

高浓度均匀掺杂的KCl单晶的研制

邱继展 李建华 丁长荣 许承晃

(材料物理化学研究室)

前 言

掺杂 KCl 单晶至今仍是色心激光材料研制的主要对象之一^[1]。到目前为止,已具有实用价值的掺杂 KCl 单晶有: $\text{KCl}:\text{TiF}_A(\text{III})$ 心 ($1.41\text{--}1.61\mu\text{m}$); $\text{KCl}:\text{NaF}_2^+$ 心 ($1.59\text{--}1.92\mu\text{m}$); $\text{KCl}:\text{Na}(\text{F}_2^+)_A$ 心 ($1.62\text{--}1.91\mu\text{m}$); $\text{KCl}:\text{Li}(\text{F}_2^+)_A$ ($2.0\text{--}2.5\mu\text{m}$); $\text{KCl}:\text{NaF}_B(\text{II})$ 心 ($2.25\text{--}2.60\mu\text{m}$); $\text{KCl}:\text{LiF}_A(\text{II})$ ($2.5\text{--}2.8\mu\text{m}$)。如果再考虑 $\text{KCl}:\text{Li}:\text{Na}(\text{F}_2^+)_A$ ($1.69\text{--}2.46\mu\text{m}$) 的混合心以及 $(\text{F}^+)_A$ 心的利用, 掺杂 KCl 单晶将可能组成一个小家族, 用很少的 2—3 种材料就可以实现较广的波谱复盖范围。

但是, 同属 KCl 掺杂单晶系列^[2], 由于掺杂离子的不同, 构成了性质不同的热力学体系。例如 KCl—LiCl 是属固相不互熔体系; KCl—NaCl 属于固相完全互熔体系。显然从这两种不同体系的熔体中生长 KCl(Li), KCl(Na) 单晶, 无论是生长工艺路线的选择和生长条件的控制, 或者是掺杂的难易以及均匀性, 浓度等方面都有很大差别。特别是由于 KCl—LiCl 体系固相不互熔, 要求生长出高掺杂 Li 的均匀透明单晶难度较大, 而且由于 KCl—NaCl 体系固相无限互熔, 原料和坩埚材料中微量 Na^+ 的存在, 往往造成了 KCl(Li) 单晶中 Na^+ 的含量较大, 甚至超过 Li 的浓度。同时, 在进行增色后发现 $\text{KCl}:\text{Li}$ 单晶混入不同量的 Na^+ 对其吸收光谱造成一定的影响。因此生长含 Na^+ 极少 (例如 $<10\text{ppm}$), 并要求 Li 含量浓度高而又分布均匀的 KCl(Li) 单晶, 至今仍是一个必须解决的问题。

本文在本室以前工作的基础上^[3], 又着重研究下面几个问题:

- 1、排除原料和坩埚材料引入 Na^+ , 而制取低 Na^+ 的 KCl(Li) 单晶。
- 2、提高 KCl(Li) 单晶中 Li 的均匀掺杂浓度。
- 3、KCl(Li:Na) 单晶中 Li, Na 的适宜比例。

实 验 部 分

我们采用市售的基准纯 KCl 一次回炉提纯与优质纯 NaCl , 分析纯 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (减压脱水干燥), 按一定比例配成原料。用 KCl 熔浸过陶瓷坩埚 ($\phi 8\text{cm}$, $h 7\text{cm}$) 装料。盖上中央挖空 ($\phi 7\text{cm}$) 陶瓷坩埚盖, 用电阻加热, 在 DJL—36 型单晶炉中用常规提拉法在大气

氛中生长单晶。以铂——铂钴热电偶采取信号，DWT—702 控温。

一、KCl:Li 单晶

在 KCl—LiCl 体系中生长单晶，锂的分凝系数约 $0.02^{[3]}$ ，根据这一特点，在进行晶体生长时，我们加大中心冷却效应，建立纵向大温梯，在强制生长条件下生长晶体。晶体生长静态初始固液介面纵向大气 1mm 内的温梯近 $100^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ，温梯太小容易造成过大的组分过冷，生长的晶体出现乳白体。温梯太大，尤其纵向太气温梯太大容易造成浮晶（主要在扩肩阶段）。浮晶逐渐紧集成片，影响晶体生长，晶转 30 转/分，提拉速度 8mm/小时，晶体生长方向 $[100]$ ，凸介面生长（ $\phi 25-30\text{mm}$ ，长度 50—60mm）均匀透明的晶体，经原子吸收光谱分分，含锂量 $>100\text{ppm}$ ，含钠量 $<10\text{ppm}$ 。

晶体取样附加着色，在 600°C 下着色 20 分钟可得到均匀的 F 心，其浓度 $10^{17}-10^{18}\text{个}/\text{cm}^3$ ，在不同条件下用汞灯照射进行辐射转型初步可得 $F_A(\text{II})$ ， $(F_2^+)_{\text{Li}}$ $(F_2)_{\text{Li}}$ 心。

实验发现降低晶转，减少介面锂的扩散，促使富锂的母相以包藏的方式，均匀进入正在生长的 KCl 晶相中。当生长出一定尺寸透明晶体后，接下去生长出雾状晶体→半透明晶体→具有清晰的解理面，均匀性转好的不透明晶体。图 1 是这种晶体的照片，肉眼观察是均匀的，实际在显微镜下观察是不均匀体系。晶体外观状态只是大概划分，其含锂量如表 1 所示。

表 1

晶体外观	透明晶体	雾状晶体	半透明晶体	有清晰解理面 不透明晶体
Li 含量 $10^{-3}\%$	<12	12—15	15—20	20—100
显微观察， 照片	图 1	均匀分布极 细小颗粒。 图3、4。	均匀分布极细小 颗粒，还分布些 较大颗粒。图5。	均匀分布细小颗粒 和比较密集的大 颗粒。图6。

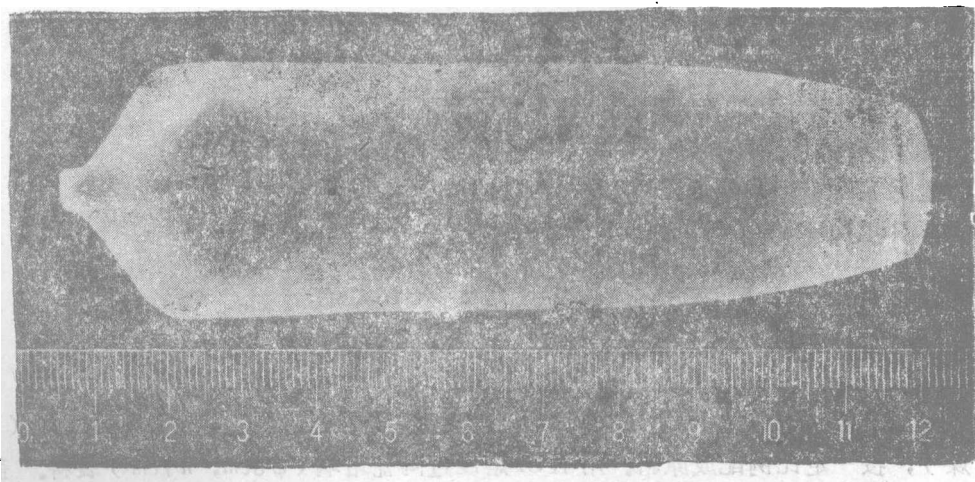


图 1

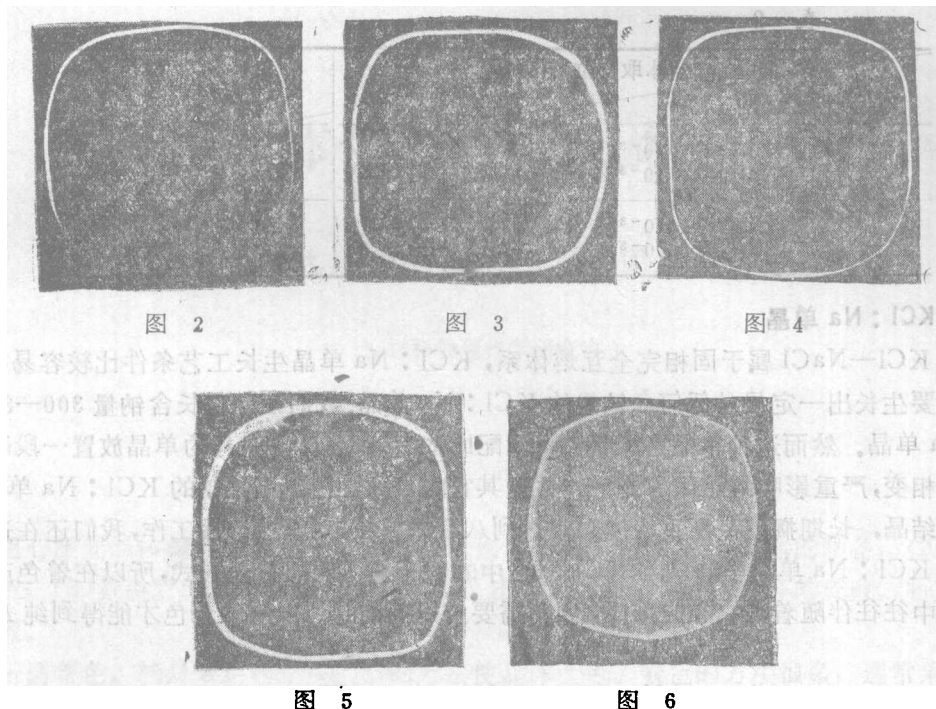


图 2—6 是这类晶体横切片厚 5mm 的照片。这类晶体在高温下透明,在室温下不透明,经 DTA 分析在 350℃ 有一个吸热峰。在晶体生长过程中,一旦发现生长出这类晶体时,若稍为升温 and 降低提拉速度,可继续转变生长出透明晶体。因此我们认为这类晶体仍然保持 KCl 晶体的基本晶格,而造成雾翳甚至失透是 KCl:LiCl 最低共溶体以液相形式包藏分散在 KCl 晶体中,形成一种新的固溶胶体以复相形式存在。鉴于某些金属材料的热处理方法^{[4]—[9]},我们把带雾状的晶体在高于 350℃ 恒温处理一段时间,然后急速冷却则不透明的晶体转变成透明的晶体。半透明晶体和解理面较好的不透明晶体,经过几次退火、淬火相结合的热处理(需要较高的温度),使包藏相细化、均化,可得到均匀性较好的透明单晶。经分析其含锂量比用直接提拉法生长的 KCl:Li 透明晶体含锂量高一倍多。

二、KCl:Li:Na 单晶

根据国外文献报导 KCl:Li:Na 色心晶体已实现了(F_2^+)心的 1.69—2.46 μm ^[10] 范围可调谐全谱范围的输出。其 Li, Na 含量的比例要适宜。因此在生长 KCl:Li 单晶的基础上,我们也对 KCl:Li:Na 单晶生长进行试验。结果表明在生长 KCl:Li:Na 单晶原料处理和生长工艺条件与生长 KCl:Li 单晶类同。有一点应该指出的。当原料中锂的配比和各工艺条件相同情况下双掺 KCl:Li:Na 单晶中锂的掺入量比单掺 KCl:Li 单晶中锂的掺入量略大。

生长的单晶经分析含锂、钠量见表 2

得到与文献报导相当接近适宜锂钠比例含量的单晶(ϕ 25—30mm, 长 30—40mm)。取样着色可得到均匀的 F 心,其浓度达到 10^{17} 个/ cm^3 以上。在不同条件下辐射转型初步得到 $F_A(\text{II})$ 、 $(F_2^+)_A$ 、 $F_B(\text{II})$ 心。

表 2

晶体取样位置		上	中	下
Li, Na含量				
1	Li 含量 $\times 10^{-3}\%$	7.0	8.4	11.4
	Na 含量 $\times 10^{-3}\%$	11.4	14.2	22.4
2	Li 含量 $\times 10^{-3}\%$	7.6	9.2	12.4
	Na 含量 $\times 10^{-3}\%$	20	2.5	30

三、KCl : Na 单晶

由于 KCl—NaCl 属于固相完全互熔体系, KCl : Na 单晶生长工艺条件比较容易控制, 并可按需要生长出一定尺寸任何含钠量的 KCl : Na 单晶。我们控制生长含钠量 300—800ppm KCl : Na 单晶。然而这种单晶当原料 NaCl 配比浓度 $>3\%$ 时, 生长的单晶放置一段时间后逐渐发生相变, 严重影响到晶体的光谱特性及其它的晶体性能。高掺钠的 KCl : Na 单晶, 由于复相再结晶, 长期搁置甚至可用肉眼观察到八面体晶粒, 对于这方面工作, 我们还在进行。

由于 KCl : Na 单晶中的钠与 KCl : Li 中的锂存在不同的掺入形式, 所以在着色产生 F 心的过程中往往伴随着其它心的形成, 因此需要采用不同的手段附加着色才能得到纯 F 心。

结 束 语

通过实验表明我们用比较简陋的设备和选择比较简单的工艺过程, 采用直拉法加大中心冷却效应可生长出具有较高质量的掺杂 KCl 单晶。

KCl : Li 单晶, 其含锂量超过 100ppm, 然而锂的极限掺入量最高多少? 我们还继续在探索中。目前用含锂量 $<500\text{ppm}$ 的乳白晶体经热处理可得含锂远超 200ppm 的透明晶体。 $>500\text{ppm}$ 的乳白体还不能实现这一处理。类似石头没有清晰解理面的乳白固体目前无法进行处理。同时我们认为复相均化分散过程可以适用于类似的难掺杂体系的晶体生长。

KCl : Li : Na 单晶中锂钠的适宜比例为 Li : 76ppm, Na : 200ppm 与文献报导相当接近。

KCl : Na 单晶, 按目前我们的实验, 钠的含量为 300—800ppm。然而 KCl : Na 单晶中钠的含量多少才适宜有待进一步摸索。

实验中晶体锂钠的原子吸收光谱分析是由吴绍祖、林玉英同志测定的, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 许承晃, 掺杂 KCl 激光晶体族与色心族, 华侨大学学报, 1 (1984)。
- [2] 许承晃等, 几个与色心晶体材料有关的物理化学问题, 华侨大学学报, 2 (1982)。
- [3] 孙荣传等, 色心激光晶体掺杂 KCl 单晶的研究, 中国激光, 11 (1983) 778。
- [4] 赵育敏, 国外金属材料, 3 (1982), 57。
- [5] 赵育敏, 国外金属材料, 5 (1981), 8。
- [6] 刘静华等, 钢铁热处理, 第一章。
- [7] 张国良, 国外金属材料, (1980), 321。
- [8] 范世昌, 硅酸盐学报, 3, (1981), 279。
- [9] 国外化学热处理, 1, (1980) 45。
- [10] I, Schneider and S, C, Moss Opt Lett, 8, 1 (1983)。