

# 掺杂 KCl 激光晶体族与色心族

许承晃

(材料物理化学研究室)

近几年中,色心激光的发展很快,在很多重要的科技领域中,已显示出它的特性效能。在人们的眼前,展现了十分迷人的发展前景。

色心激光的发展动向和迫切需要解决的关键性问题,亦趋明朗。

1980年,我们曾提出了一个似属“错误”的看法<sup>[1]</sup>。据当时的初步实验印象,认为:KCl(Li<sup>+</sup>)晶体中,存在着一种比现有色心模型复杂得多的确定的组织结构,指出了弄清这一结构实质的途径和意义;在一个晶体中,可以同时存在二个或二个以上能够配搭使用的色心,籍以扩大色心激光晶体的效能(扩展波长复盖范围)。

1982—1983年,根据对色心激光发展状况的分析,结合二至三年中我们的研究工作,数次提出了几个有争议的关键性观点:(i)色心激光晶体材料的发展主流是掺杂型材料,掺杂 KCl 晶体族是现阶段发展的最有利对象;(ii)掺杂型色心材料的成功研制和应用,必须解决的关键性问题是(a)掺进的杂质以什么样的途径进入晶体,又如何影响晶体的生长和质量;(b)掺入物以什么样的状态存在于晶体中;以何种可能形式决定掺杂型色心的类型和稳定性;杂质的存在形式随着晶体材料的后处理、贮藏和运转,产生什么样的变化,又如何影响有关的性质;(iii)提出了掺杂复相存在的必然性,分散复相成为相对稳定的固溶胶状态的必要性和途径<sup>[2, 3]</sup>。

近三年来国际上发展的总趋势和研究成果以及我们研究工作的进展,初步肯定了这些基本论断的相对正确性。同时,亦提供了实现这些设想的可行途径。本文的目的就在于进一步论证上述有关的观点\*。

## 一、研究掺杂 KCl 激光晶体色心族的价值和意义

1. 掺杂 KCl 晶体,既是色心激光晶体材料中研究最多、最成熟并已取得广泛应用的一个品类,同时,又具有十分迷人的发展前景。

迄今,已获得(並已有应用价值的)掺杂 KCl 色心有:

KCl: Tl 的  $F_A(\text{III})$  心 (1.41—1.61  $\mu\text{m}$ );

KCl: Na 的  $(F_2^+)_A$  心 (1.61—1.91  $\mu\text{m}$ );

KCl: Li 的  $(F_2^+)_A$  心 (2.0—2.5  $\mu\text{m}$ );

\* 本文概述了我们研究室近期的工作;详细的具体结果,均将在华大学学报发表。

KCl:Na 的  $F_B(\text{II})$  心 (2.25—2.60 $\mu\text{m}$ );

KCl:Li 的  $F_A(\text{II})$  心 (2.5—2.8 $\mu\text{m}$ ).

如果把已广泛研究并已显示初步效果的  $(F_2^+)_{A_1}$  心以及加入其他离子的色心和混合心考虑在内, 将组成一个很可观的色心小家族, 其波长复盖范围将可能扩展到 4 $\mu\text{m}$  以上。同时, 由于基质材料相同, 可以较方便的得到多心共存的晶体。通过合理的组合, 将可能以 2—3 块晶体, 获得 <1.4 $\mu\text{m}$ —>4 $\mu\text{m}$  的连续可调谐色心激光。这是十分引人入胜的前景。从目前的发展情况分析, 实现这一设想的条件已渐成熟。

2. 在同一基础材料上进行色心族的系统研究, 不仅有研制方便、应用价值高的优点, 在基础性研究和理论发展方面, 亦是很有利的。例如: 在掺杂晶体材料的研制方面, 掺杂 KCl 晶体族具有固相互溶 (如 KCl—NaCl) 和固相不互溶 (KCl—LiCl) 等二类性质极端相反以及其它过渡形式的热力学体系。它们提供了研究这些不同体系生长晶体的比较性研究课题; 又如, 在同一基质材料上研究各种心的形成和性质, 将有利于系统地认识各种心的形成、存在、使用和互相影响的关系等等。上述问题都是当前掺杂晶体生长和色心激光研究中居首位的基础性课题。通过对这个晶体族和色心族的研究, 促进有关理论和应用的发展, 其价值远超过它的本身的直接使用价值。

## 二、有关研究进展和进一步发展的关键

### 1. 研究进展简况

近几年来, 色心激光在国内外的的发展都很快。应该特别强调指出的是: 几项重大的进展都与掺杂 KCl 晶体族、色心族有关。

KCl:Li 的  $F_A(\text{II})$  心和 KCl:Na 的  $F_B(\text{II})$  心是人们最熟悉亦是已广泛应用的二种色心。Burligh 公司生产的 FCL—10 和 FCL—20 二种红外连续可调谐色心激光器中所用的三块晶体, 包括了上述二种晶体。其中, KCl(Li) $F_A(\text{II})$  心连续输出功率为 15mW; KCl(Na) $F_B(\text{II})$  心连续输出功率为 3mW。但据 C.R. Rollock 等人报导, 他们已把 KCl(Li)的  $F_A(\text{II})$  心的输出功率提高到 400mW<sup>[4]</sup>。可见这些“老”材料和“老”色心的潜力是很大的。

以美国海军实验中心的 Schneider<sup>[5, 6]</sup>、贝尔实验室的 Gellermann<sup>[7]</sup>、西德斯图加特大学物理研究所的 Eisele 等人<sup>[4]</sup>, 均领导着一个很强的研究组从事  $(F_2^+)_{A_1}$  心的研究, 均取得了显著的进展。据国际色心专家们估计, 在今后的 3—5 年内,  $(F_2^+)_{A_1}$  心族色心激光器将成为一种具有很大应用价值的激光器进入市场。

另一个很重要的进展是贝尔实验室、犹他大学的 Mollenauer 和 Lütty<sup>[8, 9]</sup> 为代表的二支研究力量的结合, 在掺 Tl 的 KCl 等晶体中得到一种很有发展前途的新色心 [暂定名为  $F_A(\text{III})$ ]。由于它提供了独特的锁模形式和极端稳定性, 将在光纤通讯孤波子传播实验中成为比现有激光器更理想的替代物。

从以上几个具体例子, 不难看出国际上对掺杂 KCl 晶体族、色心族的重视及其进展情况。

在国内, 对这方面的研究亦是十分重视的。1982 年在华侨大学召开的第一届全国色心激光学术会议上, 正式把掺杂 KCl 晶体族定为我国近、中期色心激光的主攻对象。稍后, 由中国科学院有关所、中国计量科学院及几所大学组成了一个攻关协作组, 近期的主攻对象是 KCl(Li) 的  $F_A(\text{II})$  心和 KCl(Na) 的  $F_B(\text{II})$  心, 1982 年中已取得了较大的进展。1983 年

11月在华侨大学召开的第二届全国激光新晶体材料学术会议上,色心晶体材料的研究成果报告,约占全部学术论文的二分之一。

## 2、进一步发展的关键

掺杂 KCl 晶体族和色心族虽有上述一系列十分突出的价值,同时,发展亦十分迅速。但是,在充分发挥它的长处之前,有些关键性的问题尚待解决。其中有些是掺杂晶体或色心激光材料共有的问题,也有一些是掺杂 KCl 晶体族本身的特性问题。

(1) 基质相同的晶体族、色心族既有上列的优点,但亦必然带来一些弱点或困难。其中,最为突出的是需要从几种完全不同的热力学体系中生长晶体。正如上面所提到的,这些体系包括固相不互溶(KCl—LiCl体系);固相互溶(KCl—NaCl体系)和部分互溶体系等。因此,其生长工艺路线、生长条件有很大的差异;所得的掺杂晶体的质的均匀性和稳定性亦有很大的不同,共存色心的形成条件和稳定性亦相差较大等等。

(2) 正如我们曾经指出的<sup>[10]</sup>,不论是 KCl(Li<sup>+</sup>)或 KCl(Na<sup>+</sup>)晶体,在生长、赋色、保存和使用中,都有不均匀的杂质相的存在和演化问题。这是研制掺杂晶体(不仅是色心激光晶体)所共有的极关重要的问题,它直接影响晶体的光学均匀性、性质和稳定性等根本问题。

(3) 物化性质方面的一些固有的缺点,如脆性、吸湿性、化学稳定性等等,使这类晶体在制备、保存和运转过程中,增加一些额外的困难和麻烦。

以上所述几项是进一步发展掺杂 KCl 晶体族和色心族时,必须解决的关键性问题。

## 三、华大材料物化研究室有关掺杂 KCl 晶体族和色心族的研究概况

掺杂复相晶体材料是我们研究室的长远研究方向,而掺杂 KCl 晶体族和色心族是我们当前的重点课题之一。

我们曾明确指出过:不论是固相不互溶的 KCl—LiCl 体系,或固相互溶的 KCl—NaCl 体系,所制得的掺杂 KCl 晶体,在生长、贮藏和运转中,均存在着掺杂复相的形成和演化问题。研究掺杂复相的形成、存在形式和演化情况,直接关系到能否以及如何获得均匀高掺杂浓度的、相对稳定的晶体。也就是说,它不仅对生长工艺路线的选择和生长条件的确定有直接的指导意义;对研究掺杂晶体的性质和稳定性,关系亦很密切。

例如掺锂 KCl 晶体,为了实现  $F_A(\text{II})$  心的有效运转,不仅要求较高浓度的 Li<sup>+</sup> 掺入到 KCl 晶格中并置换 K<sup>+</sup> 的位置,而且要求均匀稳定。但是下面几方面的事实,是很值得深入探讨的:

### (1) KCl—LiCl 体系的有关性质

KCl—LiCl 属于固相不互溶的热力学体系。同时, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> 的半径和 KCl 晶格空隙容积关系,均决定了 Li<sup>+</sup> 难以进入晶格(或间隙)。有关 KCl(Li<sup>+</sup>)晶体的生长实验,完全证明了,要求制成高掺锂( $\approx 300\text{ppm}$ )均匀稳定的晶体是十分困难的<sup>[11]</sup>。

另一方面,由于 KCl—NaCl 体系是属于固相完全互溶的热力学体系。因而,在原料 KCl 中微量钠离子的存在很难除去。在生长掺锂 KCl 晶体时,原料 KCl 和坩埚中的微量钠离子,不可避免地要进入 KCl 晶格中(几十以至于几百 ppm),严重地影响了 KCl(Li<sup>+</sup>)的  $F_A(\text{II})$  心的光谱性质。

难以得到均匀高浓度的掺锂 KCl 晶体和难以排除钠离子的掺入, 是研制  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$   $F_A(\text{II})$  心的一个关键性问题。

## (2) 稳定性问题

$\text{KCl}(\text{Li}^+)$  的  $F_A(\text{II})$  心, 即使是在低温 (液氮温度) 亦不能确保其稳定工作。因此, 提高工作心的稳定性, 力求能以室温下保存和运转, 一直是有关研究人员的努力方向。

$\text{KCl}(\text{Li}^+)$  的  $F_A(\text{II})$  心的热稳定性问题, 固然直接与该心的结构性质有关。但是, 我们对这样的一个事实十分感兴趣:

根据现有的一些资料 and 我们的有关工作, 存在着这样一个问题, 即在晶体中存在着的锂离子浓度比组成  $F_A(\text{II})$  心时所需的锂离子量大很多。而且, 有这样一种趋势, 当“过剩”的锂离子以某种特定的形式存在于晶体中时, 对  $F_A(\text{II})$  心的稳定度有很大的影响。

另一个我们很感兴趣的实验事实是:  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$  晶体, 经过热处理、赋色后再热处理等一系列过程, 它们的热效应、光谱、 $x$  射线衍射图样、电子衍射图样等都存在着一种与共晶相存在和演化有密切关系的规律<sup>[12]</sup>。

综合国内外有关的文献资料, 结合我们二、三年来比较系统进行的各个方面的研究, 对  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$  晶体中复相的形成和演化有了初步的印象。

下面拟概要地介绍我们一些实验结果和初步的看法。

## 1、掺杂 KCl 晶体的生长<sup>[13]</sup>

### (1) 掺锂 KCl 晶体

高锂 ( $>200\text{ppm}$ )、低钠 ( $<5\text{ppm}$ ) 的  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$  单晶的研制, 始终是我们所有其他方面研究的近期落脚点。我们充分估计到, 按常规提拉法是不可能达到所要求的指标的。根据下面将要介绍的其它方面研究所提示的线索, 我们采用了中心强冷却的工艺条件, 强迫  $\text{Li}^+$  以高浓度相形式尽可能均细地“包藏”在生长中的 KCl 晶体中, 形成了一种“均”“细”的复相组织, 继以高温热处理的方法, 使以  $\text{KCl}\cdot\text{LiCl}$  共晶为基本存在特征的夹杂相均细到固体溶液状态。所制得的  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$  晶体, 其  $\text{Li}^+$  含量可达到  $100\text{ppm}$ — $300\text{ppm}$ 。光学均匀性良好。

在低钠问题上, 我们采用高纯 KCl 原料经数次单晶提纯和熔体长期泡溶相结合的方法处理后, 能够得到钠含量低于  $5\text{ppm}$  的  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$  晶体。

以上所得到的  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$  晶体, 我们已初步实现赋色转型而得到了  $F_A(\text{II})$  心和  $(F_2^+)_A$  心。我们特别感兴趣的是利用上述晶体, 采用特殊的赋色条件, 得到了吸收峰值为  $490\text{nm}$  的“新”色心。这个心在室温和可见光下长期稳定, 按正常  $F_A(\text{II})$  心的转型手续, 所得到的转型心的荧光峰值和  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$  的  $F_A(\text{II})$  心完全相同\*。我们初步认为, 这个荧光峰相当于  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$  的  $F_A(\text{II})$  心的“新”色心, 将可能是向高功率并室温稳定的目标前进的一个重要的阶段性结果。

应该强调指出: 不论是所生长的晶体原坯或经热处理、辐色、转型后的精选晶片, 通过高灵敏度精确的热谱、光谱、 $x$  射线衍射、电子显微镜等不同手段的测试和观察, 都可以发现夹杂的复相以不同的组织形式存在以及在特定条件下的相互转化。我们将专文报导这些实验结果, 论述这些客观事实对晶体生长和性质的关系<sup>[13]</sup>。

\* 这种样品曾在上海交大进行转型和荧光测试, 结果和我们已得到的相同。

### (2) 掺钠的 KCl 晶体

由于 KCl—NaCl 体系属于固槽无限互溶体系,因而,从掺杂 NaCl 的 KCl 熔体中,拉制高浓度掺钠的 KCl 晶体是相当容易的,问题在于什么样的含钠量最适宜激光运转并无定论。我们一般取 800ppm 左右的 KCl(Na<sup>+</sup>)晶体作为试样,进行赋色、转型试验,取得较满意的结果。

由于 KCl—NaCl 熔体的分配系数大于 1,因此在生长 KCl(Na<sup>+</sup>)晶体时,仍然存在着富、贫钠交迭而产生生长速度和杂质分布不均匀的问题。另一方面,高温生长的 KCl(Na<sup>+</sup>)晶体,冷却到室温并长期存贮、使用过程中,存在着过饱和和杂质相的脱溶析离。因而,同样存在着“复相”,仍然影响着晶体的均匀性和色心的稳定性。这个问题,我们和 KCl(Li<sup>+</sup>)晶体并列进行了对比研究,结果将另有专文论述<sup>[14]</sup>。

### (3) KCl(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)晶体; KCl(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)(Pb<sup>#</sup>, Mn<sup>#</sup>)晶体

为了实现多心共存的目的,要求多掺杂的晶体,为此,我们已进行了一些初步的探索性工作。

关于 KCl(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)是比较简单的问题,亦已得到较肯定的结果。

关于掺入电子陷阱(Pb<sup>#</sup>、Mn<sup>#</sup>、OH<sup>-</sup>、O<sup>=</sup>)等的掺锂或掺钠 KCl 晶体的研制,我们采取了包括水溶液生长等多种途径的探索。以 KCl(Li<sup>+</sup>)Pb<sup>#</sup> 为例,生长工艺较之单掺锂要更难一些。我们已较成功地制得含 Li<sup>+</sup>>100ppm、Pb<sup>#</sup>>300ppm 的晶体。用轰击法亦相当容易取得 F 心。在辐照过程中,随着辐射强度和时间的增大,在紫外区的 Pb<sup>#</sup>吸收峰和 F 带之间的消长关系,是值得认真探讨的问题。

众所周知,辐照轰击法的最大弊端在于复杂的电子过程,使得所得的心不纯。严重影响工作心的浓度和稳定性。为此,我们尝试采用金属蒸汽着色法。显然,由于 Pb<sup>#</sup> 的存在,按 KCl(Li<sup>+</sup>)晶体的着色条件,根本无法进行着色。我们分析了 Pb<sup>#</sup> 在晶格中的位置和电场效应,采取了相应的措施,终于相当成功地获得了纯度很高的 F<sub>2</sub> 心,为获得具有电子陷阱的 (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>Li</sub> 心和 (F<sub>2</sub>)<sub>Li</sub> 心创造了充要条件。

## 2. 几项有关的基础性研究

诸如上述,要求获得高质量的掺杂晶体,必须深入地了解:(a) 有关体系的相变热力学和动力学;(b) 掺杂晶体中杂质的存在形式及其演化程序;(c) 杂质的各种存在形式及演化对有关性质的影响等等。对这些问题的认识,不仅直接关系到如何获得优质晶体材料,了解和利用它们的有利属性,克服或转化不利因素,而且,对复相晶体材料的形成机理、有关性质的作用机制以及探索新材料,都将提供必要的依据和线索。

我们采用二个基本的途径,进行上述问题的研究:

(1) 采用热谱、光谱、x 射线衍射、电子衍射、光学—电子显微镜以及色心激光器等实验手段,选取了不同体系和不同存在状态的晶体,分别进行有关的测试和讯息或状态记录,进行多讯息互相参照对比分析;

(2) 为了更直接地了解演化过程,我们模拟了热处理和辐色的基本程序,利用二次电子像和背散射电子像,高倍数地(分辨率~150Å)连续记录了在上述过程中,各种不同状态的复相的演化实况。

通过以上方法,我们取得了一些初步的实验结果,提出了一些看法:

(1) 核校并修正了 NaCl—KCl, LiCl—KCl 体系的相图,测定了该二体系的混合热及

混合熵,测定了掺杂对 KCl 结晶速度的影响<sup>[15]</sup>。

(2)比较了不同辐色方法(x射线辐照<sup>[16]</sup>和金属蒸汽着色法<sup>[17]</sup>)的赋色效果和稳定性,比较 KCl、KCl(Li<sup>+</sup>)、KCl(Na<sup>+</sup>)和 KCl(Li<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>)晶体样品,在相同的赋色条件下,“F”心的形成和热变效应。分辨出不同掺杂情况下,“F”带光谱的不同变异,初步找到了各自相应的稳定态、介稳态和变化动力学趋势。对掺杂情况下“F”心的实质和形成机理,提供了发人深思的线索。

(3)对掺杂的 KCl 晶体,进行与热处理、热稳定性相应变温程序的微量热效应测定。分辨出各种热效应相应的状态变化,证实了 KCl(Li<sup>+</sup>)晶体中共晶复相的存在和均细化的可能性与条件<sup>[18]</sup>。

(4)直接连续记录了各种不同存在状态,在模拟热处理和赋色程序下,复相的演化情况。初步直接证实了复相的存在、均细化、胶化的条件和过程以及对掺杂晶体材料均匀性、色心形成、稳定性的影响<sup>[19]</sup>。

以上几项初步研究结果,对有关晶体生长工艺路线的选择和条件的控制,对生长现象的解释和晶体中组织状态的了解,对赋色、转型及色心的稳定性提供了直接的依据。同时,对掺杂机理和性质影响机制,亦提供了颇有价值的线索。

综上所述,我们认为:

(1)掺杂 KCl 晶体族和色心族的研究,对色心激光的更有效应用和有关理论的发展,都具有较大的价值。

(2)掺杂复相的存在和演化,对掺杂晶体材料的生长,性质都有直接的关系。

(3)多讯息综合分析和模拟有关程序直接观测相结合的研究方法,不仅在研究掺杂色心激光晶体材料方面有很好的效果。对其他掺杂复相材料、复合材料和陶瓷材料,亦将是有效的研究手段。我们研究室正在进行的有关陶瓷材料的研究,亦是采用这种方法。

(4)色心晶体族与色心族的研究将是走向全波长可调谐的有效途径。但是色心激光走向全波长可调的另一关键问题是泵源问题。电泵浦是十分理想而且可能实现的手段,希望器件研究的有关单位开展这方面的研究。二方面工作的结合,将铺开一条十分广阔而又可能达到雄伟前景的道路。

## 参 考 文 献

- [1] 许承晃等,华侨大学学报,1,(1981)。
- [2] 许承晃,色心激光发展动态,《第一届全国色心激光学术会议》报告,1982年6月。
- [3] 许承晃,色心激光晶体材料研究发展概况,《第二届全国激光新晶体材料学术会议》论文选集,1983年11月。
- [4] 张存浩等,国外激光,5,7—12(1983)。
- [5] I.Schneider etc, Opt. Lett., 6, NQ., 12, 627—628(1982)。
- [6] I.Schneider etc, Opt. Lett., 8, NO, 1, 7—8(1983)。
- [7] W. Gellermann etc, Laser Focus, 18(4), 71—75(1982)。
- [8] W. Gellermann and F. Liity LASER 81 Conf, new Orleans R<sub>2</sub>(1981)。
- [9] L. F. Mollenauer, Laser Focus, 1982(sep), 18, No. 9.

- [10] 许承晃 黄继泰 丁朝木 华侨大学学报, 2, 13—26 (1982).
- [11] 孙荣传 张文珍 邱继展 丁长荣 许承晃 中国激光, 10, 11, 778—781 (1983).
- [12] 许承晃、李华真、陈愷怡, “KCl(Li<sup>+</sup>)晶体中复相的形成、演化及其影响” (待发表).
- [13] 邱继展、李建华、丁长荣、许承晃, 华侨大学学报, 1 (1984).
- [14] 许承晃、陈愷怡、李华真, “不同热力学体系中复相形成和演化规律” (待发表).
- [15] 黄继泰、郭华云、丁朝木、许承晃, “应用热分析方法研究与 KCl—NaCl, KCl—LiCl 体系有关的几个材料物理化学问题” (待发表).
- [16] 洪文书、蔡伊志、骆惠玲, “x 射线辐射的 KCl: Li<sup>+</sup> 和 KCl: Li<sup>+</sup>: Na<sup>+</sup> 晶体中 F 心的光热稳定性” (待发表).
- [17] 李建华、林建明、魏承聪、朱国清、许承晃, 华侨大学学报, 1 (1984).
- [18] 郭华云、黄继泰、许承晃, “掺杂 KCl 晶体固相热效应” (待发表).