

KCl:OH⁻ 中 O₂⁻ 色心实验研究*

杨百瑞 张琳

北京师范大学物理系,北京,100875

陈 鸾

北京师范大学分析测试中心,北京,100875

1989 年 3 月 20 日收到

通过调制吸收光谱和电子自旋共振 (ESR) 谱的测量得知,在被高能射线辐照前后, KCl:OH⁻ 中氧的成分主要以 O₂⁻ 的形式存在。O₂⁻ 在样品中的浓度随辐照时间增加而增加,直至 (OH)⁻ 完全被辐照分解。O₂⁻ 有相当强的稳定性,其存在与产生过程对增加 F⁺ 激光色心的稳定性无直接作用。本文还根据 ESR 谱对 O₂⁻ 的能级结构进行了讨论。

PACC: 6170D; 6180; 7630M; 6116N

一、引 言

含有 F⁺ 色心的碱卤晶体制成的近红外激光器的应用价值已在国际上得到了广泛的承认。将 (OH)⁻ 离子掺入碱卤晶体中可提高 F⁺ 色心稳定性这一点也已被实验证明^[1]。张涛等人曾对 LiF:OH⁻ 晶体进行了研究^[2]。我们对另一种掺有 (OH)⁻ 离子的碱卤晶体——KCl:OH⁻ 进行研究后发现其中氧的存在形式在样品接受高能射线辐照前后都与在 LiF:OH⁻ 中有很大的不同。

实验中所用样品为 KCl 中掺入 0.3% KOH 后拉制而成的单晶,对样品进行辐照的 X 射线能量为 40kV × 20mA。调制吸收光谱在 Shimadru UV-365 分光光度计上测得。ESR 谱在 Bruker ER200 电子自旋共振谱仪上测得。

二、调制吸收光谱的测量

在室温下测得,辐照前的样品于波长 204nm 处有较强的 (OH)⁻ 吸收峰,于 240nm 附近有一不太明显的吸收带。后者对应的是氧的分子离子 O₂⁻ 在 KCl 中的吸收带^[3]。为便于观测,对此吸收谱进行调制,作出其一阶导数图(图 1)。图中此吸收带清晰可见。

在室温下对样品进行 X 射线辐照。随着辐照时间的增加, O₂⁻ 吸收峰不断增高(图

* 国家自然科学基金资助的课题

1). 这一增高与 $(OH)^-$ 峰的减弱步调一致, 当 $(OH)^-$ 峰完全消失后, O_2^- 峰也不再增高.

与 $LiF:OH^-$ 不同^[2], 辐照前后始终没有观测到 O^{2-} 离子和 $O^{2-}-F^+$ 偶极子的吸收带 (中心波长分别为 285nm 和 470nm).

我们对经电子束辐照和经 γ 射线辐照的样品也进行了测量, 结果与经 X 射线辐照的样品相同.

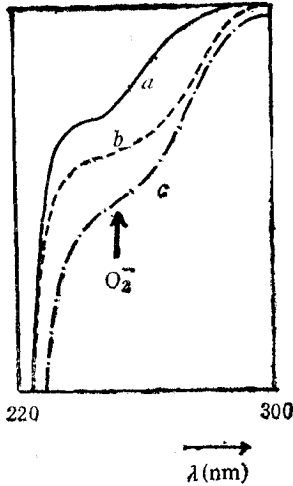


图1 KCl:OH⁻中 O₂⁻ 吸收光谱的一阶导数图

曲线 a 为样品未经辐照; 曲线 b 为样品在室温下经 X 射线辐照 10min; 曲线 c 为样品在室温下经 X 射线辐照 55min

三、ESR 谱的测量

辐照前后的 KCl:OH⁻ 样品中都可以测得 O₂⁻ 的 ESR 谱(图 2).

令外磁场沿晶体(100)平面旋转 45° 角, 即从外磁场 $H \parallel \langle 110 \rangle$ 方向转至 $H \parallel \langle 100 \rangle$ 方向, 每隔 5° 取一 ESR 谱, 所得谱线峰位随角度的变化关系如图 3 所示. 由此看出 KCl 中 O₂⁻ 分子离子具有 D_{2h} 对称性, 对称主轴沿 $\langle 110 \rangle$ 方向. 很容易分析出, 此即 O₂⁻ 分子轴线取向(图 4).

O₂⁻ 外层电子能级图如图 5 所示, 基态为 ${}^2\Pi_g$. O₂⁻ 具有电子自旋 $S = 1/2$, 核自旋 $I = 0$. 在不考虑其未配对电子与晶格离子间的高级超精细作用的情况下, 其自旋哈密顿量为

$$\mathcal{H} = g_e \beta H \cdot g \cdot s. \quad (1)$$

其中 H 为外磁场, s 为等效电子自旋, β 为玻尔磁子, g_e 为自由电子旋磁比, g 为一二阶对称张量.

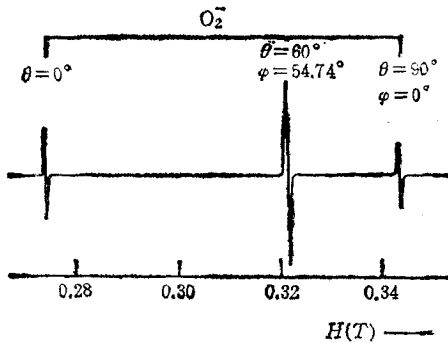


图2 KCl 中 O₂⁻ 的 ESR 谱 $H \parallel \langle 110 \rangle$; $T = 15K; \nu = 9.452GHz$

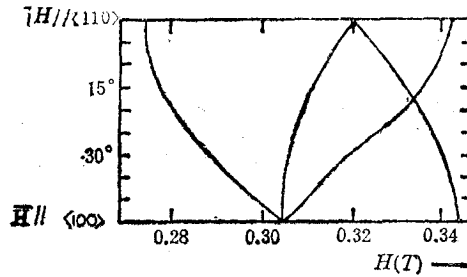


图3 KCl 中 O₂⁻ 吸收峰位随外磁场取向的变化 H 与(100)平面内转动; $T = 15K; \nu = 9.452GHz$

将不考虑自旋-轨道耦合的自由 O₂⁻ 的哈密顿量视作零级, 自旋-轨道耦合和晶体场势能作为微扰, 求至二级, 可得 g 张量的三个主值为

$$g_x = g_e \left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \frac{\lambda}{E} \left[- \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \frac{\Delta}{(\lambda^2 + \Delta^2)^{1/2}} + 1 \right], \quad (2)$$

$$g_y = g_e \left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \frac{\lambda}{E} \left[\left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \frac{\Delta}{(\lambda^2 + \Delta^2)^{1/2}} - 1 \right], \quad (3)$$

$$g_x = g_e + 2 \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

其中 z 为分子轴线取向, x 为未配对电子电子云分布方向, λ 为自旋-轨道耦合常数, Δ , E 的意义见图 5.

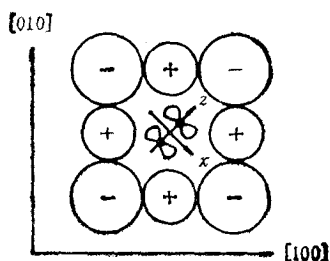


图4 KCl 中 O₂⁻ 结构示意图
⊕为 K⁺ 离子; ⊖为 Cl⁻ 离子

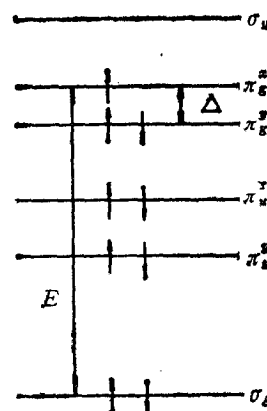


图5 O₂⁻ 外层电子在立方晶体场中能级分布示意图

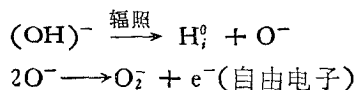
由 ESR 谱线的测量可得,对于 KCl 中的 O₂⁻, $g_x = 1.9514 \pm 0.0002$, $g_y = 1.9550 \pm 0.0002$, $g_z = 2.4359 \pm 0.0002$, 其中 $x//[1\bar{1}0]$, $y//[001]$, $z//[110]$. 将以上值代入(2),(3)两式,可得 $\lambda/\Delta = 0.22$, $\lambda/E = 0.0023$. 由 $\lambda/\Delta = 0.22$ 代入(3)式,可得 $g_x = 2.4320$, 与实测 g_x 值有一差值,这是由于晶体场对角动量的影响为各向异性的结果.

光谱测量同样可以对 O₂⁻ 的能级分布提供很有用的资料. 在这方面, Zeller 等人已作了不少工作^[4], 这里不再重述.

四、分析与讨论

以上实验可以证明,当 (OH)⁻ 离子浓度不太高时,在辐照前后, KCl:OH⁻ 晶体中氧主要以 O₂⁻ 的形式存在. O₂⁻ 在晶体中占负离子位,分子主轴平行<110>方向(图 4).

我们曾分别对真空中生长的、不掺任何含氧离子的 KCl 样品和空气中生长的、不掺任何含氧离子的 KCl 样品在辐照前后分别进行了调制吸收光谱与 ESR 谱的测量. 结果发现前者无 O₂⁻ 存在,后者中有 O₂⁻ 存在,但其谱线强度在辐照前后无十分明显的变化. 结合我们在第一个问题中所述的实验结果,可以说明: 辐照前样品中的 O₂⁻ 部分来自空气中的氧和水汽,部分是 (OH)⁻ 在晶体生长过程中分裂的产物. 辐照使 (OH)⁻ 分裂,其中氧的成分主要生成了 O₂⁻, 过程如下:



而在 $\text{LiF}:\text{OH}^-$ 中,氧的主要存在形式为 O^{2-} 和 $\text{O}^{2-}\text{-F}^+$ 偶极子. 这可能是 LiF 的晶格常数较小,不利于 O_2^- 存在的缘故.

O_2^- 是一个十分稳定的结构. 我们曾将辐照后的 $\text{KCl}:\text{OH}^-$ 样品加热至 300°C 并保持 5min 后冷却至室温. 吸收光谱测量表明 O_2^- 并没有减少,这说明它在 300°C 时仍是稳定的. 又将样品加热至 450°C , 保持 5min 后冷却至室温,这时部分氧与氢重新结合生成 $(\text{OH})^-$,但样品中仍有相当数量的 O_2^- 存在.

我们还对不同温度下经 X 射线辐照的样品进行了 ESR 测量,发现在辐照时间相同的前提下,在 LNT 至室温的范围内, O_2^- 色心在样品中的浓度随辐照温度的升高而增加. 这是因为低温下对 $\text{KCl}:\text{OH}^-$ 的辐照除生成 O_2^- 以外,还同时生成其它含氧结构,如 HO_2^{19} ,而后者浓度随辐照温度升高而减小的缘故.

现已发现,高浓度掺氧 KCl 中的 O_2^- 本身就可以作激光输出^[6].

如文献[2]所述, $\text{LiF}:\text{OH}^-$ 中 $(\text{OH})^-$ 离子的掺入能提高 F_2^+ 色心稳定性的原因主要是: $(\text{OH})^-$ 分解的产物 H^+ 可作为电子陷阱,另一产物 O^{2-} 的存在可提高 F_2^+ 色心的结合能并降低其电子亲和能. 但 $\text{KCl}:\text{OH}^-$ 的情况与此有很大不同; O_2^- 在生成过程中不但不会俘获晶体中的自由电子,反而会释放出自由电子. O_2^- 的存在也不会提高 F_2^+ 色心的结合能或降低其电子亲和能. 所以 O_2^- 分子离子对 F_2^+ 色心的稳定作用并无直接影响. KCl 中 $(\text{OH})^-$ 离子的作用是一个较 $\text{LiF}:\text{OH}^-$ 中 $(\text{OH})^-$ 离子的作用更为复杂的问题. 关于这一点,我们将另作讨论.

[1] W. Gellermann *et al.*, *Phys. stat. sol.*, (a)57 (1980),411.

[2] 张涛、万良风、阮永丰、郭绍章,物理学报,36(1987),401.

[3] F. Fisher *et al.*, *Zeitschrift für Physik*, 189 (1966), 79.

[4] H.R. Zeeler *et al.*, *Helvetica Physica Acta*, 40 (1967), 873.

[5] 杨百瑞, Thesis, Submitted to the Universitaire Instelling Antwerpen (1983).

[6] S. R. Wilk *et al.*, *Opt. Comm.* 47 (1983), 404.

EXPERIMENTAL STUDIES ON O₂⁻ IN KCl:OH⁻

YANG BAI-RUI ZHANG LIN

Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing, 100875

CHEN LUAN

Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing, 100875

(Received 20 March 1989)

ABSTRACT

It is identified by the modulated optical absorption spectra and ESR spectra that the main form of the oxygen components in KCl:OH⁻ is O₂⁻. The density of O₂⁻ in the sample increases with the increasing of the irradiation time until the(OH)⁻ ions are completely destroyed by irradiation. O₂⁻ is a very stable radical, but no direct effects on the stability of F₂⁺ centers are detected. The energy configuration of O₂⁻ is also discussed according to the ESR data.

PACC: 6170D; 6180; 7630M; 6116N