

氮分子激光照射增大了 LiF:F_3^+ 心浓度

顾洪恩 戚 蓝* 万良风 郭洪石
(天津大学物理系)

提 要

在液氮温度下采用氮分子激光(337 nm)照射已着色的 LiF 晶体,能有效地产生高浓度的 F_3^+ 心。文中详细地描述了着色 LiF 晶体中 F_3^+ 心的产生方法、光谱特性及其形成机理。
关键词: 氮分子激光; LiF 晶体; F_2 、 F_2^+ 和 F_3^+ 心。

一、前 言

含有 F_3^+ 心的 LiF 晶体是一种良好的激光基质,它已获得放大的自发辐射、激光发射及激光器运转^[1~3]。如何提高 F_3^+ 心激光晶体的光学质量逐渐受到人们重视。在低温(液氮温度)下采用电子束轰击 LiF 晶体可产生高浓度的 F_3^+ 心,但同时会产生一定比例的 F_2 心^[4]。由于 F_2 心和 F_3^+ 心的吸收带高度重叠,在 F_3^+ 心激光及其有关实验中, F_2 心会吸收相当一部分泵浦光能量。另外, F_2 心极易被泵浦光漂白,产生一些“杂心”(如 F_2^+ 心、N 心等),使晶体在 500~700 nm 波段内的透光性变差,这对 F_3^+ 心激光运转极为不利。更为重要的是电子束在晶体中的穿透力比较低,仅 2~3 mm 很难在大尺寸 LiF 晶体中产生均匀的 F_3^+ 心,众所周知, γ 射线有很强的穿透能力,用它辐照晶体,可使相当大尺寸 LiF 晶体均匀着色,产生的色心可是高浓度的 F_2 心,却无法产生高浓度的 F_3^+ 心。苏联学者曾观察到,在室温下利用准分子激光照射 γ 射线辐照着色的 LiF 晶体,可使 F_3^+ 心荧光强度增加,并观测到较强的绿色激光发射^[5]。

最近,作者在液氮温度下利用氮分子激光(波长 337 nm)照射着色 LiF 晶体(经 γ 射线辐照或电子束轰击着色)能有效地将晶体中 F_2 心及 F_2^+ 心和部分 F_3^+ 心转变成 F_3^+ 心,得到的晶体具有 γ 射线辐照的均匀着色性,又能使 F_3^+ 心浓度占绝对优势。

二、实 验 装 置

实验中所用 LiF 晶体先沿解理面切成一定厚度的薄片,经研磨和抛光后,分别采用 γ 射线辐照电子束轰击使之着色。然后将已着色晶体置于不同温度(室温和液氮温度)下用氮分子激光(单脉冲能量 10 mJ, 功率密度 25 MW/cm², 重复频率 3 Hz)照射,使色心重新产生与聚焦。照射一次需时 5~20 min。照射后的晶体置于液氮中避光保存备用。吸收光谱的测量是在日产岛津 UV-240 型分光光度计上进行的。荧光谱是在日产日立 650-60 型荧光分光光度计上进行的。

收稿日期: 1988年6月14日; 收到修改稿日期: 1988年10月7日

* 现在天津大学水资源与港湾工程系。

三、实验结果

1. 吸收光谱

在低温下用电子来轰击着色的 LiF 晶体外观为绿中透红,如轰击时间较长,从吸收谱中(图 1, 曲线 4)可观察到 *F* 带、*R* 带、*M* 区及 *N* 带 (540 nm), 观察不到 F_2^+ 带 (640 nm)。

在室温下用氮分子激光照射上述着色晶体 15 分钟后, 晶体即呈海蓝色, 并测得其吸收谱如图 1 所示, 从图 1 可见, 着色样品在室温下经氮分子激光照射后, *R* 带、*N* 带及部分 *F* 带被打掉。但晶体在室温下经长时间放置稳定后, 消失的吸收带又复出现, 仅强度略有改变。

利用 γ 射线着色的 LiF 晶体外观呈橙黄色, 从吸出谱(图 2, 曲线 5)可观察到较强的 *R* 带、*M* 区, *N* 带及 F_3^- 带 (870 nm)。

在低温下经氮分子激光照射 5 分钟后, 橙黄色着色晶体被照部位变蓝。照射时间延至 15 分钟, 继而变成红棕色, 氮分子激光照射产生的荧光变得相当

弱。在两脉冲间隔内, 可看到晶体短时间地发射一种暗红色光。照射结束后, 把晶体升至室温, 其颜色由红棕色转为海蓝色, 擦去晶体表面的结霜和水迹, 立即测其吸收谱, 如图 2 曲线 1 所示。对比曲线 1 和 5, 显然, 激光照射使 *R* 带和 *N* 带及部分 *F* 带消失, F_3^- 带无明显变化, 却产生了大量的 F_2^+ 心。随着时间的增加, F_2^+ 带逐渐下降, 其衰减是非线性的, 开始较快, 后来则越来越慢, 大约经 6~7 小时才能基本消失, 同时, *M* 区在上升, 因 *F* 带太强, 不易观察到其变化情况。稳定后的晶体呈黄绿色, 其吸收谱中除 *R* 带稍有回升外, *N* 带不复出现, *M* 区长波测透光性是相当好的。

2. 荧光谱

在含有 F_3^- 和 F_2^+ 心 LiF 晶体中, F_2^+ 心在峰值波长 460 nm 和 530 nm 处分别有较宽吸收带和荧光带, F_3^- 心相应光谱带峰值波长在 445 nm 和 670 nm 处。这两种色心的吸收带高度重叠, 用 450 nm 的单色光激发可产生从浅绿至深红的相当宽的荧光带^[6]。我们的目的是如何能把着色 LiF 晶体中 F_2^+ 心提纯, 使 F_3^- 心、*N* 带等尽可能地降低。

图 3 描绘了一块用电子束轰击着色 LiF 晶体的 665 nm 发射光的激发谱, 呈双带结构, 峰值位于 315 nm 和 470 nm。这与文献[4]中报道的双峰结构大不相同。315 nm 激发光的荧光谱如图 4 所示, 呈单带结构, 在 F_2^+ 心的荧光位置, 说明 315 nm 激发带为 F_2^+ 心的一个吸

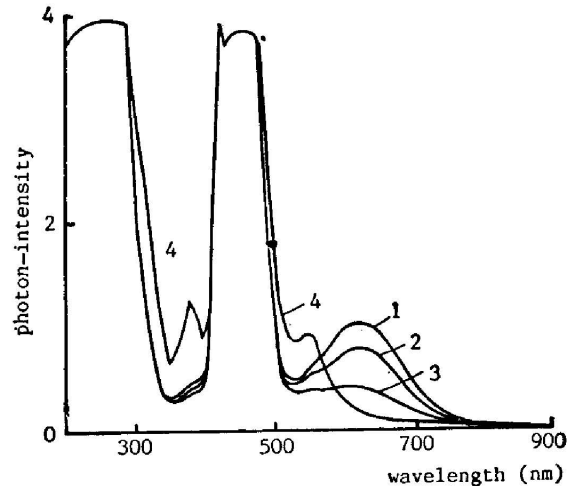


Fig. 1 The change of absorption spectra of a LiF crystal (colored by electron bombardment) as a function of time after nitrogen laser irradiation (15 min) at room temperature.

1 0 min; 2 60 min; 3 180 min; curve 4 is the absorption spectrum of the same crystal before irradiation (specimen thickness=0.5 mm)

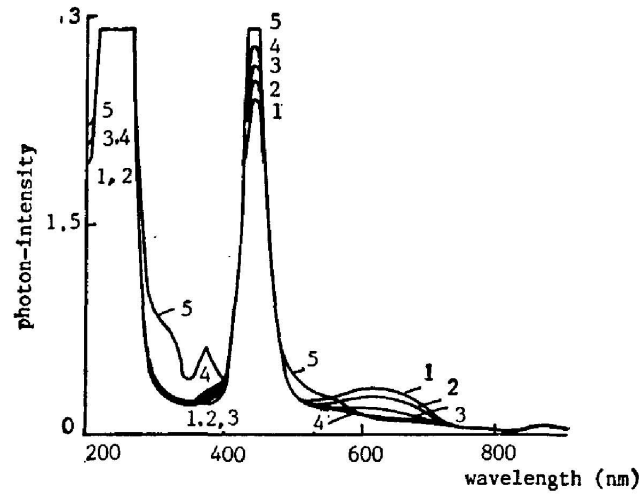


Fig. 2 The changes of absorption spectra of a colored LiF crystal (γ -rayed) as a function of time after nitrogen laser irradiation (15 min) at liquid nitrogen temperature
 1 0 min; 2 15 min; 3 45 min; 4 600 min; curve 5 is the absorption spectrum of the same crystal before irradiation (specimen thickness=0.5 mm)

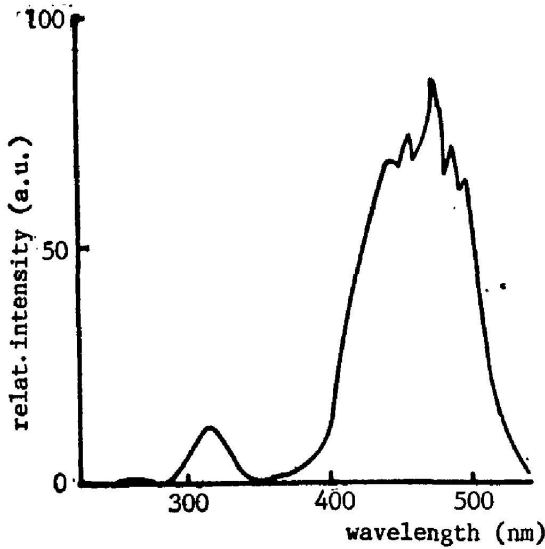


Fig. 3 Excitation spectrum of 665 nm emission for a LiF crystal colored by electron bombardment (specimen thickness=2 mm)

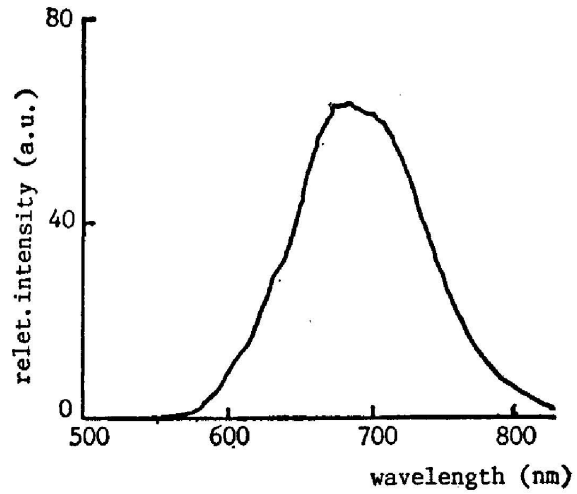


Fig. 4 Emission spectrum of the LiF crystal (as Fig. 3) excited by 315 nm

收带,因其与较强的 F 带重叠,从吸收谱是无法观察到的。

图 5 是受 γ 射线辐照着色的 LiF 晶体,在低温下,经氮分子激光照射前后荧光谱(激发光 450 nm)的变化情况:图中曲线 2 为照射前的荧光谱, F_2 心荧光强度占优势。照射一次(约 15 分钟)后, F_3^+ 心荧光强度反转成为优势。从外观看,未照射部位,晶体呈橙黄色,照射部位则变成黄绿色。

利用电子束轰击着色 LiF 晶体,经氮分子激光在低温下照射一次后, F_3^+ 心和 F_2 心荧光

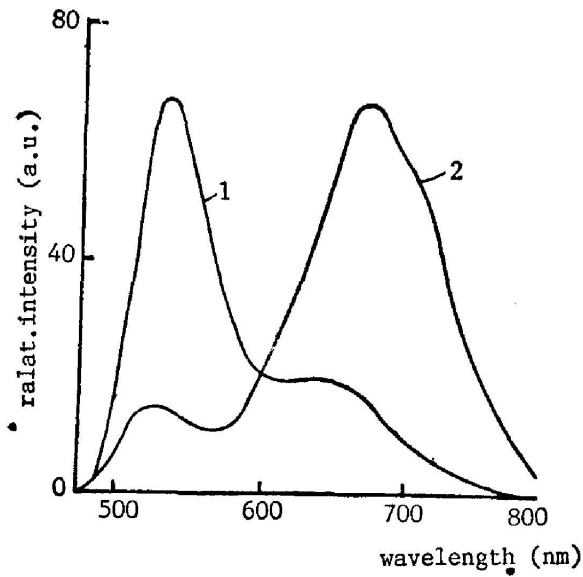


Fig. 5 Emission spectra of a colored LiF crystal (γ -rayed) excited by 450 nm.

- 1 spectrum measured after irradiation (15 min) by nitrogen laser at liquid-nitrogen temperature;
 2 Measured before irradiation (specimen thickness=3 mm)

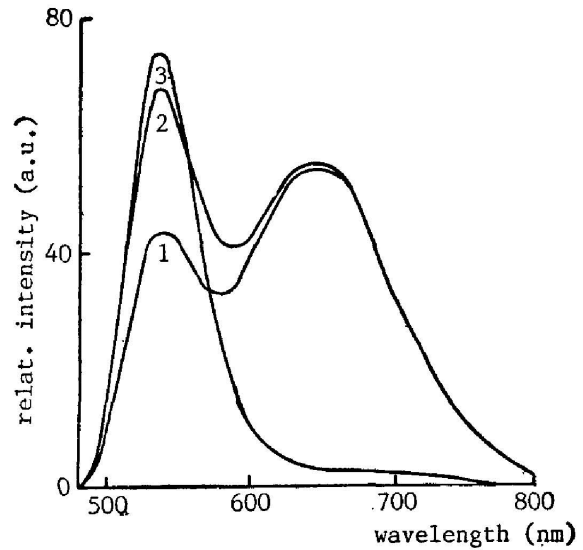


Fig. 6 The change of emission spectra of a colored LiF crystal (γ -rayed) excited by 450 nm

- 1 Spectrum measured before irradiation; 2 Measured after irradiation on time (15 min) by nitrogen laser at liquid-nitrogen temperature; 3 Measured after irradiation several times (specimen thickness=1.6 mm)

强度也同样发生反转(如图 6 所示)。从外观看,晶体被照射部位由照前的红棕色转为黄绿色,好象开了一个窗口。

实验中发现,如在低温下用氮分子激光多次照射同一样品,会把晶体中 F_2^+ 心荧光强度减至很低(一般需照 3~5 次),如图 6 曲线 3 所示。

室温下经氮分子激光照射样品的荧光谱与低温下照射样品的荧光谱不同。在照射前样品中 F_2^+ 心荧光强度占优势,照射一次(约 10 分钟)后 F_2^+ 心荧光强度仍占优势,如图 7 所示。由于 F_2^+ 心和 F_2 心吸收带重叠,无法估算两心的浓度,仅从相对荧光强度上看,两者的比值无大的改变,样品仍保持原来光谱特性。

3. 样品的再照射

低温下经氮分子激光照射后的样品,呈黄绿色,再置室温下经氮分子激光照射 15 分钟,稳定后样品被照部位会变成红色,标志 F_2 心的大量出现,而未照部位仍为黄绿色。由此可在该样品上照出一些规则图案,其绿色和红色的界线相当分明。该样品的荧光谱中, F_2^+ 心和 F_2 心荧光的强度关系被改变,即 F_2 心荧光强。

室温下经氮分子激光照射后的样品,呈红色或绿中透红,因 F_2 心多少而异。把该样品置于低温下用氮分子激光再照射,稳定后样品被照部位变成黄绿色,表明 F_2 心的减少。该样品的荧光谱中, F_2^+ 心荧光较强,与仅在低温下照射的样品同。

由此可见,无论样品事先在何种温度下被氮分子激光照射过,也不管其中 F_2^+ 心和 F_2 心荧光的相对强度哪种占优势,在室温下再用激光照射,样品的荧光总是保持室温照射的荧光特性。而在低温下用激光再照射,则样品最终总保持低温下照射的荧光特性,即 F_2^+ 心荧光强。且 F_2 心的荧光强度会逐次降低,这正是我们所要达到的目的。

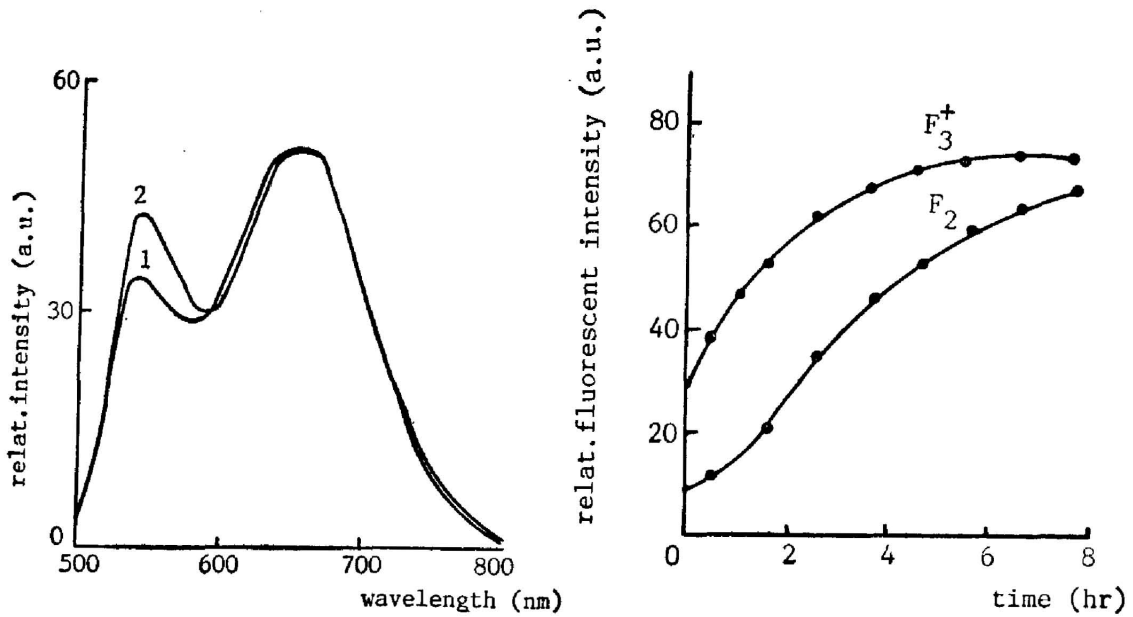


Fig. 7 The change of emission spectra of a colored LiF crystal (electron bombardment) excited by 450 nm. 1 Spectrum measured before irradiation; 2 Measured after irradiation (10 min) by nitrogen laser at liquid-nitrogen temperature (specimen thickness=1.6 mm)

Fig. 8 The change of relative emission intensity of a colored LiF crystal (electron bombardment) as a function of time after irradiation (15 min) by nitrogen laser at room temperature (excitation wavelength 450 nm, specimen thickness=3 mm)

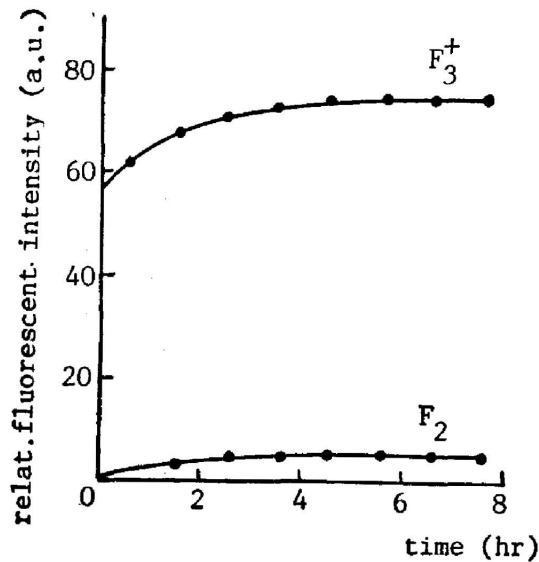


Fig. 9 The change of relative emission intensity of a colored LiF crystal (electron bombardment) as a function of time after irradiation (10 min) by nitrogen laser at liquid-nitrogen temperature (excitation wavelength 450 nm, specimen thickness=1.6 mm)

4. 动力学荧光谱

为研究着色 LiF 晶体在低温和室温经氮分子激光照射后, F₃⁺ 心和 F₂ 心的形成过程, 我们取得了它们的动力学荧光谱。

图 8 为室温下经氮分子激光照射 15 分钟后样品的动力学荧光谱 (激发波长 450 nm)。由图可见, 样品在照射刚结束时, F₃⁺ 心 (530 nm) 相对荧光强度是大于 F₂ 心 (670 nm) 的, 此后两种荧光同时增强, 但 F₂ 心速率稍快。几小时后, F₃⁺ 心趋于稳定, F₂ 心增长仍在进行。

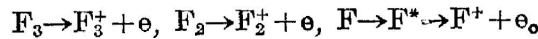
低温下经氮分子激光照射的样品的动力学荧光谱如图 9 所示。测量是从样品温度回升至室温开始的。由图 9 可见, 测量开始 F₃⁺ 心荧光相对强度就远远大于 F₂ 心。此后 F₃⁺ 心强度有一较快上升阶段。而 F₂ 心变化不大。

四、心再生的形成机理

在电子束轰击或 γ 射线辐照着色的 LiF 晶体中, 已形成 F、F₂、F₃、N 及 F₃⁺ 心等点缺陷, 经氮分子激光照射后, 着色晶体又会产生新的缺陷。同时也能将已建立的色心电离分解, 经色心的重新聚集和转化, 最后达到稳定, 这是一个非常复杂的过程, 这里只能给出一个简明的图象。着色晶体在低温下经氮分子激光照射, F₃⁺ 心的再产生可能为如下两个过程。

1. 低温下用氮分子激光照射过程

在照射过程中, 晶体产生的缺陷主要有 F 心, F⁺ 心 (卤离子空位) 和 F⁻ 心 (F 心自陷一个电子) 以及填隙原子和离子。在液氮温度下, 这些缺陷很难运动, 仍是孤立的, 未能形成聚集心。另一方面, 由于晶体在照射前已着色, 含有相当一部分 F₃ 心, 丰富的 F 心和 F₂ 心以及一定的 F₃⁺ 心、F₄ 心和 F₂⁻ 心等。在强激光照射下, 下面的反应也有可能发生的

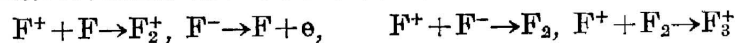


这里 F* 为 F 心的激发态。

从图 3 的激发谱看到, F₂ 心的一个吸收带在 F 带范围内, 很有可能就是 M_F 带位置。由于氮分子激光波长 (337 nm) 在这一吸收带内, 能有效地被 F₂ 心吸收而产生自身的电离^[7]。

2. 色心的热聚集过程

在样品温度逐渐回升至室温过程中, 温度升至大约 -30°C ~ -10°C 时, 有可能产生

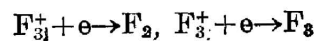


反应, 从而产生大量的 F₂⁺ 心、少量 F₃⁺ 心和 F₂ 心。由于 F₂⁺ 心不稳定, 还会进一步分解和聚集, 将发生

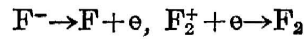


此时晶体中会产生高浓度的 F₃⁺ 心, 这是因为在低温照射下, 晶体中可以产生大量的 F⁺ 心, 而象 F₃⁺ 和 F₂⁺ 这样带正电色心会比 F₃ 和 F₂ 这类中性色心优先形成。

在室温下用氮分子激光照射晶体, 情况大不相同。照射时同样能产生 F⁺、F⁻ 及 F 心, 但由于此时色心都是可动的, 色心产生的同时又在分解与电离。产生的 F⁺ 心会很快捕获电子成为 F 心, 结果 F⁺ 心产生率很低。因 F₂ 心电离, 会产生大量的 F₂⁺ 心, 将发生如下反应



所以样品中含有大量的 F₂、F₃ 及 F₂⁻、F₃⁻ 等色心。在 F₂⁺ 心衰变过程中, 下列反应也能进行



这样 F_2 心浓度会进一步增加。

此外,在激光照射时, F_3 心会电离成 F_3^+ 心,而 F_2^+ 心在衰变过程中,存在 $F_2^+ + F \rightarrow F_3^+$ 过程。这两方面因素使室温下用氮分子激光照射的样品中产生一定的 F_3^+ 心,这可以从图 8 中明显看出, F_2 心强度增长过程中, F_3^+ 心强度也在增长。

五、结 论

在液氮温度下利用氮分子激光照射着色的 LiF 晶体,再生的 F_3^+ 心主要由 F_3 心电离及 F_2 心电离后重新聚集而成。而 F_3^+ 心的均匀性取决于晶体第一次着色过程。如晶体是由 γ 射线辐照着色的,则 F_2 心的均匀性是相当好的,晶体厚度可远大于 3 mm,由此再生的 F_3^+ 心仍具有同样的均匀性,这点电子束轰击着色所不及的。

作为对比,作者也研究了室温下经氮分子激光照射后的 LiF 晶体的光谱特性,发现照射不能使 F_3^+ 心荧光强度占优势,而仍以 F_2 心为主。

参 考 文 献

- [1] L. X. Zheng *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, No. 6 (Feb), 381.
- [2] L. X. Zheng *et al.*; *Chinese Phys. Lett.*, 1985, **2**, No. 10(Nov), 469.
- [3] H. E. Gu *et al.*; *Chinese Phys. Lett.*, 1988, **5**, No. 6(Jun), 241.
- [4] 郑立行等;《物理学报》,1986, **35**, No. 9(Sep), 1148.
- [5] A. P. Voltovich *et al.*; *Sov. J. Quantum Electron.*, 1937, **17**, No. 6(Jun), 780.
- [6] L. X. Zheng, L. F. Wan; *Opt. Commun.*, 1985, **55**, No. 4(Sep), 277.
- [7] 王廷籍,张志三;《光学学报》,1982, **2**, No. 6(Nov), 558.

Enhancement of LiF: F_3^+ centers with N_2 laser irradiation

GU HONGEN, QI LAN, WAN LIANGFENG AND GUO HONGSHI

(Department of Physics, Tianjin University)

(Received 14 June 1988; revised 7 October 1988)

Abstract

High density F_3^+ centers can be produced efficiently by irradiating the colored LiF crystals with nitrogen laser (337 nm) at liquid-nitrogen temperature. The experimental procedure, spectroscopic properties and formative mechanism of the second creation of F_3^+ centers in the crystals are described in great detail.

Key words: nitrogen laser; LiF crystal; F_2 , F_2^+ and F_3^+ center.