

碱卤晶体色心的形成及热稳定性

李建华 林建明 魏永聪 朱国清 许承晃*

(材料物理化学研究室)

前 言

色心激光晶体材料的制备大致可分为下列几个主要步骤: (1)晶体的制备; (2)晶体的附加着色; (3)着色后的晶体进行光照转型。上述各步骤相辅相成, 一环的成败, 将直接影响全过程。

所谓着色, 就是采用物理或化学的方法使晶体变色。着色的方法很多, 通常采用射线辐照法和金属蒸气法两种^[1-8]。根据国外有关文献报导, 附加着色(蒸气)具有以下两个突出的优点: (1) F 心浓度高; (2) 杂心少。同时也存在着两个较难克服的问题: (1) F 心分布不均匀; (2) 表面光洁性差。本实验采用附加着色法, 针对存在的问题进行了一些工作, 获得较满意的结果。同时也比较了着色后的纯 KCl 和不同掺杂离子的 KCl 晶体, 在不同温度下光谱性质的差异。

二. 着色的机理及实验设计

晶体在碱金属蒸气中着色的大致过程如下:

(1)在高温下碱金属蒸气吸附在晶体表面并电离成离子, 占据了未饱和的格位, 电子则进入晶体内部。

(2)处于高温下的晶体, 卤离子在表面力场作用下移到表面, 定居于负离子相应的格位上, 晶体内部形成了阴离子空位。

(3)金属原子电离出的电子在晶体中移动, 最后被阴离子空位捕获形成 F 心。

上述过程从晶体生长的角度出发, 可以认为是晶体在碱金属蒸气中表面的继续生长。以 KCl 为例(下同), 钾蒸气提供阳离子 K^+ , 晶体提供阴离子 Cl^- , 在晶体表面生成 KCl。如果我们能够控制钾离子占据晶体表面格位的速度与氯离子迁出的速度相适应, 就可得到表面光洁且 F 心分布均匀的晶体。从这样一种推断出发, 我们采取了如下的措施: 分别控制样品和金属钾的加热速度, 同时利用惰性气体来控制钾的活度。

* 79 届毕业生郭德其, 张松亭参加部分实验工作。

在温度固定的情况下, F 心浓度与钾蒸气压力成正比^[4]。为了得到高密度的 F 心, 必然要通过控制晶体温度, 钾有效蒸气压, 生长时间等因素。此外, 退火冷却速度与 F 心也有十分密切的关系, 退火速度的快慢将直接影响纯 F 心的形成及转变。快速冷却是一个重要环节^[9-10]。因此, 在设计着色装置时, 应着重考虑使得所设计的装置既能控制着色温度和控制金属蒸气压, 又能使晶体取出方便。文献报导了着色的装置和工艺^[2-3], 但其装置存在着结构复杂, 加工困难, 材料不好选择等问题。参照长春光机所蒋维范等人采用的着色装置^[4], 我们设计了一个简单的装置, 能满足着色的基本要求。该装置如图 1。

在此装置中, 当电炉加热时, 体系温度升高, 金属钾气化, 从装钾容器通过空心管 B 进入晶体室, 由于导管 A 是空心狭长小孔管, 上部温度远低于底部的温度, 钾蒸气将在小孔管中被冷凝, 起了一回流装置的作用。

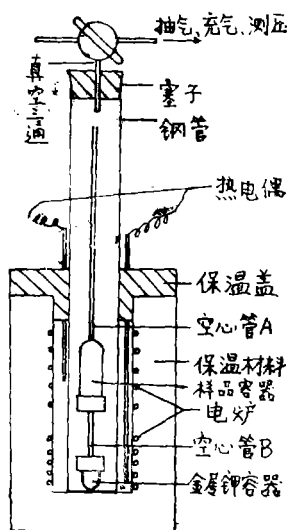


图 1 金属蒸气着色的基本装置

三. 实 验 方 法

实验大致按如下步骤进行:

(1) 先取足够量的金属钾, 装入钾容器中。

(2) 为了进一步提纯钾, 我们将钾容器同晶体容器一起放进封闭的抽空容器中抽空, 然后充入 1atm 左右的惰性气体, 升温至 120℃ 加热数分钟, 再次抽空。

(3) 充入需要缓冲的惰性气体, 升温至露点, 恒温一定时间至着色完毕, 马上快速取出, 使晶体冷却至室温。

四. 结 果 与 讨 论

(一) 温度对 F 心浓度的影响 [KCl : Li(Na)]

为了寻找比较合适的着色温度, 我们取相同的一组样品(厚 2mm, 长宽为 1.5×1.5mm²)在不同温度下, 进行比较实验, 结果列于表 1。

表 1 温度对 F 心浓度的影响

样 品	温 度 (℃)	N ₂ 分压 (mmHg)	F 心浓度 (个/cm ³)	着色时间 (分)	注 备
1	560	300	3×10^{17}	40	不 均 匀
2	600	300	8×10^{17}	40	均 匀
3	620	300	9×10^{17}	40	均 匀
4	640	300	—	40	晶体易碎

实验发现,当着色温度在 560°C 以下时,晶体较难着上均匀的颜色。随着温度升高, F 心的浓度加大,但当温度超过 640°C 时,晶体却易碎裂。只有当着色温度在 $600\sim 620^{\circ}\text{C}$ 左右时,才能得到比较均匀的、浓度较高的 F 心。

(二) 惰性缓冲气体压力的大小对着色的影响

为寻找比较合适的缓冲气体压力,我们取相同样品在不同压力的 N_2 下进行着色实验,结果如表 2 所示。

表 2 压力对 $\text{KCl}:\text{Li}(\text{Na})$ 晶体着色的影响

样 品	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	N_2 分 压 (mmHg)	F 心浓度 (个/ cm^3)	着色时间 (分)	均匀性	光洁性
5	620	100	—	40	一般	一般
6	620	200	1×10^{18}	40	均匀	好
7	620	300	9×10^{17}	40	均匀	较好
8	620	400	5×10^{17}	40	均匀	较好

在着色过程中,钾蒸气分压较难准确测定,而钾蒸发室温度,晶体室温度及总压是可以控制的。这三个因素决定了钾的蒸气分压和晶体中 Cl^- 的扩散。通过控制晶体室温度,充入惰性气体控制着色的总压,使得钾的分压与氯离子的迁出相适应,而得到 F 心分布均匀,表面光洁的晶体。实验表明,充入 300mmHg 的 N_2 是比较适宜的, N_2 分压较大时,晶体的 F 心浓度下降。

(三) 掺杂对 F 心浓度的影响

为初步确定不同杂质对 F 心浓度的影响,我们选取了一组不同含锂量的样品,进行比较实验,结果见表 3。

表 3 掺杂对 F 心浓度的影响

样品	晶体中 Li 含量 (PPm)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	N_2 分压 (mmHg)	F 心浓度 (个/ cm^3)	均匀性	备 注
9	4	620	300	$\sim 3 \times 10^{17}$	均匀	有一定浓度的 F_2 心(钠含量较高)
10	60	620	300	$\sim 8 \times 10^{17}$	均匀	F_2 心较少(钠含量较高)
11	85	620	300	$\sim 9 \times 10^{17}$	均匀	F_2 心很少(钠含量较高)
12	> 100	620	300	$\sim 1 \times 10^{18}$	均匀	F_2 心极少(钠含量 $< 10\text{PPm}$)

上表可见,随着锂浓度的增大, F 心浓度跟着增大。同时,由于晶体中存在较难排除的钠, F_2 心较大。我们认为, F 心浓度高与晶体形成 F_A 心有关。对 KCl 掺钠晶体,着色法较易得到 F_2 心。而 $\text{KCl}:\text{Li}$ 晶体,因含有相当浓度的钠,较难排除 F_2 心的生长,表中实验 12 也证实了这一点。因此,在生长 $\text{KCl}:\text{Li}$ 晶体时,必须除钠^[13]。

(四) 赋色晶体的稳定性及初步转型

A. 我们将上述着色后的 $\text{KCl}:\text{Li}(\text{Na})$ 晶体,在黑暗中保存数个月后(25°C),再与刚着色的样品对比,发现它们的吸收光谱差别不大,说明我们所着色的晶体,热稳定性较好。

B. 将上述着色晶体(吸收峰在 560nm 左右)在不同条件下用汞灯进行辐照转型,初步得到 $\text{F}_A(\text{II})$ 、 $\text{F}_B(\text{II})$ 、 $(\text{F}_2^+)_{\text{A}}(\text{Li, Na})$ 心^[11-12]。

(五) 赋色晶体的热性质

为了进一步比较晶体色心的热稳定性问题, 我们把着色的纯 KCl 晶体, 不同掺杂离子的 KCl 晶体, 在不同的温度下进行热处理, 并在 710 分光光度计上观察不同晶体的吸收光谱变化, 结果见图 2。

对 KCl:Li 晶体, 处理温度从室温至约 100℃, 吸收峰峰顶的位置不变, 反映在吸收波长 λ 与处理时间 t 关系上的第一个平台, 其吸收波长与附加着色后未经处理的晶体相同 (λ 约为 560nm)。

从 260~280℃, $\lambda-t$ 图上出现第二个平台 (λ 约为 485nm), 即在温度区间, 随着处理温度的升高, 其吸收峰峰顶的位置相同, 但峰位置小于着色后未经处理的晶体。温度再升高又基本上出现第三个吸收峰位相同的平台, 该吸收峰波长与着色后晶体的吸收波长相同 (图 2 A, 图 3)。

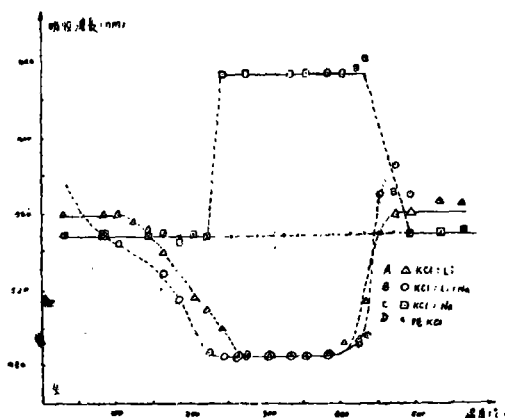


图 2 纯 KCl, 三种不同掺杂 KCl 晶体吸收波长 (λ)—温度 (t) 关系图

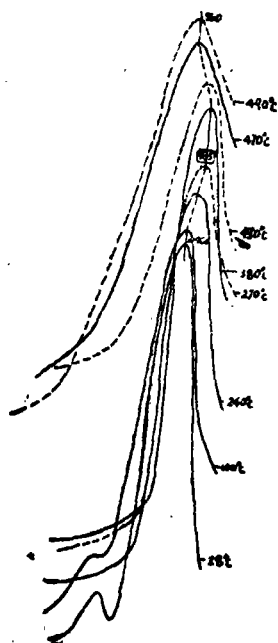


图 3 KCl:Li 吸收峰随温度变化关系

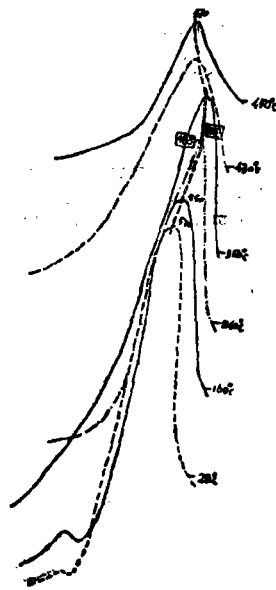


图 4 KCl:Li:Na 吸收峰随温度变化关系

从第一平台底第二平台, 以及第二平台到第三平台的过程是个动力学过程。当晶体在 240℃ 下 (虚线中的一个温度), 处理时间大于 8 分钟时, 晶体色心的吸收光谱处于第二个平

台的峰值(λ 为485nm, 见图5)。

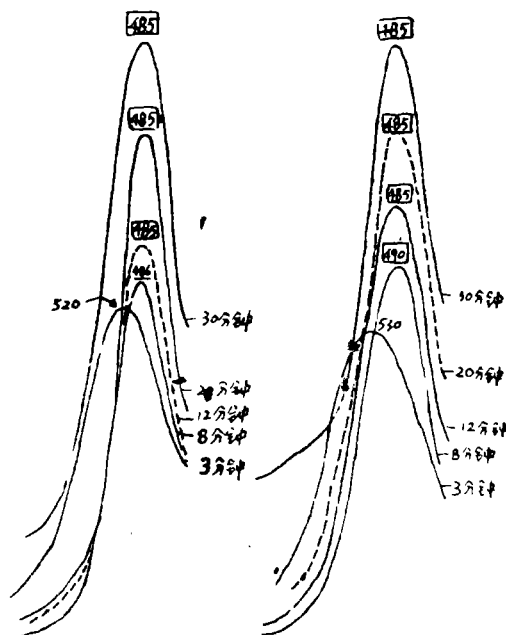


图5 KCl:Li 晶体
在 240℃ 下热处理
不同时间吸收光谱

图6 KCl:Li:Na 晶体
在 240℃ 下热处理
不同时间的吸收光谱

对 KCl:Li:Na 晶体, 其 $\lambda-t$ 关系与 KCl:Li 晶体基本相似, 所不同的是第一, 第三两平台已不明显(图 2B, 图4)。这可能是晶体中较高含量的钠存在而引起的, 形成的色心是锂、钠混合心。同样地, 平台两侧的过程(虚线表示)也是动力学过程, 与处理时间有关。如图 6 所示, 当晶体在 240℃ 下, 热处理时间大于 8 分钟时, 晶体色心的吸收波长也处于 485nm。

对 KCl:Na 晶体, 从室温至 220℃ 左右, F 带吸收峰位置不随温度的变化而变化, 只有边峰发生变化。处理温度从 260~400℃, KCl:Na 晶体的吸收峰基本上成一单峰, 此时晶体呈现天兰色, 反映在 $\lambda-t$ 关系上是一平台。继续升高温度, 吸收波长又回到 F 带(图 7, 图 2c)。而纯 KCl 晶体, 赋色完后除 F 带吸收峰外, 还有较多的其他杂心存在, 不管晶体经怎样的热处理, 都无法得到单一的吸收峰(图 6)。

在相同的条件下对不同晶体处理同样时间, 有 KCl:Li:Na 混合心的晶体, 它的行为同 KCl:Li 晶体相似, 表现在 F 心周围杂心的消失及 F 心的消长关系和吸收峰位置的移动, 说明了从相图上看来锂离子不易进入 KCl:Li 和 KCl:Li:Na 晶体, 同纯 KCl 晶体和 KCl:Na 晶体比较起来, Li^+ 的存在起了重要的作用。图 2 中的 A, B, KCl:Li 和 KCl:Li:Na 晶体, 它们的中间稳定态是一致的。

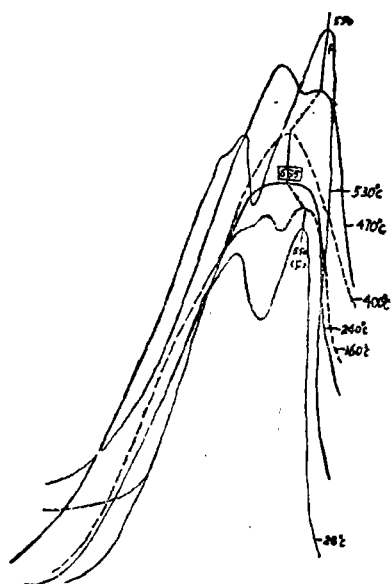


图 7 KCl:Na 吸收峰随温度变化关系

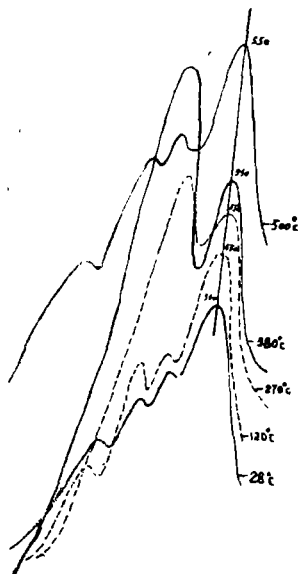


图 8 纯 KCl 吸收峰随温度变化关系

着色后的晶体,经不同温度的处理,KCl:Li和KCl:Li:Na晶体可得到吸收波长约为485nm,棕红色的晶体。KCl:Na晶体,可得到吸收波长约为635nm,吸收峰为单峰的天兰色晶体,我们分别暂称为KCl:Li的 F_A^* 心和KCl:Na的 F_B^* 心。它们的吸收光谱不同于F带吸收光谱。 F_A^* 心转型后的 $F_A^*(II)$ 心,发射光谱同 $F_A^*(II)$ 心相似,而且这种晶体的色心具有很强的光热稳定性。

参 考 文 献

- [1] Schulman, J. H., Compton, W. D., "Color Centers in Solid" 1963, Chap(III).
- [2] Wan Doorn, C. Z, Rev. Sci. Instr., 1961, 32, 755
- [3] Mollenauer, L. F., Rev. Sci. Instr., 1978, 49(6), 809.
- [4] 蒋维范等,第一届全国色心激光学术会议论文,1982年6月。
- [5] Isganitis, L., Sareats, M. G., German, K. R., Opt. Lett., 1980, 5, 7.
- [6] Mollenauer, L. F., Opt. Lett., 1977, 1, 164.
- [7] Mollenauer, L. F, Opt. Lett., 1978, 3, 48.
- [8] 国外激光, 1980, 6, 14—15.
- [9] Pick, H., Abeles, F., In Optical Properties of solid, 1972, Chap(9).
- [10] C. 基泰尔《固体物理导论》第十七章, 1979.
- [11] Koch, K. P., et al., Opt. Lett., 1979, 4(12), 387.
- [12] Schneider, I., et al., Opt. lett., 1980, Vol. 8, NO. 1
- [13] 邱继展, 李建华, 丁长荣, 许承晃, 华侨大学学报, 1(1984).