

几个与色心晶体材料有关的物理化学问题

许承晃 黄继泰 丁朝木

(化学化工系材料物理化学研究室)

提 要

晶体的色心是一种与点缺陷、杂质离子掺入等结构畸变有关的物理性质。因此,不论是色心晶体的研制、色心的形成和演变,或新色心材料的开发,都涉及到一些基本的物理化学问题。例如:结晶化学的某些参量;掺杂体系的相图;掺杂体系相变过程和相转变关系;掺杂晶体的化学实质;混杂复相的存在、形成和演化过程及其利用……等等。这些问题,直接关系到晶体生长工艺路线的选择和生长条件的控制,对掺杂晶体生长过程中出现的大量“异常”现象的解释、控制和利用,提供了依据。同时,对色心的辐射转型、衰变和稳定性等色心物理问题,以及新材料的探索开发,也将提供有价值的线索。

本文以碱金属卤化物为主要对象,列举有关的结晶化学、相变热力学、相变动力学等的基本数据和原理,引进了金相学和“缺陷化学”的一些较新的成就,对MX—M'X'体系生长MX(M⁺)单晶过程中几个较重要的问题,进行初步的探讨。同时,报导了均匀高掺KCl(Li⁺)晶体的生长。

前 言

目前,调谐激光器在激光光谱学、非线性光学、激光化学、全息学、同位素分离、频标的研究中,都得到广泛的应用。要成功地应用这类激光器,就必须具备以下一些要求:宽阔激光谱区域内连续调谐;窄的激光谱线;高的输出功率;使用简便等。在光谱的近红外区域的(1—3 μm)色心激光器能够满足这些要求^[1]。因此,七十年代中期以来,色心激光迅速发展成为调谐激光研究中最活跃的领域。最近几年,在国外已有十几种色心激光晶体实现激光运转^[2-7]。二三年来,色心激光的研究,在国内也已引起较大的重视。82年六月份,在华侨大学召开的第一届全国色心激光学术会议上,宣读了三十多篇论文,反映了我国色心激光的研究状况^[8]。

分析了色心激光的特性及其应用,2 μm以上的调谐激光器是色心激光发展的主流。而产生2 μm以上激光的工作物质都是掺杂型的(属于F_A(II)、F_B(II)、(F₂⁻)_A心)。即使是象LiF、NaF等典型工作物质的色心(如F₂⁺心、F₂⁻心等),亦是通过掺入杂质而实现室

温稳定性的^[9-10]。因此, 掺杂问题就成为色心激光研究的核心。几乎所有与色心激光有关的问题, 诸如: 晶体生长工艺路线的选择和条件的控制; 色心的形成和生长; 辐射转型及色心稳定性以及新材料的开发, 都与掺杂问题有很密切的关系。

本文从物理化学的观点出发, 根据结晶化学和相变热力学、相变动力学的一些基本参数和原理, 引进了金相学和缺陷化学的一些新的发展, 对掺杂体系色心激光材料的相变过程和掺杂色心晶体的化学实质, 进行一些初步的探讨。同时, 报导了我们据此而取得的一些初步的研究成果。

一. 基质材料的一些有关的物理化学参量

虽然, 我们尚不可能直接运用表 I (a) (b) 中的数据来指导有关的研究工作。但是, 这些与材料结构、相变过程有关的物理化学参量, 将有助于我们比较系统地了解一些色心激光基质材料的基本性质。

表 1 (a) 某些离子晶体的结构类型和晶格参数

物 质	结 构 型	a (Å)	b (Å)	晶 格 能 (千卡)	双原子分 子 键 能	离 子 晶 体 生 成 热
LiF	立方面心	4.02	2.01	241	145	216
NaF	"	4.62	2.31	216	115	193
KF	"	5.33	2.67	192	129	186
RbF	"	5.63	2.82	185	124	183
CsF	"	6.01	3.00	177	192	182
LiCl	"	5.14	2.57	198	119	162
NaCl	"	5.62	2.81	184	98	153
KCl	"	6.28	3.14	167	101	153
RbCl	"	6.54	3.27	163	101	152
CsCl	"	4.11	3.56	154	163	154
LiBr	立方面心	5.49	2.75	189	104	149
NaBr	"	5.96	2.98	176	88	139
KBr	"	6.58	3.20	161	91	140
RbBr	"	6.85	3.43	157	71	141
CsBr	立方体心	4.29	3.71	151	157	143
LiI	立方面心	6.00	3.00	175	83	129
NaI	"	6.46	3.23	165	72	120
KI	"	7.05	3.53	151	76	124
RbI	立方面心	7.33	3.66	149	76	125
CsI	"	4.56	3.95	144	147	128
TlF				198		117
TlCl				175		

TlBr				172		
TlI				166		
MgF ₂	金红石型	4.64	2.05			364
CaF ₂	萤石型	5.45	2.36			402
SrF ₂						399
BaF ₂	萤石型	6.19	2.68			401
MgO	立方面心	4.21	2.10	107		
CaO	"	4.80	2.40	955		
SrO	"	5.15	2.58	877		
BaO	"	5.33	2.77	826		
MgS				906		
CaS				832		
SrS				771		
BaS	立方面心	6.37	3.19	722		

表 I (b) MX的克分子热容和标准熵S°形成、熔化、蒸发时的函变ΔH°

物质	克分子热容		S°	ΔH	熔 化		蒸 发	
	T°C	Cp			mp	ΔH熔	b.P	ΔH蒸
LiF	0-19.6	9.67		-146	870	6	1670	50.97
LiCl	4-96.4	12.09	12	-97.65	611	5	1360	35.95
NaF	15-300	11.74	13.1	-135.95	992	7.0	1700	53.26
NaCl	25	12.14	17.3	-98.33	800	7.4	1413	40.81
NaBr	0-16.6	12.12	20	-86.73	755	6.14	1383	37.05
NaI	"	12.33	22	-69.28	651	5.24	1300	28.16
KF	0	11.5	15.8	-134.51	880	6.27	1500	43.28
KCl	25	12.31	19.8	104.36	776	6.41	1500	88.84
KBr	25	13.82	22	-94.07	730	5.0	1380	37.06
KI	0-19	13.2	24.1	-78.87	723	4.1	1420	34.69
RbCl	0-19	12.27	22	-105.08	715	4.4	1390	36.92
Cs	0-19	12.58	24	-106.32	646	3.6	1290	35.69

二、MX—M'X'体系的相图和相变过程

既然，掺杂是色心激光材料研究的核心问题，那么，系统地研究和探讨掺杂体系的关系，就成为研究色心激光材料的首要课题。虽然，一些与现有的色心激光材料有关的体系状态图，大部份都可以从文献中查到（见表II a、b、c、和图一）。但是，这些常量的热力学平衡状态图，难以直接应用到掺杂体系的单晶生长过程中（关于这样的看法，将在下面的论述中加以阐明）为此，我们准备从三个方面加以探讨。即：把有关体系的相图进行分类，根据不同的相图类型讨论生长的难易和条件控制，指出掺入物在晶体中的可能的位置及其对色心形成、转变的可能影响；按不同的相图类型，讨论相变过程掺入物的分布；根据单晶生长过程中，不可避免的导致掺入物的不均匀性，讨论固相“再分配”的可能性和方式。

本文讨论的对象，限于碱卤化物和部份碱土卤化物的二元体系。

1、MX—M'X'体系的相图

碱金属卤化物和碱土金属卤化物，按二元体系进行组合，体系的数目很多，相应的相图也不相同。但大致可以分为三种类型：液相完全互溶而晶相不（或部份）互溶的体系，即有一个共晶点的体系；液相和晶相均互溶而有一个最低温度的体系；有一个化合物和两个共晶点的体系。表Ⅱ(a)(b)(c)分别列举了这三种不同类型的体系的有关数据。图一列举了一些典型的相图。

表Ⅱ (a) 有一个共晶点的体系

MX	MX 熔点 °C	共 晶 点		M'X' 熔点 °C	M'X'
		MX% (分子)	温 度 °C		
NaCl	797	35	675	986	NaF
NaCl	819	65	493	646	CsCl
NaCl	879	54	541	726	RbCl
NaCl	798	39	654	955	BaCl ₂
NaCl	793	50	565	870	SrCl ₂
NaF	697	60	700	837	KF
KCl	772	40	645	859	KF
KCl	790	76	589	914	LiCl
KF	885	55	750	1280	BaF ₂
LiCl	602	30	511	923	BaCl ₂
LiCl	614	44	312	729	RbCl
LiCl	602	48	473	872	SrCl ₂

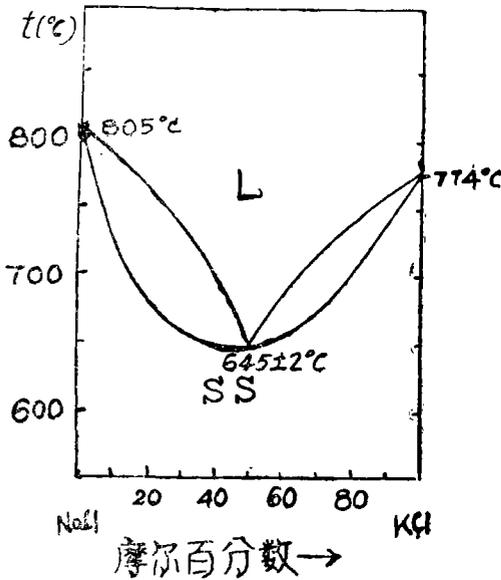
表Ⅱ (b) 具有固溶体和最低温度的体系

MX	MX 熔点 °C	最 低 点		M'X' 熔点 °C	M'X'
		MX% (分子)	温 度		
NaCl	798	50	663	775	KCl
NaCl	829	73	552	614	LiCl
KCl	790	65	616	646	CsCl
RbCl	726	85	635	646	CsCl
LiCl	602	40	492	772	CaCl ₂
LiCl	602	40	570	712	MgCl ₂
BaCl ₂	955	70	848	870	SrCl ₂
CaCl ₂	772	35	648	872	SrCl ₂
KCl	776	60	715	772	RbCl
LiF	840	60	669	1400	MgF ₂

表 II (c) 具有二个共晶点如一个化合物的体系

MX	MX 熔点	共晶点 I		化 合 物 组 分	熔 点	共晶点 II		MX ¹ 熔 点	M ¹ X ¹
		分子%	温 度			分子%	温 度		
KCl	775	25	657	2KCl·BaCl	660	45	646	955	BaCl ₂
KCl	775	33	426	KCl·MgCl ₂	490	55	473	711	MgCl ₂
KF	885	40	682	KF·K ₂ CO ₃	688	50	688	896	K ₂ CO ₃

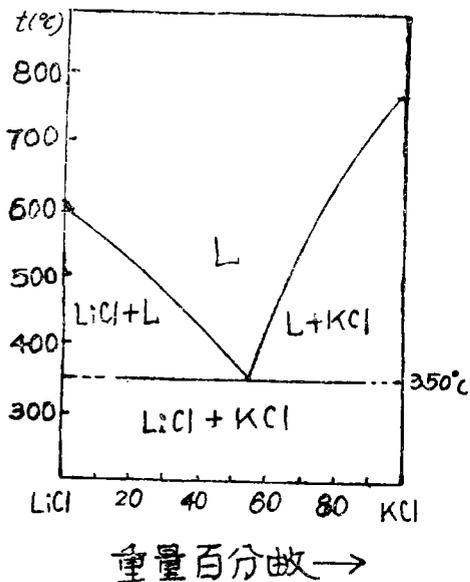
图(一)几个有代表性的MX-M¹X¹体系相图



(a) NaCl-KCl体系相图

参考文献

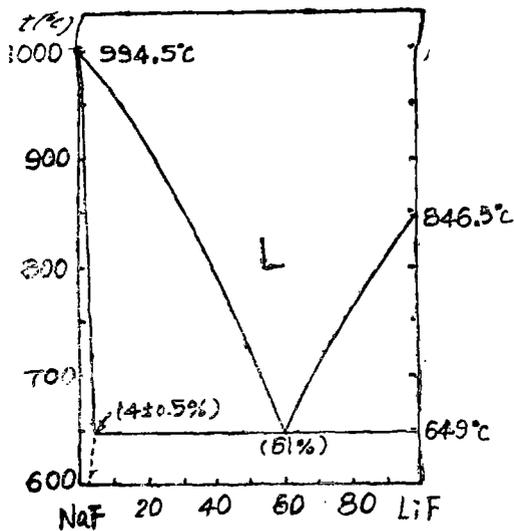
R.G.Wolfson and W.Kohes, *matec.Res.Ball.*, 2(2)263(1967).



(b) LiCl-KCl体系相图

参考文献

H.A.Nissen, *J.Electrochem Soc.*, 126(2)176(1974).

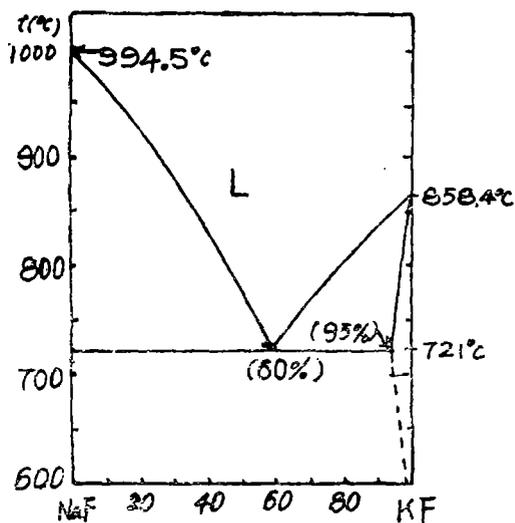


摩尔百分数

(c) NaF-LiF体系相图

参考文献

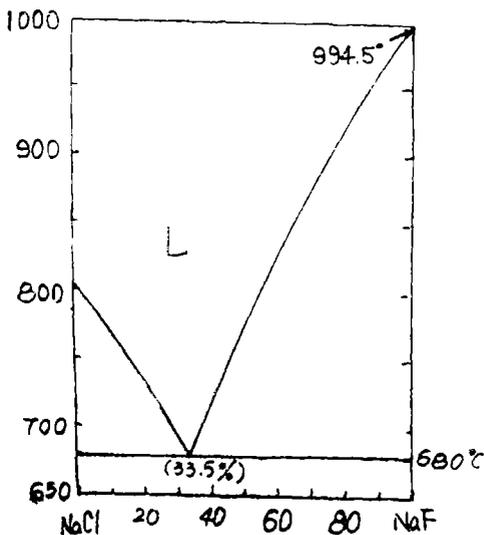
J.M. Short and R. Roy, *Ceram J. Amer. Soc.*, 47(3)149(1964).



摩尔百分数

(d) NaF-KF体系相图

J.L. Holm, *Acta. Chem. Scand.*, 19(3)1641 (1965).

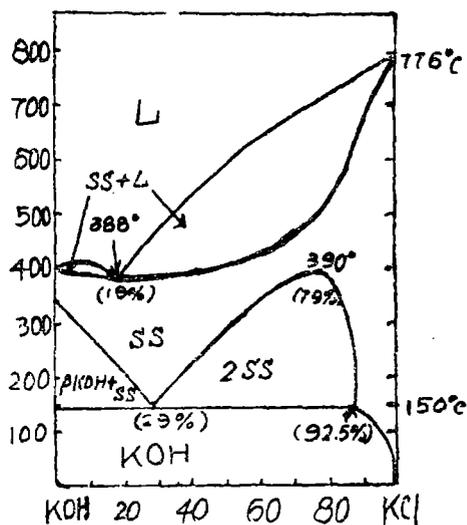


摩尔百分数

(e) NaCl-NaF体系相图

参考文献

K. Grjothein and J.L. Helm, *Acta. Chem. Scand.* 21(8)2340 (1967).

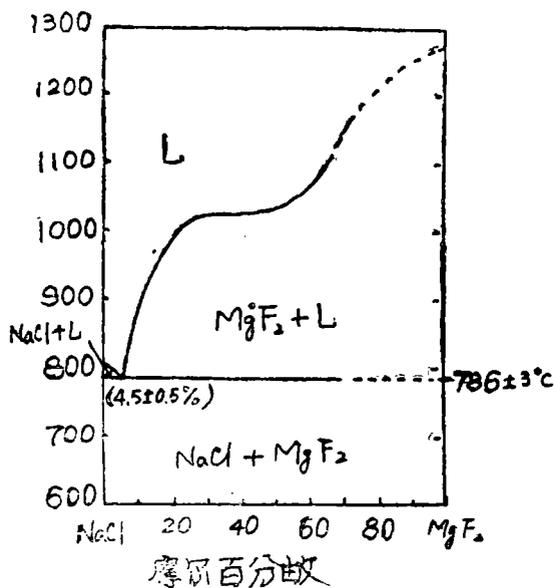


重量百分数

(f) KCl-KOH体系相图

参考文献

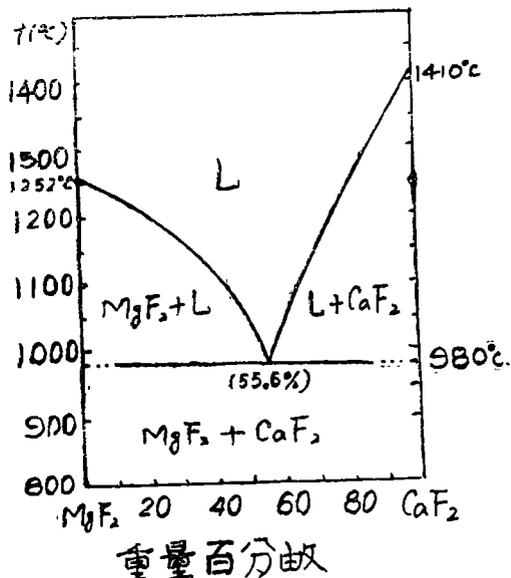
C. Ruby, *Acad. Sci. Ser. C*, 267 (17) 1044 (1968).



(g) NaCl-MgF₂ 体系相图

参考文献

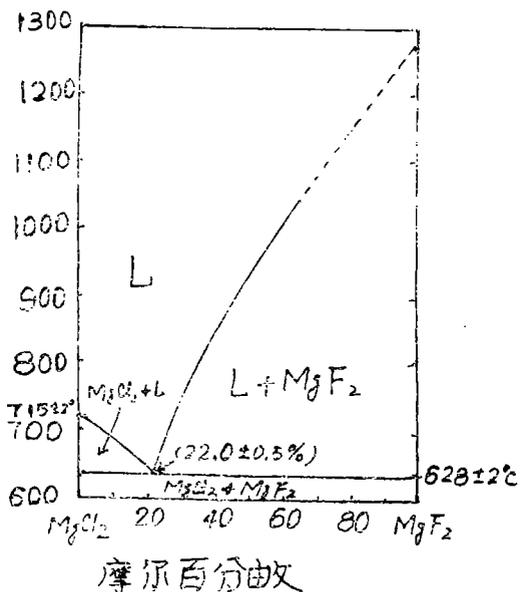
R.A.Sharma and I.JohnJen,
J.Amer.Ceram.Soc., 52 (11) 615 (1969) .



(h) MgF₂-CaF₂ 体系相图

参考文献

R.A.Sharma and I.Johnson,
J.Amer.Ceram.Soc., 52 (11) 614 (1969)

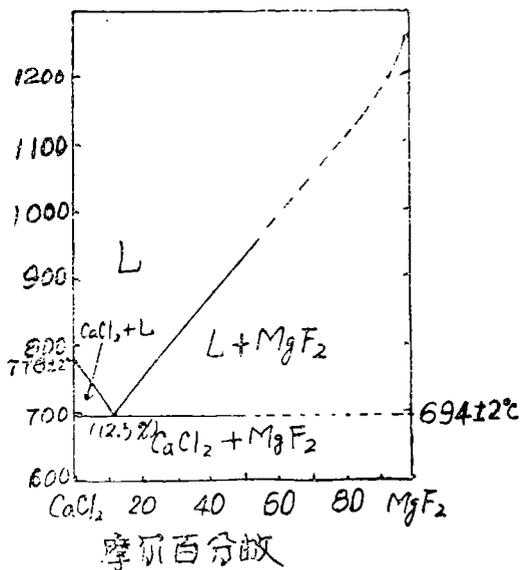


摩尔百分数

(i) MgCl₂-MgF₂ 体系相图

参考文献

H.A.Lailinem and R.A.
Osteyoung,
J.Electrochem.soc., 104, 516 (1957) .

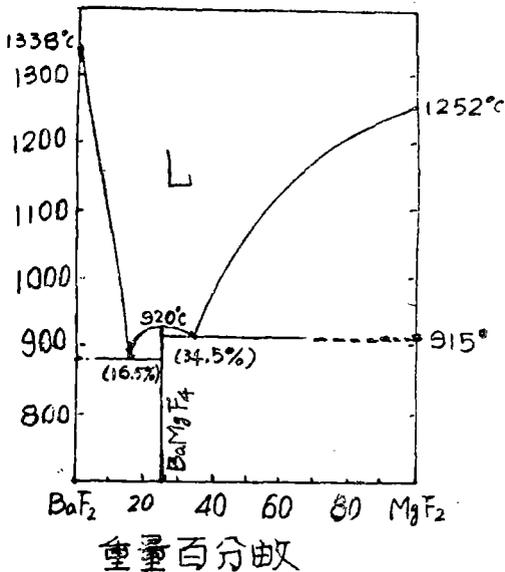


摩尔百分数

(j) CaCl₂-MgF₂ 体系相图

参考文献

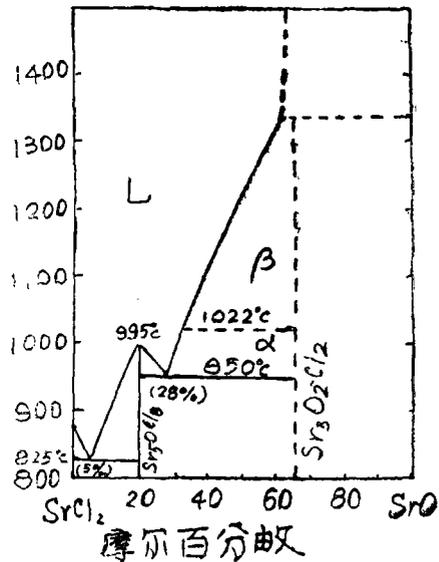
R.A.sharma and I.Johnson,
J.Amer.Ceram.Soc.,
52 (11) 614 (1969) .



(k) BaF₂-MgF₂体系相图

参考文献

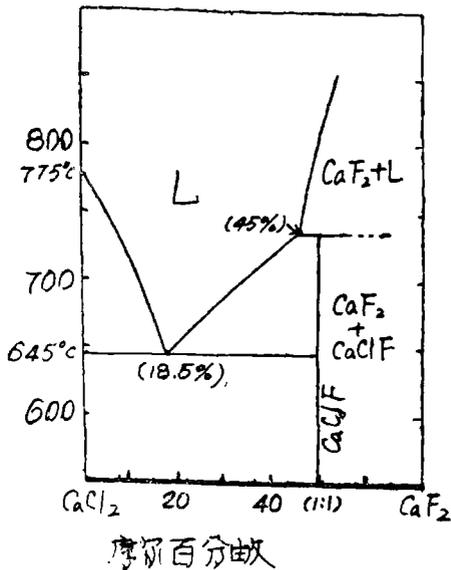
M. Rolin and M. Clausier, *RevInt. Hautes Temp Refract*, 4 (1) 42 (1967).



(l) SrCl₂-SrO体系相图

参考文献

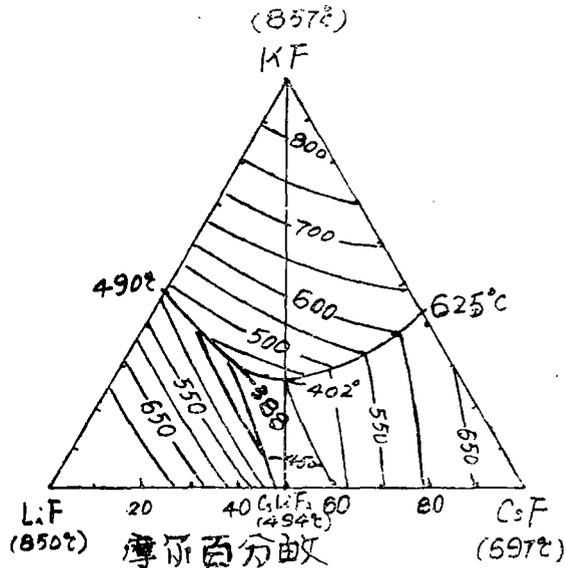
B. Neumann and H. Juettev, *Z Elektrochem*, 4(10)729(1935).



(m) CaCl₂-CaF₂体系相图

参考文献

D. L. Deolmove, *J. phys. Chem.*, 64, 824 (1960).



(n) LiF-KF-CsF体系相图

参考文献

D. A. Wenz, Johnson and R. D. Wolson, *J. Chem. Eng. Data* 14 (2) 252 (1969).

根据表 II 和 (图一) 的资料, 我们认为, 下面几方面的问题, 很值得探讨:

(1) 相图类型与掺杂晶体生长的关系

纯的碱(碱土)卤化物单晶的生长工艺, 已相当成熟。而生长掺杂的碱(碱土)卤化物单晶的难度, 却成为一个十分突出的问题^[8-11]。特别是要求生长掺杂浓度高、掺杂均匀而又稳定的晶体, 便成为色心激光晶体研制的关键。我们拟以 Li_2KCl 和 Na_2KCl 为例, 讨论两种截然不同的相图类型与相应的掺杂晶体生长的关系。

$\text{KCl}-\text{LiCl}$ 体系的相图见图一(b)。它是固相组份不互溶的典型例子。从事掺锂 KCl 单晶生长研究, 所遇到的最棘手的问题是: 锂不易掺入(晶体难长); 掺锂量不均匀, 晶体质量不高; 所制得的 Li_2KCl 晶体, 性能不稳定, 等等。我们认为, 这些问题的“先天性”根源就在于 $\text{KCl}-\text{LiCl}$ 固相不互溶, 由于固相组份不互溶, 使得 Li^+ 难以掺入到 KCl 单晶中。至于不均匀和不稳定, 我们将在下面再作讨论。

从 $\text{KCl}-\text{NaCl}$ 体系中生长 Na_2KCl 的情况, 就大不相同。 $\text{KCl}-\text{NaCl}$ 体系是属于固、液二相组份均互溶的体系(图一(a)), 根据其相图的性质, 它可能生长出任何掺杂比的、均质的固溶体单晶。这样的推断, 亦已被实验所证实^[10]。

以上两个例子, 代表着从两种不同类型的体系, 生长掺杂晶体的不同结果, 这样的一种关系促使我们必须考虑到, 要求在固相不互溶的体系中, 生长出均匀的高掺杂晶体, 必须另找新的工艺途径。关于这个问题, 下面我们将进一步具体论叙。

(2) 相图类型和相应的色心类型的关系

由于掺杂型的色心激光材料数目尚少, 企图直接明确地阐明它们之间的关系, 为时尚早。但是, 就已有资料比较, 我们很有兴趣地指出这样一个事实: 属于 $F_A(\text{II})$ 型的掺杂色心材料, 如 Li_2KCl 、 Li_2RbCl 、 Na_2KF 、 Li_2KF ……等, 它们都是从固相不互溶的体系中生长出来的; 属于 $F_B(\text{II})$ 型的掺杂色心材料, 如 Na_2KCl 、 Na_2RbCl ……等, 是从固相互溶的体系中生长出来的。我们认为, 这种关系绝非偶然, 它不仅与掺入量的多少有关($F_B(\text{II})$ 型的掺入量均较大), 而且与杂质离子在基质晶体中的位置有关。我们认为, 从色心物理的角度研究色心机理模型时, 必须充分地估计到这种结构地位的差异。

(3) 色心转型和稳定性问题

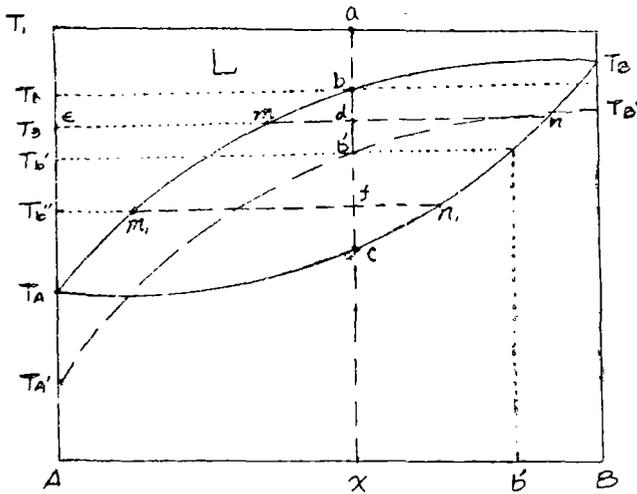
另一个很有意义的事实是 $F_A(\text{II})$ 型的材料, 不论是从转型的多样化或色心的稳定性方面, 都比 $F_B(\text{II})$ 型复杂多变, 我们认为, 这些复杂的多样化的变化, 与掺杂离子在基质晶体中难以取得结构稳定地位有关, 同时, 由于它的结构地位不确定和不均匀, 不可避免地将导致相应晶体材料中, 杂质离子(或杂质相)的再分配(或相转移)。这种杂质离子的再分配(或相转移)过程, 必将使得既得的色心不稳定。虽然, 我们尚不可能对这种杂质离子再分配(或相转移)的机理作进一步的讨论。但是, 我们认为, 从杂质离子(或杂质相)不均匀和再分配的角度, 研究色心激光材料的不稳定性问题, 将是一个值得重视的线索。

2. 掺杂体系的结晶过程

从相图出发, 进一步讨论在相变过程中, 杂质离子在母相和晶相中的分配情况, 将有助于我们了解掺杂晶体的不均匀性和它的变化可能性。

(1) 在组分无限互溶的体系中固溶体的结晶过程

首先, 我们以组分在液、固相均完全互溶的二元体系(见图二)为例进行讨论。图中虚



图二 组元无限互溶体系的相图

线表示液体的过冷曲线。

设二元体系X的原始状态为a，温度从 T_1 开始下降至 T_b 或略低于 T_b ，并不引起相变。在 T_b 和 T_b' 区域内，体系保持着宏观均匀的液体状态——介稳状态。

根据状态图，不可能指出在介稳区形成晶核的准确组成，只能够肯定晶核中组分B的含量较原溶液多。

如果结晶潜热不能及时散掉，那末已形成的晶体的生长，将导致体系温度的升高，因此，随着晶体的生长，液体的过冷度减少了，其成分也发生变化，因而晶体的生长速度也缓慢了，到达温度 T_b 时，晶体的生长就停止，在液相与固相之间建立热力学平衡。当晶体足够“大”时，晶体与溶液的成分分别由固相线上的n点和液相线上的m点确定。

由于析出的固熔体晶体中含B量，较之原溶液多些，这就使晶体周围的液体中组元B比较贫乏，而远离晶体的液体组元B是过饱和的，且具有原始成分X。由于这种不均匀，液体中进行着原子（离子）的扩散转移，B离子到结晶前沿去，A离子离开前沿。

因此，因熔体晶体的生长，不仅象纯物质熔体结晶那样，和离子“沉积”到晶体表面有关，而且还和溶液中两组元离子的扩散转移有关，因而固熔体晶体的生长速度通常较相应的纯组元的晶体生长速度为小。液体的浓度与从液体中析出的固熔体的浓度差别愈大，则生长速度的减低愈甚。

在晶体继续生长的过程中，因为新形成的晶体外层较之内部含组元B少些，所以晶体是化学不均匀的，在晶体中就发生了B组元向晶体外围、A组元向晶体内部的扩散转移。

体系在温度 T_b' 作足够长期的保温（或从 T_3 到 T_b' 冷却很慢），就能保证晶体在整个断面上成分均匀。当晶体获得均匀的成分 n_1 ，而全部液体获得成分 m_1 时，晶体就停止继续生长，建立起稳定的二相平衡。

如果冷却速度足够慢，或者在每一过冷温度保温得足够长，使晶体成分来得及均匀化，那末所得到的晶体将由化学均匀的固熔体构成，其成分相当于原来的成分X。

当速度冷却得不够缓慢、或在逐步冷却过程中保温时间不够长，析出晶体的成分来不及

均匀化，结果，固熔体晶体是化学不均匀的，在这种情况下，结晶过程没有达到相平衡，因此析出晶体的成分和剩余液体的成分将与缓慢冷却的情况不同，不能直接由相图决定。

在结晶过程中造成的固熔体晶体的不均匀性，称为晶内偏析。在其他条件相同的情况下，液相线与固相线间的温度区间越大，或更正确地说，平均的浓度区间 mn 越大，越容易造成晶内偏析。

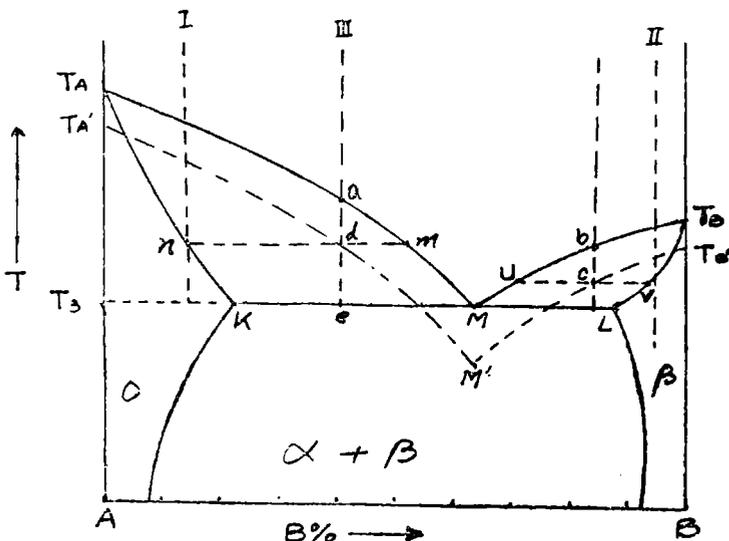
(2) 在组元有限溶解体系中的结晶过程

在组元于固态时有限溶解的体系中，可分为有共晶平衡的体系(图三)和有包晶平衡的体系(图四)两类。在这两种体系，当体系组成点处于相图中共晶线 KL 或包晶线 MP 以外，其结晶过程，都与组分无限互溶体系的结晶过程一样，而体系组成点在共晶线 KL 或包晶线 MP 范围内，其结晶过程就比较复杂。

对共晶平衡体系从相图(三)可以看出体系组成在共晶线 KL 范围内(如图中Ⅲ所示)当过冷度达到介稳定界 $T_A'M'$ 时开始结晶，由于 α -固溶体的生长，使得液相中组元 B 富集起来，在缓慢冷却的情况下，已成晶体的成分变化决定于固相线 hK 上相应点的横坐标，剩余液体的成分变化，则决定于液相线 mM 上相应点的横坐标，接近共晶温度 T_3 时， α -固熔体晶体和成分 M 的共晶液体(LM)，处于平衡状态，两相的相对数量，由杠杆规则决定。

同理、体系Ⅳ也按这一关系进行结晶，使体系Ⅲ和Ⅳ完全凝固，必须继续冷却到共晶温度以下，此时，溶液将发生所谓的共晶分解或共晶结晶，结果形成 $\alpha + \beta$ 二相组织。

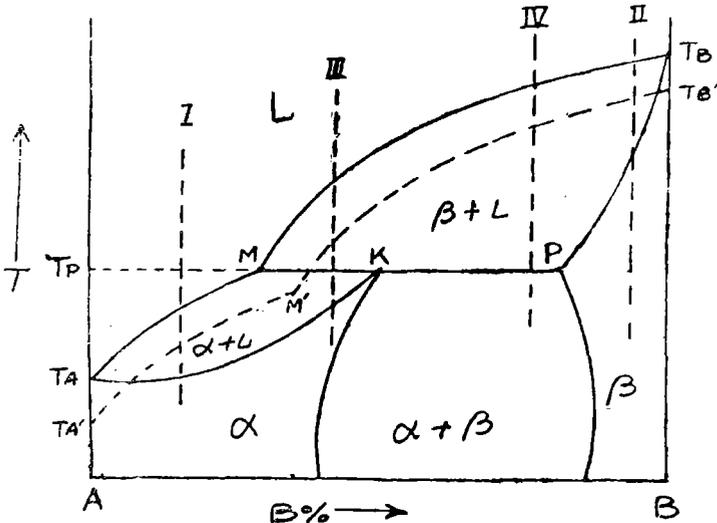
包晶平衡体系中(图四)体系Ⅲ及Ⅳ的结晶开始于 β 固溶体晶体的成核， β -相固体析出及剩余液体中组元 A 的富集，一直进行到包晶温度 T_p ，低于包晶温度时，体系Ⅲ及Ⅳ完全结晶，此时，发生包晶转变或包晶结晶，结果体系Ⅳ得到 $\alpha + \beta$ 的二相组织，而体系Ⅲ则成为 $\alpha + L$ 的二相状态，只有冷却到低于固相线 $T_A K$ 以下的温度时，才完全凝固。



图三. 组元在液态完全溶解,在固态有限溶解(有共晶平衡)的二元体系状态图

成分M的液体结晶为固熔体晶体，将只由 α —固熔体晶体构成。

所有成分处于浓度区间MK之内的体系，都与Ⅲ的结晶过程一样，所有处于KP区间的体系的结晶过程则与Ⅳ相同。



图四、组元在液态完全溶解，在固态有限溶解（有包晶平衡）的二元体系状态图

(3) 由于组元在固态时的有限溶解度而发生的组织变化

在许多情况下，固溶体单晶组织状态发生变化是由于组元在晶体状态时相互溶解度有所改变而引起的。这种组织状态的变化原因很多，例如：由于原来的过饱和固溶体中出现了新相的晶体；过剩相的晶体溶解在不溶和的固溶体中以及弥散在一个晶体相中的另一相的聚合作用或球化作用等等。

从过饱和固溶体中析出过剩相晶体：

现以下述体系为例来讨论这个过程，组元B在组元A中具有有限溶解度，而且为了使讨论具有普遍性，把第二相称为Z—相，并注意到它可能是另一个固溶体，也可能是化合物。在（图五）中画出了这个体系状态图的一部份，BK是组元B在 α —固溶体中的有限溶解度曲线或饱和曲线。B'K'是 α —固溶体在冷却中的介稳定界上限。

在上述体系中，组元B在组元A中的溶解度随着温度的降低而减少。令体系X的原始状态以a点描述。在这个温度，体系处于组元B在 α —固溶体中不饱和的状态。在温度区间 ab_0 ，体系保持单相状态。在温度 b_0 ，组元B在原始 α —固溶体中变为饱和的。继续冷却就使得组元B在 α —固溶体中过饱和。但是只有当冷却到介稳定界上限a时，才发生富于组元B的Z相，其时组元B在 α —固溶体中过饱和的程度由 ab 线段决定。

和同素异晶转变一样，Z—相晶核首先在原始 α —晶体的晶界上以起伏为基础形成。在介稳定界上限之下的过冷度越大，或者在实际操作上，在温度a以下的冷却速度越大，则形成晶核的数量越多。Z—相开始形成，就造成了 α —固溶体的化学不均匀性，近于Z—相

晶粒处， α —固溶体的浓度接近于平衡成分（b点），而在离Z—晶粒较远处，则仍保留着原来的成分a。因此在固溶体中B原子向Z—相表面扩散转移，而在Z—晶体表面， α —固溶体则保持着过饱和状态，因而Z—晶体继续从 α —固溶体中析出。

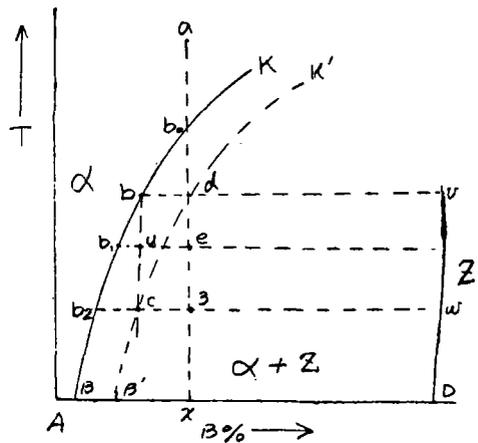
组元B在原来的 α —固溶体内的过饱和度，随着Z—晶体的不断生长而减低。至所有 α —固溶体都得到成分b时，Z—晶体即停止生长。这个成分的 α —固溶体都和成分为UZ相处于稳定平衡态。

只有继续冷却时才引起Z—相进一步析出。如果晶体冷却到温度e，那末在成分b的固溶体中，组元B成为过饱和（过饱和度为 ub_1 ）现成的Z晶体才可能继续生长。在冷却足够缓慢的情况下，在温度a形成的Z—晶体在过饱和的 α —固溶体中将继续生长到温度降到室温段止。在室温时，体系将由成分B的 α —固溶体和成分D的Z₁相构成。两相的数量比仍由杠杆规则所决定。

随着冷却速度的不同，Z—相晶粒的大小和分布情况也不相同，从近等轴的粗大晶粒至极细的弥散亚结构，后一种情况是我们特别感兴趣的。当过冷度很大时，过饱和固溶体从大量的核心开始分解。在这种情况下，Z—相晶核不仅在晶界上形成，而且在 α —固溶体晶体内部，首先在亚结构中嵌银块的边界上形成。一些有关合金的著名研究表明，析出Z—相细晶粒与原始的固溶体点阵有共格的联系（共轭）。

在强烈过冷的固溶体中，过剩相晶体析出的过程称为时效或弥散硬化，这种过程往往可以持续很长的一个时期。

上面仅讨论到 α —固溶体中Z—相的发生的一种最简单的过程，有可能得到含锂量超过 10^3 P.P.M的均质KCl(Li)单晶。



图五、组元B在A中有限溶解的状态图的一部份

三、从KCl—LiCl体系的中生长KCl(Li⁺)单晶

根据KCl—LiCl体系的相图[图一(b)]，同时，参照了 R_{K^+} ， R_{Li^+} 和KCl晶格空隙的数据，可以推断， Li^+ 掺入到KCl基质晶体中的可能性是很小的。实验的结果也证实了这个推断^[11]。从我们的实验结果说明，母相中LiCl的含量大于3%时，几乎不可能长出透明的单晶。即使母相的LiCl含量小于3%，晶体也难长好，透明晶体的生长难度随着LiCl的含量的提高而增大。虽然，在晶体中 Li^+ 的含量，随母相的LiCl含量的增加而线性增加（有效分凝系数小于0.02%），但极限浓度不大（100 P.P..M）而且，即使在透明晶体中， Li^+ 的含量也是不均匀的。我们认为，掺杂困难，晶体中 Li^+ 含量低而又不均匀的事实，直接关系到KCl(Li⁺)晶体的一系列主要的激光性质和稳定性，这些问题，目前还没有根本解决，因

此,我们认为,探索象KCl—LiCl这类固相不互溶体系的晶体生长方法,获得稳定的均匀高掺杂晶体,是色心激光研究中的关键性问题之一。它不仅直接关系到有实用价值的材料的获得,而且和色心机理的研究以及新材料的开发,关系都很大。

根据以上的分析,我们初步认为:固相不互溶体系的掺杂晶体,是以复相固体溶胶的状态存在的。基于这样的假设,我们设计了这样的一个生长工艺路线:(a)用中心强冷却的方法建立了一种非平衡态的对称的生长温度场,迫使杂质以高浓度的母液包藏的形式,尽可能均细地进入正在生长的KCl晶体中;(b)以热处理的方式,促使杂质相继续均匀分散而形成固体溶胶状态^[11]。我们这项工作,与KCl—LiCl体系热过程的研究^[12]紧密结合进行。已取得了一些初步的结果。

采用以上方法,所制得的KCl(Li⁺)晶体,均匀性良好,掺(Li⁺)量可达300—1000P.P.M吸收光谱和荧光谱特性有较明显的改进^[11]。

我们认为,这个生长方法,具有进一步深入探索的价值。

志 谢

承蒙 陈允敦教授,吴伯涛付教授热情支持指导,谨致感谢。

电子—光学显微镜实验室李华真同志、材料物化选修组(78)级毕业生李建华、郭华云杨毅融等同学,参加了部份实验和资料整理工作,表示感谢。

参 文 考 献

- [1]H.Welling, G.Litfin and R.Beigang, Laser Spectra, 3 (1977), 370—375.
- [2]L.F.Mollenauer and D.H.Olson, J.Appl.Phys., 46 (1975), 3109.
- [3]L.F.Mollenauer, Opt.Lett., 1 (1977), 164.
- [4]B.M.Хулуцурь, Ж.Э.Т.Ф., 19 (1978), 1175.
- [5]G.Litfin, R.Beigang and H.Welling, Appl.Phys.Lett., 31 (1977), 381; J.Phys.E., 11 (1978), 984.
- [6]Irwin schneider and C.L.Marquardt, Opt, Latt, 5, 6 (1980), 214—15.
- [7]W.Gellermen, F.Luty, Laser Focus, 17, 8 (1981), 14—16.
- [8]第一届全国色心激光学术会议论文摘要汇编。
- [9]B.B.Осукo, Изъ.Акаг.Наук.СССР.Серух Фуз., 8 (1980), 1709—1711.
- [10]孙荣传, 张文珍, 邱继展, 丁长荣, 许承晃, 色心激光材料—掺杂KCl单晶的研制, 第一届全国色心激光学术会议报告(待发表)。
- [11]许承晃、邱继展、李建华, 均匀高掺杂KCl(Li⁺)单晶生长方法的研究(待发表)。
- [12]黄继泰, 丁朝木, 郭华云, 许承晃, 碱卤化物掺杂体系热过程的研究(待发表)。