

着色 KCl 和 KBr 晶体色心的光谱特性 及其零声子跃迁*

顾洪恩

(天津大学物理系, 天津 300072)

摘 要 详细研究了不同温度下着色 KCl 晶体 R_2 心和 756.6 nm 零声子线以及着色 KBr 晶体 R_2 心零声子线的产生. 利用恰当的热处理, 可产生和增强零声子线, 并给出了相应的物理解释.

关键词 KCl 和 KBr 晶体, 色心光谱, 零声子跃迁.

1 引 言

从离子晶体色心的低温光谱所获得的有关缺陷的信息, 是研究晶体内电子与声子相互作用的有效手段. 若电子和声子相互作用较弱, 光谱中会出现零声子线. 零声子线具有非均匀加宽光谱特征, 谱线为高斯分布. 位于近红外波段的零声子线, 可与现有商品半导体激光波长相匹配, 已被用于光谱烧孔和高分辨率激光光谱等领域. 着色的 KCl 和 KBr 晶体可在近红外波段提供较多的零声子线, 因而被人们所重视.

有关 KCl 和 KBr 晶体的着色和光谱特性, 可见早期报道^[1]. 本文旨在对 KCl 和 KBr 晶体着色和低温光谱特性进行研究, 为零声子线的应用提供依据.

2 实验结果

实验所用 KCl 和 KBr 晶体经研磨和抛光后在室温条件下分别采用 γ 射线(钴源)辐照(剂量为 3×10^7 R)和电子束(1.5 MeV, $1.0 \mu\text{A cm}^{-2}$)轰击(时间为 30 min)使之着色. 辐照和轰击结束后, 将晶体置于暗处, 经色心聚集后达稳定. 吸收谱的测量是在岛津 UV-240 型分光光度计上进行的, 并用 Air-Products 型制冷机使晶体降温. 部分晶体着色后经小型控温仪加热处理.

2.1 KCl 晶体

在室温下经电子束轰击着色的 KCl 晶体外观为紫色, 从室温吸收谱(图 1 曲线 a1)可观测到四个较强吸收峰, 它们位于 558、669、736 和 823 nm, 分别对应 F、 R_1 、 R_2 和 M 带^[2]. 利用 Smakula 公式, 估算出 F、 R_1 、 R_2 和 F_2 心浓度分别为 5.1×10^{18} 、 0.8×10^{16} 、 1.3×10^{16} 和

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1993 年 4 月 13 日; 收到修改稿日期: 1993 年 6 月 11 日

$3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 当晶体温度降至 10 K 时, 相应峰值分别移到 536、655、730 和 798 nm 处, 并且 K 带(466 nm)^[3]出现(图 1 曲线 a2). 从图 2 曲线 a1 可以看到, 在 742 nm 处出现一条零声子线, 它的声子边带分别位于 736 和 734 nm 处. 该零声子线属于 R_2 心^[1].

将该 KCl 晶体在 390 K 温度下加热 15 分钟后, 测得其吸收谱如图 1 曲线 b1 和 b2 所示. 热处理前后的室温吸收谱无明显差别, 但从 10 K 吸收谱可知, 变化是相当明显的. 晶体经热处理后, R_2 心零声子线变得非常强, 但位置未变, 并且在 756.6 nm 处出现一条新的吸收线(图 2 曲线 b1). 该线以前在含有 Na^+ 的 KCl 晶体中已被观测到, 它属于 Na^+ 扰动的 R 心^[3].

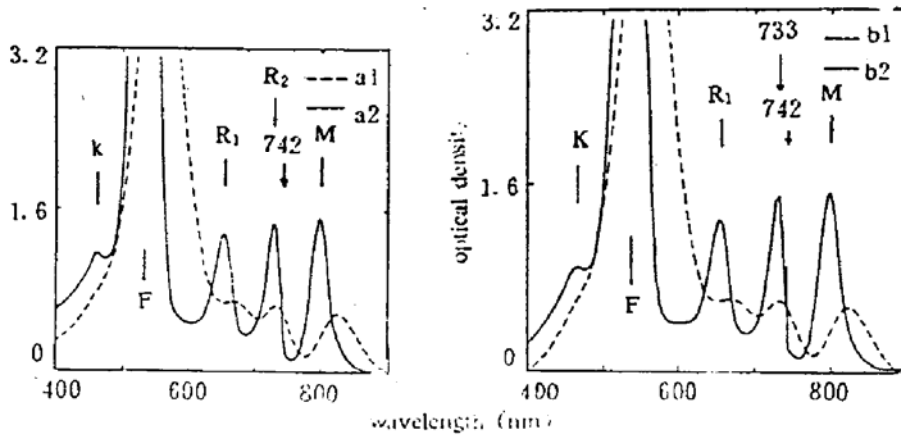


Fig. 1 Absorption spectra of an electron-bombarded KCl crystal measured at RT and LT. a1 and a2 are measured at 290 and 10K respectively after the electron bombardment. b1 and b2 measured at 290 and 10K respectively after the colored crystal was heated at 390 K for a period of 15 min

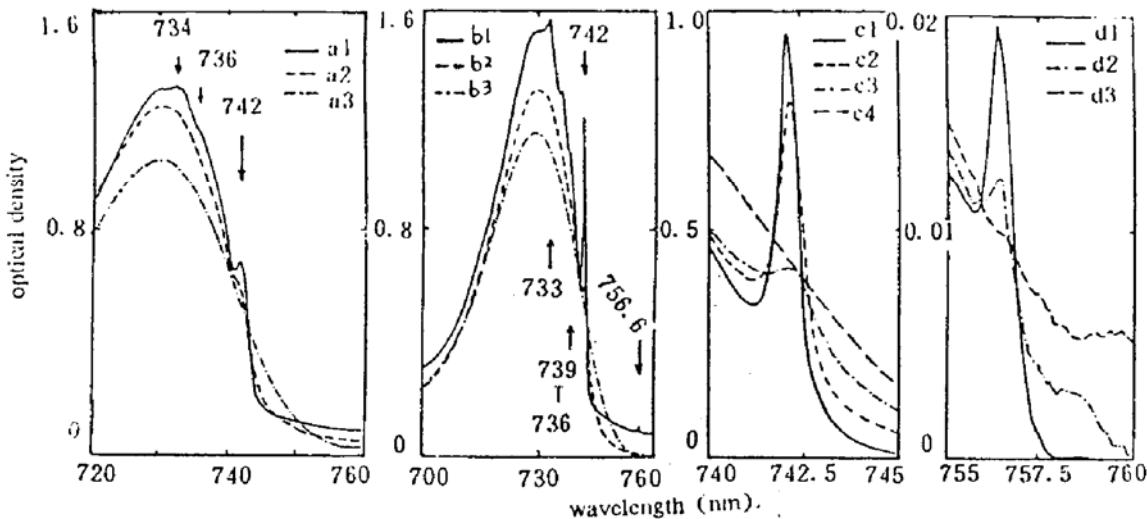


Fig. 2 Absorption spectra of the crystal as in fig. 1 measured at LT. a1, a2 and a3 are measured at 10, 35 and 77 K respectively before the annealing. b1, c1 and d1 measured at 10K after the annealing. c2 and d2 measured at 20 K. b2, c3 and d3 measured at 40 K. b3 and c4 measured at 77 K

为了研究零声子线随温度的变化关系, 测量了着色 KCl 晶体在不同温度下的吸收谱. 在 35~40 K, R_2 零声子线已变得很弱, 其余吸收线皆消失(图 2 曲线 a2 和 b2). 在 77 K, 所有线皆消失(图 2 曲线 a3 和 b3). 从图 2 曲线 c1 和 d1 可知, R_2 心零声子线和 756.6 nm 零声子线在 10 K 时的 FWHM 线宽约为 0.50 nm; 在 20 K 时, R_2 心零声子线线宽为 0.62 nm, 峰值从 742.0 nm 移至 742.1 nm(图 2 曲线 c2); 在 40 K, 该线已相当弱, 并在 77 K 时基本消

失(图 2 曲线 c3 和 c4). 在 20 K 时, 756.6 nm 线已相当弱, 并在 40 K 时基本消失(图 2 曲线 d2 和 d3).

2.2 KBr 晶体

在室温下经 γ 射线辐照着色的 KBr 晶体呈纯蓝色, 从其室温吸收(图 3 曲线 a2)可知, 只有很宽的 F 带出现, F 心浓度约 $4.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 在 10K 时, 在 724 和 882 nm 处又出现三个吸收峰, 它们分别对应 R_1 、 R_2 和 M 带^[4](图 3 曲线 a1, 其中 F_2 心浓度约为 10^{15} cm^{-3}), 并在 815.8 nm 处观测到一条零声子线, 其当属于 R_2 心^[1](图 4 曲线 a1), 此零声子线的 FWHM 线宽约为 0.30 nm(图 4 曲线 b1). 当晶体温度从 10 K 升高时, 零声子线强度减弱, 大约在 20 K 时基本消失(图 4 曲线 b2).

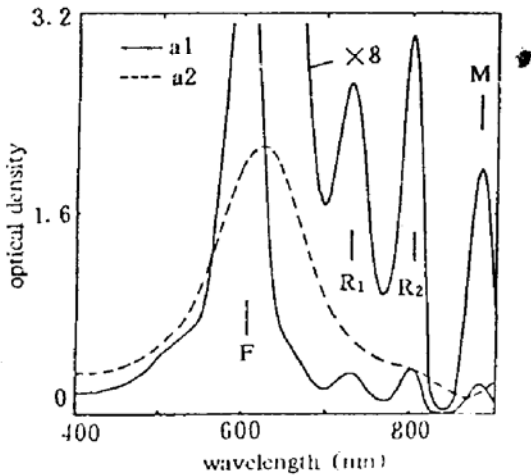


Fig. 3 Absorption spectra of a γ -rayed potassium bromide crystal measured at RT and LT. a1 and a2 are measured at 10 and 290 K, respectively

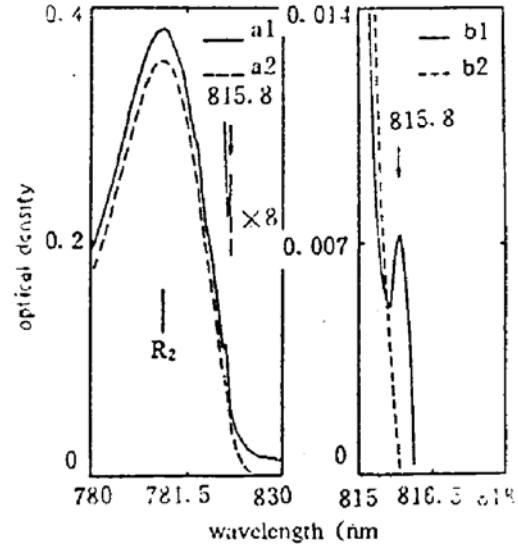


Fig. 4 Absorption spectra of crystal as in Fig. 1 measured at LT. a1 and b1 measured at 10K. a2 and b2 are measured at 20 K

在室温下经电子束轰击着色的 KBr 晶体的吸收谱与 γ 射线辐照着色的情况类似, 室温和 10 K 时吸收峰位置完全相同(图 5 和图 6), 但 R_2 心零声子线的位置和半宽度略有不同. 在 10 K 时, R_2 心零声子线位于 816.3 nm 处, 线宽约为 0.45 nm.

3 分析与讨论

3.1 KCl 晶体零声子线增强和产生的物理机制

着色 KCl 晶体经适当热处理后, 不但能增强原有的零声子线, 还能产生出新的零声子线(756.6 nm 线), 这一点已被多次实验所证实(见图 2 曲线 a1 和 b1). 用热处理来增强零声子线的方法早有应用^[5]. 作者认为, 所有的零声子线本应在着色晶体的低温光谱中被观测到, 但由于在晶体着色, 色心聚集、光热处理或存储过程中, 一些零声子线有可能已被永久地漂白或“烧掉”(例如光化学烧孔), 仅剩较强的零声子线. 适当的热处理可以释放被陷的电子, 从而恢复了色心的零声子跃迁能力, 故能增强或产生零声子线. 本文的结果, 就是属于增强型.

此外, 因所用的 KCl 原料并未经特别提纯, 晶体中仍含有一定量的杂质. 经 PHI-S300ESCA 系统 X 射线光电子能谱分析测定, 晶体中含有一定量的 Na^+ , 浓度约为 0.038

wt%. 所以观测到的 756.6 nm 零声子线(图 2 曲线 b1)应该归结为 Na^+ 扰动的 R 心, 与文献 [3] 中报道的测量结果相符合.

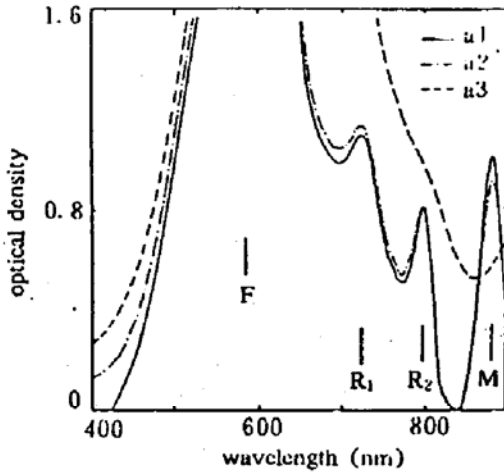


Fig. 5 Absorption spectra of an electron-bombarded potassium bromide crystal measured at RT and LT. a1, a2 and a3 are measured at 10, 30 and 290 K, respectively

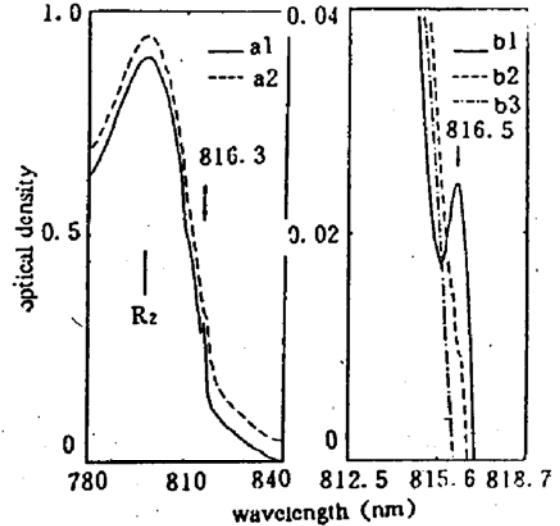


Fig. 6 Absorption spectra of the crystal as in fig. 3 measured at LT. a1 and b1 are measured at 10 K. (a2) and (b2) measured at 20 K. (b3) measured at 30 K

3.2 KBr 晶体着色方法对零声子线的影响

从获得的结果看, 经 γ 射线辐照和电子束轰击着色的 KBr 晶体零声子线的位置和线宽有很小的差别, 这说明零声子线的性质与着色条件有关, 而以往人们没有注意到这一点^[6]. 引起差别的可能原因是不同的着色过程在基片中产生不同的局域环境, 从而导致零声子线的中心波长和线宽的不同.

4 结 论

从着色 KCl 和 KBr 晶体低温光谱可以观测到几条较强的零声子线, 随着晶体温度的升高, 这些零声子线的强度降低、线宽增加以及中心波长向长波方向移动, 直至消失. 采用不同的着色方法可以使零声子线的位置和线宽产生微小的差异, 而利用恰当的热处理可产生和增强零声子线.

在本文的实验过程中, 李文成同志提供小型制冷机, 俞平同志提供小型控温仪, 上海光学仪器研究所范福昌同志和中国科学院上海光机所王人淑同志提供部分晶体, 天津市辐照中心陈范欣和李浩两位同志辐照所用晶体. 作者在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] D. B. Fitchen, R. H. Silsbee, T. A. Fulton *et al.*, Zero-phonon transition of color centers in alkali halides. *Phys. Rev. Lett.*, 1963, 11(6): 275~277
- [2] I. Schneider, H. Rabin, Ionized electron centers in alkali halide crystals. *Phys. Rev. (A)*, 1965, 140(A): 1983~1991.
- [3] J. Rolfe, S. R. Morrison, Absorption spectra of F-aggregate centers in KCl crystals. *Phys. Rev.*, 1977, 15(6): 3211~3224
- [4] M. Hirai, M. Ikezawa, M. Ueta, F' type new absorption bands associated with complex centers in alkali halide

crystals. *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, 17(9): 1483~1488

- [5] A. Kikuchi, K. Ozawa, Induced F aggregate centers in NaF crystals. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1973, 18(2): 567~578
- [6] C. B. Pierce, Discrete phonon and zero-phonon optical absorption spectra in alkali halides. *Phys. Rev. (A)*, 1964, 135: 83~86

Spectral Properties and Zero-Phonon Transitions of Color Centers in Colored KCl and KBr Crystals

Gu Hongen

(Department of Physics, Tianjin University, Tianjin 300072)

(Received 13 April 1993; revised 11 June 1993)

Abstract The production, observation and thermostability of the zero-phonon lines of R_2 center and 756.6 nm in colored KCl crystals and R_2 center in colored KBr crystals are investigated in detail. The proper thermal annealing was used for strengthening the zero-phonon lines. The related explanation is given in this paper.

Key words KCl and KBr crystals, color center spectrum, zero-phonon transition.

我国第一部红外(2~5 μm)光纤通信专著

干福熹院士所著的《超长波长(2~5 μm)红外光纤通信》(山东科技出版社出版, 1994)一书系统地介绍了新一代光纤通信领域中的一个重要分支——超长波长红外光纤通信的发展现状、基本原理、关键技术及相关的单元器件, 是一部系统描述超长波长(2~5 μm)红外光纤通信的专著, 具有很高的学术水平和实用意义。

光纤通信技术的发展为人类带来了巨大社会和经济效益。在未来的光通信领域中, 相干光纤通信、光孤子光纤通信和超长波长(2~5 μm)红外光纤通信具有强大发展生命力, 将会在信息容量、传输速率和远距离无中继的光通讯方面引起重大变革, 获得更大发展。

本书第一章扼要地介绍了光纤通信的发展, 包括石英玻璃光纤、有源器件无源器件及光纤通信系统。第二章介绍新的光纤通信系统, 包括相干光纤通信、孤子光纤通信和超长波长红外光纤通信。第三章是氟化物红外玻璃和光纤, 包括重金属氟化物玻璃系统、氟玻璃物理化学性质、氟玻璃制备和光纤拉制, 第四章为氟玻璃和光纤的光学性质, 包括氟玻璃色散测量、氟玻璃和光纤的光学色散计算、氟化物玻璃和光纤的红外吸收。第五章, 氟化物玻璃和光纤中的缺陷及其与损耗之间的关系, 主要内容是氟玻璃和光纤的散射及损耗测量、氟玻璃中杂质引起的光吸收、氟玻璃和光纤中缺陷生成及分析、缺陷与光纤损耗的关系。第六章是红外(2~5 μm)半导体激光器, 包括铅盐半导体激光器和 III-V 族半导体激光器。第七章, 红外(2~5 μm)半导体探测器, 包括红外半导体探测器的主要特性和测量、红外 HgCdTe 半导体探测器、红外 III-V 族半导体探测器和铅盐半导体探测器。第八章红外光纤放大器和激光器, 主要讲述掺杂稀土离子玻璃光纤的制备和性质、稀土离子在氟玻璃光纤中的光谱性质、稀土掺杂的石英光纤激光和放大器、掺杂稀土离子氟玻璃光纤激光器和放大器。第九章, 中红外(2~5 μm)光纤信息传输实验和展望, 包括中红外光纤传输系统的发展和氟化物光纤的图像传输。第十章, 中红外(2~5 μm)光纤和元件的近期应用, 主要介绍红外光纤的能量传输系统、红外光纤遥感谱仪、红外光纤温度传感器和频率上转换激光器。

全书文字简洁, 图文并茂, 对光纤通信工作者、科学研究人员、高校教师和研究生、高年级学生是一本有益的参考资料。

(李锡善)