

# 掺杂 $\text{Na}^+$ 的 KCl 色心激光晶体的 正电子湮没研究\*

黄懋容 顾 华 王蕴玉 何永枢 杨巨华

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

林建明 许承晃

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362000)

## 摘 要

本文用正电子湮没方法研究了在掺  $\text{Na}^+$  条件下, 单纯、附色和  $\gamma$  射线辐照的 KCl 单晶的湮没寿命以及 Doppler 展宽  $S$  参数与掺  $\text{Na}^+$  量的关系。结果表明掺  $\text{Na}^+$  量为 800 ppm 的 KCl 单晶空位浓度最小, 为  $4.24 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ , 它接近于纯 KCl 晶体的空位浓度。在附色的 KCl 晶体中存在明显的  $F$  心。 $S$  参数主要是受卤族阴离子外层电子的影响。此外还对掺  $\text{Na}^+$  的 KCl 单晶正电子湮没机制进行了讨论。

## 一、引 言

用正电子湮没方法研究碱金属卤化物虽已有二十多年历史, 但很多问题仍未十分明了, 原因在于不同实验室所得到的寿命值很不一致<sup>[1]</sup>, 由于每个组份缺乏精确物理意义, 如果用不同组份的寿命进行分析, 就会给综合分析带来困难。Goldanskii<sup>[2]</sup> 认为  $e^+$  在碱金属卤化物晶体中有三个基态: 即  $e^+$ -阴离子、 $e^+$ -晶体缺陷和极化态。 $F$  心是一种与点缺陷、杂质离子、掺杂等结构畸变有关的物理现象。在碱金属卤化物中,  $F$  心被认为是一个基本色心, 它也能被转化到别的色心。

掺杂 KCl 晶体是色心激光晶体材料中研究最多、最成熟并已广泛应用的一种晶体。掺  $\text{NaCl}$  的 KCl 是固相互溶的体系。文献 [3] 曾对在 KCl 中掺  $\text{Na}^+$  量为 800 ppm 的晶体附色和色心转型进行了研究, 但对该组份晶体内的缺陷分布尚不清楚。

正电子湮没是研究色心和缺陷非常灵敏的方法。附色作用使得正电子湮没寿命谱中出现一个长寿命成份, 同时湮没对的动量分布比无色纯晶体的要窄<sup>[4]</sup>。

本工作的目的是研究在 KCl 晶体中掺杂  $\text{Na}^+$  后的正电子湮没行为; 并研究正电子湮没参数与单纯、附色和辐照的 KCl 晶体中掺  $\text{Na}^+$  量之间的关系, 以便探讨晶体内部缺

本文 1990 年 3 月 8 日收到。

\* 国家自然科学基金资助课题。

陷和色心的类型。

## 二、实 验

样品的制备是将 KCl 试剂熔融后,加入所需 NaCl 量,然后用提拉法生长。实验样品中 Na<sup>+</sup> 量是用原子吸收光谱法测定的。附色样品的制备方法是在上方装有 KCl 单晶的容器底部放置金属钾,在 600°C 加热 20 分钟后,将晶体迅速冷却,这样晶体中的碱金属含量超过化学整比量,造成晶体内部缺陷,并产生色中心。附色后 KCl 晶体呈紫藤色。辐照样品制备是把掺杂 Na<sup>+</sup> 的 KCl 单晶用 30 MeV 电子直线加速器上的电子束照射,其剂量相当  $1.5 \times 10^6$  rad  $\gamma$  射线。

正电子寿命谱仪的时间分辨率 (FWHM) 为 260 ps。放射源是以约 400 kBq <sup>22</sup>Na 滴在 Ni 箔上而制成。每个谱计数为  $9.5 \times 10^5$ , 每个样品测 2—3 次。用最小二乘法指数拟合,把寿命谱分解出两个组份,寿命值的实验误差为  $\pm 2\%$ 。本工作所用的 Doppler 展宽 *S* 线形参数规定为谱线峰位附近一定道数内的面积与对称两翼中一定道数内面积和之比。*S* 参数用高纯 Ge 能谱探头测量,探头对 <sup>85</sup>Sr 514 keV  $\gamma$  射线的分辨率为 1.0 keV, *S* 参数实验误差为  $\pm 1\%$ 。寿命和 *S* 参数的实验数据分别用 PDP 23/11 和 PDP 04/11 计算机处理。

## 三、结果和讨论

i) 在 KCl 单晶中所掺 Na<sup>+</sup> 量对正电子湮没参数的影响:

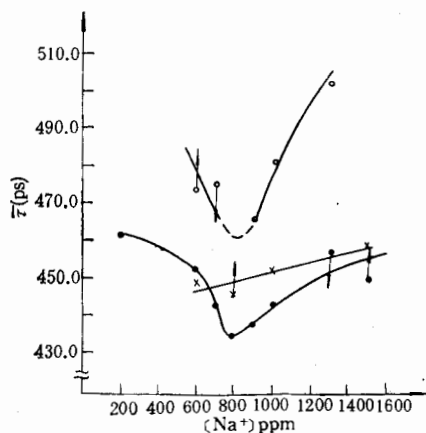
用符号“d”、“c”和“i”分别表示单纯掺 Na<sup>+</sup>、掺 Na<sup>+</sup> 的附色和掺 Na<sup>+</sup> 的辐照 KCl 单晶。 $\bar{\tau}$  为平均寿命,由下式来计算:  $\bar{\tau} = \sum_{j=1}^2 \tau_j I_j$ ,  $\tau_j$  和  $I_j$  分别为 *j* 组分的寿命和相对强度。

我们在 KCl 单晶中加入的 Na<sup>+</sup> 量为 200—1500 ppm,对这些单晶进行了寿命和 *S* 参数测量,结果如图 1 至图 6 所示。在图 1  $\bar{\tau}_d$ -[Na<sup>+</sup>] 的关系曲线中 200—800 ppm 这一段,由于晶体的生长工艺过程,不可避免地带入如 Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> 等二价阳离子,由于 Na<sup>+</sup> 的加入,两个 Na<sup>+</sup> 置换了晶体中一个二价阳离子,这样 Na<sup>+</sup> 量加入愈多,阳离子空位愈少,所以  $\bar{\tau}_d$  就下降,一直到 [Na<sup>+</sup>] = 800 ppm 时,  $\tau_d$  达到最低值。由计算得到这时 KCl 的  $\bar{\tau}_d$  和空位浓度  $(n_v)_d$  接近于纯 KCl 晶体的  $\bar{\tau}$  和  $n_v$  (见表 1)。

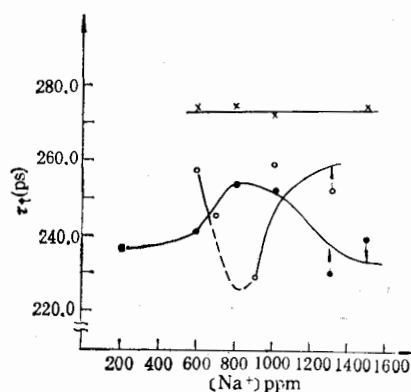
表 1

	$\bar{\tau}$ (ps)	$n_v$ 个/cm <sup>3</sup>
纯 KCl 单晶	439.2 <sup>[5]</sup>	$3.63 \times 10^{17}$ <sup>[6]</sup>
掺 800ppm Na <sup>+</sup> KCl 单晶	434.3 (本工作)	$4.24 \times 10^{17}$ (本工作)

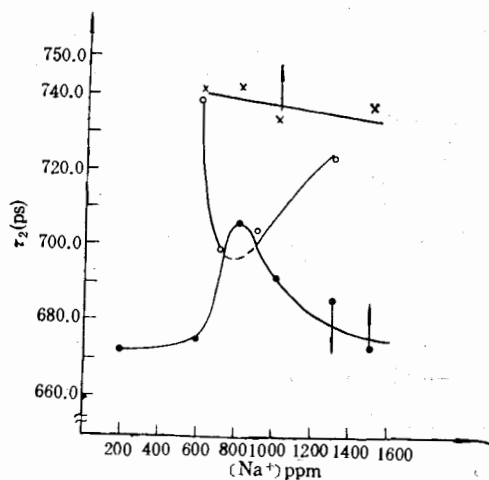
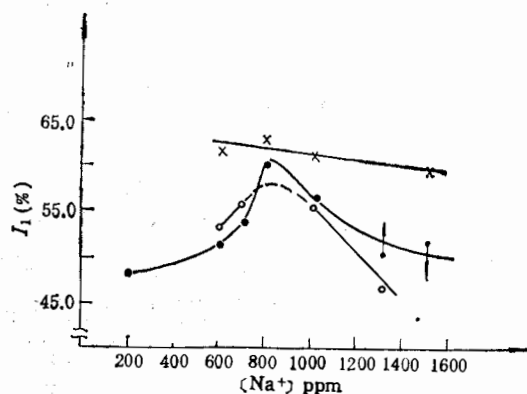
表中  $n_v$  是按  $K = 4\pi R D_+ Q^+ n_v$ <sup>[6]</sup> 计算而得,式中 *K* 为捕获率, *R* 为有效捕获半径, *D*<sub>+</sub> 为正电子扩散系数, *Q*<sup>+</sup> 为 KCl 晶体单胞体积,  $n_v$  为正离子空位浓度。

图 1  $\bar{\tau}$  与  $[\text{Na}^+]$  的关系

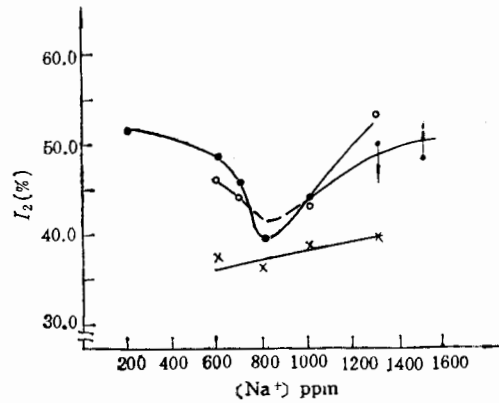
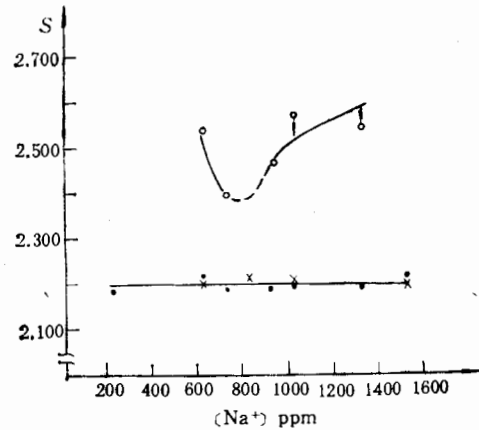
● 单纯掺杂  $\text{Na}^+$ ; ○ 掺杂  $\text{Na}^+$  附色; × 掺杂  $\text{Na}^+$  辐照

图 2  $\tau_1$  与  $[\text{Na}^+]$  的关系

(图例见图 1)

图 3  $\tau_2$  与  $[\text{Na}^+]$  的关系(图例见图 1)图 4  $I_1$  与  $[\text{Na}^+]$  的关系(图例见图 1)

文献[3]正是用含  $\text{Na}^+$  量为 800 ppm  $\text{KCl}$  晶体进行附色、转型试验取得了满意的结果。由正电子湮没数据看,  $\tau_d$  最低可解释为在这种状态时内部能与色心相竞争的其他空位少, 所以容易着色和色心转型。文献[6]认为不能与阳离子配对的  $\text{Cl}^-$  离子可能变成  $e^+\text{Cl}^-$  卤素中间化合物, 它被固定在三个阳离子空位上。阳离子空位随掺  $[\text{Na}^+]$  增加而减少, 所以  $I_2$  逐渐减少, 更多的  $e^+\text{Cl}^-$  中间化合物被释放出来, 因  $e^+\text{Cl}^-$  有 O-ps, 所以在  $[\text{Na}^+]$  小于 800 ppm 时,  $(\tau_1)_d$  和  $(\tau_2)_d$  都要随  $[\text{Na}^+]$  增大而上升。  $\text{Na}^+$  含量大于 800 ppm 后, 随  $[\text{Na}^+]$  增加, 可能产生阴离子空位, 因而  $I_2$  随  $[\text{Na}^+]$  增加而上升。整个算出的  $\bar{\tau}_d$  比小于 800 ppm 时升高。当  $[\text{Na}^+]$  大于 800 ppm,  $\text{KCl-NaCl}$  体系中固溶体起作用, 虽然 K 原子总电子数比 Na 原子总电子数要大, 但更主要的因  $\text{NaCl}$  的单体体积比  $\text{KCl}$  来得小, 在同样空间中能含更多的  $\text{NaCl}$ , 因而随着  $\text{Na}^+$  加入, 单位体积总电子数增多, 也就是与  $e^+$  湮没机率多,  $(\tau_1)_d$  和  $(\tau_2)_d$  也就下降。

图5  $I_2$  与  $[Na^+]$  的关系(图例见图1)图6  $S$  参数与  $[Na^+]$  的关系(图例见图1)

从图6看到在  $KCl:Na$  单晶中加入的  $Na^+$  量在 200—1500 ppm 范围内,  $S_d$  参数在实验误差范围内没有变化,这是根据角关联实验的结果<sup>[6]</sup>;正电子主要与碱金属卤化物中阴离子的外层电子发生湮没.我们掺入的  $Na^+$  是以  $NaCl$  形式加入的,在阴离子( $Cl^-$ )类别上没有变化,在数量上,当含  $Na^+$  量小于 800 ppm 时,主要是一个二价阳离子被两个  $Na^+$  所替代,所以  $[Cl^-]$  不变.在  $[Na^+]$  大于 800 ppm 时,尽管单位体积内  $[Cl^-]$  有些微变化,但  $S$  参数可能对这么小的变化不灵敏.因而在我们的实验中  $S_d$  参数不随  $Na^+$  含量变化而变化.

ii) 附色  $KCl$  单晶中所掺不同  $Na^+$  量对正电子湮没参数的影响:

从图1看到在掺  $Na^+$  量为 650—1300 ppm 范围内,在同一掺  $Na^+$  量下,  $\bar{\tau}_c > \bar{\tau}_i > \bar{\tau}_d$ .这是因为在附色样品中生成了  $F$  心,在附色时钾金属以  $K^+$  蒸发到晶体中去,于是在晶体中造成阴离子空位.这些阴离子空位又捕获了一个以金属钾变成  $K^+$  时所释放出来的  $e^-$ ,所以产生了  $F$  心.  $F$  心对  $e^+$  来说是一个陷阱,即寿命出现长成份,由于  $F$  心存在,也使得  $S$  参数变大<sup>[4]</sup>,两者增大的数量见表2.

表2 掺不同  $Na^+$  量时未附色和附色的  $KCl:Na$  的正电子湮没参数的比较

含 $Na^+$ 量 (ppm)	$\bar{\tau}_d$ (ps)	$\bar{\tau}_c$ (ps)	$\frac{\bar{\tau}_c - \bar{\tau}_d}{\bar{\tau}_d} \times 100\%$	$S_d$ 参数	$S_c$ 参数	$\frac{S_c - S_d}{S_d} \times 100\%$
600	453.4	474.2	4.6%	2.210	2.538	14.8%
700	424.3	474.9	11.9%	2.196	2.394	9.0%
900	437.2	466.4	6.7%	2.193	2.474	12.8%
1000	443.7	481.0	8.4%	2.197	2.559	16.5%
1300	458.0	503.9	10.0%	2.199	2.537	15.4%

在产生  $F$  心的样品中,设想的正电子湮没机制是:在 600—800 ppm  $Na^+$  段有  $F$  心,又因这时晶体内阳离子空位相对较多,所以  $Cl^-$  多,  $F$  心吸收  $Cl^-$  中的电子则成为  $F^-$  心.因  $F$  心浓度减少,所以  $\bar{\tau}_c$  随  $[Na^+]$  增加而下降(图1).当  $[Na^+]$  等于 800 ppm 时,  $\bar{\tau}_c$  达到最低值.当  $Na^+$  含量大于 800 ppm,阳离子空位被填满,晶体中没有多余的  $e^-$ ,已成  $F^-$  心的电子被释放出来,又回到  $F$  心,所以  $\bar{\tau}_c$  上升.作者<sup>[7]</sup>已证明  $F^-$  心

中没有正电子素 ( $\text{ps}$ ) 产生, 又由于  $F$  心增多则长寿命增大<sup>[4]</sup>, 所以在只解二个组份的情况下, 在 600—800 ppm  $\text{Na}^+$  段,  $F^-$  心增多和  $F$  心减少就表现出  $(\tau_1)_c$  和  $(\tau_2)_c$  值下降, 而在 800—1000 ppm  $\text{Na}^+$  段,  $F$  心增多和  $F^-$  心减少, 表现出  $(\tau_1)_c$  和  $(\tau_2)_c$  随  $[\text{Na}^+]$  增大而增大(图 2 和 3)。

有趣的是图 6 中  $S_c-[\text{Na}^+]$  类似于  $\bar{\tau}_c-[\text{Na}^+]$ 、 $(\tau_1)_c-[\text{Na}^+]$ 、 $(\tau_2)_c-[\text{Na}^+]$  和  $(I_2)_c-[\text{Na}^+]$  的关系, 可推断在 800 ppm  $\text{Na}^+$  成份时  $S_c$  也出现最低值, 即此时空位最少。文献 [7] 认为在  $F^-$  心时,  $e^+$  和  $e^-$  湮没中主要是高动量, 而没有低的动量发生。在 600—800 ppm  $\text{Na}^+$  范围内,  $F$  心分解成  $F^-$  心, 随  $\text{Na}^+$  增加  $F^-$  心变多, 所以  $S_c$  变小。同理于寿命变化所述, 在 800—1300 ppm  $\text{Na}^+$  范围, 随  $\text{Na}^+$  增加,  $F$  心变多, 所以  $S_c$  也变大。

iii) 辐照 KCl 单晶中不同掺  $\text{Na}^+$  量对正电子湮没参数的影响:

用剂量相当  $1.5 \times 10^6$  rad  $\gamma$  射线的加速器电子束辐照不同掺  $\text{Na}^+$  量的样品, 从图 1 看到, 约从 650 ppm  $\text{Na}^+$  开始, 在同一含  $\text{Na}^+$  量下, 寿命大小次序是:  $\bar{\tau}_c > \bar{\tau}_i > \bar{\tau}_d$ 。 $\gamma$  射线释放给晶体能量, 使之变成能够造成离子位移的动能, 辐射造成样品空位增多, 所以在同一含  $\text{Na}^+$  量时  $\bar{\tau}_i > \bar{\tau}_d$  (图 1)。

此外,  $\bar{\tau}_i$  随着  $\text{Na}^+$  含量提高而有些提高, 这是因为在 600—1500 ppm  $\text{Na}^+$  范围内, 由于  $\text{Na}^+$  掺杂多了, 单位体积 NaCl 量多, 又因在同温同态下, KCl 的生成自由能比 NaCl 低<sup>[8]</sup>, 所以 KCl 更稳定, 而  $\text{Na}^+$  离子更容易被  $\gamma$  射线轰击出来, 随  $\text{Na}^+$  量增加, 造成更多阳离子空位。

从图 2 和图 3 可见,  $(\tau_1)_i$  和  $(\tau_2)_i$  基本不随  $[\text{Na}^+]$  而变化, 这是因为  $\gamma$  射线轰击后, 所产生的缺陷类型不变。从  $S_i-[\text{Na}^+]$  曲线可看到两点: a) 相应于 600—1500 ppm 范围内各不同含  $\text{Na}^+$  量,  $S_i$  和  $S_d$  一样, 这说明  $S$  参数值的大小主要是由  $e^+$  与卤素族离子湮没决定。辐照损伤主要造成阳离子空位, 对阴离子影响很小。b) 在同样剂量辐照条件下, 不同掺  $\text{Na}^+$  量对  $S_i$  参数并无影响, 其湮没机制相同于  $S_d$  不随  $\text{Na}^+$  含量变化而变化。

#### 四、结 论

i) 在 650—1300 ppm  $\text{Na}^+$  范围内, 在同样含  $\text{Na}^+$  量下,  $\bar{\tau}_c > \bar{\tau}_i > \bar{\tau}_d$ , 并在 800 ppm  $\text{Na}^+$  时,  $\bar{\tau}_d$ ,  $\bar{\tau}_c$  和  $S_c$  都有一最小值。这时阳离子浓度约为  $4.24 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ , 接近于不掺杂的纯 KCl 单晶空位浓度  $3.63 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。我们认为在这个组份与色心能竞争的其他空位很少, 所以从内部缺陷分布方面, 解释了文献 [3] 认为在这个组份晶体进行附色和色心转型实验可得到满意的结果。

ii) 在同一掺  $\text{Na}^+$  量下,  $\bar{\tau}_c$  比  $\bar{\tau}_d$  以及  $S_c$  比  $S_d$  明显地增大, 我们认为在附色样品中产生了  $F$  心。

iii)  $\text{Na}^+$  含量在 200—1500 ppm 范围内,  $S_i = S_d$ , 即  $S_i$  和  $S_d$  值大小与  $\text{Na}^+$  含量无关。这说明  $S$  参数主要是受卤族阴离子外层电子的影响。

## 参 考 文 献

- [1] S. Dannefaex et al., *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 3715.  
[2] V. I. Goldanskii, *Phys. Letters*, **Vol. 32A No. 1**(1970), 10.  
[3] 许承晃等, 华侨大学学报, **No. 1**(1985), 36.  
[4] A. Dupasquier "Positron in Ionic Solids" in "Positron in Solids" Eds P. Hautöjarvi Springer-  
verlag (1979), 215.  
[5] S. R. Dhanalakshmi et al., "Positron Annihilation" Eds. P. C. Jain et al., (World Scientific,  
1985), 773.  
[6] R. N. West, *Advances in Physics*, **Vol. 22, No. 3**(1973), 348.  
[7] S. Dannefaer et al., *J. Phys. C: Solid State Phys. Vol.*, **7**(1974), 1261.  
[8] C. D. Hodgman (Ed.) "Handbook of Chemistry and Physics", 37th Ed. Chem. Rubber Publ.  
Co., Ohio, (1956), 1738 and 1742.

### Study on KCl Colored Center Doped with Na<sup>+</sup> Crystal by Positron Annihilation

HUANG MAORONG, GU HUA, WANG YUNYU

HE YONGSHU, YANG JUHUA

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039*)

LIN JIANMING XU CHENGHUANG

(*Institute of Physical-Chemical Material, Huachiao University, Quanzhou 362000*)

## ABSTRACT

The relation of the live times and  $S$  parameters with doped quantities of Na<sup>+</sup> have been studied by positron annihilation method in pure, colourable and irradiant KCl single crystals. The results show that the concentration of vacancies of KCl doped with 800ppm Na<sup>+</sup> is  $4.24 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ . It is close to that of the pure KCl crystal. The obvious  $F$  centers exist in the colored crystal. The  $S$  parameters are mainly influenced by the external electrons of halide ions. Mechanism of annihilation of KCl crystal doped with Na<sup>+</sup> has been discussed.