

掺 Li^+ KCl晶体的X射线辐照效应

黄继泰 丁朝木 郭华云 许承晃

(材料物理化学研究室)

摘 要

掺杂碱金属卤化物晶体是当前正在发展的色心激光器的主要工作物质。从有关的二元相图可以看出,绝大多数杂质与KCl属固相完全不互溶体系,本文研究结果表明,用X射线辐照掺入LiCl的KCl复相晶体,可以使 Li^+ 进入KCl晶格,实现了在固相完全不互溶的KCl-LiCl体系中进行掺杂。

前 言

近代发展的色心激光器,主要工作物质是掺杂的碱金属卤化物晶体。研制这类晶体的一个关键性问题,是如何使杂质离子掺入基质晶体的晶格中。我们曾专文^[1]讨论在色心晶体的研究工作中相图的作用,文中对有关相图进行了粗略分类,并联系讨论了掺杂晶体的生长条件。就掺杂氯化钾所组成的二元体系而言,相图大致可分成两类:一类是固相完全不互溶(包括有化合物生成的固相完全不互溶)体系;一类是固相部分互溶或固相完全互溶体系,前一类体系居多数,我室目前正在研制的 $\text{KCl}(\text{Li}^+)$, $\text{KCl}(\text{Pb}^{++})$, $\text{KCl}(\text{Mn}^{++})$ 等色心激光晶体,均属于固相完全不互溶体系,从相平衡和结晶化学观点看,杂质离子难于进入KCl晶格中,因此,寻找能使杂质离子以亚稳态处于基质晶格中的方法,就成为制备色心激光晶体的重要研究课题,我室在这方面进行了一些工作,本文主要介绍,用X射线辐照掺入LiCl的KCl复相晶体,可以使 Li^+ 进入KCl晶格,在固相完全不互溶的KCl-LiCl体系,实现掺杂。

实 验 结 果

KCl-LiCl二元体系相图,属固相完全不互溶体系,在通常制备晶体的条件下, Li^+ 不能进入KCl晶格中,在控制一定的生长条件下,可以制得混有LiCl的KCl晶体,这种晶体切片在扫描电镜观察下,可清楚地看到在KCl单晶相夹杂着许多极细的小晶粒,实际上是一种有复相夹杂的晶体,这种晶体切片,用劳埃法拍摄衍射照片,为一组由“多点”或

本文1985年1月24日收到。

“双点”组成的衍射像,而晶片在较长时间(约40小时)的 x 射线辐照下,摄取经不同时间辐照的晶体劳埃像,可以看到,随辐照时间增长,衍射像的“多点”或“双点”逐渐“集结”成单点。经40小时辐照的晶片,测定吸收光谱在 820cm^{-1} 和 560cm^{-1} 出现吸收峰,同一晶片,置于液氮温度下转型^[2],则其吸收光谱 560cm^{-1} 吸收峰“分裂”为 630 和 550cm^{-1} 两个吸收峰。对晶体密度进行测定,发现辐照前后晶体体积发生变化。现将实验结果报告如下:

一、复相晶体的电镜照像

KCl-LiCl 为固相完全不互溶体系,用熔体引上法难以制得掺 Li^+ 的 KCl 单晶,我们以 97% KCl + 3% LiCl 为原料,控制一定条件,用熔体引上法制备有夹杂相存在的 KCl 晶体,通过电镜观察,在 KCl 晶相中,存在许多复相小晶体(图版 A 1、2)。这就是本文用以藉 X 射线辐照转为单晶的复相晶体。

二、晶体辐照效应及劳埃图

取用熔体引上法制备的复相晶体,切取大小为 $1 \times 4 \times 4\text{mm}$ 的晶片,用 X 射线辐照(Cu 靶 X 光管,电流 20mA,电压 40kV),透明晶体受 X 射线辐照颜色变紫。辐照时间每隔 4 小时摄取劳埃像,因晶体受辐照内部状态发生变化,故不同时间摄取的劳埃像衍射斑点也发生变化,开始由一套反映 4 次轴对称的“多点”或“双点”组成,在辐照过程,这些“多点”或“双点”逐渐“集结”成单点,对晶体进行辐照直至衍射斑点成为单点继续辐照不再变化为止。我们进行了十多次的实验,都得到重复结果,下面是受辐照晶体经不同时间摄取的一组劳埃衍射图(图版 A 3、4、5、6)。

三、光谱测定

取 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 的复相晶体切片,经 x 射线辐照 40 小时,用国产 710-D 分光光度计测定吸收光谱,辐照后的晶片置于液氮温度下,进行低温转型,再用 710-D 分光光度计测定吸收光谱,结果如图 1 所示。

用 P-E 公司 983 型红外分光光度计测定未经辐照及经 40 小时辐照的复相晶体切片($10 \times 10 \times 2\text{mm}$)的吸收光谱,同时测定纯 KCl 的红外吸收光谱,以资比较,结果如图 2 所示。

四、密度测定

为比较晶体受辐照前后体积是否变化,我们对晶体受辐照前后的密度进行测定,下面列出两份试样受辐照前后密度测定的数据,

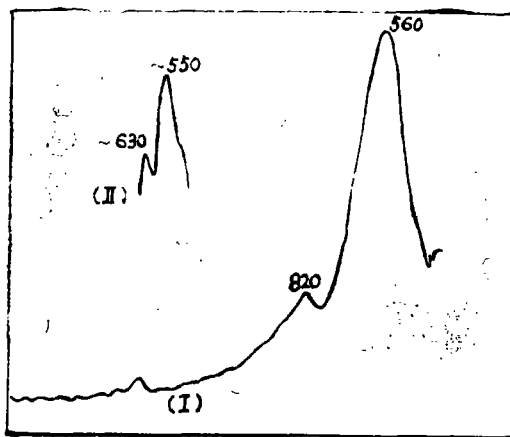


图1 复相晶体吸收光谱图

I、晶体经40小时辐照的吸收光谱图

II、辐照后晶体经低温转型的吸收光谱图

试样 I

未经辐照	1.9744g/cm ³
辐照16小时	1.9508g/cm ³
辐照47小时	1.9429g/cm ³

试样 II

未经辐照	1.9764g/cm ³
辐照50小时	1.9548g/cm ³

讨 论

1. 从经不同时间辐照的晶体劳埃像可以看出, 晶体受 X 射线辐照过程, 劳埃像出现的衍射点逐渐由“多点”演变为反映 4 次轴对称的单晶衍射点, 这体现出晶体内部状态发生着有序化的变化, 说明复相晶片用 X 射线辐照, 可以转为单晶; 当然, 摄取劳埃照片时, X 射线仅作用于晶体某一很小的局部, 并不代表晶体的全貌, 但是我们进行了十多次的实验, 每次实验都任取晶体的几个不同位置摄取劳埃像, 所得结果, 应该说基本可以反映晶体的整体变化。

2. 从 710-D 分光光度计测得经 40 小时辐照晶体的吸收光谱, 在 560cm^{-1} 出现吸收峰, 辐照后晶体经低温转型, 测定吸收光谱, 则 560cm^{-1} 吸收峰分裂为 $\sim 630\text{cm}^{-1}$ 和 550cm^{-1} 的两个吸收峰^[3], 表明晶体中存在着 F_A 心^[4], 所谓 F_A 心是指离子晶体中, 阴离子缺位并俘获一个电子, 而与缺位最紧邻的阳离子之一被一个较小的杂质离子所取代, 对我们所研究的掺 Li^+KCl 晶体而言, F_A 心应是一个氯离子缺位俘获一个电子, 而与缺位最紧邻的 6 个 K^+ 离子中, 有一个被 Li^+ 所取代, 所以 F_A 吸收峰的出现, 说明 Li^+ 取代晶格中 K^+ 的位置。

983 型红外分光光度计测定未经辐照的复相晶片, 在 3300cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 呈现吸收峰, 表明晶体中存在含结晶水的物质, 晶体经 40 小时辐照后, 结晶水的吸收峰消失 (图 2), 参照 KCl 晶体的吸收光谱不存在结晶水的吸收峰, 我们认为只有在晶体中存在 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 才出现结晶水的吸收峰, 辐照使 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶格破坏。

从 710-D 分光光度计和 983 型红外分光光度计的测定结果, 可以说明未经辐照的晶体夹杂相中, 存在着 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 辐照后 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶格破坏, Li^+ 进入 KCl 基质晶格 K^+ 位置。

从相平衡的观点, 对于固相完全不互溶的 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 体系, Li^+ 不可能取代 K^+ 进入基质晶格中, 但是吸收光谱数据证实基质 KCl 晶格中确存在 Li^+ , 说明经 X 射线辐照, Li^+ 可以以某种亚稳态进入 KCl 晶格中, 在晶体使用过程中, 只要保持低温, 则这种亚稳态可以比较长期保持隐定存在。

3. 晶体在受辐照转化为掺 Li^+ 单晶的过程体积增大 (密度测定数据), 这与文献上报导^[5] F 心的产生伴随着密度比变化的结论相符合。

化学系黄晋所老师帮助测定红外吸收光谱, 舒海阳同学参加本文实验工作, 谨此致谢。

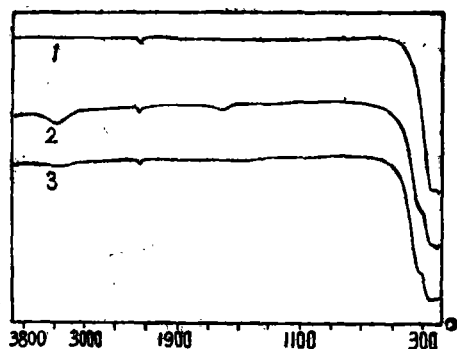


图2 复相晶体的红外吸收光谱

1—纯 KCl

2—掺入 LiCl 的 KCl 晶体

3—掺入 LiCl 的 KCl 晶体经 40 小时辐照

参 考 文 献

- [1] 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), 13—26r.
- [2] E. Sander and W. A. Sibley, Influence of Lead impurity on the low-temperature color-center production in KCl. Phys. Rev. 140A, (1965), 539.
- [3] 万良风, 碱卤晶体中色心的形成, 转换与衰减, 第一届全国色心激光学术会议报告, (1982).
- [4] 许承晃, 掺杂 KCl 激光晶体与色心族, 华侨大学学报, 1(1984), 36—42.
- [5] 何銓等, 色心物理, 第一届全国色心激光学术会议报告, (1982).

The Effect of X-Ray Irradiation in Doped Li^+ KCl Crystal

Huang Jitai Ding Chaomu Guo Huayun Kho Shinghong

Abstract

The doped crystal compound of alkali metal halide is the main present developing working substance of color Center Lasers. From the phase diagram of two-component system, one can see most of the dopants and KCl are solid immiscible systems. This Paper points out that using radiation of x-ray, Li^+ can be get into the lattice of KCl in the LiCl doped KCl complex. And then the doping of solid immiscible KCl-LiCl system can be realized.

黄继泰等：掺 Li^+KCl 晶体的 x 射线辐照效应

图 版 A

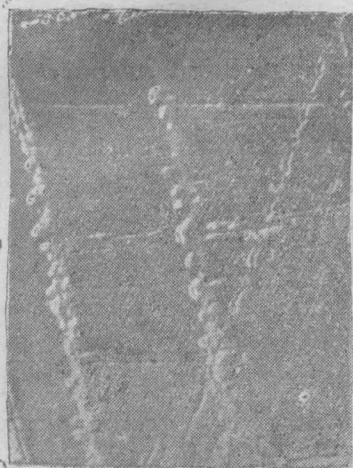


图1 KCl的LiCl复相晶体扫描电镜照片(20000倍)

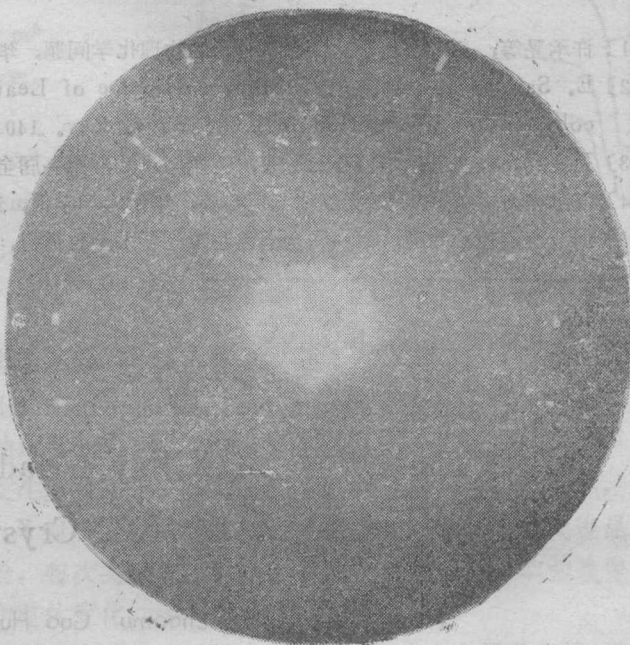


图3 经4小时辐照复相晶体劳埃像



图2 KCl的LiCl复相晶体扫描电镜照片(80000倍)

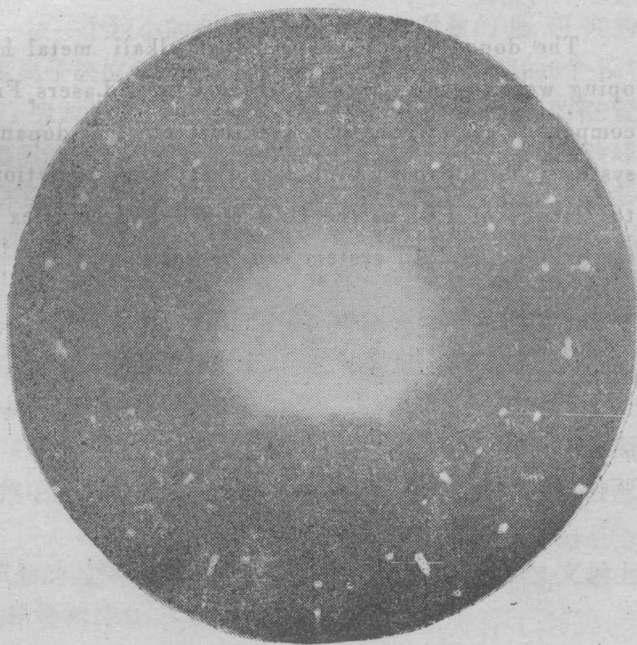


图4 经8小时辐照复相晶体劳埃像

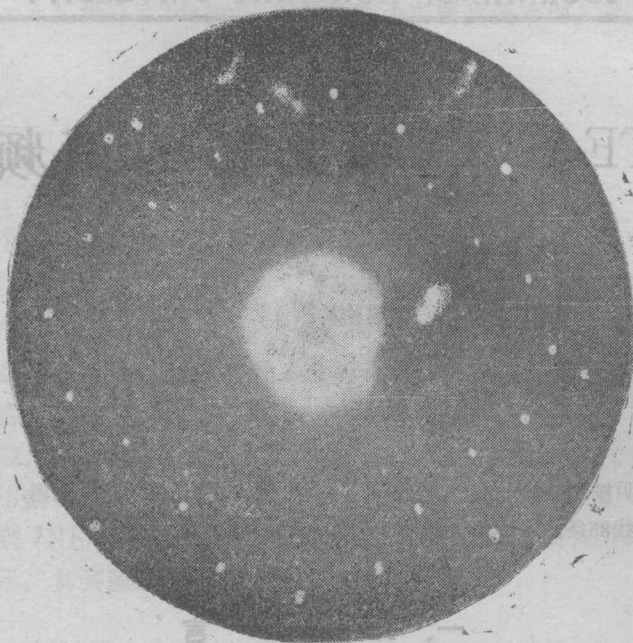


图5 经12小时辐照复相晶体劳埃像

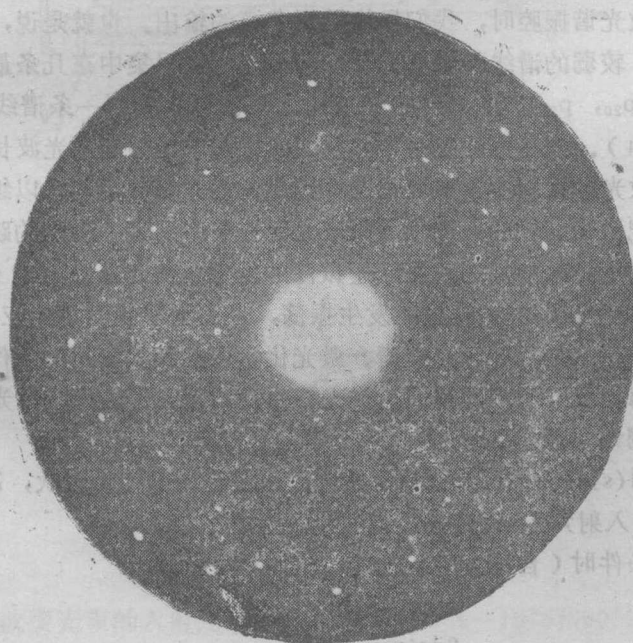


图6 经16小时辐照复相晶体劳埃像