

氟化钙晶体材料及其应用

苏良碧 徐 军 著



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书是一本较全面而系统地讲述 CaF_2 晶体材料的结构、性质、生长以及应用的专著。全书分为 8 章, 从介绍 CaF_2 晶体的结构特征以及物化与光学性质入手, 讲述了 CaF_2 及掺质 CaF_2 晶体的生长、晶格缺陷、光学性质、光谱特性, 以及激光性能。着重论述了 CaF_2 晶体的生长技术, CaF_2 晶体在真空紫外区域的光学性质, 掺质 CaF_2 晶体的微观晶格结构, 以及 U、Yb、Er 等重要激活离子掺杂 CaF_2 晶体的光谱和激光性能。书中详细地提供了相关研究的国内外参考文献, 并特别引用了部分文献中的原始数据。

本书可供光学和光电子材料、固体物理、晶体生长、激光技术等领域从事研究与开发的科技人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

氟化钙晶体材料及其应用/苏良碧, 徐军著. —北京: 科学出版社, 2006.6
ISBN 7-03-017192-6

I. 氟… II. ①苏… ②徐… III. 氟化钙—晶体—材料科学 IV. ①O614.21
②TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 041767 号

责任编辑: 郝德平 于宏丽/责任校对: 赵桂芬

责任印制: 安春生/封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

天竺彩色印刷有限公司印刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2006 年 9 月第一次印刷 印张: 11

印数: 1—2 000

字数: 203 000

定价: 30.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换(环伟))

前 言

氟化钙晶体是一种传统的晶体材料,因其优异的光学和物化性能,以及独特的结构特征,在工业应用和科学研究两个领域一直都发挥着非常重要的作用。而且,随着人类科技水平的发展,新的应用前景不断地展现。工业应用方面,氟化钙晶体的透过波长范围宽,被用作真空紫外到红外波段的窗口材料。同时,低的折射率和低色散特性使氟化钙晶体成为性能优异的消色差和复消色差透镜材料,被广泛地用于紫外光刻、天文观测、航测、侦察及高分辨率光学仪器中。特别地,氟化钙晶体具有极高的紫外透过率、高的激光损伤阈值、低的双折射率和高折射率均匀性,是正在向 45nm 节点发展的准分子激光光刻系统的首选透镜材料。另一方面,三价稀土离子掺杂的氟化钙晶体是人们从事晶体结构缺陷、离子动力学性能、发光性能等基础理论研究工作的理想体系。这是因为氟化钙晶体特殊的萤石型结构,允许各种掺质离子高浓度的掺入,同时多样化的电荷补偿方式产生具有丰富对称性的晶格格位结构。这种独特的结构特征还赋予掺质氟化钙晶体异常宽的吸收和发射光谱,非常有利于激光二极管泵浦和实现可调谐、超短激光脉冲。此外,氟化钙晶体作为闪烁材料的基质也有一定的应用。

本书写作的主要目的是通过综述和总结近 60 年来氟化钙晶体的研究成果和应用情况,使人们对氟化钙晶体材料具有较全面的认知。同时,书中的部分内容取材于作者及所在集体的多年研究成果,期望本书能够起到抛砖引玉的作用,让氟化钙晶体材料得到更加充分的利用和发展。另外,书中也刻意引用了国内外文献中的原始数据,可提供给相关的科技人员参考。

本书的主要内容可以概括为氟化钙及掺质氟化钙晶体的生长、晶格缺陷、光学性质、光谱特性,以及激光性能。第 1 章介绍氟化钙晶体的结构特征以及物化与光学性质,着重讲述了稀土离子掺杂氟化钙晶体的晶格缺陷(包括色心)和微观点阵结构。第 2 章总结氟化钙晶体的生长技术和工艺,包括后热处理和加工工艺。第 3 章讲述氟化钙晶体的紫外光学性能,与第 1 章介绍基本光学性质不同,着重于论述氟化钙晶体在准分子激光光刻系统工作波长的性能。第 4 章论述掺铀氟化钙晶体中铀离子的价态、晶格结构和光谱性能,以及该晶体作为激光介质和被动 Q 开关两方面的应用。对文献中存在的铀离子价态的争议作了阐述和澄清。首次采用掺铀氟化钙晶体结构的高温热动力学演变模型解释了三价铀离子的形成机理。第 5 章介绍掺铈氟化钙晶体的光谱和激光性能。第 6 章讲述铽钠双掺氟化钙晶体的光谱和激光性能,并对该晶体自调 Q 激光性能的机理进行了阐释。共掺钠离子可以调控铽离子在氟化钙晶体中的光谱和激光性能。第 7 章讲述掺铒氟化钙

晶体的光谱、上转换发光和激光性能,以及共掺铈离子作退激活剂对铒离子光谱性能的影响。第8章简述铈、铥、镱、铥、钬等离子掺杂氟化钙晶体的特性,以及它们分别在激光或闪烁方面的应用。

为了使本书尽可能地具有系统性、完整性和新颖性,作者广泛地查阅了国内外公开出版的文献资料。但由于作者的知识水平和理解能力有限,对文献的提炼和总结不一定到位,对某方面内容感兴趣的读者可以查阅相关章节最后列出的参考文献,以资深究。书中也会存在欠妥之处,还望读者不吝指正。

如前所述,本书的部分内容是作者所在集体的研究成果。相关的研究工作得到了国家自然科学基金委员会、上海市科学技术委员会的资助。实验室的杨卫桥博士、董永军博士、李红军博士、赵广军博士、周国清博士、徐晓东博士、赵志伟博士、张丹硕士研究生,以及司继良、钱小波、李晓清工程师等在相关的研究工作和本书的写作方面付出了辛勤的劳动,在此表示感谢。同时,还要感谢天津大学的王清月教授、柴路教授、薛迎红博士,强场激光物理国家重点实验室的梁晓燕教授、杜鹃博士等在激光性能测试方面的协作。

著 者

2006年2月于上海

目 录

前言

第 1 章 氟化钙晶体的结构和性质	1
1.1 晶体的结构特征与物化性能	2
1.2 能带结构与光学性质	4
1.3 晶格缺陷与色心	6
1.3.1 “四带谱”的多个色心模型和辐照动力学行为	6
1.3.2 F_A 心和 $(F_2^+)_A$ 心的热光稳定性和激光性能	13
1.3.3 金属 Ca 胶质的形成、特性与热动力学行为	14
1.4 掺质 CaF_2 晶体的微观点阵结构	16
1.4.1 Re^{3+} 离子的格位结构	16
1.4.2 Re^{3+} 离子团簇结构	18
参考文献	21
第 2 章 晶体生长技术和工艺	24
2.1 晶体生长方法和理论模型	24
2.1.1 晶体生长方法	24
2.1.2 晶体生长参数的理论模型	27
2.2 原料和晶体的高纯化	29
2.2.1 原料预处理	29
2.2.2 添加去氧剂	30
2.3 后热处理和表面加工	31
参考文献	34
第 3 章 CaF_2 晶体的紫外光学性能	36
3.1 紫外光学性能	36
3.1.1 杂质吸收	36
3.1.2 双光子吸收	41
3.2 本征双折射	43
3.2.1 本征双折射的原理和特征	44
3.2.2 本征双折射问题的解决方案	46
参考文献	47
第 4 章 $U:CaF_2$ 晶体	49
4.1 $U^{3+}:CaF_2$ 晶体的分凝、光谱和激光性能	49
4.1.1 U^{3+} 的分凝特性	49
4.1.2 $U^{3+}:CaF_2$ 晶体吸收和发射光谱	52

4.1.3	$\text{U}^{3+} : \text{CaF}_2$ 晶体的激光性能	54
4.2	$1.54\mu\text{m}$ 被动 Q 开关	56
4.3	U 离子的价态	57
4.3.1	PbF_2 对 U 的价态和吸收光谱的影响	58
4.3.2	$1.5\mu\text{m}$ 可饱和吸收带的归属	62
4.4	$\text{U} : \text{CaF}_2$ 晶体的缺陷和色心	64
4.4.1	$\text{U} : \text{CaF}_2$ 晶体的 Raman 光谱	64
4.4.2	$\text{U} : \text{CaF}_2$ 晶体的热释光 ^[28,29]	66
4.4.3	$\text{U} : \text{CaF}_2$ 晶体的 γ 辐照效应	69
4.5	U^{3+} 的还原机理与色心结构分析	77
	参考文献	80
第 5 章	$\text{Yb}^{3+} : \text{CaF}_2$ 晶体	82
5.1	$\text{Yb} : \text{CaF}_2$ 晶体的光谱性能	83
5.2	$\text{Yb} : \text{CaF}_2$ 晶体的浓度猝灭效应	87
5.3	$\text{Yb} : \text{CaF}_2$ 晶体的激光性能	89
	参考文献	91
第 6 章	$\text{Yb}^{3+}, \text{Na}^+ : \text{CaF}_2$ 晶体	93
6.1	$\text{Yb}^{3+}, \text{Na}^+ : \text{CaF}_2$ 晶体的结构	93
6.2	$\text{Yb}^{3+}, \text{Na}^+ : \text{CaF}_2$ 晶体的光谱特性	96
6.2.1	紫外光谱性能	96
6.2.2	Yb^{3+} 离子的吸收和发射光谱特性	100
6.2.3	$\text{Yb}^{3+}, \text{Na}^+ : \text{CaF}_2$ 晶体的激光性能参数	104
6.3	$\text{Yb}^{3+}, \text{Na}^+ : \text{CaF}_2$ 晶体的激光性能	108
6.4	$\text{Yb}^{3+}, \text{Na}^+ : \text{CaF}_2$ 被动调 Q	112
	参考文献	116
第 7 章	$\text{Er}^{3+} : \text{CaF}_2$ 晶体	118
7.1	$\text{Er}^{3+} : \text{CaF}_2$ 晶体的光谱和激光性能	119
7.1.1	$\text{Er}^{3+} : \text{CaF}_2$ 的光谱性能	119
7.1.2	$\text{Er}^{3+} : \text{CaF}_2$ 的激光性能	127
7.2	$\text{Er}^{3+} : \text{CaF}_2$ 晶体的上转换发光特性	129
7.2.1	上转换发光机理	130
7.2.2	共掺 Na^+ 对 Er^{3+} 光谱性能的影响	133
7.2.3	Er^{3+} 浓度对发光性能的影响	136
7.3	Ce^{3+} 共掺对 Er^{3+} 发光特性的影响	138
7.3.1	Ce^{3+} 对 $1.5\mu\text{m}$ 发光性能的影响	138
7.3.2	Ce^{3+} 对上转换发光性能的影响	146
	参考文献	149
第 8 章	其他重要离子激活的 CaF_2 晶体	152

8.1	$\text{Nd}^{3+} : \text{CaF}_2$ 激光晶体	152
8.1.1	$\text{Nd}^{3+} : \text{CaF}_2$ 晶体的格位结构和离子间相互作用	152
8.1.2	Nd^{3+} 掺杂的 CaF_2 基混晶	155
8.2	$\text{Tm}^{3+} : \text{CaF}_2$ 激光晶体	158
8.3	$\text{Dy}^{2+} : \text{CaF}_2$ 晶体	160
8.4	$\text{Ho}^{3+} : \text{CaF}_2$ 晶体	162
8.5	$\text{Eu}^{3+} : \text{CaF}_2$ 晶体	163
	参考文献	164

第 1 章 氟化钙晶体的结构和性质

氟化钙(CaF_2)作为一种传统晶体材料,在工业应用和科学研究两个方面一直都有着非常重要的地位。在工业应用方面, CaF_2 晶体是目前已知综合性能最优良的光学材料,具有众多的优异性能:①透光范围宽($0.125\sim 10\mu\text{m}$);②恒定的平均折射率和局部折射率;③损伤阈值高;④不潮解,抗化学腐蚀能力强;⑤熔点低,容易采用传统的晶体生长技术获得大尺寸单晶体等。因此, CaF_2 晶体适合于用作真空紫外到红外波段的窗口材料,也是其他材料无法取代的复消色差透镜材料,被广泛地用于紫外光刻、天文观测、航测、侦察及高分辨率光学仪器中。在科学研究上, CaF_2 晶体是从物质结构、离子动力学性能、发光性能等基础理论研究工作的人们所青睐的材料之一。这主要是因为:① CaF_2 晶体是典型的萤石型立方结构,晶格中包含丰富的间隙格位,各种价态的激活离子都可以较高浓度地掺入;②只有一个 Raman 活性的晶格振动模式(T_{2g}),易于分辨晶格缺陷态;③阳离子亚晶格非常稳定,一般只形成阴离子缺陷;④禁带宽度大($\sim 12\text{eV}$),作为基质晶体可以方便地研究掺质离子从深紫外到红外的吸收、发光特性。

从 20 世纪 40 年代至今,与氟化钙相关的研究从未中断过,并在全球范围内引发多次研究热潮。第一次发生在 20 世纪 60 年代至 70 年代,1960 年 Sorokin 和 Stevenson 在 CaF_2 晶体中掺入 U^{3+} ^[1]及 Sm^{2+} ^[2]获得了激光输出,是继红宝石之后第二种固体激光器。随后,开展了大量的以 CaF_2 晶体为基质的激光晶体的研究。第二次始于 20 世纪 90 年代, CaF_2 晶体用于深紫外 F_2 准分子激光(157nm)光刻系统的研究。起因于传统的石英玻璃在深紫外激光辐照下会形成色心,导致透过率的急剧下降,以及折射率发生变化,成为光学光刻技术向深紫外波长发展的瓶颈^[3]。目前, CaF_2 晶体是唯一能够满足 157nm 高透过、抗激光损伤阈值高及防 F_2 化学侵蚀的最佳可选材料。但是为了达到光刻系统苛刻的要求,无论是在晶体生长技术上,还是在光学加工,以及克服本征双折射率等方面,都有大量的科学问题需要解决,由此又一次掀起了 CaF_2 晶体的研究热潮^[4-8]。

尽管 CaF_2 晶体是紧跟红宝石之后第二个实现激光运转的基质,但是采用低效率的闪光灯作泵浦源,各种激活离子掺杂的 CaF_2 晶体一般只有在低温下才能实现有效的激光运转。因此,最近的四十多年,当固体激光晶体(如 Al_2O_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等)蓬勃发展的时候, CaF_2 激光晶体相关的研究却一直处于沉寂状态。随着泵浦技术的快速发展, Er^{3+} ^[9]、 Tm^{3+} ^[10]、 Yb^{3+} ^[11]等三价稀土离子激活的 CaF_2 晶体在室温下分别获得了令人感兴趣的激光性能。

以 CaF_2 作为对象的研究方向非常广泛,从应用的角度分类,除了上述的光学元件和激光晶体外,还包括闪烁晶体^[12,13]、衬底基片^[14,15]、光波导^[16~18]等;从物质结构的角度分类,除了三维的体单晶外,二维的 CaF_2 薄膜、零维的 CaF_2 纳米粒子^[19,20]的相关研究也受到重视。

本章综合论述了 CaF_2 的晶体结构(包括晶格缺陷和色心)、电子能带、物理化学和光学性质,以及掺质 CaF_2 晶体的微观晶格点阵结构。

1.1 晶体的结构特征与物化性能

CaF_2 晶体是典型的萤石型的立方结构,这种结构的特点是立方四面体配位,空间群为 $O_h^5-F_{m3m}$,晶胞参数 $a=0.5462\text{nm}$ 。单位晶胞的分子数 $z=4$,阳离子组成的亚晶格呈面心立方结构,阴离子组成的亚晶格呈简立方结构。 Ca^{2+} 为立方配位,被 8 个 F^- 离子所包围,而 F^- 为四面体配位,被 4 个 Ca^{2+} 离子所包围。 CaF_2 晶体的结构如图 1.1 所示。

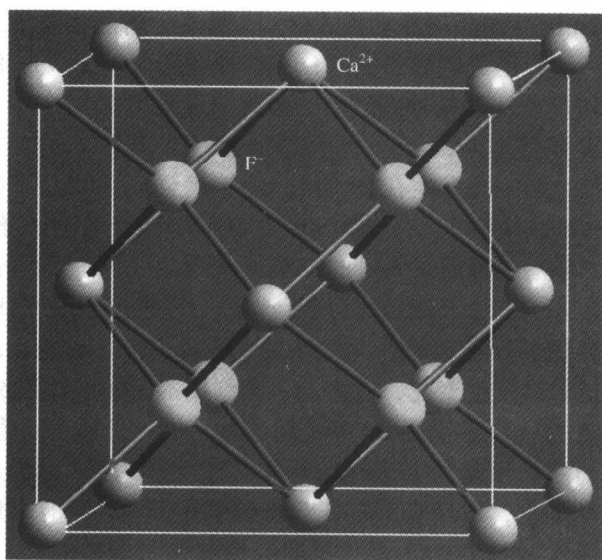


图 1.1 CaF_2 晶体的结构示意图

这种结构的一个重要特征是 F^- 离子构成的立方亚晶格的体心格位,每隔一个被一个 Ca^{2+} 离子占据,而另一个空着。这样,晶格中含有丰富的间隙位置,最明显的填隙位置有两种^[21]:体心位置和“面心”立方位置(等效于氟点阵的边格点中心,其邻近有两个阴离子和两个阳离子)。因而形成间隙阴离子的激活能非常低。当高价态的阳离子掺入晶格,可以相当容易地通过引入间隙 F^- 离子达到体系的电

荷平衡。而 Ca^{2+} 的离子半径与三价稀土离子的半径非常接近，因此，在 CaF_2 晶体中容易实现各种激活离子的掺杂。 CaF_2 晶体一般只形成阴离子 Frenkel 缺陷，而不产生阳离子空位。这时因为当晶格中存在 Ca^{2+} 空位($\text{V}_{\text{Ca}}^{2-}$)时，最近邻的 8 个 F^- 离子将分别带有 1/4 个负电荷，它们之间直接接触产生强烈的排斥作用，而不能稳定存在，从而导致结构的坍塌。因此， CaF_2 晶体的阳离子亚晶格非常稳定，即使掺杂离子的浓度很高时仍然保持本身的晶体结构。

CaF_2 晶体的这种结构只有一个 Raman 活性的晶格振动模式 $T_{2g}^{[22]}$ ，振动频率为 327.5cm^{-1} ^[23,24] (322.2cm^{-1} ^[25,26])。在这种振动模式中，阳离子 Ca^{2+} 固定不动，阴离子亚晶格反相振动。同时，也只有一个红外活性的横向光学(TO)振动模，频率位于 257.2cm^{-1} ^[27] (270cm^{-1} ^[28])。采用一般化梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA) ^[29] 理论计算的 CaF_2 晶体声子带结构，以及对应的态密度(DOS)如图 1.2 所示。由此可见， CaF_2 晶格的声子能量主要集中在 $100\sim400\text{cm}^{-1}$ 。

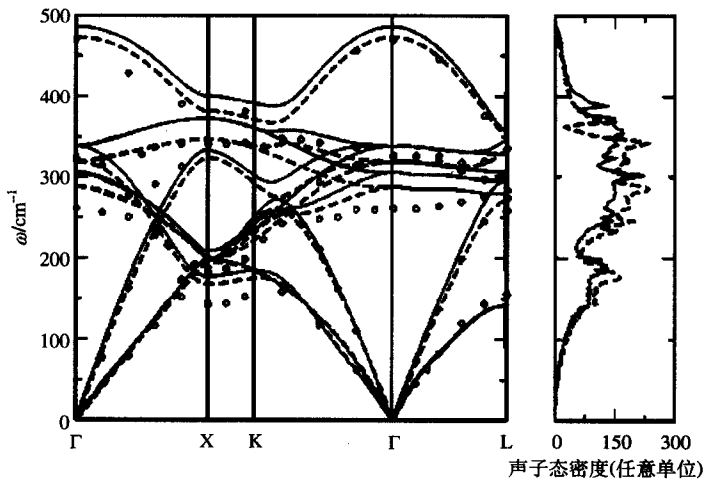


图 1.2 理论计算和实验测试的 CaF_2 晶体声子带结构(左图)和声子态密度(右图)
实线为 GGA，虚线为 LDA，圆点为实测数据

CaF_2 晶体的熔点低、热膨胀系数高、硬度小，但热导率高，室温下沿[111]方向为 $9.71\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，与 YAG 相近($11\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。具体的各种物理性质参数 ^[30-32] 如表 1.1。 CaF_2 在 18°C 水中的溶解度为 0.0016g ，微溶于稀无机酸，能溶于浓无机酸，放出 HF 气体，不溶于有机溶剂，高温下($>800^\circ\text{C}$)容易水解生成 CaO 。

表 1.1 CaF_2 的基本物理性质

参 数	单位	数值	参 数	单位	数值
晶体密度	g/cm^3	3.18	Knoop 硬度*	$\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$	152~159
熔体密度	g/cm^3	2.594	比热容(273K)	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.88
熔点	$^{\circ}\text{C}$	1418(1382)	热膨胀系数(室温)*	K^{-1}	18.9×10^{-6}
沸点	$^{\circ}\text{C}$	2500	熔体传热系数	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	10
杨氏模量	GPa	89.8	晶体传热系数	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	5
剪切模量	GPa	33.77	热辐射系数		0.8
体积模量	GPa	82.71	介电常数(1MHz)		6.76
泊松系数		0.28	晶体热导率(室温)	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	9.71

* 特指 CaF_2 晶体的[111]方向。

1.2 能带结构与光学性质

CaF_2 晶体对光的透过波长范围为 125~10000nm^[5], 如图 1.3 所示。紫外区域的典型透过率曲线如图 1.4 所示。在此波长范围内, 晶体的折射率为 1.6921~1.3002。在 0.15~9.5 μm 范围内, 折射率随波长的变化情况如图 1.5。从图中可以看到, 在可见和近红外区域, CaF_2 晶体的折射率随波长的变化非常微小。同时, 折射率随温度的影响也很小。例如, 波长 390nm 处折射率随温度的变化率($\pm 60\text{K}$ 范围内)为 $-0.95 \times 10^{-5} \sim 1.17 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

尽管 CaF_2 晶体的禁带宽度约 12eV, 但是在强烈的低能量光子辐照下产生双光子吸收现象, 引起电子从价带跃迁至导带, 同时伴随着能量约 4eV 的自陷激子(STE)发光^[33]。Heaton 和 Lin^[34]采用一种纯自洽场方法计算了该晶体电子学能带结

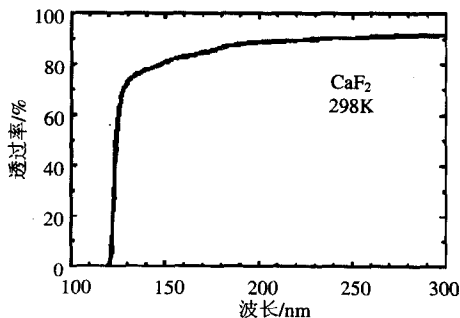
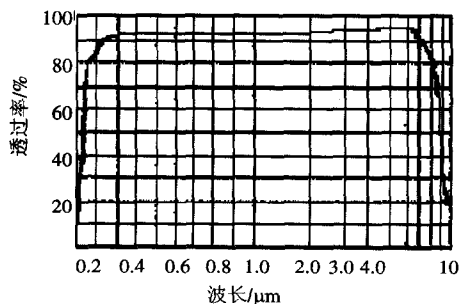


图 1.3 CaF_2 晶体典型的透过率与光波长的关系 图 1.4 CaF_2 晶体紫外区域的典型透过率曲线

构和态密度，如图 1.6 所示，图中的箭头分别表示准分子激光 248nm(KrF)、193nm(ArF)和 157nm(F₂)的单光子和双光子的光子能量。价带能级低于真空能级 12.5eV，宽度约为 1.5eV，它的结构强烈地受 F(2p)轨道的支配。价带态密度的局部最大值位于-13.1eV，总体最大值位于-12.1eV。导带能量最低部分主要来源于 Ca(4s)轨道，非常接近于真空能级，态密度最大值分别位于-0.41eV 和 0.4eV。

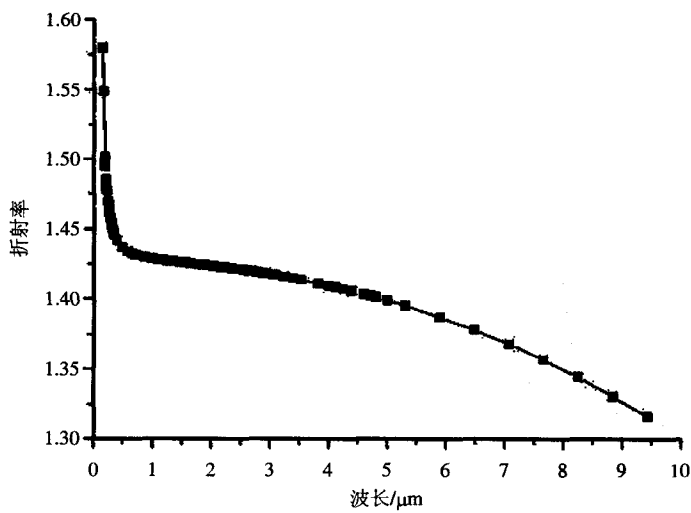


图 1.5 CaF₂ 晶体在 0.15~9.5μm 范围内，折射率随波长的变化关系

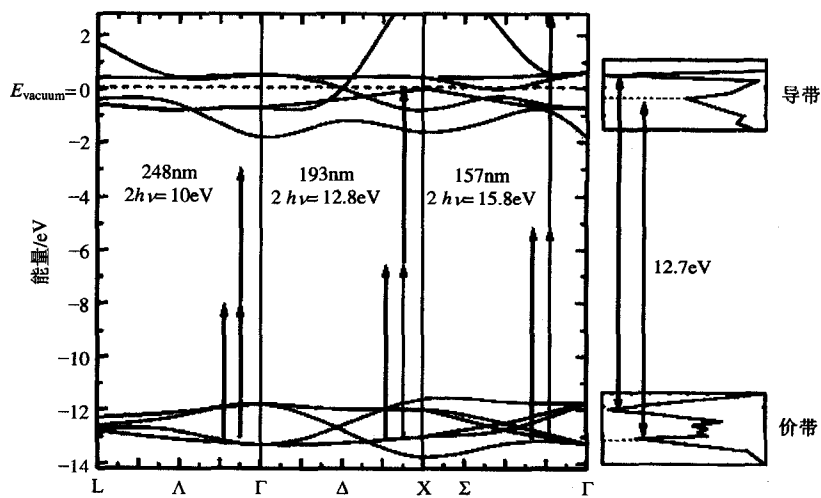


图 1.6 CaF₂ 晶体的电子学能带结构(左图)和态密度分布(右图)
图中的箭头表示单光子和双光子吸收的光子能量

针对 CaF_2 晶体的能量为 4eV 左右的自陷激子发光,在低温(15K)和室温(298K)下测试的双光子激发谱^[33]如图 1.7 所示,横坐标代表的能量值为激发光子能量的两倍。室温下,当双光子能量大于 11.2eV 时,信号强度逐渐开始增加,在能量等于 11.5eV 时急剧上升。温度为 15K 时,激发谱向高能量位移 0.2eV ,正好对应着激子 1s 能级的位移量。 298K 和 15K 的温度下的峰值能量分别位于 11.6eV 和 11.8eV ,对应着激子的 2p 态。在温度 298K 下,双光子吸收系数的对数与双光子能量的关系如图 1.8 所示。

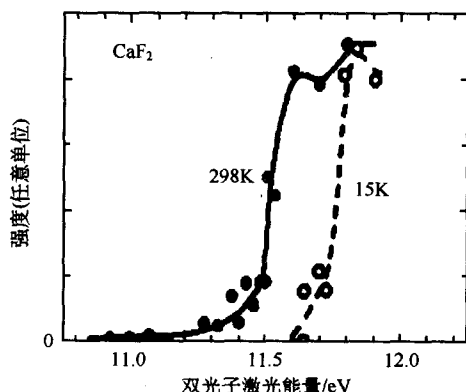


图 1.7 298K (实心点)和 15K (空心点)下 CaF_2 晶体的双光子激发谱

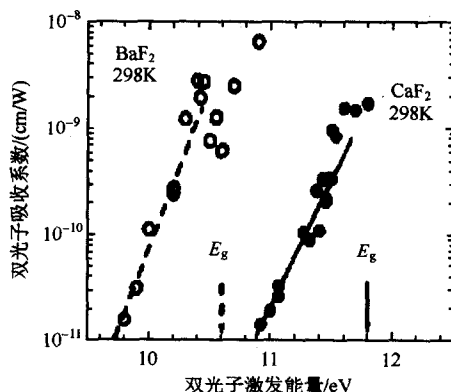


图 1.8 CaF_2 晶体在 298K 下的双光子吸收系数的对数与双光子能量的关系

1.3 晶格缺陷与色心

对色心晶体研究得最多并且最成熟的主要是碱卤晶体,其次就是碱土氟化物晶体,其中又以 CaF_2 晶体的研究居多。关于碱土氟化物晶体色心的研究始于 1934 年, Mollwo 等^[35]采用附加着色法在 CaF_2 晶体中产生了色心。但是,大量的研究始于 1950 年 Smakula^[36]采用辐照赋色法获得 CaF_2 色心晶体。随后,在 CaF_2 晶体的色心形成机理、色心结构模型、色心转型以及色心激光器等方面都开展了大量的研究工作。事实上, CaF_2 晶体中杂质离子的存在使得相关的研究变得非常复杂,即使是在经历了 50 多年研究后的今天, CaF_2 晶体的色心在形成机理、结构模型等多个方面仍没有形成统一的定论。在此,本节大致总结了相关的主要研究成果。

1.3.1 “四带谱”的多个色心模型和辐照动力学行为

产生色心的方法很多,主要有附加着色法和辐照赋色法,而对于 CaF_2 晶体,最常用也是研究得最多的着色方法是辐照赋色法。1950 年, Smakula^[36]采用硬 X

射线(200kV, 10mA)辐照天然和人工合成的 CaF_2 晶体, 获得了颜色均匀的色心, 具有峰值分别位于 580nm、400nm、335nm、225nm 的 4 个色心吸收带, 典型的吸收光谱如图 1.9 所示。后来, 这 4 个色心吸收带被命名为“四带谱”(four-band spectrum), 成为辐照赋色的 CaF_2 色心晶体的象征。然而, “四带谱”的归属一直是该研究领域的争论焦点问题, 至今仍没有一个终结性的定论, 主要存在三种结构模型: “本征色心”、“ Y^{2+} 离子”和“REF”。

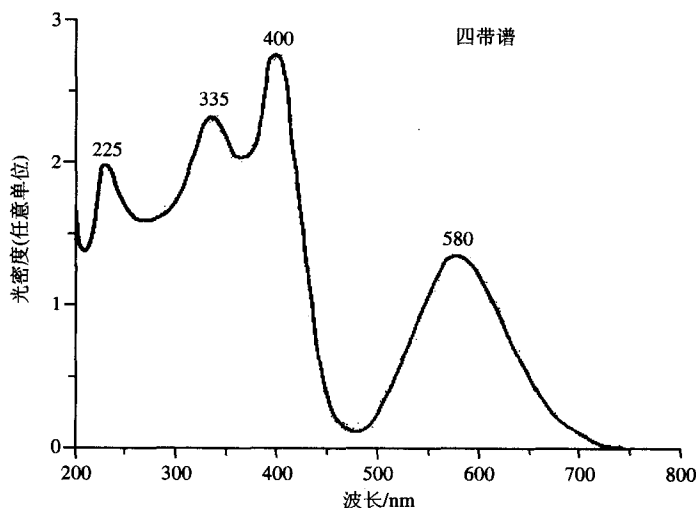


图 1.9 典型的 CaF_2 色心晶体的“四带谱”吸收光谱

1. 本征色心模型

1960 年, Smakula 等^[37]采用 2.5MeV 的电子束分别在 -190°C 和 20°C 下轰击未掺杂的以及分别掺 Na^+ 和掺 Y^{3+} 的 CaF_2 晶体, 对比研究了它们在不同温度下 ($-190\sim 20^\circ\text{C}$) 的色心光谱性能。在这篇论文中, 他们取得了丰富的研究结果, 对“四带谱”给出了初步的归属, 并揭示了 CaF_2 色心晶体具有强烈的热光漂白和转型效应。

1) Y^{3+} 的掺杂效应

Y^{3+} 的掺杂不改变 CaF_2 晶体色心吸收光谱的“四带谱”峰位, 但吸收强度显著地随 Y^{3+} 掺杂浓度的增加而增强, 而且色心吸收带之间的相对强度也发生变化, 其中 400nm 吸收带的强度随 Y^{3+} 掺杂而增加的速率最大。关于“四带谱”的归属, 文中提出了一个设问: “既然 Y^{3+} 杂质总是存在于 CaF_2 晶体中, 那么四带谱是否源于 Y^{3+} 呢?” 他们给出了否定的答案, 理由是四个色心带的吸收强度并不与 Y^{3+} 的浓度成正比。根据 400nm 吸收带受 YF_3 掺杂浓度的影响最大, 而随 YF_3 掺杂浓

度的增加对晶格的最大作用是引入更多的间隙 F 离子, 400nm 带被归于辐照电离形成的间隙 F^0 原子。而 580nm 和 335nm 吸收带的强度随 YF_3 掺杂浓度的变化情况是先增加后降低。

2) Na^+ 的掺杂效应

相同的辐照剂量下, NaF 的掺杂也同样增加色心带的吸收强度, 但是吸收谱也发生了显著的变化, 只出现三个吸收带, 峰值位置分别为 605nm、385nm 和 330nm。与四带谱相比, 最大的变化是增强了 605nm 和 385nm 两个吸收带。既然 NaF 的掺杂效应是在 CaF_2 晶体中引入 F 空位, 605nm 的吸收带被归于 F 型色心(简称 F 心, 即俘获电子的 F 空位)。在无掺杂和掺 Y^{3+} 的 CaF_2 晶体中该带的吸收峰值位于 580nm, 而 F 心最近邻位置 Na^+ 的扰动使其位移至 605nm。385nm(对应着“四带谱”中的 400nm 带)吸收强度的增加解释为 Na^+ 的存在降低了 F 离子的晶格束缚能, 因而形成间隙 F 离子的激活能下降。而“四带谱”中 580nm 吸收强度随 YF_3 掺杂浓度先增加后降低的现象解释为: 初始增加是 Y^{3+} 引起晶格畸变, 在间隙 F 离子浓度增加的同时, 导致阴离子 Frenkel 缺陷(F 离子间隙和空位对)浓度也增加; 随后的降低是在 Frenkel 缺陷趋于平衡后间隙 F 离子填充 F 空位造成的。

根据低温($-190^\circ C$)下着色的 $Na^+ : CaF_2$ 色心晶体在升温至 $20^\circ C$ 的过程中晶体颜色(从浅黄色到蓝色)和光谱变化情况, Smakula 等把 605nm 吸收带的形成过程解释为两个步骤: ①低温下首先形成 440nm 吸收带, 属于金属 Na 心; ②随着温度的升高, 440nm 带逐渐降低而 605nm 带增强, 是因为金属 Na 分解成 Na^+ 和一个自由电子, 后者被 F 离子空位俘获而形成 F 心。而 335nm、330nm 和 225nm 带分别被归属为 Ca^{2+} 空位或间隙, 但却没有给出足够的实验依据。后来, 更多的认为低温色心吸收带属于 F_A 心, 室温色心为 $(F_2^+)_A$, Tijero 等^[38]采用“三级”模型解释了低温辐照色心的热致转型过程, 后面将有详细的论述。

2. “ $Y^{2+} : CaF_2$ ”模型

继 Smakula 之后的研究工作表明, 当 CaF_2 晶体中的 Y 含量非常低($<1\text{ppm}$ ^①)的时候, 辐照几乎不产生色心。这样, Smakula 等在所谓的纯 CaF_2 晶体中通过辐照赋色获得色心被认为是采用了不纯晶体的缘故。因此, 对“四带谱”的归属出现了另一种解释, 即辐照还原 Y^{3+} 形成的 Y^{2+} 的 d 电子跃迁吸收^[39], 而认为 CaF_2 晶体中不存在类似于碱卤化合物中的本征色心。1963 年, O'Connor 和 Chen^[40]采用 EPR 技术显示 Y^{2+} 在 CaF_2 晶体的配位数等于 8, 电子组态为 2D , 自旋-轨道耦合分裂为 $^2D_{5/2}$ (激发态)和 $^2D_{3/2}$ (基态)两个能态。晶场作用下, 前者分裂为 3 个 t

① $1\text{ppm} = 10^{-6}$ 。

轨道,后者分裂为 2 个 e 轨道,由此可以产生三个吸收带,而第四个吸收带是在 Jahn-Teller 效应或晶场作用下基态分裂所致。然而,如此大的能级分裂必须在低对称的强场作用下才能发生。既然 Y^{2+} 的配位数为 8,点对称性应是 O_h ,且氟化物的晶场强度较弱。因此,把“四带谱”归属为 Y^{2+} 仍存在疑问。

以 $Y^{2+} : CaF_2$ 为“四带谱”的结构模板,进一步研究了辐照赋色 $Y^{3+} : CaF_2$ 的发光性能。Ter-Mikirtychev^[41]采用剂量等于 $5 \times 10^5 \text{ Rad}$ 的 ^{60}Co 射线室温辐照掺杂浓度等于 0.1%(摩尔分数)的 $Y^{3+} : CaF_2$ 获得具有“四带谱”吸收特性的 $Y^{2+} : CaF_2$ 晶体。在发射波长为 532nm 的 $Nd^{3+} : YAG$ 脉冲(10ns)激光激发下测试了 $Y^{2+} : CaF_2$ 晶体的发射光谱性能。室温下该晶体展现出非常宽的发射光谱,从 920nm 延伸到 1685nm,半高宽等于 2155 cm^{-1} ,峰值波长位于 1155nm,衰减寿命等于 0.8ms。而且,实验证明在 532nm 激光激发下 $Y^{2+} : CaF_2$ 相对稳定:在泵浦功率密度高达 233 MW/cm^2 的 532nm 激光辐照 3 小时后该晶体的“四带谱”保持不变。小信号增益实验表明 $Y^{2+} : CaF_2$ 晶体在 1150nm 的增益放大倍数等于 1.6。

3. REF 心模型

1968 年, Gorlich^[42]采用偏振发射技术发现 X 射线辐照的 $Y^{3+} : CaF_2$ 晶体的发射光谱是部分偏振的,发光中心沿[111]方向呈三次轴对称。相关的研究结果采用“本征色心”和“ Y^{2+} ”模型均无法获得合理的解释。他们提出了另外一种新的色心模型:受最近邻 Y^{3+} 离子扰动的 F 心(俘获一个电子的氟空位),可以简单用 YFC(ytterbium-associated F center)表示。一般认为纯 CaF_2 晶体在 Ca 蒸气中加质着色产生的色心是简单的 F 心,具有两个强的吸收带 375nm 和 525nm。而在辐照赋色的 $Y^{3+} : CaF_2$ 晶体中,由于 F 心受最近邻位置 Y^{3+} 离子的扰动,吸收带分别红移至 400nm 和 580nm,而且,两者的发射带也具有类似的红移现象,发射峰位分别位于 $1.03 \mu\text{m}$ 和 $1.32 \mu\text{m}$,荧光寿命分别为 10^{-3} s 和 10^{-2} s 。激发波长和发射波长之间大的 Stokes 位移解释为基态和第一激发态之间存在一个亚稳态。YFC 的形成机理可以解释为:辐照前 Y^{3+} 离子和局域的间隙 F 离子达到电荷平衡, X 射线辐照作用下产生新的阴离子 Frenkel 缺陷,同时发生电离过程, Y^{3+} 近邻的间隙 F 离子与 X 射线释放的 F 离子在间隙位置结合形成一个分子离子 F_2^- , 多余的一个电子被 F 空位俘获而形成 F 心。而纯 CaF_2 晶体在室温下着色度非常低,是因为在不形成 F_2^- 的时候, F 原子高的可移动性和电子亲和力导致快速的复合过程。

1971 年, Staebler 等^[43]系统地研究了稀土离子 La、Ce、Gd、Tb 或 Lu 掺杂的 CaF_2 晶体加质着色产生的色心。这些元素被认为是所有稀土元素中仅有的类似于 Y、处于+2 价时具有一个 d 电子的元素,它们的基态电子结构^[44]列入表 1.2。掺

入上述稀土离子的 CaF_2 晶体在 Ca 蒸气中加质着色形成的色心吸收光谱都具有“四带谱”的特性。由此形成的色心晶体均具有光致变色效应，也就是说它们的颜色在光照下发生可逆的变化。这种效应归因为稀土离子和光致变色的色心(photochromic center, PC 心)之间的光逆电子迁移：PC 心吸收紫外光后转移一个电子给一个独立的 Re^{3+} 离子，前者转变成 PC^+ ，后者转变成 Re^{2+} ； Re^{2+} 吸收可见光或热激发作用下释放电子给 PC^+ 心。这两个过程互为可逆，可表示为

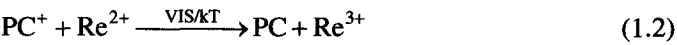
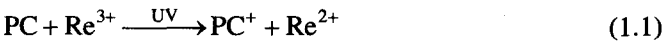


表 1.2 Re^{3+} 离子和 REF 心在不同状态下的基态电子构型

三价稀土离子	稳定 REF 心	电离 REF 中心	二价稀土离子(捕获电子)
La $4f^0$	e^2	e	5d
Ce $4f^1$	$4f-e^2$	$4f-e$	$4f5d$
Gd $4f^7$	$4f^7-e^2$	$4f^7-e$	$4f^75d$
Tb $4f^8$	$4f^8-e^2$	$4f^8-e$	$4f^85d$
Lu $4f^{14}$	$4f^{14}-e^2$	$4f^{14}-e$	$4f^85d$
Y $4d^0$	e^2	e	4d

色心的结构模型如图 1.10 所示,它是包含有一个 Re^{3+} 离子和一个 F 空位的复合核心俘获两个电子形成的色心，简称为 REF 心(a trivalent rare earth associated with a nearest-neighbor F' center)。也可以看作是 Re^{2+} 离子和近邻的 F 心组合而成

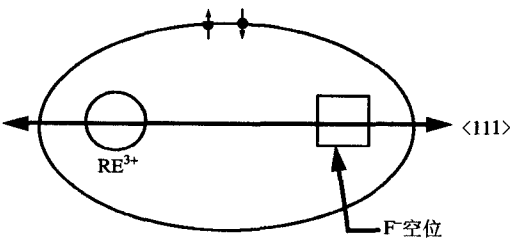


图 1.10 REF 心的结构模型