

LiF 晶体中 F_2^+ 心的研究

王廷籍 张志三
(中国科学院物理研究所)

提 要

本文从实验上探讨了 LiF 晶体中 F_2^+ 心的产生过程, 证明用辐照剂量与辐照时间这两个参量作为辐照条件是恰当的, 比只用一个辐照剂量参量更能清楚地说明 F_2^+ 心产生的过程。

实验发现, F_2^+ 心存在一个极值密度, 它与辐照源及晶体内在因素有关, 理论计算证明了这一点, 并给出了极值密度的表达式: $N_{\max} = k\tau$ 。

从残余荧光现象出发, 提出了 F_2^+ 心具有自由态与束缚态。并测定了国产 LiF 晶体中 F_2^+ 心的寿命与荧光光谱。

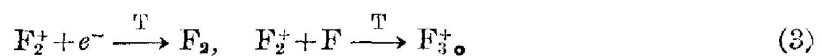
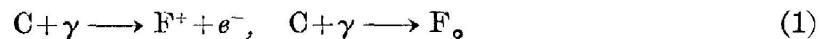
一、前 言

同其它色心相比, F_2^+ 心具有近似 100% 的量子效率与 80% 的光-光转换效率^[1]。同其它卤化砷晶体相比, LiF 晶体具有足够强的红外荧光, 高的热导性能, 比较大的机械强度, 较好的耐湿性, 以及可承受 $2\text{GW}/\text{cm}^2$ 这样高的光功率密度等优异特性^[2], 所以, LiF: F_2^+ 心激光器一问世就受到各国学者很大的重视。

为了有效地研制 LiF: F_2^+ 激光器, 首要的问题是在 LiF 晶体中如何形成均匀的高密度的 F_2^+ 心。苏联的 LiF 晶体, 在室温下, 经过 γ 射线辐照(辐照剂量为 $10^7 \sim 10^8 R$)后的 4 个小时的吸收光谱图中, F_2^+ 心的 645 nm 吸收峰还是清晰可见的^[3]。在同样条件下, 国产的 LiF 晶体就观察不到如此明显的 F_2^+ 心的吸收峰, 因此, 就提出了下列问题: 采用国产的 LiF 晶体, 在什么条件下能产生明显的 F_2^+ 心的吸收峰? 晶体中 F_2^+ 心的性质又如何? 利用这些晶体能否制成 F_2^+ 心激光器? 本文对上述问题作了一些探讨。

二、 γ 射线辐照产生 F_2^+ 心的研究

卤化砷晶体在 γ 射线的辐照下, 会产生大量的阴空位与自由电子 e^- , 按照 Delbecq^[4] 与 Nahum^[5] 的观点, 首先生成较为稳定的 F 心, 然后转化成不稳定的 F_2^+ 心, 而这些不稳定的 F_2^+ 心既可捕获电子生成稳定的 F_2 心, 也可同 F 心结合生成稳定的 F_3^+ 心, 甚至还可以生成聚集程度更高的色心, 只不过几率很小而已。以上过程可表示为,



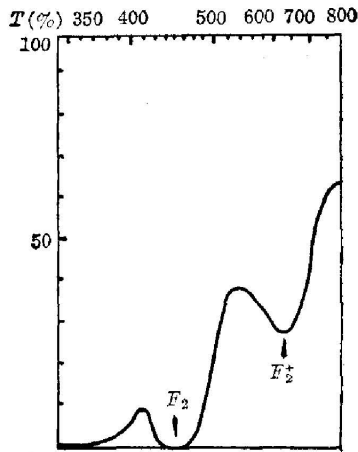


图 1 用 γ 射线辐照后的 LiF 晶体的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of LiF crystal after irradiated by γ -ray

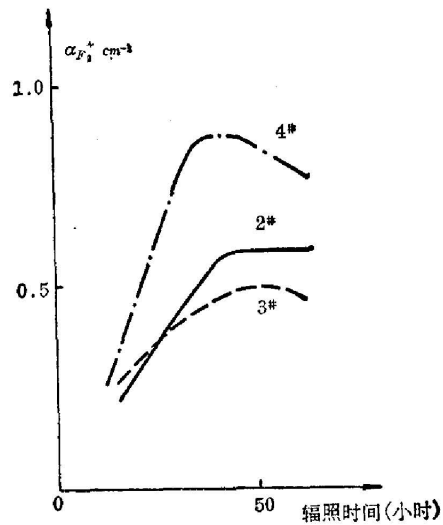


图 2 F_2^+ 心密度与辐照时间 (或辐照剂量) 之间的关系

Fig. 2 F_2^+ -center density vs irradiation-time (or dosage) in different LiF crystals

上式中的符号 C 表示晶体, T 表示一定的温度。(1)~(3)式可以看作是卤化砷晶体在 γ 射线照射下所发生的物理过程的概念性描述。本文则用(1)与(2)式所描述的过程来产生 F_2^+ 心。采用低温冻结的办法,防止逆过程(3)式的发生。通常以这种方法获得了明显的 F_2^+ 心的吸收峰。国产 LiF 晶体经剂量为 4×10^6 伦琴的 γ 射线照射后,立即放在液氮中,经过一个多小时后取出,在室温下测量得到吸收光谱图。其结果示于图 1,并利用 Smakula 公式^[6]

$$Nf = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha \cdot \Delta\nu$$

估算了 F_2^+ 心的密度。式中 N 为吸收心密度 (cm^{-3}), f 为振子强度,对 LiF 晶体的 F_2^+ 心而言, $f \approx 0.2^{[1]}$, n 为 LiF 晶体的折射率, $n \approx 1.4$, 吸收系数 $\alpha \approx 0.7 \text{ cm}^{-1}$, 吸收带半宽度 $\Delta\nu \approx 0.3 \text{ eV}$, 把这些数据代入上式, 得出 F_2^+ 心密度 $N \approx 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 这样的密度已达到激光器的振荡阈值。

在观察到 F_2^+ 心的吸收峰后, 又进一步研究了不同编号的 LiF 晶体中 F_2^+ 心密度与辐照时间(或辐照剂量)的关系, 结果示于图 2, 由图 2 可以引出下列结果:

(1) 在 LiF 中, F_2^+ 心存在一个极值密度, 这个极值密度与晶体的编号有关, (不同编号的晶体来自不同的单位)。

(2) 单靠提高辐照剂量或增加辐照时间的办法, 不大可能解决 F_2^+ 心密度不足的问题。相反, 辐照剂量超过一定限度之后, F_2^+ 心密度还有下降的趋势。类似的现象, 我们在 F_2 心的光致电离实验

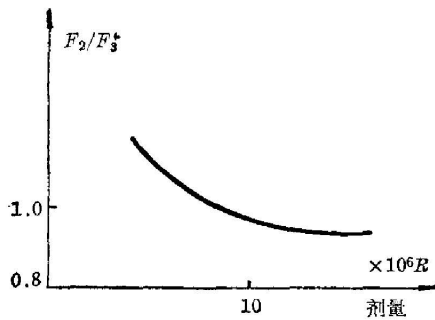


图 3 LiF 晶体中 F_2 心的 630 nm 荧光峰值与 F_2^+ 心的 530 nm 荧光峰值之比同 γ 辐照剂量之间的关系

Fig. 3 Ratio of fluorescence peaks intensity of F_2 630 nm to that of F_2^+ 530 nm vs dosage

超过一定限度之后, F_2^+ 心密度还有下降的趋势。类似的现象, 我们在 F_2 心的光致电离实验

中,也已观察到。

(3) 对于各种国产 LiF 晶体与给定的钴源而言,比较合适的辐照时间为 30~40 小时,相应的辐照剂量为 $(4\sim 7)\times 10^6 R$,这个结论符合 F. K. Tittel 的结果^[7]。他认为晶体着色不宜太浓。事实上,随着辐照剂量的增加,高聚集态色心密度的增加比低聚集态色心要来得快,在图 3 中表示出这一情况。

三、 γ 射线辐照过程的初步分析

在 γ 射线辐照着色的问题上,有关的报导仅用辐照剂量 R 这一参量来标明辐照条件,但从我们的实验结果来看,这是不够的,比较恰当的方式是以剂量率 r 与辐照时间 t 来标明辐照条件,它们之间的关系为 $R=rt$,为简单起见,令剂量率 r 为固定值,来分析在辐照的时间过程中 F_2^+ 心的形成过程。为此,假设在 t 时刻, F_2^+ 心的密度为 $N=N(t)$,并假设 $N(0)=0$,在固定剂量率的 γ 射线照射下, F_2^+ 心不断地产生,以及单位时间产生的密度为 kr (k 为一比例常数)。这种线性关系的假设只是实际情况的一种粗略的近似,这里只作定性的考虑。由于 F_2^+ 心是不断地衰减的,若令其半衰期为 τ ,于是在时刻 t , F_2^+ 心的净增加速率为:

$$dN/dt = kr - N/\tau$$

这个方程的解是:

$$N(t) = kr\tau(1 - e^{-t/\tau}), \quad (4)$$

对于这个解可作如下的分析:

(1) 对半衰期长的色心而言,如 F 、 F_2 、 F_3^+ 心等,一般都有 $t \ll \tau$,因而 $e^{-t/\tau} \approx 1 - t/\tau$ 。于是有

$$N(t) \approx krt = kR. \quad (5)$$

即半衰期长的色心的密度正比于辐照剂量 R ,而与辐照方式无关,这已由实验所证实,因此,对于半衰期长的色心来说,仅用辐照剂量一个参量来标明辐照条件是可以的。

(2) 对于半衰期短的色心而言,如 F_2^+ 心,当辐照时间小于半衰期时,也近似地遵循(5)式, F_2^+ 心密度随辐照剂量的增加而增加,这符合我们的实验结果(图 2)。但在辐照时间大于半衰期,即 $t \gg \tau$ 时,则色心密度趋于极值:

$$N = kr\tau, \quad (6)$$

(6)式表明, F_2^+ 心存在一个极值密度,这个极值密度决定于辐照源的剂量率 r 与该色心的半衰期 τ ,而色心的半衰期又与晶体的编号有密切联系,因此,极值密度与辐照源有关,与晶体内在因素也有关,这样就定性地解释了我们的实验结果。

至于在大剂量的辐照下密度下降的原因,可能是在大剂量下色心的半衰期减小以及别的尚不很清楚的缘故。

四、LiF 晶体中 F_2^+ 心参量的测定

1. 测量 F_2^+ 心的寿命

寿命即半衰期,也即衰减为原有值的 e 分之一时所需的时间。因为在一定条件下,吸收系数成线性关系,因此,可以根据吸收系数随时间而变化的曲线来测定 F_2^+ 心的半衰期。测量结果如下:

(1) 在 77 K 与全黑条件下, F_2^+ 心是稳定的, 24 小时以后的吸收光谱未发生任何明显的变化。事实上, 在这样的条件下, 任何色心都被冻结起来了, 而且任何外来的干扰可以忽略不计, 所以 F_2^+ 是稳定的, 由此可见, 这是保存色心的有效办法。

(2) 在 300 K 与全黑条件下, F_2^+ 心是不稳定的, 其半衰期与样品的编号有关为 $\tau(2^{\#}) = 9.5 \sim 10.5 \text{ hr}$, $\tau(3^{\#}) = 7.5 \sim 8.5 \text{ hr}$, $\tau(4^{\#}) = 6.5 \sim 7.5 \text{ hr}$ 。

(3) 在 300 K 与室内光线照射下, F_2^+ 心衰减有所加快, 其值为 $\tau(2^{\#}) = 3 \sim 4 \text{ hr}$, $\tau(3^{\#}) = 2 \sim 3 \text{ hr}$ 。

(4) 在 300 K 与功率为 2 mW、波长为 633 nm 的光照射下, F_2^+ 心的衰减也有所加快, 为 $\tau(3^{\#}) = 3 \sim 4 \text{ hr}$ 。图 4 是 LiF 晶体在波长为 633 nm 的光照射下的 F_2^+ 心的衰减曲线, 图中符号 8 分钟表示晶体在室温下放置三个星期后的吸收光谱图。

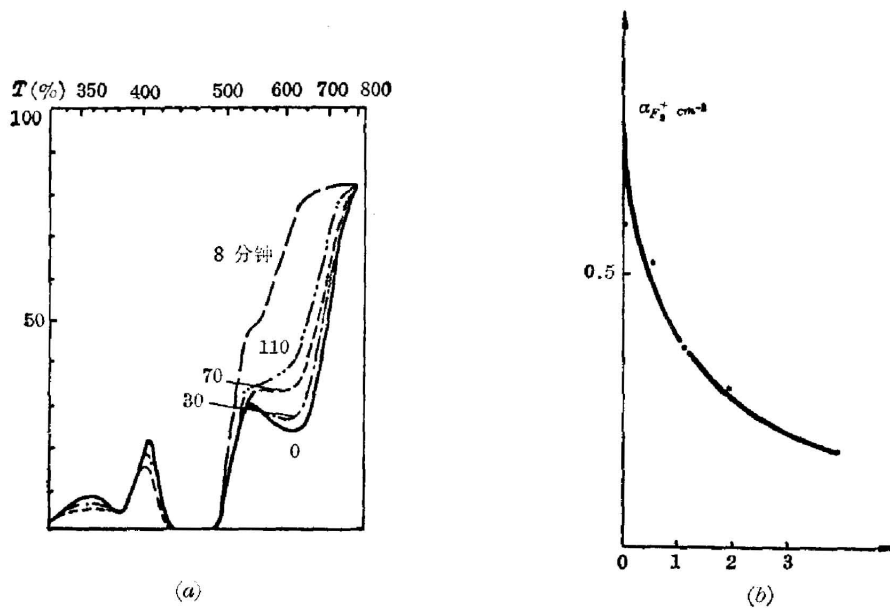


图 4 LiF 晶体在室温和 He-Ne 激光照射下, F_2^+ 心的吸收光谱(a)与衰减曲线(b)

Fig. 4 The variance of absorption spectrum (a) and the attenuation curve (b) of F_2^+ -center in LiF crystal which was irradiated by He-Ne laser at room-temperature

2. 测量 F_2^+ 心的荧光光谱

测量 F_2^+ 心的荧光光谱的实验装置见图 5, 测量结果见图 6。由图 6 可见, F_2^+ 心荧光带的峰值与晶体编号有关, 4[#] 样品的荧光峰有显著的紫移。一般说来, 国产 LiF 晶体的 F_2^+ 心的荧光峰不同于国外所报导的 910 nm, 尤其是 4[#] 晶体的荧光峰, 具有显著的紫移现象。

同其它晶体相比, 4[#] 晶体内含有较多的杂质镁。B. M. Худугуров 的实验结果^[8]指出, 随着二价金属离子含量的增加, F_2^+ 心的荧光带逐步向短波方向移动。因此, 本工作的结果同[8]是不矛盾的。

国产 LiF 晶体的 F_2^+ 心荧光带紫移的原因, 看来可能有二个, 一是杂质的影响, 二是未加上硅光电池响应曲线的校正。

3. F_2^+ 心的残余荧光

在实验中观察到, LiF 晶体的 F_2^+ 心荧光是很强的, 但是衰减也是很快的, 很快就降到

一个值,此后,荧光衰减很慢,或者,几乎不衰减,我们称这种衰减很慢的荧光为残余荧光。有的报导^[9]已观察到这一现象,并认为这种荧光所对应的 F_2^+ 心是以 $O=F_2^+$ 形式存在的。因此, LiF 晶体中的 F_2^+ 心可以有两种状态:一种是正常的,并且是不稳定的;另一种是被束缚住的,比较稳定的。前者可以看作是不稳定的自由态,后者为亚稳定的束缚态。

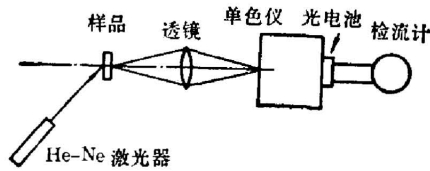


图 5 测量 LiF 晶体中的 F_2^+ 心
荧光光谱的实验装置

Fig. 5 Set-up of the fluorescence spectrum measurement of F_2^+ -center in LiF crystal

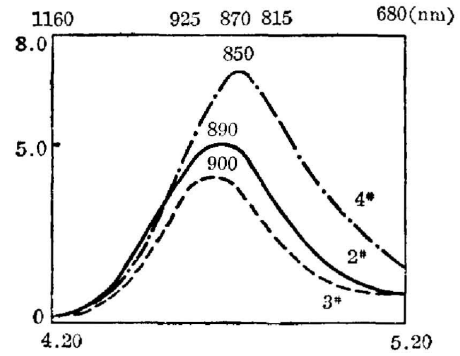


图 6 不同编号的 LiF 晶体中
 F_2^+ 心的荧光光谱图

Fig. 6 The fluorescence spectrum of F_2^+ -center in different LiF crystals

在镁含量较高的 4* 晶体中有较强的残余荧光,其原因可能是阳离子空位 V_c^- 束缚住了 F_2^+ 心,也就是说 F_2^+ 心处于束缚态,并可能以 $V_c^-F_2^+$ 形式存在于晶体中。按照文献[8]的说法,二价金属离子替代了卤化砷晶体中的一价阳离子,由于晶体必须呈电中性,则一个 Mg^{+2} 必须替代二个 Li^+ ,因此,在晶体中可以产生许多阳空位 V_c^- ,这些 V_c^- 是带负电的,必然会吸引带正电的 F_2^+ 心,由于阳空位是同结在晶格上的,故被它束缚住的 F_2^+ 心也就同结在晶格上,并且 $V_c^-F_2^+$ 呈电中性,也即 F_2^+ 心被屏蔽起来了,因而不大可能同电子复合,也不大可能同 F 心复合,于是就呈现亚稳态。

4. LiF: F_2^+ 的主要性质及杂质效应

在同样的实验条件下,杂质对 F_2^+ 心的性质的影响,其实验结果列于表 1,其中吸收系数 α 与荧光峰值强度 I_m 反映了在晶体中产生 F_2^+ 心的难易程度。从这两项数据看出,镁含量稍高的 4* 晶体是比较容易产生 F_2^+ 心的。残余荧光强度 I_r 反映了束缚态 F_2^+ 心的数量,这也表明镁含量稍高的 4* 晶体比较好。半衰期 τ 是自由态 F_2^+ 心稳定程度的量度,2* 晶体的半衰期同其它晶体相比,具有明显的差别,这说明自由态 F_2^+ 心的寿命还是可变的,它随晶体内在因素而变化。2* 晶体的特点是比较纯净,铝的含量稍高些,其半衰期较长是否是因为铝的影响,目前还难于确定。

表 1 F_2^+ 心的杂质效应

Table 1 The impurity effect of F_2^+ -center

晶 体	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$I_m \times 10^{-9} (\text{A})$	$I_r \times 10^{-9} (\text{A})$	$\tau(\text{hr})$	F_2/F_3^+
2*	0.7	4.8~5.0	0.8~1.0	10	0.90
3*	0.5	4.0~4.2	0.5~0.6	8	1.03
4*	1	7~8	2.0~2.1	7	0.61

表中最后一行的 F_2/F_2^+ 表示 F_2 心的 630 nm 荧光峰值与 F_2^+ 心的 530 nm 荧光峰值之比, 它反映了高聚集态色心产生的难易程度, 看来, 在含镁量较高的晶体中较容易产生高聚集态的色心。(表中数据是在室温下获得的, 荧光强度用检流计读数来表示。)

最后可以提到的是同国外的 LiF 晶体相比, 国产的 LiF 晶体中的 F_2 心的荧光峰值不是位于 690 nm, 而是紫移到 630 nm。紫移的原因目前还不清楚, 这可能是由于杂质的影响,

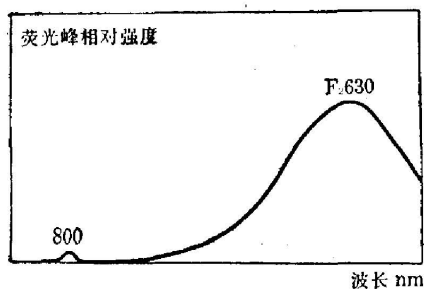


图 7 具有 555 nm 与 525 nm 吸收峰的 LiF 晶体在用 535 nm 光激发时的荧光光谱图

Fig. 7 The fluorescence spectrum of LiF crystals with 555 nm and 525 nm absorption peaks radiated by 535 nm light

如同 F_2^+ 心荧光峰的紫移一样, 也可能是由于晶体生长方式的影响。国产晶体是用 Bridgman 法生长的, 而国外的是用 Kyropoulos 法生长的。另外, 国产晶体不够纯净, 其它的晶体缺陷也较多, 这些因素都可能引起 F_2 心周围环境的改变, 从而使得 F_2 心 (以及 F_2^+ 心) 能级发生移动。

还应提到的是, LiF 晶体在脉冲氙灯, 直流碳电弧, 汞灯的直接照射下, 都可以产生 F_2^+ 心的 645 nm 吸收峰, 同时, 还产生两个新的吸收峰: 555 nm 与 525 nm, 它们可能分别属于 F_4^+ 与 F_5^+ 心^[10], 有趣的是, 具有 555 nm 与 525 nm 吸收峰的 LiF 晶体, 在用 535 nm 的光激发时, 在 800 nm 附近出现一个小的荧光带 (图 7), 这可能属于 F_4^+ 心或 F_5^+ 心, 但此荧光的量子产额太低, 关于这个问题, 我们尚未作进一步的研究。

作者对人工晶体所蒋崇义、王金荣同志提供的晶体, 周棠、吕希良、王联治同志提供的仪器, 农业科学院原子能所钴源组帮助辐照晶体, 高存秀同志帮助测量部分吸收光谱, 在此一并致以谢意。

参 考 文 献

- [1] L. F. Mollenauer; «Methods of Experimental Physics», 15 part B Quantum Electronics (Academic Press, New York, 1979).
- [2] И. А. Парфиановиц, В. М. Хулугуров и др.; Изв. АН СССР сер физ 1979, 43, №. 6, 1125.
- [3] В. В. Осико, А. М. Прохоров и др.; Изв. АН СССР сер физ, 1980, 44, №. 8, 1698.
- [4] C. J. Delbecq; Z. Physik, 1962, 171, Heft. 3(Dec), 560.
- [5] J Nahum; Phys. Rev., 1967, 158, No. 3(Jun)814.
- [6] J. H. Schulman; «Color Centers in Solids», (oxford, pergamon press, 1962).
- [7] G. Litfin, F. K. Tittel; Laser'80, 1980, (Dec), 15.
- [8] Б. Д. Лобанов, В. М. Хулугуров; ЖПС, 1980, 32, №. 6, 1079.
- [9] Б. Д. Лобанов, В. М. Хулугуров и др.; Изв. Вуз. физ, 1978, №. 4, 81.
- [10] Moritami Okada; «International Conference on Defects in Insulating Crystals», 1977, 9~14 (Oct), 321.

A study of F_2^+ -centers generation in LiF crystals

WANG TINGJI AND ZHANG ZHISAN

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

(Received 28 September 1981)

Abstract

The generation of F_2^+ -centers in LiF crystals is studied. Experiments show that in order to acquire a better understanding of the physical processes involved, two parameters, dosage-rate r and irradiation-time t rather than a single one, dosage R should be used to specify the irradiation condition. The density in the order of 10^{16} F_2^+ -centers per cubic centimeter is obtained in our experiments. The density of F_2^+ -centers depends on both the radiation source and the quality of the crystals. An expression derived from the experiments for maximum density is given by $N_{\max} = kr\tau$.

In addition, judging from the residual fluorescence of F_2^+ -centers in LiF crystals, it seems reasonable to assume that two states of F_2^+ -centers exist in LiF crystals. The life-time of F_2^+ -centers is also measured.

(上接 419 页)

自行设计研制大型光学仪器的先声。1976 年研制成大型的 19 个单元太阳模拟器。1972 年编写了对发展我国彩色电视有指导意义的《彩色电视色度学》专著(中国科技情报所出版)。1975 年提出解决某重大工程中光电测角位移难题的方案。1976 年参加了毛泽东主席纪念堂水晶棺的设计及光学照明工程,获得嘉奖。1979 年指导了长春航空遥感试验,取得了良好的结果,在他主持下编辑出版了《长春遥感试验论文集》和《长春遥感试验典型图象解译》(分别由吉林人民出版社和科学出版社出版)。

1955 年中国科学院成立了学部,他被聘为学部委员,1981 年科学院学部大会,他被选为主席团成员,任中国科学院技术科学部常务副主任。

王大珩教授不但是光学界一位学识渊博的学者,也是一位具有科技组织才能的科学家,又是一位热心社会工作的活动家。1956 年参加我国十二年科学规划会议,任仪器仪表组组长。1979 年被选为中国科协常务委员,1979 年被任命为国家科委光学及应用光学学科组组长,1979 年底中国光学学会成立,他被选为第一任中国光学学会理事长,中国《光学学报》主编。他自中国计量科学院成立时起就被聘为顾问。1979 年被推荐并选为国际权度公约计量委员会委员。1980 年在中国召开国际激光会议,被推任为中国方面主席,1981 年在中国召开亚洲国际遥感会议,被推任为名誉主席。

他是第三届全国政协委员,第三到第五届全国人民代表,1979 年被选为吉林省政协副主席。

[王新祥]