

低温下电子束辐照产生 F_2^+ 心及其荧光发射*

张 涛 万良风 阮永丰 郭绍章

(天津大学物理系)

1986 年 6 月 18 日收到

提 要

用自制的低温装置保持 LiF 晶体的温度为 77 K, 同时用电子束辐照, 产生了浓度高达 10^{17} cm^{-3} 的 F_2^+ 心. 并对 F_2^+ 心荧光发射特性进行了实验观测和理论分析.

一、引 言

色心激光器的研究及其应用近年来取得了很大进展^[1]. 特别是 LiF 晶体具有良好的光学特性, 所以对 LiF 晶体色心激光的研究格外引人注目. 目前, LiF 晶体中 F_2^+ 心的室温稳定性已有了很大的提高. 向 LiF 晶体中掺入 $(\text{OH})^-$ 离子是提高 F_2^+ 心室温稳定性的主要方法之一.

鉴于 LiF 晶体 F_2^+ 心激光器正朝着实用化方向发展, 我们对低温下大剂量电子束辐照 LiF 晶体以产生高浓度的 F_2^+ 心以及 F_2^+ 心荧光发射特性进行了较为深入的实验研究. 这无论对于寻找一种有效的产生高浓度 F_2^+ 心的辐照方式, 还是获得较为全面的关于 F_2^+ 心产生和衰减的物理图象都是很有必要的.

二、辐照方式及装置

在绝缘晶体中产生色心的方法主要有附加着色法和辐照损伤法. 我们着重研究了后者. 其中用 Co^{60} 放射出的 γ 射线以及静电加速器产生的高能电子束辐照晶体是辐照损伤法的两种主要方式.

但是, 用 γ 射线辐照晶体通常是在室温下进行的. 文献[2]报道了在室温下用 γ 射线辐照纯 LiF, 在其中产生了 F_2^+ 心. 但数小时后, F_2^+ 心就基本衰减完了.

我们进一步发现, 甚至对于掺有 $(\text{OH})^-$ 离子的 LiF 晶体, 在室温下经 γ 射线辐照后所产生的 F_2^+ 心的浓度仍然不大, 有的甚至达不到激光振荡所要求的浓度.

在研究用高能电子束辐照时我们发现, 室温下辐照 LiF 晶体(包括纯的和掺有 $(\text{OH})^-$

* 中国科学院科学基金资助的课题.

的 LiF 晶体)后产生 F_2^+ 心的效果与室温下用 γ 射线辐照所产生的效果类似. 即也是不能产生高浓度的 F_2^+ 心. 而且在红外 $0.80 \mu\text{m}$ 和 $0.96 \mu\text{m}$ 附近还分别出现 F_3 心和 F_2^- 心的吸收峰(见图 1).

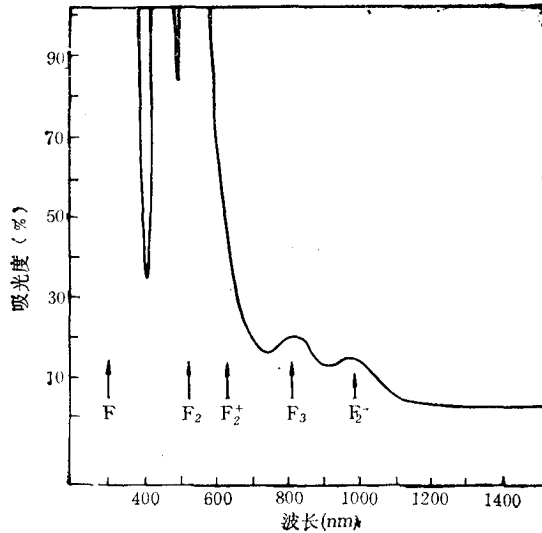


图 1 室温电子束辐照 (1.5 MeV); 样品厚度 2.5 mm

照过程中, 样品通过样品舟而一直与液氮保持接触, 从而就保证了辐照时样品温度能一直保持在 77 K 左右. 图 3 给出了这种装置的示意图, 其中 1 是高能电子束; 2 是需辐照的样品; 3 是样品舟; 4 是液氮; 5 是绝热材料; 6 是钢筒.

在进行低温下电子束辐照实验时, 我们自制了一种低温装置. 这种低温装置由两层不锈钢筒组成; 两层钢筒之间填以绝热材料保温; 内筒盛放液氮. 我们测得了钢筒内的液氮面高度随时间变化的实验曲线(见图 2). 从图 2 中可见, 在近 20 分钟的时间内, 钢筒中液面下降很缓慢. 这为长时间连续的低温辐照提供了保证.

我们还用铝合金做成“样品舟”. 这种样品舟能漂浮在液氮面上, 舟内可放置需辐照的样品. 这样在整个辐

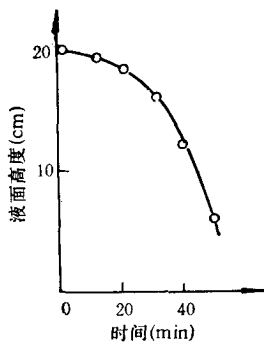


图 2

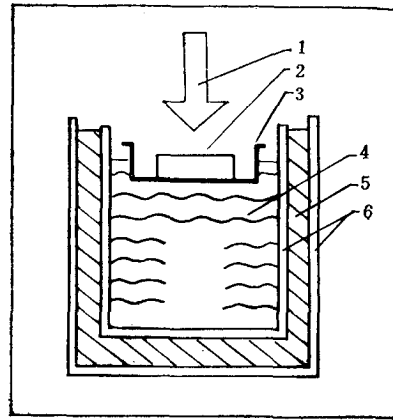


图 3

我们采用这种自制的装置. 在低温下用大剂量电子束辐照了 LiF 晶体. 图 4 给出了经辐照后掺 $(\text{OH})^-$ 的 LiF 晶体中 F_2^+ 心的吸收光谱图.

图 4 是在样品从低温下取出并在室温下放置 15 分钟后测得的. 从图 4 中可见, 在 610 nm 附近有很强的 F_2^+ 心的吸收. 我们用熟知的 Sma kula 公式估算出其中的 F_2^+ 心的浓度为 10^{17} cm^{-3} . 这已达到激光振荡所要求的浓度.

比较上述各种实验结果, 我们确信在低温下用大剂量电子束辐照 LiF 晶体是产生高浓度 F_2^+ 心的有效方法.

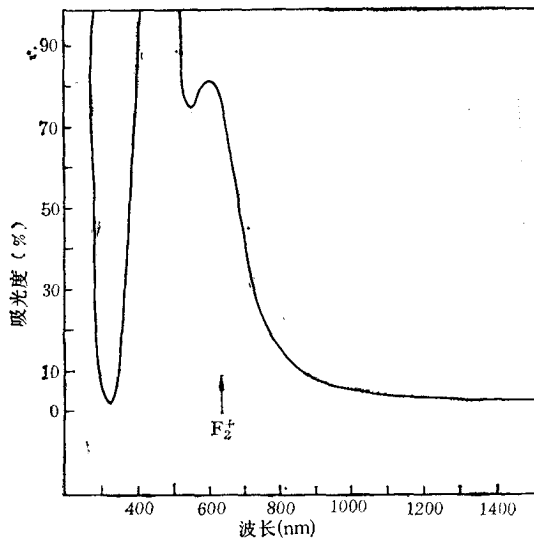
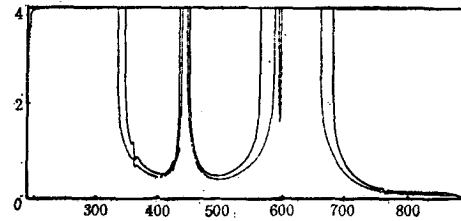


图4 低温电子束辐照(1.5 MeV);样品厚度 2.5 mm



图

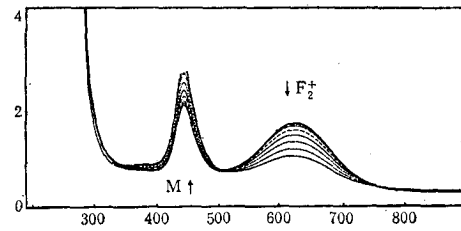
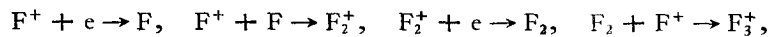


图6 相邻谱线间隔 10 min

三、室温下 F_2^+ 心的变化规律

采用辐照损伤法着色时,入射的高能粒子(电子或 γ 射线)与晶格相互作用,产生两种最基本的点缺陷: F^+ 心和F心。一种普遍的观点是,低温辐照时,在样品中能产生大量的 F^+ 心和F心。当样品温度低于 F^+ 心和F心的可动温度时,这些色心是静止不动的。

当样品温度逐渐恢复至室温时,其内部的 F^+ 心和F心先后达到可动温度。这时样品中的色心会发生如下的聚合反应:



其中 e 为晶体中的自由电子。

我们所用的低温装置使得样品在受大剂量电子束辐照时能一直保持在 77K 左右,因而样品温度低于 F^+ 心和F心的可动温度。 F^+ 心和F心的可动温度为 200—250 K^[3]。

我们在实验中观察到,低温辐照后的 LiF 样品在低温下仍是无色透明的。当把辐照后的样品从液氮中取出,并逐渐使其温度恢复至室温时,样品逐渐呈现出天蓝色,并放出很耀眼的白光,这是色心聚合时所放出的能量。

实验中我们得到了记录有低温下电子束辐照后的样品当其温度从低温逐渐恢复至室温时的吸收光谱图(见图5)。所用样品是掺有 $(OH)^-$ 离子的 LiF 晶体。

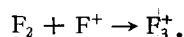
从图5中可见,由于样品升温过程中色心的聚合要释放能量,故初始所测得的F心、M带(包括 F_2 心和 F_3^+ 心)以及 F_2^+ 心的吸收带都很宽,而且峰值都很高,以致最初的几条谱线均看不到这些吸收峰的顶部。对于低温下经大剂量电子束辐照后的纯 LiF 晶体,我们也得到了类似的吸收光谱图。

在样品的升温过程中, F_2^+ 心的形成主要是由于 F^+ 心和F心的聚合。当样品温度与室温达到热平衡后,由于聚合反应的消耗, F^+ 心的浓度将逐渐减小,同时 F_2^+ 心的浓度则趋于一个极大值。

进一步,我们从实验中观测到 F_2^+ 心的吸收峰在下降,而 M 吸收带在升高(见图 6). 这就说明 F_2^+ 心在室温下是不稳定的,它会发生如下的反应:



另外



从上述衰减反应可见, F_2^+ 心的浓度在减少,而 F_2 心和 F_3^+ 心的浓度在增加. 这反映在吸收光谱上即是 F_2^+ 心的吸收峰逐渐降低, M 吸收带则逐渐升高(见图 6).

几十分钟后, F_2^+ 心的衰减趋于缓慢. 这可从图 7 所给出的 F_2^+ 心吸收峰的时间变化谱上看出.

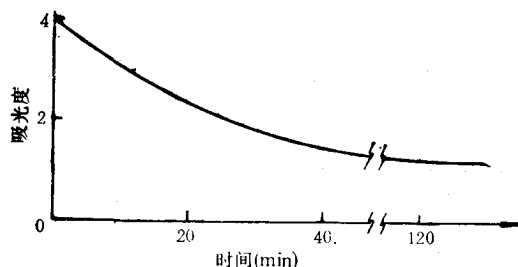


图 7 吸收波长 615 nm

从上述实验结果可知,不论是纯 LiF 晶体还是掺有 $(OH)^-$ 离子的 LiF 晶体,低温下经大剂量的电子束辐照后,在与室温建立热平衡的过程中,这些样品中的 F_2^+ 心都要经历“迅速增加→达到极大→不断衰减→衰减平缓”的过程. 其中,纯 LiF 晶体中所产生的 F_2^+ 心经数天时间后就基本衰减完了. 而掺有 $(OH)^-$ 的 LiF 晶体经辐照后,其中的 $(OH)^-$ 离子会发生分裂. 这些分裂后的离子将极大地提高 F_2^+ 心的稳定性. 所以我们将低温下电子束辐照的掺有 $(OH)^-$ 的 LiF 晶体放置在室温达九个月之久,其中仍有较高的 F_2^+ 心的浓度^[4].

总之,低温下电子束辐照的 LiF 样品中能产生大量的 F^+ 心和 F 心,这是产生高浓度 F_2^+ 心的前提条件.

四、 F_2^+ 心荧光发射时间谱的分析

我们将低温辐照后的样品从液氮中取出,在暗处使其恢复至室温,同时擦去结于样品表面上的白霜. 然后,迅速将样品放入测试仪器中. 图 8 给出了所测得的 F_2^+ 心荧光发射的时间谱.

从图 8 可见,第 I 段时间谱是样品温度刚达到室温时, F_2^+ 心所发射的强荧光的残余部分. 这种强荧光发射要持续几分钟,随后便减少到极小. 当样品温度与室温达到热平衡后, F_2^+ 心的荧光发射又逐渐增大,达到第二个极大值,并且逐渐趋于稳定. 这对应于图 8 上的第 II 段时间谱.

实验中我们选取的激发波长为 615 nm,探测发射光的波长位置固定在 915 nm. 所用仪器为岛津 RF-540 型荧光分光光度计.

我们也测得了低温辐照后纯 LiF 晶体中 F_2^+ 心的荧光发射时间谱. 其谱线形状在最

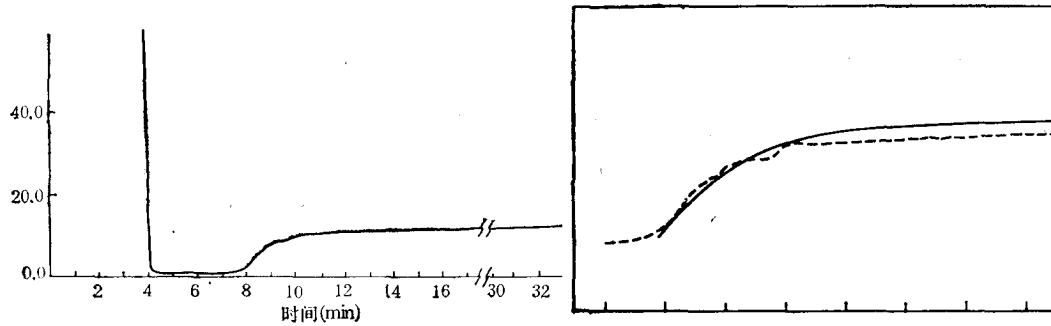
图 8 样品厚度 3.0 mm; $\lambda_{ex} = 615 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 915 \text{ nm}$

图 9

初的几十分钟内与掺 $(OH)^-$ 的 LiF 晶体中 F_2^+ 心的荧光发射时间谱(图 8)完全相似。

在激发光的作用下, 系统中粒子所发出的荧光强度与光源的强度和处于基态的粒子数成正比^[5], 即有

$$I_f = A I_0 \varepsilon l \phi N, \quad (1)$$

式中 I_f 为粒子荧光强度, 本文中即为 F_2^+ 心的荧光强度; A 为检测系统中被荧光所照射的有效面积; I_0 为样品单位表面上接受的光源强度; ε 为单位质量粒子的吸光系数; l 为吸收光程长度; ϕ 为荧光效率; N 为能吸收激发光的粒子总密度。

对于确定的样品和激发光源, I_0, ε, l 和 A 均为常数。记它们的乘积为 K , 则(1)式变为

$$I_f = K \phi N. \quad (2)$$

图 8 中 F_2^+ 心荧光发射峰值随时间的变化谱线正是反映 I_f 随时间变化的曲线。

为了进一步揭示 F_2^+ 心荧光效率随时间的变化规律, 我们用计算机模拟了图 8 中的第 II 段时间谱线, 即样品温度与室温达到热平衡后的荧光发射时间谱。我们发现, 当

$$I_f(t) = 1 - \exp(-1.2t)$$

时, 所得的计算机模拟曲线(实线)与实验曲线(虚线)符合得较好(见图 9)。

我们对其它样品所测得的 F_2^+ 心荧光发射时间谱也进行了计算机模拟。我们发现, 一般地 I_f 可取如下的函数形式:

$$I_f = \alpha [1 - \exp(-\beta t)], \quad (3)$$

式中 α 和 β 均为计算机拟合参量, 且 $\alpha > 0, \beta > 0$ 。

由此我们得到样品温度达到室温后, F_2^+ 心的荧光效率 ϕ 随时间 t 和粒子数密度 N 变化的函数关系。

$$\phi = (KN)^{-1} \alpha [1 - \exp(-\beta t)]. \quad (4)$$

在文献[6]中我们证明了样品在室温下较长的一段时间内, 其中的 F_2^+ 心的衰减类似于化学反应动力学中的二级反应。即有

$$\frac{d[F_2^+]}{dt} = -k[F_2^+]^2, \quad (5)$$

式中 k 为反应速度常数, $[F_2^+]$ 表示样品中 F_2^+ 心的浓度。

解(5)式, 并记 $[F_2^+]_0 = [F_2^+]_{t=0}$, 得到

$$[F_2^+] = \frac{[F_2^+]_0}{1 + k[F_2^+]_0 t} \quad (6)$$

注意到 F_2^+ 心的密度 N 与 F_2^+ 心的浓度等价, 则从(4)和(6)式得到

$$\phi = \frac{\alpha}{K[F_2^+]_0} [1 - \exp(-\beta t)] \{1 + k[F_2^+]_0 t\}. \quad (7)$$

上式给出了当 F_2^+ 心的衰减反应是二级反应时, F_2^+ 心的荧光效率随时间变化的函数关系。

五、结 语

从上述实验结果可见, 在低温下用大剂量电子束辐照 LiF 晶体是产生高浓度 F_2^+ 心的有效方法。低温辐照后的样品中 F_2^+ 心的浓度要经历“迅速增加→达到极大→不断衰减→衰减平缓”的过程。我们实验测得的光谱图反映了 F_2^+ 心的这种变化规律。

用于激活发光中心的 F_2^+ 心, 其荧光效率是一个很重要的物理量。研究 F_2^+ 心荧光发射随时间变化的规律对于加深理解 F_2^+ 心荧光效率的特性无疑是很有意义的。

天津市技术物理研究所李浩老师在电子辐照方面给予大力协助, 作者表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] T. Damm *et al.*, *Opt. Commun.*, 49(1984), 215.
- [2] 王廷籍、张志三, *光学学报*, 2(1982), 445.
- [3] J. H. Crawford, Jr., "Point Defects in Solids" I, Academic Press, New York, (1972), p. 233.
- [4] 张涛等, *物理学报*, 36(1987),
- [5] 朱云贵等, *激光光谱分析法*, 科学出版社, 北京, (1982)69 页.
- [6] 阮永丰、万良风、郭绍章, *中国激光*, 10(1983), 269.

PRODUCTION OF F_2^+ CENTERS BY ELECTRON IRRADIATION AND THEIR FLUORESCENCE EMISSION

ZHANG TAO WAN LIANG-FENG RUAN YONG-FENG GUO SHAO-ZHANG

(Department of Physics, Tianjin University)

ABSTRACT

LiF crystals were irradiated by electron beams at 77 K. F_2^+ centers were then produced in these crystals, the density of which reached as great as 10^{17} cm^{-3} . The fluorescence emission characteristics of the F_2^+ centers were observed, and analysed theoretically.