计中的实际应用外,过去一直未能获得进展。但是自从 1974 年莫勒瑞尔(Mollenauer, L.) 等人首次利用  $Li^+ : KCl : F_A(II)$  色心晶体获得近红外可调谐激光输出以后,相继发现色心激光具有一系列优良特征<sup>[2]</sup>,并在高分辨率光谱学、光纤通信、频标、激光化学、医学、窄带隙半导体物理等研究中得到重要的应用。利用某些色心具有偏振光吸收二色性的特性,用色心晶体作光信息储存材料的研究也获得了成功。另一方面,一些在高技术中应用的新材料,往往也存在色心的问题。因此,色心物理的研究显得更为活跃。

我国对色心物理的研究,如长寿命  $LiF : F_2^-$  色心激光晶体及其复合功能的研究、 $LiF : F_3^-$  和  $F_2^+$  色心激光性能的研究、多掺杂  $Nd^{3+} : YAG$  多功能色心激光晶体的研究、茶色水晶的研究、宝石中色心的研究、铌酸锂晶体中色心的研究和 BGO 晶体中色心的研究也都取得



了多项成果。在色心机理方面，如一些晶体中色心的模型，碱卤晶体中电子型色心的电子态，以及与辐照损伤有关过程的研究也都取得了进展。

当前，对色心物理的研究，如碱卤晶体中  $\text{CN}^-$  色心、物化性质优良基质晶体中色心光谱、色心的光热稳定性、色心结构模型、色心电子态、结构动力学过程、漂白效应、短时效应、电性能及其应用等等，都具有重要的意义。显然，随着实验及研究的深入发展，将进一步丰富色心物理学的内容。

## 1.2 离子晶体的结构

对色心晶体研究得最多并且成熟的主要是碱卤晶体，其次是碱土氧化物和碱土氟化物，这些晶体都属于离子晶体。晶体中的色心与晶体的结构有着密切的关系。晶体结构不同，将引起色心在力学、热学、电学、光学和磁学性质上的差别。下面概述离子晶体的三种典型结构形式，即  $\text{NaCl}$  型、 $\text{CsCl}$  型和  $\text{CaF}_2$  型的结构，以及在具有上述结构的晶体中，色心通常可能占据的位置<sup>[3]</sup>。

### 1.2.1 $\text{NaCl}$ 型结构

氯化钠晶体由钠离子( $\text{Na}^+$ )和氯离子( $\text{Cl}^-$ )结合而成， $\text{Na}^+$  或  $\text{Cl}^-$  的布喇菲点阵都是面心立方，两者均具有相同的基矢，但沿 $[100]$ 方向平移  $a$  并彼此套构组成复式格子。氯化钠晶体的结晶学原胞如图 1-1 所示。在结晶学原胞中，它含有四个钠离子和四个氯离子。氯化钠结构的固体物理学原胞可按  $\text{Cl}^-$  的面心立方格子选基矢，新取的原胞的顶角上为  $\text{Cl}^-$ ，而内部包含一个  $\text{Na}^+$ ；反之亦然。所以，这个原胞中包含一个  $\text{Cl}^-$  和一个  $\text{Na}^+$ ，如图 1-2 所示。若离子间最近邻距离以  $a$  表示，则结晶学原胞的晶格参数为  $2a$ ，体积为  $8a^3$ ，而固体物理学原胞的体积为  $2a^3$ 。

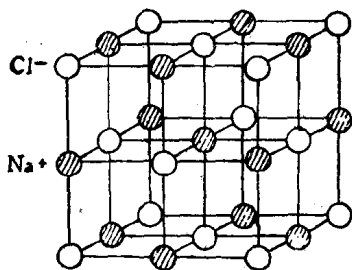


图 1-1  $\text{NaCl}$  的结晶学原胞

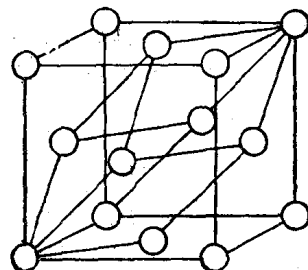


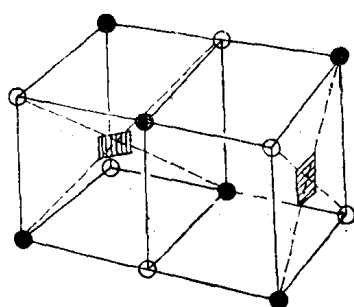
图 1-2  $\text{NaCl}$  的固体物理学原胞

$\text{NaCl}$  型结构的替位格点，以任一亚点阵的一个阵点为原点，在其距离为  $a$  处，称为第一壳层，在第一壳层上，共有六个格点数，只能属于另一种亚点阵的替位格点。 $\text{NaCl}$  型结构中，一个阵点的近邻几个壳层的格位离子数如表 1-1 所示。

在  $\text{NaCl}$  型结构中，最明显的填隙位置有两种：1) 体心位置。填隙离子处于近邻为阳离子或阴离子所组成的一个四面体的中心，这两个四面体通过中心反映操作互相重合。如图 1-3 所示。2) 面心位置。填隙离子在该位置上有一个最近邻的阳离子和两个最近邻的阴离子，即每个格位离子周围有 12 个面心填隙位置，沿格位离子的 12 个  $\langle 110 \rangle$  方向分布在  $(100)$

表 1-1 一些壳层的格位离子数

壳层	典型格点位置	格位数	亚点阵
1	100	6	不同
2	110	12	相同
3	111	8	不同
4	200	6	相同
5	210	24	不同



○ 阴离子  
● 阳离子  
▨ 面心或体心上的填隙位置

图 1-3 NaCl 型结构的填隙位置

面的面心处。如图 1-3 所示。

具有 NaCl 型结构的晶体，一般有如下几种：

晶体	晶格常数 $a(\text{Å})$	晶体	晶格常数 $a(\text{Å})$
BaO	5.523	KI	7.066
CaO	4.811	LiBr	5.501
CsCl	7.02(450°C)	LiCl	5.130
KBr	6.600	LiF	4.0173
KCl	6.29294(25°C)	LiH	4.085
KF	5.347	LiI	6.000
MgO	4.2112	RbBr	6.854
NaBr	5.973	RbCl	6.5810(27°C)
NaCl	5.62779(18°C)	RbF	5.64
NaF	4.620	RbI	7.342
NaI	6.4728	SrO	5.1602

### 1.2.2 CsCl 型结构

离子晶体的另一种典型结构为 CsCl 晶体，其结晶学原胞如图 1-4 所示。在立方体的顶角上为  $\text{Cl}^-$ ，在体心上为  $\text{Cs}^+$ ， $\text{Cl}^-$  与  $\text{Cs}^+$  各自均为简立方布喇菲格子，它们均由沿立方体空间对角线位移  $1/2$  对角线长度套构而成。氯化铯结构是复式格子，它的固体物理学原胞是简立方，不过每个原胞中含两个离子。按固体物理的观点，结构和原胞都是对布喇菲格子而言的，所以，并不把氯化铯结构说成是体心立方。在氯化铯结构中，若最近邻原子的距离用  $a$  表示，则晶格参数为  $2a/\sqrt{3}$ ，单位原胞体积为  $8a^3/3\sqrt{3}$ 。

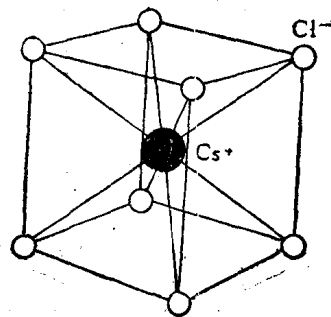


图 1-4 CsCl 型的结晶学原胞

氯化铯型结构的替位格点如表 1-2 所示。

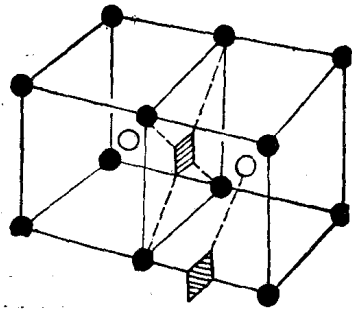
CsCl 型结构有两种最重要的填隙位置，即两种面心位置，如图 1-5 所示。一种为阳离子简立方面心处的填隙位置，其最近邻有两个阴离子和四个阳离子；另一种为阴离子简立方面心处的填隙位置，其最近邻有两个阳离子和四个阴离子。

具有 CsCl 型结构的晶体一般有如下几种：

晶体	$a(\text{Å})$	晶体	$a(\text{Å})$
CsBr	4.286	TlBr	3.97

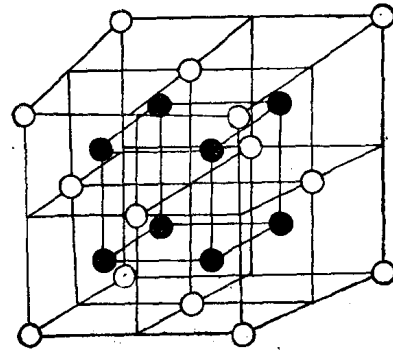
表 1-2 一些壳层的格位离子数

壳层	典型数值	格位数	亚点阵
1	(111)	8	不同
2	(200)	6	相同
3	(220)	12	相同
4	(311)	24	不同
5	(222)	8	相同



○ 阴离子  
● 阳离子  
▨ 棱或面上的填隙位置

图 1-5 CsCl 型结构的填隙位置



○ 阴离子 ● 阳离子

图 1-6 CaF<sub>2</sub> 的结晶学原胞

CsCl	4.123(25°C)	TlCl	3.8340
CsI	4.5667(20°C)	TlI	4.198
RbCl	3.37(19°C)		

### 1.2.3 CaF<sub>2</sub> 型结构

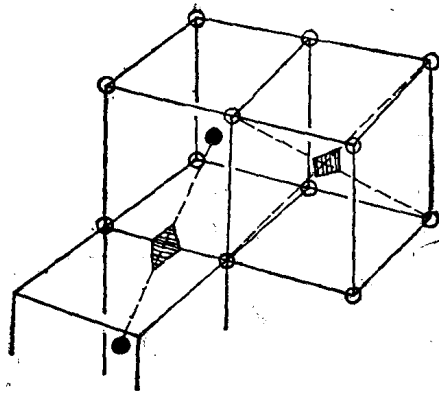
CaF<sub>2</sub> 型结构是离子晶体的第三种典型结构,其阴离子属简立方点阵,阳离子亚点阵为面心立方,每一个阳离子占据了阴离子亚点阵之间的间隙,如图 1-6 所示。若最近邻离子间距用  $a$  表示,则其晶格参数为  $4a/\sqrt{3}$ ,单位原胞体积为  $16a^3/3\sqrt{3} = 3.0792a^3$ 。

CaF<sub>2</sub> 型结构的替位位置如表 1-3 所示。

表 1-3 一些壳层的格位离子数

壳层	阴离子格点			阳离子格点		
	典型数值	简并度	亚点阵	典型数值	简并度	亚点阵
1	111	4	+	111	8	-
2	200	6	-	220	12	+
3	220	12	-	311	24	-
4	311	12	+	400	6	+
5	222	8	-	311	24	-

CaF<sub>2</sub> 型结构最明显的填隙位置有两种: 1) 体心位置。两种亚点阵的体心位置的最近邻为八个亚点阵离子组成的正六面体,如图 1-7 所示。2) “面心”立方位置。等效于氟点阵的边格点中心,其最近邻有两个阴离子和两个阳离子,距离分别为  $a/\sqrt{3}$  和  $\sqrt{2/3}a$ 。这种填隙位置有六个等效点,相当于三个坐标轴方向上最近邻离子之间的间隙,如图 1-7 所示。



○ 阴离子  
● 阳离子  
▨ 棱或体心上的填隙位置

图 1-7  $\text{CaF}_2$  型结构的填隙位置

具有  $\text{CaF}_2$  型结构的晶体一般有如下几种:

晶体	$a(\text{Å})$	晶体	$a(\text{Å})$
$\text{BaF}_2$	6.2001	$\text{SrF}_2$	5.7996(26°C)
$\text{CaF}_2$	5.46295(28°C)		

### 1.3 晶体热平衡态的热缺陷

理想的离子晶体的结构,其点阵离子都严格按照一定的周期性规则地排列。实际上,晶体中的格位离子均在不停地振动,且与周围其他离子的热振动态密切相关。由于热振动的非线性,足以引起一些格位上的离子克服阻挡它跃迁的能“垒”,而进入到近邻点阵离子的间隙位置上,从而形成“空位”和“填隙”等各种点缺陷,由热起伏引起的点缺陷称为热缺陷。根据固体的平衡态条件——要求吉布斯自由能  $F = E - TS$  最小,则在  $0\text{K}$  以上的温度,在晶格中必然存在一定的点缺陷。

#### 1.3.1 离子晶体点缺陷的特性

离子晶体与金属及共价半导体等单原子晶体有所不同,所以,它们的缺陷特性也有所差别。离子晶体的点缺陷有三个重要性质: 1) 多原子性。离子晶体至少有两种带相反电荷的离子,因此,至少有两个以上的离子亚点阵,每一亚点阵中都有其特征点缺陷。2) 缺陷的电性。离子晶体中,格位离子均带电。所以,点缺陷处的电性通常要发生变化,如  $\text{NaCl}$  晶体中,  $\text{Cl}^-$  空位的周围有六个  $\text{Na}^+$ , 这六个  $\text{Na}^+$  使空位处带有正的有效电荷,电荷数约为 1; 其次,离子变价也将引起该处电性发生变化。3) 晶体的电中性。平衡态时,晶体呈电中性。晶体中任一种带电点缺陷的形成,将使其自身的电性产生一库仑场,阻遏自身的继续生长;同时,它也将促进另一种带异号电性点缺陷的产生。平衡态时,晶体中各种电性点缺陷,必使晶体在宏观上呈中性,此时,晶体中的各种缺陷成为稳定的缺陷。例如,碱卤晶体中的热点缺陷,负离子亚点阵上的空位数与正离子亚点阵上的空位数大体相等。

### 1.3.2 肖特基缺陷和夫伦克尔缺陷

离子晶体中最简单的缺陷为点阵空位和填隙离子。点阵空位缺陷称为肖特基 (Shottky) 缺陷, 离子空位及其处于填隙位置上的离子构成的缺陷对则称为夫伦克尔 (Frenkel) 缺陷。这两种点缺陷如图 1-8 所示。

在热平衡时, 肖特基缺陷的正离子空位数与负离子空位数大体相等。从能量上说, 这是有利的, 而且, 空位对保持了晶体的电中性。由统计方法可算出空位对的数目  $n^{[4]}$ 。当  $n \ll N$  时:

$$n = \gamma N \exp[-E_p/(2kT)], \quad (1-1)$$

式中,  $N$  为晶体总的离子数;  $\gamma$  为与正常离子和缺陷离子的振动频率有关的因子;  $E_p$  为一对空位的形成能。

当夫伦克尔缺陷的数目  $n \ll N$  及  $N'$  时:

$$n = \gamma(NN')^{1/2} \exp[-E_f/(2kT)], \quad (1-2)$$

式中,  $N$  为晶体的总离子数;  $N'$  为点阵间隙数;  $E_f$  为形成一夫伦克尔缺陷所需的能量。

晶体中形成能最低的缺陷将占优势。计算表明, 若正、负离子大小相近, 介电常数及范德瓦尔斯能较小时, 肖特基缺陷是主要的, 属于这一类型的晶体有碱卤晶体以及 MgO 和 BaO 等; 若正、负离子大小相差较大, 而介电常数及范德瓦尔斯能都较大时, 夫伦克尔缺陷是主要的, 如纯净的卤化银 (如 AgCl、AgBr) 主要为正离子夫伦克尔缺陷, 其他晶体尚有 CaF<sub>2</sub> 和 ThO<sub>2</sub> 等。

上面概述的热缺陷属于静止的点缺陷, 这些静止的点缺陷也称为色心。

## 1.4 色心的命名规则和分类方法

一种纯净的晶体或有严格化学组分配比的晶体, 由于热力学平衡条件的要求, 总存在着一定浓度的热缺陷, 但是, 从色心的研究或应用的角度上看, 这些热缺陷的浓度太小, 往往不能满足要求。所以, 必须采用一些专门的方法, 在纯净的晶体或掺有某些适量杂质的晶体中产生出浓度和色心类型能满足要求的色心。由于在阐述色心的产生方法时将涉及各种类型的色心, 为了讨论的方便, 以及在开始了解晶体色心的物理性质之前, 对于晶体中的各种色心有基本的了解, 所以, 本节首先介绍色心的命名规则, 晶体中各种色心的定义和色心的分类。

### 1.4.1 桑德-西布利 (Sonder-Sibley) 极性晶体中色心命名规则<sup>[5][6]</sup>

晶体中的各种色心, 最初是用着色碱卤晶体各种吸收带的名称和符号来命名和表示的 (如氯化钾晶体中峰值为 560 nm 的吸收带, 称为 F 带, 对应的色心称为 F 心)。随着实验技术的发展, 很多色心的微观结构模型已得到证实。所以, 从结构模型命名色心, 显然更为合理。由于色心的种类很多, 色心晶体的基质又从原来的简单碱卤晶体发展至掺杂的碱卤

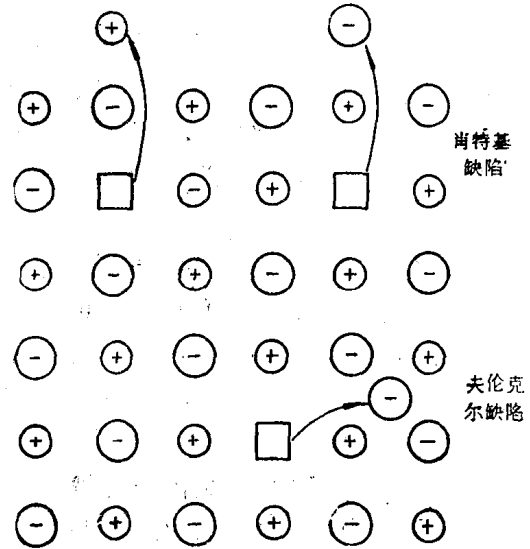


图 1-8 岩盐中的肖特基缺陷和夫伦克尔缺陷

晶体以及碱土氟化物、碱土氧化物等极性晶体。因此,作为色心的命名符号规则,既要体现其共性和差异,又要简单、通用、有规律性,并适合或有利于新型色心的发现。1972年,桑德-西布利提出了极性晶体色心的命名符号规则,并得到公认和被普遍采用。

桑德-西布利的符号规则如下:

1) a. “F心”:专指包含与正常晶格负离子电荷数相同数目的电子的负离子空位。在具有单电荷的极性晶体(例如卤化碱)中,F心是带一个电子的负离子空位;在具有两个电荷的极性晶体(例如MgO)中,F心是带两个电子的负离子空位。

b. “V心”:专指这样的正离子空位,其邻近处包含的空穴数与失去的正常格位正离子的电荷数目相等。

c. “H心”:专指这样的阴离子间隙原子,它同晶格离子结合成分子离子并均分正常格位。与理想晶格相比,H心没有净电荷。

2) 如果F心、V心或H心与一杂质相邻,复合缺陷可以用F、V、H记号上加下标来说明,所以 $F_A$ (或 $F_{Na}$ )表示F心与一个杂质阳离子(或者特指Na)相邻, $V_{OH}$ 是阳离子空位,它与替位杂质 $OH^-$ 相邻。

3) 单个点缺陷的聚集由一数字下标说明,如三个相邻的F心用 $F_3$ 表示。

4) 1)~3)中所列出的缺陷全部带有与理想晶格相同的电荷,如果所带电荷与理想晶格不同,则缺陷记号加有上标。例如,卤化碱晶体中不包含电子的阴离子空位记为 $F^+$ ,这是因为这个缺少电子的缺陷空位比理想卤化碱晶格的格位阴离子多了一个正电荷。

5) a. 离子(原子)数目等于格点数目的那些色心不是通常意义上的离子缺陷,因而不能由字母命名法给出(如像V心),而应如在近期文献中所采用的那样,用所涉及的具体离子或分子来命名。例如,在KCl或NaCl晶体中的自陷空穴是 $[Cl_2^-]$ 心。对于被捕获在格点上的 $Cl^-$ 和相邻的替位 $Br^-$ 上的空穴是 $[ClBr^-]$ 心,上述命名方法同样可用于替位杂质。例如,对于MgO中的铁,应记为 $[Fe^{2+}]$ 或 $[Fe^{3+}]$ 。

b. 对用它们的化学元素符号书写的所有色心,用方括号 $[ ]$ 把它们括起来是很必要的,这是为了防止像F心或H心这样的缺陷可能同氟或氢杂质相混淆。

c. 为表示色心的原子价而加的上标,应放在括号 $[ ]$ 的里边,这是因为它并不反映缺陷相对晶体具有的电荷。例如,在卤化碱晶体中, $[ClBr^-]$ 具有净正电荷。如在二价氧化物晶体中的 $[Fe^{3+}]$ 一样,如果有必要的话,可以把缺陷相对于晶格具有的电荷放在方括号的外面( $[ClBr^-]^+$ )。

#### 1.4.2 碱卤晶体中的色心和分类<sup>[7]</sup>

碱卤晶体中的色心,根据其结构特征可分本征型色心和杂质型色心,本征型色心又可分为俘获电子型色心和俘获空穴型色心。因此,碱卤晶体中的色心共有三大类。在本征型色心中,根据色心受扰性质的不同,又可分为原型色心,原型色心的聚集,原型色心受一阶杂质正离子的扰动,原型色心受二阶杂质正离子的扰动,原型色心受杂质负离子的扰动以及表面态的色心等。杂质型色心根据填隙或替位离子的性质,又可分为氢杂质色心、替位 $s^2$ 类离子色心、替位 $d^{10}$ 类离子色心、替位稀土离子色心和替位过渡离子色心等。

以下根据上述的分类和桑德-西布利色心的命名规则符号,概述碱卤晶体中各种色心的定义和性质。

### 1.4.2.1 俘获电子型色心

#### (1) 基本原型色心

**F 心:** 一个卤素负离子空位  $V_A$ , 俘获一个电子构成一个 F 心. F 心电子从  $V_A$  向外弥散, 与最近邻碱离子交叠, 使 F 心呈弱正电性. F 心的配位体呈  $O_h$  点群对称性, F 心电子态受配位体对称性的强烈影响.

**F<sup>-</sup>心:** F 心俘获一个电子, 构成一个 F<sup>-</sup>心. F<sup>-</sup>心与 F 心有可类比的性质, 其吸收带常与 F 带交叠.

**F<sup>+</sup>心:** F 心被电离失去一个电子时, 称为 F<sup>+</sup>心. F<sup>+</sup>心不含电子, 本身不呈吸收带, 常与 F<sup>+</sup>心相邻的激子吸收  $\alpha$  带作为 F<sup>+</sup>心存在的标记.

#### (2) 聚集 F 心

**F<sub>2</sub> 心:** 两个沿  $\langle 110 \rangle$  方向相邻的 F 心称为 F<sub>2</sub> 心, 也称 M 心. F<sub>2</sub> 心有  $\langle 110 \rangle$  对称轴, 配位体呈  $D_{2h}$  点群对称性.

**F<sub>2</sub><sup>-</sup>心:** F<sub>2</sub> 心俘获一个电子构成 F<sub>2</sub><sup>-</sup>心.

**F<sub>2</sub><sup>+</sup>及类 F<sub>2</sub><sup>+</sup>心:** 当 F<sub>2</sub> 心被电离失去一个电子时构成 F<sub>2</sub><sup>+</sup>心. F<sub>2</sub><sup>+</sup>心是一个有效电子陷阱, 易与电子复合成 F<sub>2</sub> 心, 因此, 它常是一个不稳定的色心. 当基质晶体中掺 OH<sup>-</sup> 或 SH<sup>-</sup> 离子后, 受辐照时它们发生分解, 氢以填隙原子的形式成为 U<sub>2</sub> 心, 或以 H<sup>-</sup> 占据一个  $V_A$  成为 U 心, 而氧或硫则以 X<sub>2</sub><sup>-</sup> 占据一个  $V_A$  成为 H 心. 占据  $V_A$  的 O<sup>-</sup> 或 S<sup>-</sup> 趋于再俘获电子, 占据  $V_A$  的 H<sup>0</sup> 也趋于俘获电子, 它们形成有效的电子陷阱束缚晶体中的游离电子, 使 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心稳定. 在这类晶体中形成的可作激光运转的类 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心称为 (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>\*\*</sup> 心.

**F<sub>3</sub> 心:** 三个两两相邻的 F 心在  $\{111\}$  平面按正三角形分布, 聚集成 F<sub>3</sub> 心, 也称为 R 心. F<sub>3</sub> 心有一个  $\langle 111 \rangle$  三次对称轴, 配位体呈  $C_{3v}$  点群对称性. F<sub>3</sub> 心俘获一个电子或失去一个电子, 则分别构成 F<sub>3</sub><sup>-</sup> 或 F<sub>3</sub><sup>+</sup> 心.

**F<sub>4</sub> 心:** F<sub>4</sub> 心也称 N 心, 它有两种分布结构: 1) 四个在  $\{111\}$  面内呈菱形分布的 F 心聚合成 N<sub>1</sub> 心, N<sub>1</sub> 心有  $\langle 110 \rangle$  二次对称轴, 配位体呈  $C_2$  点群对称性; 2) 四个两两相邻是空间正四面体分布的 F 心聚合成 N<sub>2</sub> 心, N<sub>2</sub> 心有  $\langle 111 \rangle$  三次对称轴, 配位体呈  $T_d$  点群对称性.

#### (3) 受替位杂质碱金属离子 M<sub>A</sub><sup>+</sup> 扰动的 F 心

**F<sub>A</sub> 心:** F 心与一个最近邻 M<sub>A</sub><sup>+</sup> 结合成 F<sub>A</sub> 心. 它有  $\langle 100 \rangle$  二次对称轴, 配位体呈  $C_{4v}$  点群对称性. 半径不同的 M<sub>A</sub><sup>+</sup> 对 F 心的扰动不同, 构成不同类型的 F<sub>A</sub> 心, 如 Na<sup>+</sup>:KCl:F<sub>A</sub>(I) 心, Li<sup>+</sup>:KCl:F<sub>A</sub>(II) 心, Tl<sup>+</sup>:KCl:F<sub>A</sub>(Tl<sup>+</sup>) 心等, 各类 F<sub>A</sub> 心的电子结构及性质有着很大的差别. F<sub>A</sub> 心俘获或失去一个电子, 则分别构成 F<sub>A</sub><sup>-</sup> 或 F<sub>A</sub><sup>+</sup> 心.

**F<sub>B</sub> 心:** F<sub>B</sub> 心有两种分布结构: 1) 沿  $\langle 100 \rangle$ , 在 F 心相邻两侧各有一个 M<sub>A</sub><sup>+</sup>, 构成 F<sub>B</sub>(I) 心. F<sub>B</sub>(I) 心有  $\langle 100 \rangle$  四次对称轴, 配位体呈  $D_{4h}$  点群对称性. 2) F 心的近邻有两个相邻的 M<sub>A</sub><sup>+</sup>, 三者呈等腰三角形分布, 构成 F<sub>B</sub>(II) 心. F<sub>B</sub>(II) 心有  $\langle 110 \rangle$  二次对称轴, 配位体呈  $C_{2v}$  点群对称性. F<sub>B</sub> 心再俘获或失去一个电子, 可分别形成 F<sub>B</sub><sup>-</sup> 或 F<sub>B</sub><sup>+</sup> 心.

**F<sub>C</sub> 心:** F<sub>C</sub> 心有两种分布结构: 1) F 心的近邻有三个相邻的 M<sub>A</sub><sup>+</sup>, 它们都在  $\{100\}$  面内, 构成 F<sub>C</sub>(I) 心. F<sub>C</sub>(I) 心有  $\langle 100 \rangle$  二次对称轴, 配位体呈  $C_{2v}$  点群对称性. 2) F 心的近邻有三个相邻且在  $\{111\}$  面上的 M<sub>A</sub><sup>+</sup>, 构成 F<sub>C</sub>(II) 心. F<sub>C</sub>(II) 有  $\langle 111 \rangle$  三次对称轴, 配位体呈  $C_{3v}$  点群对称性. F<sub>C</sub> 俘获或失去一个电子, 则分别形成 F<sub>C</sub><sup>-</sup> 或 F<sub>C</sub><sup>+</sup> 心.

#### (4) 受替位二价杂质金属离子 M<sub>B</sub><sup>2+</sup> 扰动的 F 心.

$F_{Z1}$  心: 一个  $M_B^{2+}$  与其次近邻格位的一个正离子空位  $V_c$  构成一个沿  $\langle 110 \rangle$  的  $M_B^{2+}-V_c$  偶极子, 当  $M_B^{2+}-V_c$  偶极子与  $F$  心结合时, 构成  $F_{Z1}$  心. 在  $F_{Z1}$  心中,  $M_B^{2+}$  及  $V_c$  分布在  $F$  心的  $\langle 111 \rangle$  及  $\langle 100 \rangle$  格位上.

$F_{Z2}$  心: 一个  $F^-$  心与其近邻的  $M_B^{2+}$  结合, 构成  $F_{Z2}$  心.  $F_{Z2}$  心呈电中性, 有  $\langle 100 \rangle$  二次对称轴, 配位体呈  $C_{4v}$  点群对称性.

$F_{Z3}$  心:  $F_{Z3}$  心是被电离失去一个电子的  $F_{Z2}$  心, 呈一价正电性, 与  $F_{Z2}$  心有相同的对称性.

$(F_2^+)^*$  心: 受二阶过渡金属离子  $M_B^{2+}$  扰动的  $F_2^+$  心称为  $(F_2^+)^*$  心, 也称类  $F_2^+$  心.

(5) 受杂质负离子扰动的  $F$  心

$F_H$  心: 一个  $F$  心与其次近邻格位上的替位杂质负离子结合时, 构成  $F_H$  心. 在  $NaCl$  结构型晶体中,  $F_H$  心呈  $C_{2v}$  点群对称性; 在  $CsCl$  结构型晶体中,  $F_H$  心呈  $C_{4v}$  点群对称性.

(6) 表面态  $F$  心

晶体表面上的一个负离子空位, 统称为表面态  $F_s$  心. 由于不同  $(l, m, n)$  表面处  $F_s$  心的配位体对称性不同, 因而不同表面的  $F_s$  心的性质迥然相异.

#### 1.4.2.2 俘获空穴型色心

俘获空穴型色心主要指基本原型  $V_K$  心、 $H$  心和  $I$  心, 以及它们受扰后构成的色心.

(1) 自陷空穴型色心

$V_K$  心: 两个沿  $\langle 110 \rangle$  相邻的卤素离子  $X^-$  共有一个自陷空穴, 构成一个卤素分子离子  $X_2^-$ , 称为  $V_K$  心, 也称  $[X_2^-]$  心.

$V_F$  心: 与一个正离子空位  $V_c$  相邻的  $V_K$  心称为  $V_F$  心. 从成分看,  $V_F$  心恰似  $F$  心的反型体, 故称为  $V_F$  心. 实际上,  $V_F$  心是一个受  $V_c$  扰动的  $[X_2^-]$ , 空穴并不在  $V_c$  中.

$V_{KA}$  心: 在掺  $M_A^+$  晶体中, 与  $M_A^+$  相邻的  $V_K$  心构成  $V_{KA}$  心.

$[XY^-]$  心: 在掺杂质卤素离子的晶体中, 两个相邻的异核卤离子共有一个自陷空穴, 构成的异核分子离子称为  $[XY^-]$  心.

(2) 填隙卤素原子色心

$H$  心: 一个卤素原子  $X^0$  与一个格位卤素离子  $X^-$  结合成一个占据一个格位的卤素分子离子  $X_2^-$ , 它将与  $\langle 110 \rangle$  连线两侧的两个格位的  $X^-$  结合成大分子离子  $X_4^{2-}$ , 称为  $H$  心.  $H$  心与  $F$  心为一对互补色心.

$V_T$  心: 一个  $X^0$  填入到一个  $V_c$  中, 并与  $\langle 100 \rangle$  两侧的两个格位  $X^-$  结合成  $X_3^-$ , 称为  $V_T$  心.  $V_T$  心呈局部一价负电性.

$H_2$  心:  $V_T$  心失去一个电子后, 留下的局部电中性  $X_3^-$ , 称为  $H_2$  心.

$H_A$  和  $H_{AA}$  心: 与一个或一对  $M_A^+$  相邻的  $H$  心, 构成  $H_A$  或  $H_{AA}$  心.

$H_Z, H_D$  和  $H_{DD}$  心: 在  $M_B^{2+}-V_c$  近邻处形成的  $H$  心, 构成  $H_Z$  心. 若  $X^0$  填入到  $M_B^{2+}-V_c$  的  $V_c$  中, 与  $\langle 100 \rangle$  两侧的两个  $X^-$  结合成一个受  $M_B^{2+}$  扰动的  $X_3^-$ , 称为  $H_D$  心.  $M_B^{2+}$  与  $X_3^-$  结合时可有两种分布, 分别形成  $H_{D_1}$  和  $H_{D_2}$  心. 两个  $M_B^{2+}-V_c$  对聚集时,  $X^0$  填入到两个  $M_B^{2+}-V_c$  对的中央, 与中央格位  $X^-$  结合成  $X_2^-$ , 这种结构称为  $H_{DD}$  心, 两个聚集的  $M_B^{2+}-V_c$  对有两种可能的分布, 相应构成不同结构的  $H_{DD}^{(100)}$  和  $H_{DD}^{(110)}$  心.

(3) 填隙卤素离子  $X^-$  色心

$I$  心: 一个纯的填隙卤素离子  $X^-$  称为  $I$  心. 由于  $X^-$  外壳层是满轨道的  $p^6$  层, 它不



与相邻的格位  $X^-$  结合成分子离子。

$I_A$  和  $I_{AA}$  心:  $I$  心与一个或一对  $M_A^+$  相邻, 构成  $I_A$  或  $I_{AA}$  心。

$I_z$  心:  $I$  心与  $M_B^+$  相邻, 构成  $I_z$  心。

由于  $X^-$  不具有未偶电子, 不能用磁共振技术确定并检验其结构, 因此, 目前对填隙卤素离子色心的研究尚不成熟。

### 1.4.2.3 杂质色心

原子发光和离子发光中心是研究较早的课题, 早先并未将它们列入色心研究的范畴。Fowler, W.B. 首先将  $s^2$  类、 $d^{10}$  类及氢杂质心归入色心之列。因此, 杂质色心除  $s^2$  类、 $d^{10}$  类氢杂质心外, 还应包括替位稀土离子及替位过渡离子色心。

#### (1) 氢杂质心

掺氢晶体中, 一个  $H^-$  占据  $V_K$ , 构成  $U$  心。一个填隙  $H^-$  构成  $U_1$  心。一个填隙  $H^0$  构成  $U_2$  心。

#### (2) 替位稀土离子色心

稀土离子  $4f^n$  的特征是  $4f$  电子层不满, 在  $4f$  层外还有  $5s^2 5p^6$  满电子层的屏蔽作用。因此,  $4f^n$  电子组态受配位体势场的影响较小, 替位稀土离子的谱项与自由稀土离子谱项相似。它们构成一类杂质色心。

#### (3) 替位过渡离子色心

过渡离子  $d^n$  的特征是最外层为不满的  $d$  轨道。 $d^n$  电子组态谱项受配位场的强烈影响, 是配位场理论主要的研究对象。它们构成独立的一类色心。

#### (4) $s^2$ 类替位离子色心

指最外层为满  $s^2$  轨道的替位离子色心。光吸收对应于  $s^2 \rightarrow s^1 p^1$  跃迁, 已研究的  $Tl^+$  ( $6s^2$ )、 $Ga^+$  ( $4s^2$ )、 $In^+$  ( $5s^2$ )、 $Sn^{2+}$  ( $5s^2$ )、 $Pb^{2+}$  ( $6s^2$ ) 等替位离子发光中心属这类色心。

#### (5) $d^{10}$ 类替位离子色心

指最外层为满  $d^{10}$  轨道的替位离子色心。光吸收对应于  $d^{10} \rightarrow d^9 s^1$  跃迁, 如  $Cu^+$  ( $3d^{10}$ )、 $Ag^+$  ( $4d^{10}$ )、 $Cd^{2+}$  ( $4d^{10}$ )、 $Zn^{2+}$  ( $3d^{10}$ )、 $Tl^{3+}$  ( $5d^{10}$ )、 $In^{3+}$  ( $4d^{10}$ )、 $Ga^{4+}$  ( $3d^{10}$ )、 $Sn^{4+}$  ( $4d^{10}$ )、 $Pb^{4+}$

表 1-4 碱卤晶体色心的分类表

色心名称 受扰性质	类 别				
	俘获电子型色心	俘获空穴型色心			杂 质 色 心
		自陷空穴	填隙原子	填隙离子	
基本原型	$F, F^+, F^-$	$V_K$	$H$	$I$	氢杂质心 $U, U_1, U_2$
聚集	$F_2, F_3, F_4, F_5^+$ $(F_2^+)^{**}, F_2^-, F_3^+, F_3^-$	$V_F$	$V_T, H$		替位 $s^2$ 类离子色心 $Tl^+, Ga^+, In^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}$
一阶正离子扰动	$F_A, F_A^+, F_A^-, F_B, F_B, (F_2)_A, (F_2)_A^+$	$V_{KA}$	$H_A, H_{AA}$	$I_A, I_{AA}$	替位 $d^{10}$ 类离子色心 $Cu^+, Ag^+, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Tl^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}$
二阶正离子扰动	$F_{Z1}, F_{Z2}, F_{Z3}, (F_2^+)^*$		$H_Z, H_D, H_{DD}$	$I_Z$	替位稀土离子色心 $4f^n (n=1\sim 14)$
杂质负离子扰动	$F_H, (F_2)_H, (F_2^+)_H$	$[XY^-]$			替位过渡离子色心 $3d^n, 4d^n, 5d^n (n=1\sim 9)$
表面态	$F_S$				