

LiF:OH 单晶的光谱特性

林远齐 杨宝成 李胜华* 丁晶新 范福昌**

(华东师范大学物理系)

Spectral characteristics of LiF:OH⁻ crystals

Lin Yuanqi, Yang Baocheng, Li Shenghua, Ding Jingxin, Fan Fuchang

(Physics Department, East China Normal University, Shanghai)

提要: 本文报道了用 OH 基团掺到氟化锂晶体里, 提高色心的热和光的稳定性的机理。同时, 我们还在单晶 LiF:OH 赋色处理过程中生成的过氧离子(O₂⁻)中观察到放大的自发辐射, 它是一串零声子线的辐射。

关键词: LiF:OH 晶体, 零声子发射线, 过氧离子

一、引言

红外调谐激光研究中, 以碱卤化合物晶体为基质的色心材料取得相当成功, 色心激光器通常都要在液氮温度下工作。然而, 以人造氟化锂(LiF)晶体为基质的色心材料却能在室温下运转。近年来已实现激光运转的色心种类有: LiF:F₂⁻, LiF:F₂⁺ 和 LiF:F₂⁰ 等。其中尤以 LiF:F₂⁻ 最为稳定, 并得到广泛应用。虽然 LiF:F₂⁺ 心具有极高的转换效率, 但它在室温下寿命短, 仅能工作数小时。这样, 它的应用受到极大限制。我们生长了掺有 OH 基的 LiF 晶体, 它可提高 F₂⁺ 心的稳定性。由于 LiF 晶体中引入 OH 基, 我们还观察到 O₂⁻ 的发射光谱。

二、含氢结构

为了提高 LiF:F₂⁺ 心的稳定性, 通常向

纯净的氟化锂材料中掺入一定量的过渡族金属离子或 OH 基团分子。生成的晶体, 再经赋色处理, 能获得一种化学缺陷稳定的色心。这种色心的吸收带、发射带与纯的 LiF 单晶的 F₂⁺ 心极其相似。而且在谱线形状、发光效率、偏振特性诸方面也都和 F₂⁺ 心非常相像。

我们采用上海光学仪器研究所晶体室生长的 LiF:OH 单晶。它是用铂金坩埚在大气中生长晶体工艺, 利用大气中水分子对熔体的水解作用, 把 OH 基掺到晶体的晶格中去。我们比较了纯 LiF(真空中生长)和 LiF:OH 单晶的吸收谱(图 1 中 a), 可明显地看到, LiF:OH 单晶在 2.28 μm(3731cm⁻¹)附近有 OH 离子基团的特征吸收峰, 这充分肯定 LiF:OH 单晶内存在 OH 基团。这种基团在晶体里是以 O⁻—H⁺ 的形式存在

收稿日期:1987年12月30日。

* 上海交通大学,

** 上海光学仪器研究所。

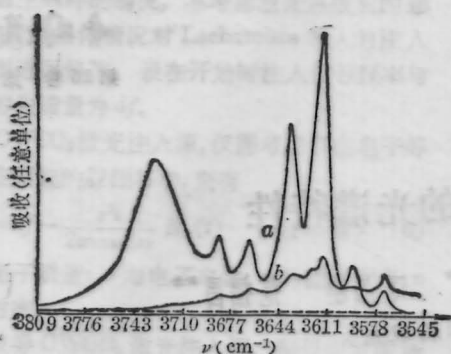
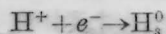
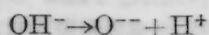


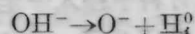
图 1 LiF 单晶吸收谱

— 纯 LiF a—LiF:OH 非辐照; b—LiF:OH 辐照

的^[1]。晶体经光学加工后,再用剂量为 10~30MRad 的钴 60 γ 射线辐照处理,获得稳定的 F_2^+ 心。LiF:OH 单晶经钴 60 辐照之后,发现吸收谱在 2.68 μm 处的 OH 基团特征峰明显地从图中消失(见图 1 中 b)。这种情况的出现,可能由于发生了以下两种分解过程:



和



辐照之后引起 OH 基团分解,其中 H_0^{\bullet} 原子占据了负离子空位,构成所谓 U 心;更多的 H_0^{\bullet} 原子则是以填隙形式存在于晶格之中。进一步说明 LiF 单晶内部生成了氢心结构^[2]。以上反应过程为整个系统提供了大量的负离子空位,对稳定 F_2^+ 心起着很大的作用。

三、含氧结构

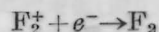
OH 基团经辐照分解后生成含氢结构,同时,晶体内部还出现了很多含氧结构。它的表现和晶体生长过程中直接掺入过氧化物杂质是一样的。这时,晶体内部出现:



结构,也就是 O^{2-} 离子位于负离子空穴近旁,这个 $\text{O}^{2-}-\square$ 对又叫偶极子^[3]。

经 γ 射线辐照之后的 OH^- 基团,原 OH^- 的晶格位置被分解后的 O^{2-} 所替代。所

以,不管是氢结构,还是氧结构,在 OH 基分解过程中都要消耗自由电子,使整个系统电子缺额,生成过剩的负离子空位,构成电子陷阱,增加缺电子类色心的生成。 O^{2-} 是负电性很强的点缺陷,在晶格里可以捕获邻近它的 F_2^+ 心,阻碍破坏性的 F_2^+ 迁移效应,这些都将有助于提高 F_2^+ 心在室温下光和热的稳定性。所以,因为有 O^{2-} 的存在,阻碍了常见于纯净 LiF 单晶中的以下反应过程:



即 F_2^+ 心捕获一个自由电子,还原为一个中性的 F_2 ; 或者 F_2^+ 与一个 F_2^- 心复合,生成二个 F_2 心。比较 LiF 和 LiF:OH 单晶在辐照过程中 F_2^- 心生成的浓度,从中可以看出 F_2^- 心浓度在 LiF:OH 中比纯 LiF 单晶要低得多。辐照处理过的色心晶体在室温下经数月时间放置,外观仍保持其原来的淡绿色,由光谱分析表明它仍含有相当浓度的 F_2^+ 心,而不象纯 LiF 单晶基质,室温放置数月, F_2^+ 心吸收谱特征峰早已不复存在。

这种含 OH^- 基团的晶体,也会稍有减退,如果再用 0.53 μm 激光脉冲纵向照射处理(重复频率为 10 次/s,一小时,)后,在晶体通光方向呈深翠绿色。之后,置于谐振腔内,再用 0.53 μm 激光泵浦,即可获得 F_2^+ 心重复率工作数小时,色心仍未明显漂白,工作次数超过 1.2×10^5 个脉冲。比之纯 LiF 的 F_2^+ 心的工作稳定性提高了 20 倍以上。

四、过氧结构的辐射

我们还观察到, LiF:OH 晶体经过 γ 射线辐射及反应生成过氧成分 $-\text{O}_2$ 。从大量有关 O_2 的物理和化学特性的研究资料中可知,过氧离子是以椭圆形式进入碱卤晶格的,沿 $\langle 110 \rangle$ 方向^[4],取代负离子位置。 O_2^- 离子很稳定,在室温条件下用紫外激光照射可获得可见光的发射。

实验证实晶体在 γ 射线作用下,反应生

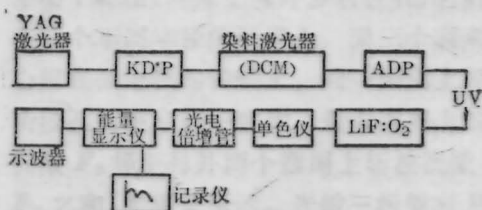


图2 实验布局

成稳定的 O_2^- 结构。实验装置如图 2 所示。采用脉冲 Nd:YAG 激光器, 经 KDP 倍频。倍频光用来泵浦染料激光器, 染料为 DCM。染料激光再经 ADP 晶体倍频, 获得紫外调谐输出。该紫外激光脉冲宽度 ~ 10 ns, 能量输出 ~ 2 mJ, 重复频率 ~ 10 Hz。

紫外调谐激光可以通过波长选择器对激光波长进行选择。当选用波长为 309.0 nm 激光激励以上处理过的 LiF:OH 单晶, 获得单晶发射的辐射。通过 44 W 光栅单色仪分光, 用 R456 光电倍增管对辐射进行测量。辐射信号用 NG-82 激光能量显示仪显示和用电子自动记录仪记录, 测得晶体中 O_2^- 发射的发射谱(见图 3)。这是一列中心波长位于

460 nm 附近的发射谱线, 其线宽 ~ 10 nm, 间隔 ~ 25 nm, 显示出一系列分子振动特征的发射谱线。

本工作过程中和马龙生副教授进行有益的讨论, 并得到了良恩、姚芳海二同志的大力协助, 在此再次表示谢意。

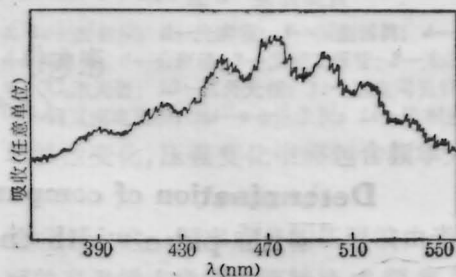


图3 O_2^- 的发射光谱

参 考 文 献

- 1 S. V. Lubenets *et al.*, *Crystal Res. & Technol.*, **19**, 341(1984)
- 2 S. P. Morato *et al.* *Phys. Rev* **B22**, 4980(1980)
- 3 G. Gummer, *Z. Phys.*, **215**, 256(1980)
- 4 S. R. Wilk *et al.* *Opt. Commun.*, **47**, 404(1983)

(上接第540页)

允许误差范围内, 也就是说泵浦脉冲的宽度只有在满足如上关系时, 才可应用对数法获得染料的基态恢复时间。若脉冲宽度大于此限度, 则必须用拟合法才能求基态恢复时间。

从图 5(a) 和 (b) 的结果还可以看出, 基态恢复时间对光脉冲宽度的依赖关系还因泵浦光强的大小而不同。当泵浦光强较弱时更容易满足 $\tau \gg \Delta t$ 的条件。在泵浦光强刚好超过染料饱和光强时, 最容易达到上述条件。但由是于实际实验测量的要求, 泵浦光强不能太弱, 否则染料未漂白或探测光过弱, 以致无法测量。此外更严格地说, 这一条件的满足也与脉冲形状和染料的吸收截面 σ 有关。我们在这里只给出 $\tau \gg \Delta t$ 的粗略关系。

本工作所用 YAG 被动锁模激光脉冲宽度 Δt 为 78 ps, 而碘乙烷溶剂中 BDN 染料基

态恢复时间 τ 为 160 ps, 即 $\tau \approx 2\Delta t$ 。所测得的 BDN 染料的透过率曲线 $T(t')$ 由图 3 点线给出。在这种情况下, 若根据对数法确定基态恢复时间 τ , 求得 BDN 染料的基态恢复时间 $\tau = 210$ ps。这个结果相对误差高达 30%。这表明上述判据不满足时, 若仍要用对数法确定基态恢复时间, 其结果是错误的。

参 考 文 献

- 1 J. W. Shelton *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-3**(11), 696(1967)
- D. Von der Linde *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **2QE-9**(9), 960(1973)
- 3 霍崇儒 *et al.*, *物理学报*, **31**(12), 1664(1983)
- 4 邱佩华, 陈述春, *中国激光*, **10**(3), 143(1983)
- 5 邱佩华, *光学学报*, **3**(5), 421(1983)
- 6 R. W. Eason *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-17**(1), 95(1981)
- 7 Zhang Baozheng *et al.*, '87 International Conference on Lasers Digest, Xiamen China, 1987 (Nov.), 256