

NaF : OH⁻ 晶体色心及其在氮分子激光照射下的光谱特性

冯志萍 王存达 俞平 万良凤

(天津大学物理系, 天津 300072)

摘 要 对 NaF 晶体和 NaF : OH⁻ 晶体在电子束辐照前后及在氮分子激光作用下的红外和紫外光谱进行了研究。认为激光强度能否使 OH⁻ 分解, 决定着 F₂⁺ 心的再生或退电离。

关键词 NaF : OH⁻, 色心, 辐射化学, F₂⁺ 心.

1 引 言

电子束辐照晶体时, 可以产生多种电子型色心, 如 F 心和 F 心的聚集心。晶体中适量掺入杂质可以改善部分色心的光和热性质。NaF 晶体的 F₂⁺ 心激光调谐范围为 0.8~1.1 μm, 它可作某些激光泵浦源。但 F₂⁺ 心的热稳定性差。所以对掺杂晶体 F₂⁺ 心的研究已有报道^[1,2], 并认为掺入 OH⁻ 或 O²⁻ 可以稳定 F₂⁺ 心。我国的学者在这方面的研究大多是对 LiF 晶体进行的, 对 NaF 及其掺杂晶体的研究工作做得还不多。国外学者着重研究着色过程中 OH⁻ 如何稳定 F₂⁺ 心, 而对后期应用的光学特性研究不多。本文的工作是通过 NaF : OH⁻ 晶体在电子束辐照着色前后以及在氮分子 337 nm 光脉冲照射下的光谱分析, 了解 OH⁻ 在晶体色心中起的作用和各种光化学变化过程及其物理机制。

2 实验方法和结果

溶解理面切片抛光的 NaF 和 NaF : OH⁻, 用日本产的紫外可见分光光度计 UV-240 和美国产的 5DX 红外光谱仪对其 190~900 nm 和红外 4000~4600 cm⁻¹ 的吸收光谱分别进行检测, 了解其辐照前的光谱特点。然后在室温下用天津市技术物理所 Van-De-Graaff 电子加速器的电子束辐照着色。辐照电子束能量为 1.5 MeV, 束流为 0.8 μA/cm²。着色后的样品和着色后又经氮分子 337 nm 的脉冲照射的样品再分别进行吸收检测。氮分子激光器的单脉冲能量密度为 2 mJ/cm²。

晶体经电子束室温辐照 5 min 着色。从辐照着色的外观看, 不掺杂的晶体呈粉红色, 而掺 OH⁻ 的晶体略显黄绿色。两天后测得它们的吸收谱分别如图 1 和图 2(b) 所示。从图 1 和图 2(b) 的曲线可以看出, F₂⁺ 心的吸收峰在不掺杂晶体中几乎看不到, 而掺杂晶体中的却很

明显,甚至在室温存放数月后仍然存在,说明掺 OH⁻ 后,确实可以使 F₂⁺ 心得到稳定。此外, F₂ 心的吸收峰比不掺杂晶体的低,说明辐射过程中 F 心不易聚集成 F₂ 心。比较图 2(a)和图 2(b)还可以看出掺杂晶体在辐照后明显地多了 220 nm 和 285 nm 的两个 O²⁻-Va⁺,说明在辐照过程中形成了 O²⁻ 离子。

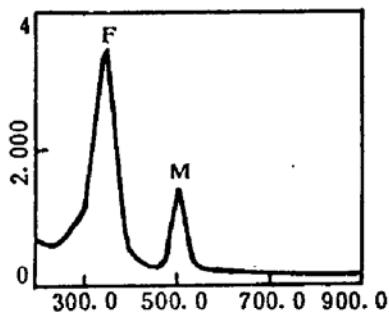


Fig. 1 The absorption spectrum of coloured pure NaF crystal. The thick of the sample is 1.041 mm

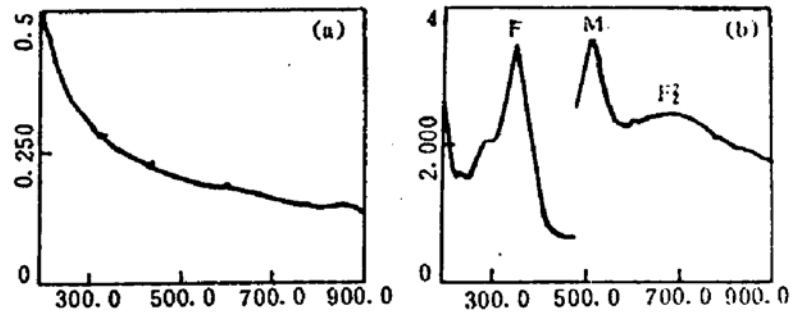


Fig. 2 The absorption spectra of uncoloured (a) and coloured (b) NaF : OH crystals. The thick of the sample is 1.198 mm

图 3 是着色前后掺 OH⁻ 晶体的红外谱。着色后掺 OH⁻ 晶体吸收谱与着色前的相比主要是多了 1972 cm⁻¹ 和 847.7 cm⁻¹ 两个明显的吸收峰和一系列 O_nH_n 吸收峰。1972 cm⁻¹ 的峰是 H⁻ 引起的吸收, 847.7 cm⁻¹ 的峰是被称为 U 心的吸收峰, 它是 H⁻ 离子代替 F⁻ 离子导致的吸收^[4-6]。

图 4 所示的是掺 OH⁻ 晶体着色后在氮分子 337 nm 激光漂白下的变化过程的紫外吸收谱。可以看出 F 心及其 F₂ 心、F₂⁺ 心都很快被漂白, 两个 O²⁻-Va⁺ 心却非常稳定。作者经过多个样品的反复检测, 没有发现类似于 NaF : Mg²⁺ 的 F₂ 心向 F₂⁺ 心的转化过程^[7]。

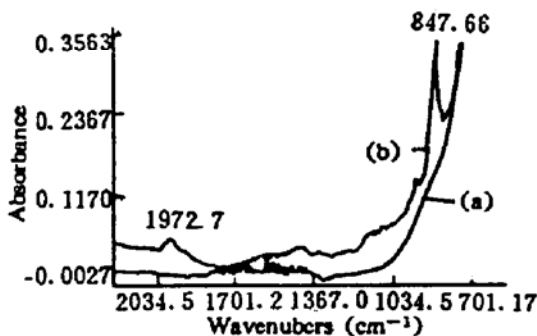


Fig. 3 The I. R. spectra of uncoloured. a and coloured; b NaF : OH⁻ crystal

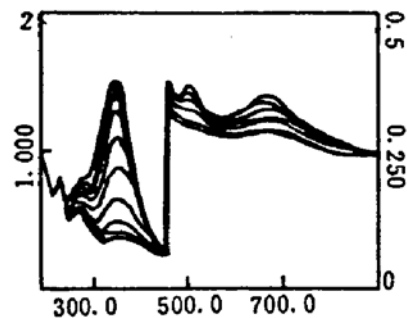
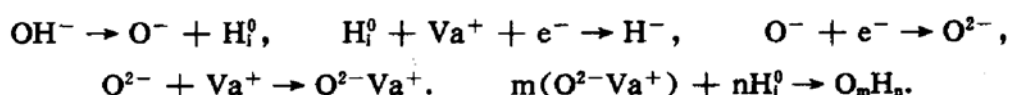


Fig. 4 The absorption spectra of coloured NaF : OH crystal under the irradiation of N₂ pulsed laser

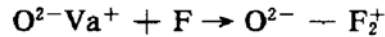
升温实验说明 O²⁻-Va⁺ 复合体在 150°C 时还是稳定的, 而在 190~900 nm 范围内的其它吸收峰都不稳定了。

3 讨 论

由于在电子束辐照过程中 OH⁻ 被打开成为 O²⁻ 和 H⁻, 出现 O²⁻-Va⁺ 复合体和 H⁻、O_nH_n 吸收峰, 所以该过程的化学反应可以用下式表述:



由于 $O^{2-}Va^+$ 的迁移能是 $1.3 \text{ eV}^{[5]}$ 。在辐照过程中很容易移动到 F 心附近, 形成稳定的 $O^{2-}-F_2^+$ 复合体, 这使得不掺杂样品在室温下不稳定的 F_2^+ 心变得相对稳定。而 F 心本身的聚集得到抑制。即:



着色样品下在紫外光照射下 F 心、 F_2 心和 $O^{2-}-F_2^+$ 都很快被漂白, 主要是因为 F 带光可以使 F 心和 F_2 心电离, 即:



对于掺 Mg 的 NaF 晶体, 由于杂质的电子陷阱作用, 减少了 F_2^+ 心退电离的可能性。所以掺这种杂质的晶体在氮分子激光照射下 F_2 心能不断地被电离成 F_2^+ 心, 而且在室温下能稳定数日^[7]。对于掺 OH^- 的晶体, 从辐射过程中 OH^- 的分解看, OH^- 也要吸收大量的电子, 晶体中游离的电子较少, 所以 F_2^+ 心比在不掺杂晶体中要稳定。但在 N_2 分子激光照射下, F_2^+ 心不是再生, 而是很快被漂白, 说明在此过程中, 并没有象 Mg^{2+} 那样的电子陷阱, 或者说氮分子激光不足以使 OH^- 分解。文献[5]中也报道了在氮分子激光照射下, 红外吸收谱没有明显变化的实验结果, 说明 OH^- 分解过程主要是在电子束的轰击下产生的。作者认为影响 F_2^+ 心再生的因素主要有两个; 一是着色后的晶体是否有尚未变成二价的一价氧 O^- , 若存在一价氧, 它对电子有很强的吸附作用, 所以 F_2^+ 心可以再生。Lobanov 等人^[6]已从实验中发现, 掺 O^- 和 OH^- 两种杂质可有效地稳定 F_2^+ 。二是激光的强度起着决定性作用。如果激光的强度达到可以使 OH^- 电离的程度, 那么 F_2^+ 心就该再生, 而不是退电离。在本文的实验中激光强度达不到这一点。由于 F 心和 F_2 心的电离, 一方面使 $O^{2-}-Va^+$ 与 F 心复合的可能性减少, 另一方面由于电离产生出的电子又被 F_2^+ 心吸收, 所以 F_2^+ 心也很快被漂白。在室温存放时, 由于热运动不足让 $O^{2-}-Va^+$ 迁移, 所以在辐照过程中产生的 $O^{2-}-F_2^+$ 心是可以存在较长时间的。

结 论 在掺 OH^- 色心晶体中, F_2^+ 心在激光实验中是否稳定, 与照射时所使用激光的光强有关。也与辐照着色后能否有尚未变为 O^{2-} 的 O^- 含量有关。如果激光强度不足以使 OH^- 分解、晶体中没有 O^- , F_2^+ 心是难以再生的。

参 考 文 献

- [1] Gu Hongen, Wan Liangfeng, Qi Lan, Regeneration and laser operation of F_2^+ centers in colored $LiF:OH^-$ crystals. *Chinese Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1988, 7(6): 508~512
- [2] 林远齐, 杨宝成, 李胜华等, $LiF:OH$ 单晶的光谱特性. *中国激光*, 1989, 16(9): 535
- [3] B. D. Lobanov, N. T. Maksimove, P. A. Tsirolnik et al., Oxygen centers in LiF and NaF crystals. *Opt. Spektrosk*, 1984, 56(1): 172~174
- [4] M. L. Meisterich, UV and IR. absorption in OH^- -doped NaF . *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, 29(7): 1119~1125
- [5] L. F. Vorozheikina, N. V. Albutashvili, K. D. Tatishvili, Vibration spectrum of NaF crystals with impurity and radiation-induced defects. *Opt. Spektrosk.*, 1986, 60(3): 535~540
- [6] B. D. Lobanov, N. T. Maksimova, E. D. Isyanva et al., Stabilized F_2^+ centers and radiochemical transformations of oxygen center in $LiF:O, OH$ and $NaF:O, OH$ crystals. *Opt. Spektrosk*, 1987, 63(4): 816~822
- [7] 顾洪恩, 戚蓝, NaF 和 $NaF:Mg^{2+}$ 晶体色心光致电离研究. *光 * 学报*, 1990, 10(1): 25~29

Spectral Properties of NaF : OH⁻ Colour Center Under Irradiation of N₂ Pulsed Laser

Feng Zhiping Wang Cuda Yu Ping Wan Liangfeng

(Department of Physics, Tianjin University, Tianjin 300072)

(Received 30 June 1994; revised 30 August 1994)

Abstract The infrared and ultraviolet absorption spectra of NaF : OH⁻ crystal during the electrolytic coloration process and the irradiation of N₂ pulsed laser were studied. Whether the dissociation of OH⁻ during the coloration process can be taken place under the irradiation of N₂ pulsed laser is considered as the most important fact for stabilization of F₂⁺ centers.

Key words NaF : OH⁻ crystal, colour center, radiochemical, F₂⁺ center.

《中国光学学会科技奖》条例

第一条:为促进我国光学科技事业的发展,激励我国从事光学、应用光学、光学工程等科技工作的中、青年科技人员奋发向上,创新进取,中国科学院院士、中国工程院院士王大珩教授出资在中国科学技术发展基金会设立基金,以其一部分用于《中国光学学会科技奖》的颁发和评选。

第二条:中国光学学会负责《中国光学学会科技奖》的管理和颁发工作。

第三条:《中国光学学会科技奖》设奖范围有两种

1. 全国范围:每两年评选一次,每次 2 名,奖金 10000 元

2. 高校学生:在第七条所列 10 所高等院校(以后视具体情况可作调整)中,每年评选一次,原则上每校每年 1 名,奖金 1500 元

第四条:评选条件:

1. 全国范围奖金:年龄 50 岁以下的中国科技人员,热爱祖国,学风正派,在光学、应用光学有关学科的研究有创新与发展,在国外刊物发表过高水平学术论文或在光学工程技术上有突破性创造,取得明显的经济效益和社会效益。

2. 高校奖学金:热爱祖国,品德端正,身心健康,学习成绩优异,有创新、进取、合群精神,有志为中国光学事业做出贡献,年龄 35 岁以下。

第五条:申报办法

1. 全国范围:申报评选工作从 1996 年开始。由两位不同单位的教授级专家推荐,连同申请书及单位审查推荐材料一式七份于每年 10 月 1 日前寄交《中国光学学会科技奖》全国评选小组办事机构,由全国评选小组进行评选,于年底前公布评选结果并颁发证书和奖金。

2. 高校学生:申报评选工作从 1996 年开始,学校推荐,每年 10 月 1 日前由所在院校的评选小组进行评选申报,并将评选结果及评选材料一式七份报《中国光学学会科技奖》全国评选小组,汇总后由全国评选小组评定(如认为不合格,可不颁发),在年底前公布评选结果,并颁发证书和奖金。

第六条:全国评选小组的组成(包括其办事机构)及各院校的评选小组组长由中国光学学会常务理事会确定。

第一届全国评选小组由下列人员组成:

组长:母国光

成员:干福熹 王之江 邓锡铭 刘颂豪 陈星旦

全国评选小组受中国光学学会领导,并对中国光学学会常务理事会报告工作,其评选过程中所需的必要经费从基金中支付。

第七条:各校的评选小组分别由下列人员任组长,由他们确定各校的评选小组的组成。

北京 大学 王国文 清华大学 金国藩 南开大学 母国光

天津 大学 张以谟 浙江大学 唐晋发 北京理工大学 王 越

长春光机学院 沈 柯 重庆大学 黄尚廉 华中理工大学 李再光

南京理工大学 张保民

第八条:本条例根据具体情况可进行修订,解释及修改权属中国光学学会常务理事会。

第九条:第一届《中国光学学会科技奖》全国评选小组办事机构设在天津南开大学现代光学研究所

联系人:战元龄 邮 编:300071 电 话:(022)3502275 传 真:(022)3502974