

# NaF 和 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体色心光致电离研究

顾 洪 恩

(天津大学物理系)

戚 蓝

(天津大学水资源和港湾工程系)

## 提 要

用 337 nm、380 nm 和 510 nm 脉冲激光照射着色 NaF 和 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体, 皆能产生大量 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心。在照射过的 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体中, 观测到了 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心向 (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> 心的转型现象。

关键词: 光致电离; NaF 和 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体; F<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> 色心。

## 一、引 言

NaF 晶体 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心激光可调谐范围 0.8~1.1 μm, 可以作一些激光器的泵浦源, 受到国内外学者的普遍关注。F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心的光热稳定性不好, 有实用价值的激光器须在低温下运转。此外, 为弥补激光运转中 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心的减少, 国外学者首先找到一种将 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心光致电离成 (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> 心的再生方法<sup>[1]</sup>, 国内学者在这方面作了较深入的研究<sup>[2]</sup>。在前阶段工作中, 对着色 LiF 和 LiF:OH<sup>-1</sup> 晶体的光致电离作了系统研究。用氮分子激光照射着色晶体, 可获得高浓度 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心和 (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> 心, 并实现了激光运转<sup>[3~5]</sup>。本文对 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体的光致电离进行了实验研究。

## 二、实验和结果

### 1. 实验

选用的 NaF 和 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体沿解理面切成一定厚度薄片, 经研磨抛光后, 在室温下经电子束轰击着色, 电子束能量 1.5 MeV, 束流 0.8 μA/cm<sup>2</sup>, 着色后在室温放置半年以上。着色晶体在室温和液氮温度下经过三种不同波长激光照射: 337 nm 激光(氮分子)、380 nm 和 510 nm 激光(染料), 重复频率皆为 5 Hz, 峰值功率密度皆为 5 MW/cm<sup>2</sup>。室温下在 UV-240 型分光光度计上测定吸收谱, 在 HITACHI650-60 型荧光分光光度计上测定荧光及激发谱(低温照射晶体, 光谱是当晶体刚升至室温时测量的)。

### 2. 实验结果

(1) 337 nm 激光照射。室温下经电子束轰击着色的 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体(掺杂摩尔比 0.08%) 在室温下放置几个月后, 晶体颜色为紫红色, 吸收谱有很强的 F 和 M 带及较弱的 N 带。将晶体在室温下用 337 nm 激光照射着色 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体 5~10 个脉冲后, 立

即测其吸收谱(如图 1)。从图 1 可见, 样品经 337 nm 激光照射后, 部分 F 带和 M 带被打掉, 吸收谱中出现了  $F_2^+$  心吸收带(峰值为 720 nm), 并随时间衰减, 同时 860 nm 附近有少量增长。

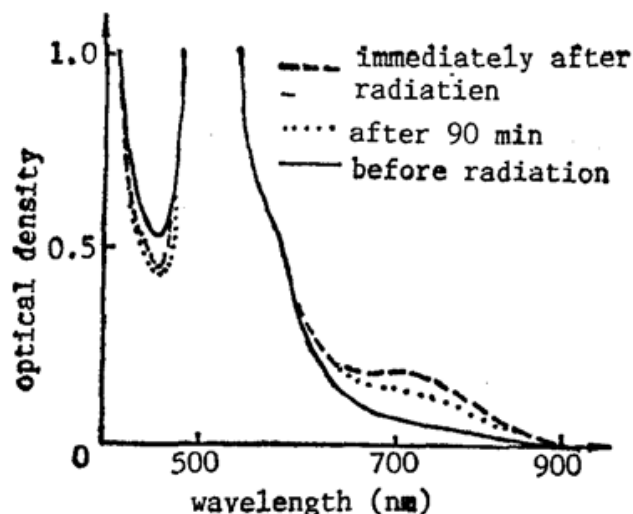


Fig. 1 Absorption spectra of a colored NaF:Mg<sup>++</sup> crystal radiated by 337 nm laser at room temperature

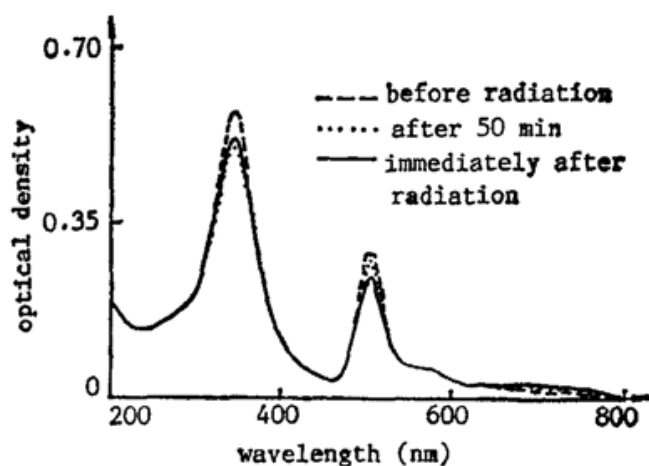


Fig. 2 Absorption spectra of a colored NaF crystal radiated by 380 nm laser at room temperature

实验发现, 当激光功率密度增大或增加脉冲数时, 非但不能继续增加  $F_2^+$  心浓度, 反而会将晶体漂白。用 337 nm 激光照射着色 NaF 晶体时也会出现类似现象。

(2) 380 nm 激光照射。在室温下用 380 nm 激光照射着色 NaF 和 NaF:Mg<sup>++</sup> 1~3 个脉冲, 能有效地产生大量的  $F_2^+$  心, 比用 337 nm 激光照射效果更好。着色 NaF 晶体经照射后, F 和 M 带下降, 产生了大量  $F_2^+$  心(图 2)。在光谱变化中,  $F_2^+$  带下降, M 带上升, 但 F 带反而下降。利用 380 nm 激光照射 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体(掺杂比 0.1%) 1~3 个脉冲, 除了产生大量  $F_2^+$  心外, 还能观测到  $F_2^+$  心向  $(F_2^+)^*$  心(峰值 850 nm)的转型现象(图 3 和图 4)。 $F_2^+$  心衰减速度和温度有关(图 5)。随着  $F_2^+$  带下降,  $(F_2^+)^*$  带明显上升, 虽然转换效率并不高, 仍

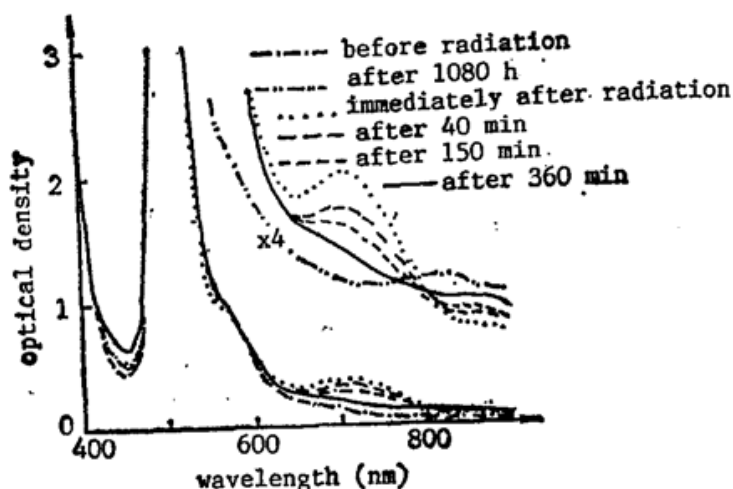


Fig. 3 Absorption spectra of a colored NaF:Mg<sup>++</sup> crystal radiated by 380 nm laser at room temperature

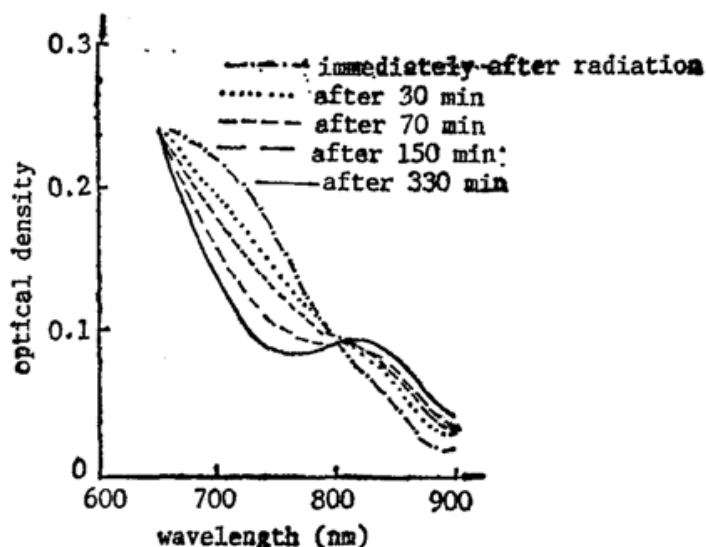


Fig. 4 Transformation from  $F_2^+$  to  $(F_2^+)^*$  centers in a colored NaF:Mg<sup>++</sup> crystal radiated by 380 nm laser at liquid-nitrogen temperature (crystal as Fig. 3)

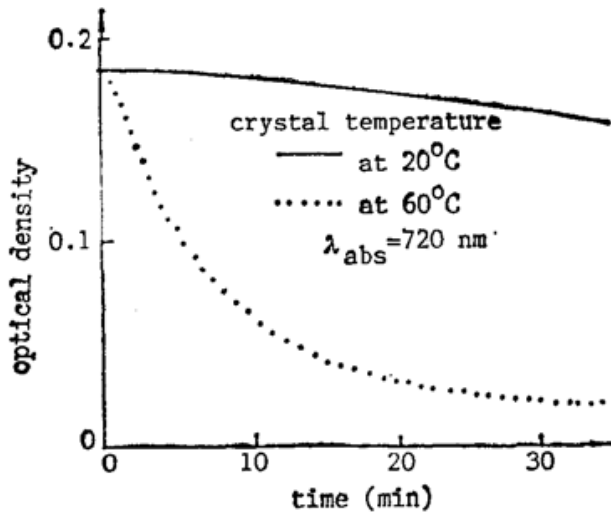


Fig. 5 Decay of  $F_2^+$  centers in the NaF:Mg<sup>++</sup> crystal as the Fig. 4

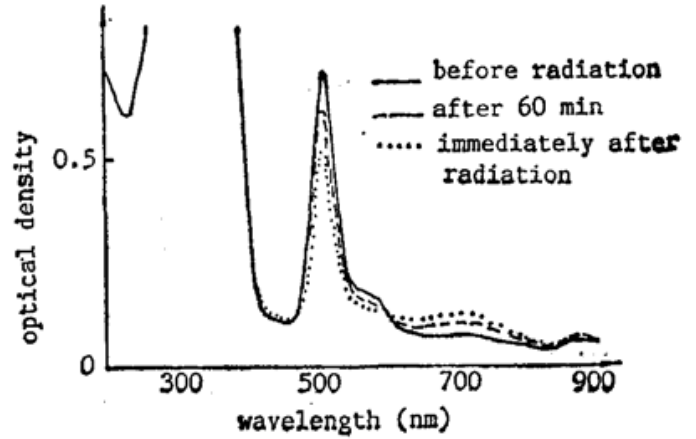


Fig. 6 Absorption spectra of a colored NaF:Mg<sup>++</sup> crystal radiated by 510 nm laser at room temperature

清晰可见。照射前无明显  $F_2^+$  和  $(F_2^+)^*$  心吸收峰(图 3), 照后放置 2 个月, 各种色心基本稳定,  $F_2^+$  带消失,  $(F_2^+)^*$  带峰值移向 835 nm, 比文献[4]中情况有紫移。

为进一步了解  $F_2^+$  心的转型条件, 还在室温和液氮温度下利用激光照射不同掺杂比的 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体(掺杂比为 0.05%, 0.15%, 和 0.2% 三种)。从实验结果知, 在相同温度下利用同一激光照射, 掺杂浓度高的 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体中  $F_2^+$  心向  $(F_2^+)^*$  心转型效率比掺杂低的晶体的效率高; 对同种掺杂浓度的 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体, 液氮温度下照射比室温照射转型效率高。实验中还发现, 尽管所用的样品的掺杂比和[8]中最高掺杂比相同(都为 0.2%), 经激光照射后  $F_2^+$  心的转型效率也比较低, 最高不超过 50%。

(3) 510 nm 激光照射。用 510 nm 激光照射着色 NaF 和 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体 5~10 个脉冲, 同样能产生大量  $F_2^+$  心, 产生率不如用 380 nm 激光照射的高。在  $F_2^+$  心衰减中, M 带增加, F 带无明显变化。从图 6 可见, NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体(掺杂比 0.1%) 被照射前尚有一定  $F_2^+$  心和  $(F_2^+)^*$  心, 经 510 nm 激光照射后,  $F_2^+$  心向  $(F_2^+)^*$  心转型过程仍能进行, 使  $(F_2^+)^*$  心进一步增加。

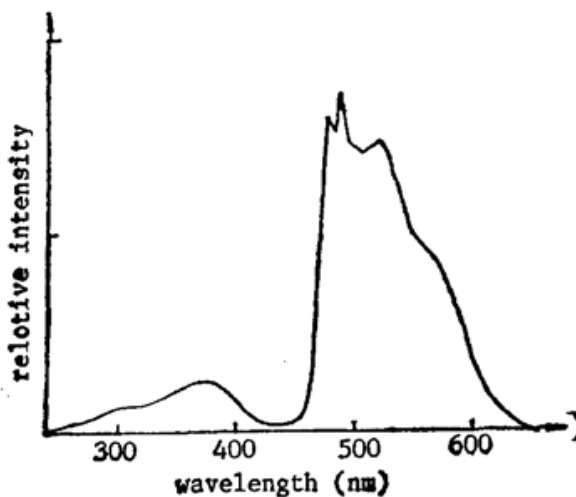


Fig. 7 Excitation spectrum of 660 nm emission

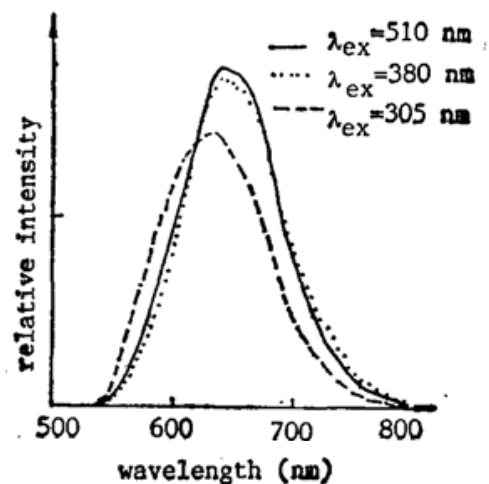


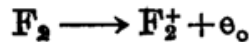
Fig. 8 Emission spectra of 305 nm, 380 nm and 510 nm excitation lights

(4) 着色 NaF 晶体的激发谱和荧光谱。着色 NaF 晶体  $F_2$  心发射光(波长 660 nm)的激发谱如图 7 所示,呈双带多峰状。305 nm, 380 nm 和 510 nm 激发光的荧光谱如图 8 所示,荧光位置皆属  $F_2$  心。

### 三、分析与讨论

#### 1. $F_2^+$ 心再生的形成机理

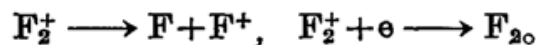
在着色 NaF 和 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体中,含有相当丰富的 F 心和  $F_2$  心,  $F_2^+$  心主要由  $F_2$  心光致电离产生:



从图 7 激发谱看到,  $F_2$  心的一个吸收带(双峰)在 F 带内,很可能就是  $M_F$  带位置。337 nm 和 380 nm 激光都在这一吸收带内,337 nm 激光位于激发带的凹陷处,380 nm 激光位于峰值,所以 380 nm 激光能更有效地被  $F_2$  心吸收,而 510 nm 激光刚好位于 M 带峰值处,  $F_2$  心吸收这些激光后产生自身的电离<sup>[2]</sup>。

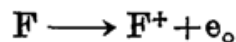
#### 2. NaF 晶体 $F_2^+$ 心衰减过程

在室温下,NaF 晶体中  $F_2^+$  心是不稳定的,会发生分解和退电离反应:



使  $F_2^+$  带下降, M 带上升,但 F 带有一定减少而不是增加(图 2),这是因为  $F_2^+ + F \longrightarrow F_3^+$  反应造成的,在 LiF 晶体中已观测到类似现象<sup>[6]</sup>。

在 337 nm 和 380 nm 激光照射下,下列反应也能发生:



使相当部一分 F 心转变成其它色心。在色心热聚集过程,  $F^+ + F \longrightarrow F_2^+$  和  $F^+ + 2F \longrightarrow F_3^+$  两种反应也能进行,导致 F 带进一步下降,而用 510 nm 激光照射时,就观测不到 F 带有明显变化(图 6)。

#### 3. NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体中 $F_2^+$ 心的转型过程

$F_2^+$  心是在 NaF 晶体中掺入二价过渡金属离子后经辐照后得到的,最早由 Mollenauer 观测到<sup>[7]</sup>,之后于意仲和 Hofman 等人提出了杂质-空穴对与  $F_2^+$  心结合构成  $(F_2^+)^*$  心的模型,可以解释许多与  $(F_2^+)^*$  心有关的实验结果<sup>[8,9]</sup>。从本文结果看,有几点与以前工作不同。首先,  $F_2^+$  心向  $(F_2^+)^*$  心转型效率较低,有相当一部分  $F_2^+$  心转变成 F、 $F_2$  及  $F_3^+$  等色心。说明  $F_2^+$  心的转型和辐照损伤有关,电子束轰击产生的损伤缺陷远比激光照射产生的多。那么  $F_2^+$  心和杂质-空穴对结合构成  $(F_2^+)^*$  心的模型就不是唯一的,还应有其它结构,并且和辐照条件有关。室温和低温条件下经激光照射晶体的转型过程有较大差别(图 3、图 4),用不同波长激光照射时产生的效果也不同。其次,从实验结果看,  $F_2^+$  心转型还和 Mg<sup>++</sup> 的掺入量有关,重掺杂晶体的转型效率较高。此外,从图 3 可以看到,经长时间放置,  $(F_2^+)^*$  心吸收峰移到 835 nm 附近,比直接用电子束轰击产生的  $(F_2^+)^*$  心吸收峰(850 nm)有一不小的紫移,也可了解  $(F_2^+)^*$  心结构提供一点线索。

## 四、结 论

利用 337 nm、380 nm 和 510 nm 激光照射着色 NaF 和 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体, 皆能再生出 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心, 其中用 380 nm 激光照射效率最高, 510 nm 次之。NaF 晶体中再生出的 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心经过十几小时后基本衰减完毕。在 NaF:Mg<sup>++</sup> 晶体中, F<sub>2</sub><sup>+</sup> 心衰减时, 一部分转型为 (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> 心, 转型效率小于 1, 与照射条件和掺杂比都有关。在所用的三种波长激光中, 380 nm 激光照射转型效率最高, 低温照射比室温照射效率高, 样品掺杂浓度高转型效率也高, 但转型效率最高不超过 50%。

## 参 考 文 献

- [1] L. F. Mollenauer; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**, No. 6 (Sep), 506.
- [2] 王庭藉, 张志三, 《光学学报》, 1982, **2**, No. 6 (Nov), 558.
- [3] 顾洪恩, 戚 蓝等; 《光学学报》, 1989, **9**, No. 4 (Apr), 346.
- [4] 顾洪恩, 戚 蓝等; 《红外研究》, 1988, **7A**, No. 5~6 (Dec), 397.
- [5] Hongen Gu, Lan Qi *et al.*; *Opt. Commun.*, 1989, **70**, No. 2 (Feb), 141.
- [6] J. Nahum; *Phys. Rev.*, 1967, **158**, No. 3 (Jun), 814.
- [7] L. F. Mollenauer; *Opt. Lett.*, 1980, **5**, No. 5 (May), 188; *Opt. Lett.*, 1981, **6**, No. 7 (Jul), 342.
- [8] 于意仲等; 《光学学报》, 1986, **6**, No. 2 (Feb), 149.
- [9] D. M. Hofman *et al.*; *J. Phys. (C)*, 1985, **18**, No. 2 (Jan), 443.

## Study on photoionization of NaF and NaF:Mg<sup>++</sup> centers

GU HONGEN

(Department of Physics, Tianjin University)

QI LAN

(Department of Water Resources and Harbour Engineering, Tianjin University)

(Received 7 May 1989; revised 30 July 1989)

## Abstract

A lot of F<sub>2</sub><sup>+</sup> centers can be created by radiating the colored NaF and NaF:Mg<sup>++</sup> crystals with 337 nm, 380 nm and 510 nm pulsed lasers. The transformation from F<sub>2</sub><sup>+</sup> to (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> centers in the NaF:Mg<sup>++</sup> crystals radiated by the pulsed lasers are observed.

**Key words:** photoionization; NaF and NaF:Mg<sup>++</sup> crystals; F<sub>2</sub><sup>+</sup> and (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sup>\*</sup> centers.