

MgF₂ 单晶的 THz 光谱研究*

侯碧辉^{1)†} 邵 萌¹⁾ 徐新龙²⁾ 汪 力²⁾ 王吉有¹⁾ 范志达³⁾

1) 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

2) 中国科学院物理研究所光物理国家实验室, 北京 100080)

3) 人工晶体研究院, 北京 100018)

(2006 年 3 月 6 日收到 2006 年 5 月 17 日收到修改稿)

利用 THz 时域光谱技术对 MgF₂ 晶体(样品 1)和 MgF₂:Co 晶体(样品 2)在 0.5—2.5 THz 的吸收特性进行了研究. 在 0.5—2.5 THz 波段, 样品 1 吸收系数 $\alpha(\nu)$ 随频率 ν 增加而增大, 最大值为 24 cm⁻¹. 样品 2 的吸收系数比样品 1 大得多. Co 掺杂使晶格吸收带边向低频移动, 而且样品 2 在 1.9 THz 有吸收峰, 吸收系数达到 70 cm⁻¹, 由此求出 F⁻-Co²⁺ 离子键伸缩振动的键力常数 K 为 3.40×10^{-2} N/cm. 这一结果表明, THz 光谱分析有可能成为研究晶体化学键的一种重要手段.

利用光学常数之间的关系计算了两个样品在 0.5—2.5 THz 的介电函数的实部 $\epsilon_1(\nu)$, 得到样品 1 的 $\epsilon_1(\nu)$ 值在 4.67 至 4.73 之间, 样品 2 的 $\epsilon_1(\nu)$ 值在 4.62 至 5.01 之间.

关键词: THz 辐射, 光谱, MgF₂ 晶体

PACC: 4225B, 7850E, 6320, 7830G

1. 引 言

THz 辐射(T 射线)通常指的是频率在 0.1 THz—10 THz(波长在 30 μ m—3 mm)之间的电磁波, 其频率在微波和红外光之间, 属于远红外波段. 在 20 世纪 80 年代中期以前, 由于缺乏有效的光源产生方法和检测手段, 对于该波段电磁辐射性质的了解非常有限, 以致被称作电磁波谱中的 THz 空隙. 十几年来, 随着超快激光技术的迅速发展, 为 THz 脉冲的产生提供了稳定、可靠的激发光源, 使 THz 辐射的产生和应用得到了蓬勃发展^[1-6].

THz 光谱填补了光谱学(远红外光谱)的空白, 并为从实验上研究光学声子能谱, 光学声子-光子、光学声子-电子等相互作用, 以及发现新的固体元激发提供了实验条件. THz 光谱有可能发现新的物理现象与性质, 如半导体、离子晶体的(局域)电子自旋共振, 金属和半导体的(传导电子)回旋共振, 离子晶体的光学声子的能谱, 离子晶体的光学声子与光子相互作用的极化激元等^[7,8]. THz 光谱在凝聚态物理的研究中占有重要的位置, 将成为红外光谱、拉曼光

谱、中子衍射等实验方法的互补技术. 因为只有那些产生瞬间偶极矩变化的晶格振动才能产生红外和 THz 光吸收, 那些没有偶极矩变化而有分子极化率变化的晶格振动可以产生拉曼光谱^[9]. 对于不能测得拉曼光谱的晶体, 应用 THz 光谱研究光学声子特征就显得更为重要.

氟化镁是重要的固体激光器发光介质^[10,11]. 氟化镁晶体在可见光和红外频段内有很好的透过性, 是很好的窗口材料. 碱土金属和卤族元素的核自旋都不为零. 在卤族元素和碱土金属形成的离子晶体中, 很有可能存在一些由位错和阴离子空位缺陷所产生的多核自由基. 我们在以前的工作中^[12], 已经对位错缺陷产生的多核自由基进行了电子自旋共振(ESR)研究. 通过初步的模拟分析, 我们确定缺陷中存在着三种多核自由基. 这表明, 导带底下有束缚的电子能级. 另外, 由于氟化镁的晶体结构具有中心对称性, 不能测得拉曼光谱, 只能用红外和 THz 光谱研究其晶格振动特征.

本文利用 THz 时域光谱技术, 对 MgF₂ 晶体和 MgF₂:Co 晶体的 THz 光谱进行了研究, 并计算了

* 国家自然科学基金(批准号:10390160 和 39890390)资助的课题.

† E-mail: houbh@bjut.edu.cn

个样品的光学参数. 为了便于比较, 我们还对 MgF₂ 晶体在波长为 2000 nm—200 nm 的红外—可见—紫外光谱也进行了测试, 并与 THz 时域光谱进行对比, 实现了对 MgF₂ 晶体的光学性质在更宽的频率范围内的表征.

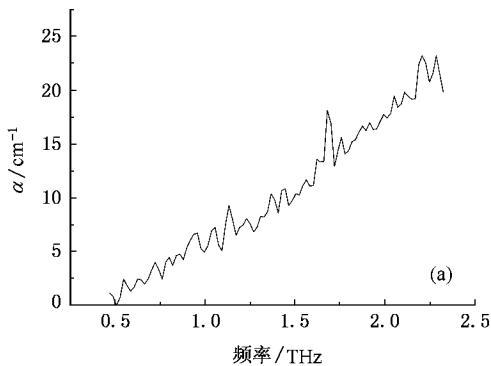
2. 实 验

样品在 THz 波段的实验测量是在中科院物理所光物理实验室的透射型 THz 时域光谱装置上进行的^[13]. 我们实验用的两个样品均为(110)晶面取向, 这是该晶体中原子排布最密的晶面. MgF₂ 晶体(样品 1)是无色透明的, MgF₂:Co 晶体(样品 2)是粉红色透明的, 厚度分别为 0.712 mm 和 0.440 mm, 双面抛光. 通过实验测量 THz 辐射脉冲的时域参考波形和透过样品后的信号波形, 经傅里叶变换和简单的数学处理便可得到吸收系数 $\alpha(\nu)$ 和折射率 $n(\nu)$. 在本实验中, 由于所使用的 THz 频段的频率区域较窄, 只能研究横光学声子低频吸收边的特性, 无法得到晶格振动完整的吸收带曲线.

样品在波长为 2000 nm—200 nm(相当于 $(1.5—15) \times 10^{14}$ Hz) 的红外—可见—紫外光的室温反射光谱和透射光谱(简称“宽频光谱”), 是用日本岛津(SHIMADZU)公司 UV-3101PC 光谱仪测量的. 样品的厚度 d 在 0.4 mm—0.8 mm 之间, 满足 $2nd \gg \lambda$ 的条件, 干涉效应可以忽略不计, 实验上得到的总反射率 R 和总透射率 T , 可以简单的从反射光和透射光强度叠加得到^[14]

$$R = R' \left(1 + \frac{(1 - R')^2 \exp(-2ad)}{1 - R'^2 \exp(-2ad)} \right), \quad (1)$$

$$T = \frac{(1 - R')^2 \exp(-ad)}{1 - R'^2 \exp(-2ad)}. \quad (2)$$



由(1)(2)式可以确定吸收系数 α .

3. 结果与讨论

3.1. 吸收光谱

图 1 为 MgF₂ 晶体(样品 1)在(a)THz 波段和(b)宽频段的吸收曲线. 从图 1(b)中可看出样品 1 在宽频光谱的吸收系数均小于 12 cm^{-1} , 而在图 1(a) 0.5—1.7 THz 的吸收系数也小于 12 cm^{-1} . 因此, MgF₂ 晶体在 0.5—1.7 THz 范围也可用作光学窗口材料. 在 1.7—2.5 THz 范围内样品 1 的吸收系数较大, 这表明已有明显的晶格吸收, 可以认为晶格吸收的低频边在 1.7 THz, 而在宽频光谱的起点(2000 nm = 1.5×10^{14} Hz), 样品 1 的吸收系数仅约为 0.7 cm^{-1} , 这表明该位置已超出了晶格吸收带. Benoit 等人对 MgF₂ 的红外光谱实验和理论计算^[15]得到, MgF₂ 的声子态密度波数最低的吸收峰约在 140 cm^{-1} , 即中心频率为 4.2 THz 的位置. 在宽频光谱测量的高频端(200 nm = 1.5×10^{15} Hz = 6.2 eV), 吸收系数为 12.88 cm^{-1} , 而 MgF₂ 晶体的禁带宽度为 10.8 eV^[16], 所以宽频光谱的最大光子能量比 MgF₂ 晶体的禁带宽度的小得多, 因此还观察不到在本征吸收边的情况.

由样品 2 的 THz 吸收曲线(图 2)可以看出, 晶格吸收峰值的中心频率为 1.9 THz, 吸收系数达到 70 cm^{-1} , 表明 Co 掺杂使晶格吸收带向低频移动, 可以用此吸收峰作为 Co²⁺ 离子掺杂的表征. 双原子分子只有沿化学键轴线的伸缩振动, 键长变化, 而键角不变. 化学键伸缩振动的频率为^[9]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (3)$$

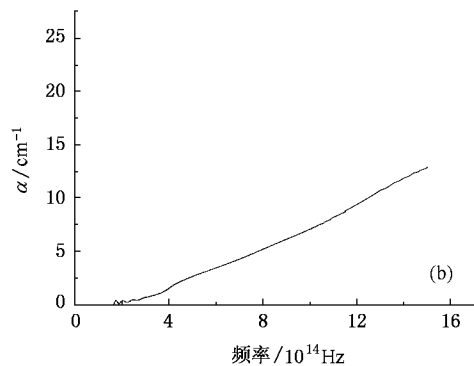
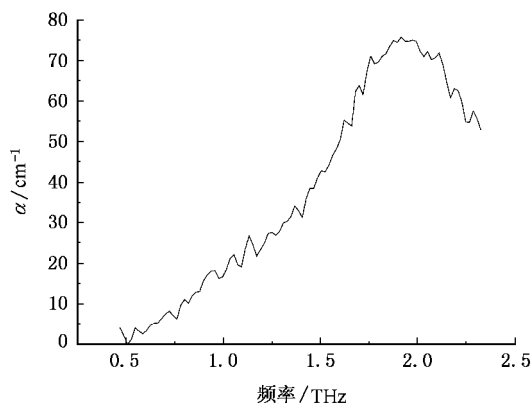


图 1 MgF₂ 晶体(110)在(a)THz 波段和(b)宽频段的吸收曲线

图2 MgF₂:Co 晶体(110)THz 频段吸收曲线

其中 K 为键力常数, μ 为两原子的折合质量. 从元素周期表中可查到 F 原子量 $A_1 = 19.00$ (电负性 3.98), Mg 原子量 $A_2 = 24.31$ (电负性 1.31), Co 原子量 $A_3 = 58.93$ (电负性 1.88), 阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$, 显然 $F^- - Co^{2+}$ 离子键的折合质量大于 $F^- - Mg^{2+}$ 离子键的折合质量; 而且 Mg 原子的金属性大于 Co 原子, 因此 $F^- - Mg^{2+}$ 键要强于 $F^- - Co^{2+}$ 键, $F^- - Mg^{2+}$ 键的力常数要大于 $F^- - Co^{2+}$ 键, 这两方面的原因都表明 Co 掺杂使晶格吸收带向低频移动. 由 $F^- - Co^{2+}$ 离子化学键的伸缩振动吸收峰值 $\nu_3 = 1.9$ THz, 可求出 $F^- - Co^{2+}$ 离子化学键伸缩振动的键力常数

$$K_3 = 4\pi^2 \nu_3^2 \frac{A_1 A_3}{(A_1 + A_3) N_A} = 3.40 \times 10^{-2} \text{ N/cm}. \quad (4)$$

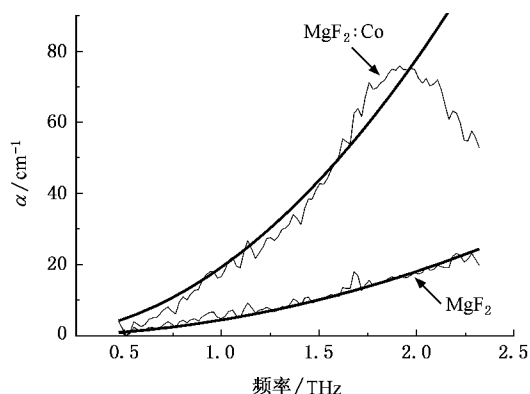
至于 $F^- - Mg^{2+}$, 采用 Benoit 等人的结果^[15], 即 MgF₂ 的声子态密度波数最低的吸收峰约在 140 cm^{-1} , 中心频率为 4.2 THz. 由 (3) 式, 可以得到的力常数为 $1.23 \times 10^{-1} \text{ N/cm}$.

由于光子能量高而波矢小的特征, THz 波段的吸收曲线图 (a) 反映的是靠近布里渊区中心 (波矢 $k \ll$ 晶格常数 a) 附近的横光学声子的吸收. 吸收强度取决于声子的态密度, 而态密度是与能量在 K 空间的梯度成反比^[7]. 光学声子的态密度在布里渊区 (除边界外) 呈抛物线型^[8], 即与频率 ν 的平方成正比. 我们发现两个样品的 $\alpha(\nu)$ 也几乎与 ν^2 成正比, 因此我们引入结构系数 s , 设

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 + s(\nu - \nu_0)^2, \quad (5)$$

这个结构系数 s 的不同体现样品的结构、成分和取

向的差别. 对于样品 1, 我们在 0.5—2.5 THz 的范围内, 只观察到吸收系数单调上升, 而未出现吸收峰, 与 Benoit 等人对 MgF₂ 的红外光谱实验和理论计算得到的声子态密度基本符合^[15]. 拟合两个样品吸收曲线的上升边沿 (图 3), 得到两个样品的结构系数, 分别为 $s_1 = 2.76 \times 10^{-24} \text{ s}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$, $s_2 = 3.16 \times 10^{-23} \text{ s}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$. 两个样品的结构和取向是相同的, 结构系数 s 的不同主要是反映出两个样品成分的差别. 由两个结构系数比较可知, 样品 2 中 Co^{2+} 掺杂使晶格吸收带向低频移动, 相同频率的声子数目增多, 使结构系数 s_2 增大.

图3 两样品吸收曲线与按照 $\alpha(\nu) = \alpha_0 + s(\nu - \nu_0)^2$ 的拟合曲线

3.2. 介电函数

由于常用的光学常数彼此之间是可以推算的, 因此, 通过实验测出某样品的一两个光学常数随频率的变化 (色散关系), 就可以推算出其余的光学常数随频率的变化. 通常, 要在实验中准确测量晶体的介电常数 ϵ 随频率的变化是比较困难的, 但 THz 时域光谱技术可以直接测出吸收系数 $\alpha(\nu)$ 和折射率 $n(\nu)$ 曲线, 因而可以直接推算出介电常数随频率的分布. 利用光学常数之间的关系^[6]

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (6)$$

我们计算了两个样品在 0.5—2.5 THz 的介电函数的实部 $\epsilon_1(\nu)$, 见图 4. 由于消光系数 k 小于 0.1, 所以 $\epsilon_1(\nu)$ 几乎正比于 $n(\nu)^2$. $\epsilon_1(\nu)$ 曲线与 $n(\nu)$ 曲线形状相似. 样品 1 和样品 2 的介电函数在 0.5—2.5 THz 范围内, $\epsilon_1 - \nu$ 变化比较平缓.

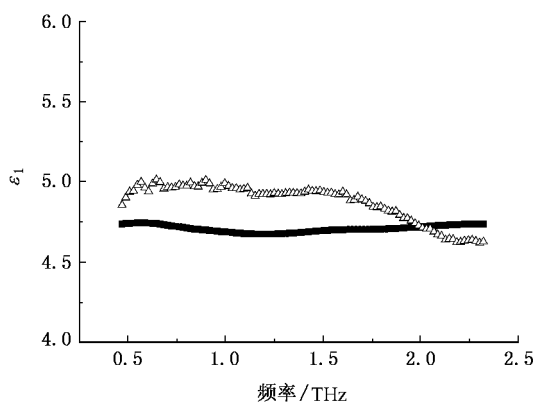


图 4 两个样品的介电函数 (■ 为 MgF_2 晶体的介电函数 ;△ 为 $\text{MgF}_2:\text{Co}$ 晶体的介电函数)

4. 结 论

利用 THz 时域光谱技术对 MgF_2 晶体和 $\text{MgF}_2:$

Co 晶体在 0.5—2.5 THz 的吸收曲线进行了研究,发现 Co 掺杂使晶格吸收带向低频移动。 Co^{2+} 离子掺杂在 1.9 THz 有吸收峰。另外,我们设定吸收系数 $\alpha(\nu) = \alpha_0 + s(\nu - \nu_0)^2$,其中 s 称为结构系数。拟合样品的吸收曲线得到样品 1 和样品 2 的结构系数,分别为

$$s_1 = 2.76 \times 10^{-24} \text{ s}^2 \cdot \text{cm}^{-1},$$

$$s_2 = 3.16 \times 10^{-23} \text{ s}^2 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

利用光学常数之间的关系计算了两个样品在 0.5—2.5 THz 的介电函数的实部 $\epsilon_1(\nu)$,样品 1 的 $\epsilon_1(\nu)$ 的值在 4.67 至 4.73 之间,样品 2 的 $\epsilon_1(\nu)$ 的值在 4.62 至 5.01 之间, $\epsilon_1-\nu$ 变化比较平缓,这也许有利于晶体的一些特殊应用。

实验结果表明,THz 时域光谱技术可以成为研究晶体化学键的一种重要手段。

感谢北京工业大学材料学院宋雪梅副教授在宽光频光谱实验方面给予的帮助。

- [1] Verghese S, McIntosh KA 1997 *Brown E R. IEEE Trans. Microwave Th. Tech.* **45** 1301
- [2] Hangyo M, Tani M, Nagashima 2005 *Inter. J. Infrared and Millimeter Waves* **26** 1661
- [3] Mishizawa S, Sakai K, Hangyo T *et al* 2005 *Optics in Applied Physics* **97** 203
- [4] Xiao X B, Zhou G H, Mou Y *et al* 2004 *Chinese Physics* **13** 1531
- [5] Yang Y P, Shi Y L, Yan W, *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4079 (in Chinese)[扬玉平、施宇蕾、严伟等 2005 物理学报 **54** 4079]
- [6] Deng Y Q, Xing Q R, Lang L Y, *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5224 (in Chinese)[邓玉强、邢岐荣、郎利影等 2005 物理学报 **54** 5224]
- [7] Ashcroft Neil W, David M N 1976 *Solid State Physics* (Thomson Learning) p465, 278, 456, 551
- [8] Klingshim C F 1997 *Semiconductor Optic* (Berlin : Springer-Verlag) p21, 114
- [9] Chang J H, Dong Q G 2001 *Theory and Resolution of Spectroscopy* (Beijing : Science Press) p61—63 (in Chinese)[常建华、董绮功 2001 波谱原理及解析 (北京 : 科学出版社) 第 61—63 页]
- [10] Deng C Y, He D W, Zhuang W D *et al* 2004 *Chinese Physics* **13** 473
- [11] Wang M X, Sun C X, Shi X C *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 326 (in Chinese)[王茂祥、孙承林、史晓春等 1999 物理学报 **48** 326]
- [12] Hou B H, Zheng Y G, Shao M *et al* 2005 *Chinese Physics* **14** 1453
- [13] Xu X L, Wang X M, Li F L *et al* 2004 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **24** 1153 (in Chinese)[徐新龙、王秀敏、李福利等 2004 光谱学与光谱分析 **24** 1153]
- [14] Fang R C 2001 *Solid State Spectroscopy* (Hefei : University of Science and Technology of China Press) p3 31 (in Chinese)[方容川 2001 固体光谱学 (合肥 : 中国科学技术大学出版社) 第 3, 31 页]
- [15] C Benoit and J Giordano 1988 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **21** 5209
- [16] Simanovskii D M, Schwetman H A, Lee H *et al* 2003 *Physical Review Letters* **91** 107601

THz spectra study of MgF₂ crystals^{*}

Hou Bi-Hui¹† Shao Meng¹ Xu Xin-Long² Wang Li² Wang Ji-You¹ Fan Zhi-Da³

¹ College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China

² Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China

³ Research Institute of Synthetic Crystals, Beijing 100018, China

(Received 6 March 2006; revised manuscript received 17 May 2006)

Abstract

THz (terahertz) properties of MgF₂ crystal (sample 1) and MgF₂:Co crystal (sample 2) is measured using transmission THz time domain spectroscopy in the frequency range between 0.5 and 2.5 THz. The absorption coefficients $\alpha(\nu)$ of sample 1 increases and has a maximum 24cm^{-1} with increasing frequency ν from 0.5 THz to 2.5 THz. The absorption coefficient of sample 2 is much larger than that of the sample 1, and its absorption band edge of the crystal lattice shifts to lower frequency side because of the dopant Co. Moreover, there is an absorption peak at 1.9THz and the absorption coefficient is greater than 70cm^{-1} , the force constant K of F⁻—Co²⁺ ionic chemical bond stretch vibration calculated from this peak is $3.40 \times 10^{-2}\text{N/cm}$. The THz spectroscopy can be an important technique for research of chemical bond in crystal.

Real dielectric functions between 0.5 and 2.5 THz of the two samples are calculated by relations between optical constants. The $\epsilon_1(\nu)$ of sample 1 varies from 4.67 to 4.73 and $\epsilon_1(\nu)$ of sample 2 varies from 4.62 to 5.01.

Keywords: THz radiation, spectroscopy, MgF₂ crystal

PACC: 4225B, 7850E, 6320, 7830G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 10390160 and 39890390).

[†] E-mail: houbh@bjut.edu.cn