

掺杂碱卤晶体中的类  $F_2^+$  型色心\*

许承晃

(材料物理化学研究所)

**摘要** 类  $F_2^+$  型色心激光是当前及今后色心激光发展的主要研究对象. 本文综合评述了类  $F_2^+$  型色心的研究发展概况. 从材料物理化学和缺陷化学的角度出发, 系统探讨了  $F_2^+$  心的形成机理、不稳定的主要原因和提高稳定性的途径; 本所近 10 年来运用缺陷物理化学的观点和方法, 系统进行了类  $F_2^+$  型色心研究的结果, 并对类  $F_2^+$  型色心的发展提出了看法.

**关键词** 掺杂, 碱卤晶体, 类  $F_2^+$  型色心, 缺陷化学

大功率和波长可调谐始终是激光研究发展的二个主要目标. 色心激光具备了其它类型的可调谐激光难以比拟的优异特性. 例如, 波长可调谐的范围很宽——可以从染料激光难以超越的  $\sim 1.3 \mu\text{m}$  向应用很广的红外延展到  $5 \mu\text{m}$  (目前已可达到的水平) 以上, 又能重复染料激光的覆盖波段向可见、紫外延展; 线宽和脉宽均很窄, 是当前任何连续可调谐激光所难以达到的; 功率大 (目前连续输出的功率已达瓦级), 远超过在其它方面具有很大优点的半导体激光; 可以较容易实现多种形式的激光输出——脉冲、连续、单模、多模、锁模、孤子, 大大地扩大了它的应用价值; 等等. 正由于色心激光具备了上述一系列优异的特性, 因而, 从 1965 年 B. Fritz 首次报道脉冲色心激光<sup>[1]</sup> 以来, 特别是 1974 年 L. F. Mollenauer<sup>[2]</sup> 等成功地实现了  $\text{KCl}(\text{Li}^+): \text{F}_A(\text{II})$  可调谐色心连续激光输出实验后, 色心激光的研究和应用引起人们极大的兴趣. 激光光谱学、激光化学、标准测量、环境污染检测、光通讯、光计算等重要高科技领域的广泛应用要求, 大大地推动了色心激光的研究发展.

近几年中, 由于类  $F_2^+$  型色心激光的突破性进展, 导致了红外孤子激光的成功试验和迅速发展<sup>[3, 4]</sup>. 在孤子通讯、光计算、超高速现象研究、超高速光电子器件的研究等方面, 显示出十分乐观的应用前景.

$F_2^+$  型色心具备了色心激光的通性, 而且, 突出了一些其它类型色心所不及的优点. 例如, 它可以在所有碱卤化合物晶体中较容易地获得, 并且还可以通过掺入一系列阴、阳离子杂质而研制成一系列类  $F_2^+$  型色心激光新材料系列, 大大扩展和填补色心激光波长覆盖范围; 振子强度大、量子效率高且相应的温度敏感性小、光-光转换效率高和 Stokes 位移一般较

本文 1990—01—07 收到.

\*\*国家自然科学基金项目.

大等等,导致了激光输出功率的大幅度提高。因此,近10年中, $F_2^+$ 型色心一直是色心激光研究中最主要的对象,特别近3年类 $F_2^+$ 型色心激光的实质性突破,推动了色心激光研究和应用的新热潮。 $F_2^+$ 型色心还具备了很高的光-光可逆重现性,因此,它还可能成为一种新型的光存贮材料,已引起了人们的重视和进一步研究开发。

本文综述了 $F_2^+$ 型色心的研究发展情况和它的基本性质,以及本所在类 $F_2^+$ 型色心方面的系统研究进展。

## 1 $F_2^+$ 型色心激光研究发展概况

$F_2^+$ 型色心的研究稍后于 $F_A(II)$ 和 $F_B(II)$ 型色心,但其研究进展很快,在表1(附文后)中详列了国际上主要的研究成果。综观国际上 $F_2^+$ 型色心激光研究发展概况,具有以下代表性的研究成果。

### 1.1 碱卤化合物中的 $F_2^+$ 色心

类 $F_2^+$ 型色心是在 $F_2^+$ 色心的基础上发展起来的,它们在晶体中的形成和演化过程,和 $F_2^+$ 心有着密切的共存或互变关系。因此, $F_2^+$ 心的有关研究,对整个 $F_2^+$ 型色心的发展是有意义的。尽管以下论述是从纯的 $F_2^+$ 心的存在条件和稳定性等方面,探讨它的实际存在可能和价值,但是附表中仍将 $F_2^+$ 心的有关报道列入。

### 1.2 掺杂的 $(F_2^+)^*$ 和 $(F_2^+)^{**}$

以贝尔实验室的L. F. Mollenauer等为代表的研究者,在有关 $F_2^+$ 型色心的初期研究中,就注意到纯的 $F_2^+$ 心的不稳定性问题。他们通过掺杂二价金属阳离子或 $OH^-$ 离子,研制出一些具有较高稳定性的 $F_2^+$ 型色心<sup>[6]</sup>,认为这些色心与相应的 $F_2^+$ 心有较大的差别。但是,对掺入的阳离子或阴离子的状态和作用机理,并没有很确切的结论,只能以 $(F_2^+)^*$ 和 $(F_2^+)^{**}$ 的符号来标志这类型的色心。

### 1.3 掺杂碱金属阳离子的 $(F_2^+)_A$ 心

以美国海军实验室的I. Schneider等为代表的 $(F_2^+)_A$ 型色心的研究,在类 $F_2^+$ 型色心的研究进程中起了重要作用。他们在碱卤化合物中掺入了碱金属阳离子,研制成功一系列稳定性有所改善、输出功率有所提高的 $F_2^+$ 型色心<sup>[6]</sup>,定名为 $(F_2^+)_A$ 心。

### 1.4 $(F_2^+)_H$ 型色心的突破

1985年美国Cornell大学的J. F. Pinto和C. R. Pollock等人,在I. Schneider等的 $(F_2^+)_A$ 心的基础上,报道了他们研制成功 $NaCl(K^+):(F_2^+)_A$ 色心。该材料的有关激光性质,远远超过前期其它 $(F_2^+)_A$ 型色心的水平<sup>[7]</sup>。这项工作引起人们很大的兴趣和关注,但是包括我们在内的一些学者,却无法重复他们的结果。1986—1987年间,D. Wandt, F. Lütty等, J. F. Pinto本人等和我们,分别独立发表了有关的研究结果,一致确定该色心系 $NaCl(O^{2-}$ 或 $OH^-)$ 的 $(F_2^+)_H$ 心<sup>[8-10]</sup>。稍后,以 $(F_2^+)_H$ 心为基础的 $(F_2^+)_{HA}$ 心的研究,将类 $F_2^+$ 型色心的研究和应用,推向一个更高,更广阔的发展阶段。

## 2 $F_2^+$ 心的形成和稳定性问题

分析 $F_2^+$ 型色心的发展进程,不难看出,10几年来有关 $F_2^+$ 型色心的研究,主要围绕着一个根本性问题—— $F_2^+$ 心的稳定性问题。事实上,任何一个色心的浓度、输出功率和稳定性是相互关联的。目前,各种类型的色心,都是以F心为基础的特定状态的衍生物。它们的演化过程和消长关系,同时受到很多条件的制约。在某一特定条件下所获得的一定浓度的某一种稳定色心,可以理解为该色心在该条件下的形成速度和解体速度处于平衡状态时的浓度。因此,了解该色心的形成和解体的途径和相应的影响因素,对获得高浓度而又稳定的色心是十分必要的。

### 2.1 $F_2^+$ 色心的形成和条件

$F_2^+$ 心的形成只可能沿着如下二个途径进行,即



显然,足够浓度的F心是式(1), (2)二个形成途径共同要求的条件。但是,F心可聚合成 $F_2$ 心,还可能聚合成更高阶的F聚合心( $F_3, F_4, \dots$ )。因此,不仅对式(1)而言, $F$ 心的浓度不能太大,即便是对式(2)而言,太大的F心浓度亦是有害的。形成 $F_2^+$ 心的另一必要的条件是促使F心或 $F_2$ 心的电离。二者的电离能相差甚大,必须根据要求获得的色心类型控制相应的激发条件(温度和光)。如此等等,不论是理论估计或实验条件的确定,均已相当成熟。

### 2.2 $F_2^+$ 心的不稳定因素及其控制

$F_2^+$ 心的解体或消失的几个可能的途径是



除了最基本的式(3—5)的途径外, $F_2^+$ 心的一个非常关键的不稳定因素是它的“滚动”。碱卤化合物晶体结构具有很高的对称性(大部分属于 $F_{m3m}$ 空间群)。因此,其中的 $F_2^+$ 心,即使是在液氮温度下,都能够相当“自由”地滚动,由于 $F_2^+$ 心的“滚动”,将可能被其它的点缺陷“俘获”而结合成更高阶的聚合心,亦可能陷入线、面、体缺陷中而消失。要提高 $F_2^+$ 心的稳定性,必须克服 $F_2^+$ 心的解体,高阶聚合或消失。

显然,适当提高F,  $F^+$ ,  $F_2$ 心的浓度是必要条件。但是,为获得较高浓度的F,  $F^+$ ,  $F_2$ 心以及促使 $F_2^+$ 心形成的光、热条件,对 $F_2^+$ 心的解离、高阶聚合和滚动消失同样发生作用。因此,单纯通过光、热条件的控制,要求获得高浓度并稳定的 $F_2^+$ 心是十分困难,甚至是不可能的。

通过有效掺入阴、阳离子,降低 $F_2^+$ 心的电子亲和力或在晶体中“创造”电子陷阱,同时,“钉位” $F_2^+$ 心,限制它的自由滚动等,是提高 $F_2^+$ 型色心的有效途径。 $(F_2^+)^*$ ,  $(F_2^+)^{**}$

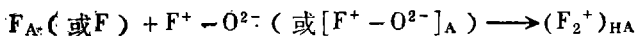
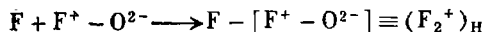
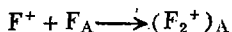
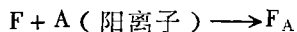
$(F_2^+)_{\text{A}}$ ,  $(F_2^+)_{\text{H}}$ 和 $(F_2^+)_{\text{HA}}$ 等色心,都是通过掺杂阴、阳离子而研制成功的类 $F_2^+$ 型色心。但是,如何有效地引进这些杂质阴、阳离子,并使它们按严格的晶格特定位置和适宜的量存在于基质晶体中,并产生预期的效应;不同杂质离子的作用和掺杂的类 $F_2^+$ 型色心的形成途径和条件控制等等问题,不论是理论上或实验条件控制方面,至今均尚未获满足的解决。10年来,我们立足于材料物理化学和缺陷化学的观点和方法的基础上,对上述问题进行了系统的研究,取得了一些较为满意的结果。

### 3 掺杂阴、阳离子的扰动效应

#### 3.1 缺陷物理化学反应

为了系统研究掺杂离子的有效掺入及其扰动效应,我们采用缺陷物理化学的理论、观点和方法进行有关的研究,获得了较好的结果。

首先,上述所有问题的关键,实质上都属于缺陷物理化学反应范畴的问题,例如



均属于缺陷物理化学反应。如何控制反应条件,促使反应按所需要的形式和方向进行并达到预期的目的,是解决上述问题的关键所在。把这些问题还原成为缺陷物理化学反应来进行研究是十分有利的。因为这些反应的反应物、生成物和反应条件,相对都比较明确、简单,而且相关的性质较为了解,相关性亦较明显;固相反应的速度相对均较慢,而且完全有可能使反应的中间过程,在其相应的条件下“冻结”住并进行状态检测;反应物、生成物、反应条件和中间状态等,均有可能较严格地加以控制,检测手段和方法较简捷。

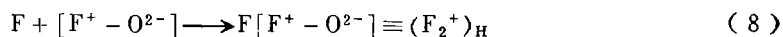
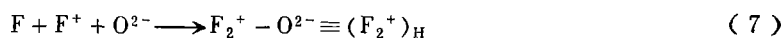
运用这一观点和方法,曾较成功地解决了(可溶性和不溶性)杂质离子的有效掺入问题,合成了一系列优质的掺杂型色心晶体材料,并提出了相应的见解<sup>[11, 12]</sup>。在此基础上,近几年来我们比较集中在阴、阳离子的扰动效应和各种类 $F_2^+$ 色心的形成机理的研究上。

#### 3.2 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心形成和 $\text{OH}^-$ 的行为

3.2.1  $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的基本性质 虽然,以 $\text{NaCl}(\text{OH}^- \text{或} \text{O}_2^-)$ : $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心为代表的类 $F_2^+$ 型色心,由于它的很大的功率和相对较好的稳定性,引起了人们很大的兴趣并进行了很多有成效的研究。但是,以 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 符号为标志的色心所代表的确切的结构模型以及它的形成机理,至今了解得并不多。根据目前所能掌握的实验资料和间接的理论推断,可以比较肯定的结论性意见有:(a)根据 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的光、电性质综合分析,一般可认为它是一个受扰的 $F_2^+$ 型心;(b)扰动因子是氧的某一种存在状态,目前普遍认为是 $\text{O}^{2-}$ 的扰动;(c) $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心可能存在一个以上的异构形式,它们表现出略有差异的光、电性质;(d) $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的形成,普遍认为与氧—空位对 $(F^+ - \text{O}^{2-})$ 有关。根据 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心这些基本上肯定的性质,就可能进一步运用缺陷物理化学的观点和方法,通过控制反应条件,检测相应的反应进程,了解反应机理,指导

材料的合成。

3.2.2  $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的形成及相应的条件 按照目前普遍承认的模型,  $(F_2^+)_{\text{H}}$ 可能通过如下三种不同途径获得:

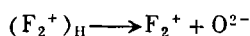


就目前有关 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 的文献报道和系统进行的有关条件反应综合分析, 我们认为 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心是按式(8)所表达的反应途径进行的。

首先, 式(6), (7)中的 $O^{2-}$ 的存在(在碱卤晶体中置换卤阴离子的格位), 既缺乏结构化学理论的支持, 又得不到任何实验佐证; 另一方面, 在 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的形成过程中, 所有光谱带的变异消长, 都没能观察到式(6), (7)的反应迹象。而式(8)中的 $[F^+ - O^{2-}]$ 是氧进入晶格的最有利方式, 而且, 所有有关的光谱资料均证明, 它的存在和 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 的形成之间具有直接的量的关系(见文[6—10, 13—20]中有关光谱图)。

因此, 可认为: (a)  $O^{2-}$ (不论它是来源于 $OH^-$ 或 $O^{2-}$ )是通过与空位结合而进入晶格。更确切地说, 在相邻的二个卤阴离子的位置上, 空位的产生和 $O^{2-}$ 的置换同时进行(这样的几率最大——空间位置和电价平衡的最有利方式); (b)  $[F^+ - O^{2-}]$ 具有共价键性质, 是一个很稳定的中性点缺陷; (c)  $[F^+ - O^{2-}] + F \longrightarrow F - [F^+ - O^{2-}] \equiv (F_2^+)_{\text{H}}$ , 因此,  $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心至少应该表现出三个吸收带。以NaCl的 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 为例, 这三个吸收带分别为: 中心288nm的 $[F^+ - O^{2-}]$ 带, 略有移动(微扰)的F带452nm和1.05—1.09 $\mu\text{m}$ 的 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 带。我们曾用 $A_r^+$ 的484nm激光激发NaCl( $OH^-$ ):  $(F_2^+)_{\text{H}}$ 晶体, 获得1.40—1.80 $\mu\text{m}$ 的荧光带(与1.06nm激发的结果基本重合,)说明扰动的F带吸收是 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 的一个组成部分。

综上所述, 我们进一步认为 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 的形成机理和性质都不同于 $(F_2^+)_{\text{A}}$ 心, 因此, 不同意有些作者关于



的论断<sup>[8, 9]</sup>。他们所讨论的光谱变化, 我们认为是 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的异构产生的。

3.2.3 关于掺 $O_2^-$ 或 $OH^-$ 的对比研究 文献[8, 9]采取不同的掺杂物( $O_2^-$ ,  $OH^-$ )在NaCl晶体中成功的获得 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心, 我们亦基本同步获得类同的结果, 并且较为系统地比较不同掺杂物的异同<sup>[10, 13—16]</sup>, 获得以下两点初步结论。(a)  $RX-RO_2$ (或 $RO$ )体系属固相不互溶体系, 在RX晶体中 $O_2^-$ 或 $O^-$ 均匀进入晶体的难度很大(可能采取“破坏”正常晶格而直接以 $[F^+ - O^{2-}]$ 的形式进入), 控制浓度均匀掺杂的晶体难以生长。另一方面,  $RO_2$ 和 $RO$ 均有很强的吸湿性, 原料、混料和生长过程中, 大部分 $RO_2$ 或 $RO$ 实际上已转变为 $ROH$ , 所以掺 $RO_2$ 或 $RO$ 的RX晶体, 实际上大部分是以掺 $ROH$ 的形式进行的。(b)  $RX-ROH$ 体系属固相互溶(或部分互溶)体系, 生长均匀的RX( $OH^-$ )晶体较为容易。尽管由于 $OH^-$ 的存在导致了一系列较为复杂的变化( $OH^-$ 的分解过程和 $OH^-$ 引起的F心的高阶聚合等)和处理的困难, 但通过 $OH^-$ 量的控制和后续处理, 能满意地解决这些问题, 获得高浓度的 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心<sup>[13—15, 19, 20]</sup>

基于以上分析, 可以认为不论是研制 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心或 $(F^+)_{\text{HA}}$ 心, 一般以掺 $OH^-$ 较为有利。

### 3.3 碱金属阳离子扰动的 $(F_2^+)_{\text{A}}$ 心

1. Schneider等关于 $RX(A^+): (F_2^+)_{\text{A}}$ 色心激光材料的研究和所取得的成果, 对色心激

光的发展起过重要的作用。我们在几乎重复I. Schneider所做工作的基础上,进行了一些系统基础性研究,主要结果如下。

掺杂的碱金属阳离子通过置换 $F_2^+$ 心第一近邻的一个阳离子,形成 $(F_2^+)_{\text{A}}$ 心, A离子不同程度地起了改变 $F_2^+$ 心的电子亲和力、“钉住” $F_2^+$ 心以限制其“滚动”自由的作用,从而提高了 $F_2^+$ 心的稳定性。同时,由于 $A^+$ 的扰动效应, $F_2^+$ 心的吸收谱和发射谱亦发生不同程度的移动。但是,由于置换和被置换的阳离子均属碱金属离子,原子构型和性质很近似,因此,它们的扰动效应一般不大。特别是半径差值不大的可溶性离子(如 $K^+$ ,  $Na^+$ 互换),其扰动效果就更小(往往被忽略了)。

在 $(F_2^+)_{\text{A}}$ 型色心中,最感兴趣的是 $Li^+$ 的扰动,一方面 $Li^+$ 是最小的碱金属阳离子,它有可能在其它碱金属卤化物晶体中产生较大的扰动效应;另一方面, $Li^+$ 在很多碱卤化合物晶体中,属于固相不溶性杂质离子,它的掺入过程和存在状态均较复杂,引起的各种影响亦较多; $Li^+$ 不仅有效地扰动 $F$ ,  $F_2^+$ 等色心,而且还能够有效地扰动 $[F^+-O^{2-}]$ ,形成性质变化很大的 $(F_2^+)_{\text{AH}}$ 心。由于 $Li^+$ 具有上述特殊的性质和效应,在类 $F_2^+$ 型色心的研究中占有特殊的地位。因此,近10年的工作始终把 $Li^+$ 作为一个特殊重视的A离子进行研究,并取得一些较有价值的成果<sup>[11, 12, 17-20]</sup>。

#### 4 阴、阳离子双掺杂和 $(F_2^+)_{\text{HA}}$ 心的形成

当人们比较认真严格地考察 $(F_2^+)_{\text{A}}$ 和 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的形成过程时都会发现,单纯的阳离子扰动或单纯的阴离子扰动往往是很难做到的。实际上,当人们进行 $(F_2^+)_{\text{A}}$ 心或 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的研究时,在原料(或生长过程中)往往存在与研究目的无关的杂质,而这些杂质的量已达到能产生有效扰动的程度(几个或数十个ppm)。例如在 $NaCl(OH^- \text{或 } O_2^-): (F_2^+)_{\text{H}}$ 的研究过程中,就曾因为研究者主观上是在 $NaCl$ 中加入 $K^+$ ,忽略了原料和生长过程中无意引进的 $OH^-$ 的作用,而把所得的结果定义为 $NaCl(K^+): (F_2^+)_{\text{A}}$ 心<sup>[7]</sup>。又如在 $KCl(OH^-): (F_2^+)_{\text{H}}$ 心的研制过程中,发现 $KCl$ 中的 $Na^+$ 已产生了明显的影响,而进一步研究 $Na^+$ 和 $OH^-$ 的综合扰动,得到了 $KCl(OH^-, Na^+): (F_2^+)_{\text{HA}}$ 心<sup>[21-23]</sup>。这些发现,促使我们在近3年中,比较集中地研究阴、阳离子双掺杂问题,取得了如下的初步结果。

##### 4.1 阴、阳掺杂离子扰动能力

根据结构化学的基本原理估计,并经初步实验验证, $RX(OH^-)$ 晶体形成 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的倾向,大致顺序为: $LiX > NaX > KX > RbX > CsX$ 和 $RF > RCl > RBr > RI$ 。由于所进行的实验有限,而且正如上述孤立纯净条件的实验很难进行,其它干扰因素的存在,都可能严重地影响倾向性的顺序关系。但是,就当前研究最多且目前应用价值最大的 $NaCl$ 、 $KCl$ 而言, $NaCl(OH^-)$ 形成 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的倾向性和稳定性大于 $KCl(OH^-)$ 。

关于阳离子扰动效应的大小问题,就碱金属阳离子本身的性质而言,其扰动能力按 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ 的顺序递减,但是还应该充分考虑二个问题:(a)置换离子和被置换离子的半径差值越大,扰动作用亦相应增大;(b)不溶性掺杂离子还必须充分考虑到它的有效掺入量的问题。

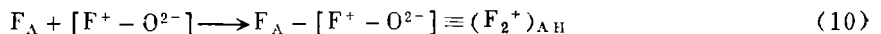
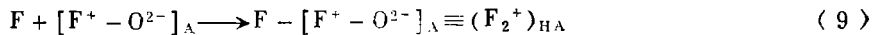
##### 4.2 阴、阳离子双掺杂晶体中的类 $F_2^+$ 型心

根据4.1的倾向性认识,可以将阴、阳离子双掺杂的碱卤化合物晶体,大致分为以下三种类型。(a)  $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心的形成倾向性大而阳离子的扰动效应很小的双掺杂体系。例如  $\text{NaCl}(\text{OH}^-, \text{K}^+)$  晶体,这种双掺杂晶体只有当阳离子的浓度很大时,阳离子的扰动效应才有效显示,就  $\text{NaCl}(\text{OH}^-, \text{A}^+)$  体系而言,  $\text{OH}^-$  的有效浓度仅数10个ppm(一般不采取特殊处理,原料和生长过程中所带进的  $\text{OH}^-$  就已达此数量),就能有效地形成  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心,而  $\text{A}^+$  中的  $\text{K}^+$ , 当其有效浓度  $< 500\text{ppm}$  时,对  $(F_2^+)_{\text{H}}$  所有光谱性质的影响效果几乎无法分辨(仅对  $\text{OH}^-$  有影响),只有当其浓度很大时,才显示了  $(F_2^+)_{\text{HA}}$  心的性质<sup>[15]</sup>。这就不难解释 J. F. Pinto 等人在1985年有关  $\text{NaCl}(\text{K}^+) : (F_2^+)_{\text{A}}$  心的报道<sup>[7]</sup>, 和1986年有关  $\text{NaCl}(\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  心中  $\text{K}^+$  没有影响的结论<sup>[9]</sup>。这种类型属于  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心类型。(b)  $(F_2^+)_{\text{A}}$  心的形成倾向性很大,而且  $\text{A}^+$  对  $\text{OH}^-$  的抑制作用很强的类型,例如  $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$  晶体。已较详细讨论过  $\text{Li}^+$  有很强阳离子扰动效应。因此,掺  $\text{Li}^+$  的  $\text{KCl}$  具有很强的形成  $(F_2^+)_{\text{A}}$  心的倾向,同时,  $\text{KCl}(\text{OH}^-)$  形成  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心倾向性本来就稍差,而且  $\text{Li}^+$  对  $\text{OH}^-$  有很强的抑制作用<sup>[16, 19, 20]</sup>, 更限制了  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的形成。只有当  $\text{OH}^-$  的浓度较大时,才可能反映出  $\text{H}$  的性质,这个类型比较复杂,综合影响效应随条件的变化亦较大,初步的实验结果请参阅文献 [19]。(c) 阴、阳双掺杂离子的扰动效应相当,两者的竞争处于均势的状态。例如,二者均很强的  $\text{NaCl}(\text{OH}^-, \text{Li}^+)$  晶体<sup>[20, 24]</sup> 和二者均较弱的  $\text{KCl}(\text{OH}^-, \text{Na}^+)$  晶体<sup>[22, 23]</sup>。在这种类型的双掺晶体中,类  $F_2^+$  型色心的形成和存在状态均较复杂。一般它们可能在一个晶体中同时形成  $(F_2^+)_{\text{H}}$ ,  $(F_2^+)_{\text{A}}$ ,  $(F_2^+)_{\text{HA}}$  或  $(F_2^+)_{\text{AH}}$  心\*。共存心的光谱往往产生不同程度的重迭,使得对各个心的演变过程没能较准确的描述,对其形成机理的认识亦缺乏较明确的实验依据。这方面的深入工作尚待进一步完善。

但是,我们对这类型的双掺类  $F_2^+$  型色心有特别浓厚的兴趣。因为,这类晶体都出现了多心共存现象,而共存心发射谱的重迭结果拓宽了可调谐的波段范围,扩大了一个晶体的应用范围。同时,共存心的大小还可以通过控制阴、阳离子的浓度比来加以调整,使之更符合应用的要求。可以认为,这种类型的双掺晶体,将提供一系列发射谱可根据需要而进行设计的新色心材料。

#### 4.3 $(F_2^+)_{\text{HA}}$ 心的形成

根据目前尚不完善的实验资料分析,双掺杂碱卤晶体的  $(F_2^+)_{\text{HA}}$  心,可以沿着三个不同的途径,得到二类性质略有差别的  $(F_2^+)_{\text{HA}}$  心,即



显然,属于4.2(a)类型的晶体,将沿着式(9)的反应途径,主要形成  $(F_2^+)_{\text{HA}}$  型色心;属于4.2(b)类型的晶体,沿着式(10)反应途径进行的几率较大,主要形成  $(F_2^+)_{\text{AH}}$  型色心;属于4.2(c)类型的晶体,则可以同时按二个不同的途径,获得共存的  $(F_2^+)_{\text{HA}}$  和  $(F_2^+)_{\text{AH}}$ , 二者的相对机会则取决于  $\text{H}$ ,  $\text{A}$  的竞争力和浓度比,并与处理条件有关。

有必要再次强调  $(F_2^+)_{\text{H}}$  的性质和形成机理问题。即  $\text{F} + [\text{F}^+ - \text{O}^{2-}] \rightarrow \text{F} - [\text{F}^+ - \text{O}^{2-}]$ , 并不存在  $\text{F}_2^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}_2^+ - \text{O}^{2-}$  的过程,当然亦不存在  $(F_2^+)_{\text{A}} + \text{O}^{2-} \rightarrow (F_2^+)_{\text{AH}}$  的过程。这一看法,在

\*  $(F_2^+)_{\text{HA}}$  和  $(F_2^+)_{\text{AH}}$  之区别在于  $\text{H}$ ,  $\text{A}$  的扰动主次关系。

分析已进行的 $(F_2^+)_{HA}$ 心形成过程的光谱演变资料中,再次得到证明。它涉及一系列有关 $F_2^+$ 心、 $(F_2^+)_{H}$ 心的形成和性质的理论认识问题,同时,在 $(F_2^+)_{HA}$ 材料设计和研制等方面,具有非常重要的意义。由于 $(F_2^+)_{HA}$ 心是按式(9), (10)的反应途径进行,因此,在设计合成 $(F_2^+)_{HA}$ 或 $(F_2^+)_{AH}$ 色心材料时,首先必须考虑和满足的条件是足够浓度的F和 $[F^+-O^{2-}]$ ,一切条件的选择、过程有效性的检测都以此为判断依据。

## 5 展望和意见

$F_2^+$ 型色心的优异性质,决定了它发展的必然性,特别是阴、阳离子的扰动,提高了它的稳定性和实用价值。应该特别强调的是,由于阴、阳离子的扰动,所形成的类 $F_2^+$ 型色心,其吸收谱和发射谱能够在一定范围内控制调整,根据泵浦的匹配需要和应用上的波段要求,能够设计合成性质更好,效率更高、更适宜应用需要的新的色心激光晶体系列。为此,我们认为下面几方面的工作是十分重要的。

### 5.1 缺陷化学和缺陷物理的更密切结合

我们侧重于从缺陷化学的角度,较系统地研究缺陷反应的途径和条件,更确切地说是侧重于从点缺陷(包括杂质)的性质,反应的可能性,途径和条件等方面,研究色心的形成及其控制。事实说明,利用缺陷物理化学的观点和方法,研究色心的形成机理并指导材料的合成,是十分有利、有效的研究途径。但限于条件,仍只局限在定性规律的认识上,必须得到缺陷物理方面更精确的实验资料和理论研究的合作,才可能把有关研究推上更高的层次——较完善的理论和更精确的设计合成新材料。

### 5.2 复合基质类 $F_2^+$ 型色心的研究

迄今,所有有关类 $F_2^+$ 型色心的研究,仍然局限在单一的基质中。由于具有实际应用价值的单一碱卤晶体只有几个至10几个,以及单一基质类 $F_2^+$ 型色心对吸收谱和发射谱的调整范围仍较小。因此,在单一基质材料中,期望更大幅度地拓宽、填补和调整 $F_2^+$ 型色心的光谱,局限性很大。不久前,我们提出了复合基质类 $F_2^+$ 型色心的概念,认为可以通过掺杂的碱卤化合物复合晶体,研制出新的类 $F_2^+$ 型色心晶体系列。它们将可能大幅度改变 $F_2^+$ 型色心的光谱范围以适应应用上的需要。我们已比较成功地在KBr-KCl复合体系中,研制出 $(KBr-KCl)(OH^-):(F_2^+)_{H}$ 晶体系列<sup>[25, 26]</sup>,初步显示出复合基质类 $F_2^+$ 型色心研究的意义和发展前景。可以预料这一新领域的研究,将在色心激光的研究和应用发展上起重要作用。

## 参 考 文 献

- [1] Fritz, B., Menke, E., *Solid State Comm.*, 3, (1965), 61.
- [2] Mollenauer, L.F. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 22, (1974), 385.
- [3] Mollenauer, L.F. et al., *Lasers & its Application*, (April, 1985), 106.
- [4] Pinto, J. F. et al., *Opt. Lett.*, 13, 5, (1989), 383.
- [5] Mollenauer, L. F. et al., *Opt. Lett.*, 1, 64 (1974); *Opt. Lett.*, 3, 48 (1978); *Opt. Lett.*, 5, 188 (1980).



- [6] Schneider, I. et al., *Phys. Rev.* 13, 690 (1964); *Phys. Rev.*, 140, A1983 (1965); *Solid State Comm.* 9, 45(1971); *Opt. Lett.*, 4, 390(1979); *Solid State Comm.*, 34, 865 (1980); *Opt. Lett.*, 5, 214(1980); 6, 157(1980); 7, 627(1981); 8, 7(1982); 11, 213(1986); 11, 700(1986).
- [7] Pinto, J. F., *Opt. Lett.*, 8(1985), 385.
- [8] Wandt, D., Lüty, F., *J. Appl. Phys.*, 61(1987), 864.
- [9] Pinto, J. F. et al., *Opt. Lett.*, 11(1986), 519; *Phys. Rev.* B35(1987), 7636.
- [10] 许承晃、吴季怀等, 掺杂NaCl晶体中的类 $F_2^+$ 心, 第四届全国固体缺陷学术会议论文集, (1987).
- [11] 许承晃、陈恺怡, Formation and Evolution of Doped Complex Phase in Doped Alkali Halide Crystal and Its Influence on Color Center, 第九届国际晶体生长会议(ICCG-9)论文集, (日本), (1989), 527.
- [12] 许承晃、林建明等, *Electromagnetic Metrology, International Academic Publishers* (Oxford, Newyork, Beijing, Frankfurt, Saopalo, Sydney, Tokyo, Toronto), (1989) 420—424.
- [13] 许承晃、陈光富等, The Formation and Evolution of Perturbed  $F_2^+$  Color Center, CCCG-8 *Internation Between* 论文集, (1988), 329.
- [14] 吴季怀、许承晃等, NaCl(OH<sup>-</sup>)晶体中的 $(F_2^+)_{\text{H}}$ 心, 人工晶体学报, 17, 3—4, (1988), 335.
- [15] 吴季怀、许承晃等, NaCl(OH<sup>-</sup>):  $(F_2^+)_{\text{H}}$ 色心激光晶体, 华侨大学学报(材料物化专辑), 11, 3 (1990).
- [16] 吴季怀, NaCl(A<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>):  $(F_2^+)_{\text{HA}}$ 色心激光晶体系列, 华侨大学学报(材料物化专辑), 11, 3 (1990).
- [17] 许承晃, 掺杂KCl激光晶体族与色心族, 华侨大学学报(自然科学版) 5, 1 (1984), 35—42.
- [18] 许承晃、陈恺怡, 掺杂碱卤晶体中掺杂复相与色心的形成和演化, 全国结构化学第四届学术讨论会(论文集), (1988), 210—211.
- [19] 陈光富、许承晃、邱继展等, KCl(Li<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>)晶体中类 $F_2^+$ 型色心的形成及其稳定性, 华侨大学学报(材料物化专辑), 11, 3 (1990).
- [20] 黄长沧、许承晃等, NaCl(Li<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>)晶体中Li<sup>+</sup>的扰动效应, 华侨大学学报(材料物化专辑), 11, 3(1990).
- [21] Wandt, D. and Gellermann, W., *Opt. Commun.*, 61, (1987), 405.
- [22] 陈光富、许承晃等, The Competition Between  $(F_2^+)_{\text{A}}$  and  $(F_2^+)_{\text{H}}$  Centers in KCl(OH<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>)Crystal and Its Control, CCCG-8 *Internation Between* (论文集); 人工晶体学报, 17, 3—4 (1988), 327.
- [23] 陈光富、许承晃等, KCl(Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>)晶体中类 $F_2^+$ 型心的形成及其稳定性, 华侨大学学报(材料物化专辑), 11, 3 (1990).
- [24] 黄长沧、许承晃、邱继展等, 掺杂KCl、NaCl晶体中受扰 $F_2^+$ 心的研究, 人工晶体学报, 17—3<sup>+</sup> (1988), 333.
- [25] 黄长沧、许承晃, Study on (KBr-KCl)(OH<sup>-</sup>):  $(F_2^+)_{\text{H}}$  Color Center Laser Crystal Material with Complex Host, CLEO '90论文集 (California) MAY (1990).
- [26] 黄长沧、许承晃, 复合基质类 $F_2^+$ 型色心晶体初探, 华侨大学学报(材料物化专辑), 11, 3(1990).

表1 国际上有关 $F_2^+$ 型色心的主要研究成果

晶体	色心	吸收峰 ( $\mu\text{m}$ )	荧光峰 ( $\mu\text{m}$ )	激光调谐 范围( $\mu\text{m}$ )	功率 (mw)	泵源	着色	文章作者。发 表刊物。时间
LiF	$F_2^+$	0.64	0.90	0.80— 1.05	1800	$\text{Kr}^+0.647$ ( $\mu\text{m}$ )	电子束	苏联1973年 L.F.Mollenauer 1982年
LiF : $\text{OH}^-$	$F_2^+ : \text{O}^{2-}$			0.80— 1.05				苏联1978年
LiF : $\text{O}^{2-}$	$F_2^+ : \text{O}^{2-}$							苏联1978年
NaF	$F_2^+$	0.75	0.94	0.885— 1.00		$\text{Kr}^+$ 0.7525 ( $\mu\text{m}$ )	电子束	L.F.Mollenauer, <i>Opt.Lett.</i> , 5,164 (1977)
NaF : $\text{OH}^-$	$(F_2^+)^{**}$	0.870 (RT) 0.906 (77K)	1.180 (RT) 1.165 (77K)	1.08— 1.38	400	LiF : $F_2^+$	电子束	L.F.Mollenauer, <i>Opt.Lett.</i> 6,342 (1981)
NaF : $\text{Mn}^{2+}$	$(F_2^+)^*$	0.870	1.073	0.99— 1.22	400	LiF : $F^+$	电子束	L.F.Mollenauer, <i>Opt.Lett.</i> , 5, 188(1980)
NaF : $\text{Ca}^{2+}$	$(F_2^+)^*$	0.870 (LNT) 0.850 (RT)	1.073	0.99— 1.22			电子束	H.Eisele, <i>J.</i> <i>Appl.Phys.</i> .. 54(9),4821 (1983)
KF	$F_2^+$	1.12	1.32	1.26— 1.48	1000	Nd : YAG 1.064 ( $\mu\text{m}$ )	电子束	L.F.Mollenauer, <i>Opt.Lett.</i> , 3, 48(1978)
KF : $\text{OH}^-$	$F_2^+$			1.26— 1.48				W.Gelleman, <i>Opt.</i> <i>Comm.</i> , 35, 430(1980)
KF : $\text{Pd}^{2+}$	$F_2^+$			1.24— 1.45	2700	Nd : YAG 1.064 ( $\mu\text{m}$ )	电子束	L.F.Mollenauer, <i>Opt.Lett.</i> , 4, 247(1979)
LiCl	$F_2^+$		1.14 (计算)					L.F.Mollenauer, <i>Opt.Lett.</i> , 1, 164(1977)
NaCl	$F_2^+$	1.02 (计算)	1.47					L.F.Mollenauer, <i>Opt.Lett.</i> , 1, 164(1977)
NaCl	$F_2^+$	1.02	1.48					D.Wandt, F.Luty, <i>J.Appl.Phys.</i> , 61, 864(1987)
NaCl	$F_2^+$			1.36— 1.58	150	Nd : YAG 1.064 $\mu\text{m}$		G.Litfin, <i>Laser +</i> <i>Elektro - Optik</i>
NaCl	$F_2^+$	1.02	1.52					J.F.Pinto, From, L. F.Mollenauer (私人通讯)
NaCl : $\text{Li}^+$	$(F_2^+)_A$	?	1776					J.F.Pinto, <i>Opt.</i> <i>Lett.</i> , 8,385(1985)

表1 (续)

晶体	色心	吸收峰 ( $\mu\text{m}$ )	荧光峰 ( $\mu\text{m}$ )	激光调谐 范围( $\mu\text{m}$ )	功率 (mw)	泵源	着色	文章作者, 发表刊物, 时间
NaCl : K <sup>+</sup>	( $F_2^+$ ) <sub>A</sub>	1.06	1.55	1.42— 1.76	530	Nd : YAG 1.064 $\mu\text{m}$	蒸汽 扩散	J. F. Pinto, <i>Opt. Lett.</i> , 8, 385 (1985)
NaCl : OH <sup>-</sup>	$F_2^+ : O^{2-}$	1.04→ 1.09		1.41— 1.81	1250	Nd : YAG 1.064 $\mu\text{m}$	蒸汽 扩散	J. F. Pinto, <i>Opt. Lett.</i> , 11, 519 (1986)
NaCl : OH <sup>-</sup>	$F_2^+$ $F_2^+ : O^{2-}$	1.05 1.09	1.47 1.55				蒸汽 扩散	J. F. Pinto, <i>Phys. Rev. B.</i> , 35, 7636 (1987)
NaCl : O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	( $F_2^+$ ) <sub>II</sub>	1.05 1.09	1.49 1.59	1.45— 1.74	1300	Nd : YAG 1.064 $\mu\text{m}$	蒸汽 扩散	D. Wandt, F. Luty, <i>J. Appl. Phys.</i> , 61, 864 (1987)
NaCl : OH <sup>-</sup>	$F_2^+$			1.34— 1.69			电子束	W. Gellerman, etal., <i>Opt. Comm</i> 35, 430 (1980)
KCl	$F_2^+$	1.40						I. Schneider, <i>Phys. Rev.</i> , 140, A1983 (1965)
KCl	$F_2^+$	1.38	1.680					D. Wandt, F. Luty, <i>J. Appl. Phys.</i> , 61, 864 (1987)
KCl	$F_2^+$	1.36	1.680					D. Wandt, <i>Opt. Comm.</i> , 61, 405 (1987)
KCl : Li	( $F_2^+$ ) <sub>A</sub>	1.34	2.21	2.00— 2.50		Nd : YAG 1.34 $\mu\text{m}$		I. Schneider, <i>Opt. Lett.</i> , 5, 214 (1980)
KCl : Na <sup>+</sup>	$F_2^+$ ( $F_2^+$ ) <sub>A</sub>			1.59— 1.92 1.62— 1.91		Nd : YAG 1.34 $\mu\text{m}$		G. Litfin, <i>Laser+ Elektro-Optik</i> , 1 (1982)
KCl : Na <sup>+</sup>	( $F_2^+$ ) <sub>A</sub>	1.24	1.74					J. F. Pinto, <i>Opt. Lett.</i> , 10, 384 (1985)
KCl : Na <sup>+</sup>	( $F_2^+$ ) <sub>A</sub>	1.24	1.76					D. Wandt, <i>Opt. Comm.</i> , 61, 405 (1987) from, K. German (私人通讯)
KCl : Na <sup>+</sup>	( $F_2^+$ ) <sub>A</sub>	1.24	1.77	1.62— 1.91				I. Schneider, <i>Opt. Lett.</i> , 4, 390 (1979)

表1 (续)

晶体	色心	吸收峰 ( $\mu\text{m}$ )	荧光峰 ( $\mu\text{m}$ )	激光调谐 范围( $\mu\text{m}$ )	功率 (mw)	泵源	着色	文章作者, 发表 刊物, 时间
KCl : OH	$F_2^+$			1.58— 1.79			电子束	W. Gellerman, <i>Opt. Comm.</i> , 35, 430 (1980)
KCl : HO $^-$	$F_2^+$			1.58— 1.79			电子束	W. Gellerman, <i>Opt. Comm.</i> , 35, 430 (1980)
KCl : O $_2^-$	$(F_2^+)_H$	1.45	1.78	1.66— 1.79	170	Nd : YAG 1.34 $\mu\text{m}$	蒸汽 扩散	D. Wandt, F. Luty, <i>J. Appl. Phys.</i> , 61, 864 (1987)
KCl : Na $^+$ : SH $^-$	$(F_2^+)_A$			1.59— 1.92			电子束	W. Gellerman, <i>Opt. Comm.</i> , 35, 430 (1980)
KCl : Na $^+$ : O $_2^-$	$(F_2^+)_{AH}$	1.290 1.390	1.66 1.86	1.71— 2.15	270	Nd : YAG 1.32/1.34 $\mu\text{m}$	蒸汽 扩散	D. Wandt, <i>Opt.</i> <i>Comm.</i> , 61, 405 (1987)
RbCl : Na $^+$ : OH $^-$	$(F_2^+)_A$	1.42	1.95	1.95 左右				F. Luty, et. al, <i>Laser Focus</i> , 18, 71 (1982)
KBr	$F_2^+$			1.72— 2.0		Nd : YAG 1.34 $\mu\text{m}$		G. Litfin, <i>Laser + Elektro-Optik</i> 1 (1982)
KBr	$F_2^+$	1.47	1.87					D. Wandt, F. Luty, <i>J. Appl. Phys.</i> , 61, 864 (1987)
KBr	$F_2^+$	1.47	1.84					I. Schneider, <i>Opt. Lett.</i> , 6, 58 (1981)
KBr : Li $^+$	$(F_2^+)_A$	1.54	2.21				蒸汽 扩散	J. Schneider, <i>Opt. Lett.</i> , 6, 158 (1981)
KBr : OH $^-$	$F_2^+$			1.72— 2.00			电子束	W. Gellerman, <i>Opt. Comm.</i> , 35, 430 (1980)
KBr : O $_2^-$	$(F_2^+)_H$	1.53 1.58	1.89 1.98	1.86— 2.16	30	Nd : YAG 1.34 $\mu\text{m}$	蒸汽 扩散	D. Wandt, F. Luty, <i>J. Appl. Phys.</i> , 61, 864 (1987)
KBr : Na $^+$ : O $_2^-$	$(F_2^+)_{AH}$ (?) 1.65	1.58 (?) 1.65	2.15	2.16 左右			蒸汽 扩散	D. Wandt, <i>Opt.</i> <i>Comm.</i> , 61, 405 (1987)

表1 (续)

晶体	色心	吸收峰 ( $\mu\text{m}$ )	荧光峰 ( $\mu\text{m}$ )	激光调谐 范围( $\mu\text{m}$ )	功率 (mw)	泵源	着色	文章作者, 发表 刊物, 时间
KI	$F_2^+$			1.99— 2.55		Er : YLF 1.73 ( $\mu\text{m}$ )		G. Litfin, <i>Laser+Elektro- Optik, Nr.</i> 1/1982
KI	$F_2^+$	1.60	2.16				蒸汽 扩散	D. R. Foster, I. Schneider, <i>Opt. Lett.</i> , 11, 213 (1986)
KI : $Li^+$	$(F_2^+)_A$	1.63	3.00	2.88— 3.99			蒸汽 扩散	D. R. Foster, I. Schneider, <i>Opt Lett</i> , 11, 213 (1986)
RbI	$F_2^+$	1.77	2.22					I. Schneider, <i>Opt. Lett.</i> , 6, 158 (1981)
RbI : $Li^+$	$(F_2^+)_A$	1.86	3.20					I. Schneider, <i>Opt. Lett.</i> , 6, 158 (1981)
RbI : $Na^+$	$(F_2^+)_A$			2.1— 2.45				G. Litfin, <i>Laser +Elektro-Optik,</i> <i>Nr.</i> 1/1982

## A Review on $F_2^+$ -like Type Color Center in Alkali-Halide Doped Crystal

Xu Chenghuang

(Institute of Material Physical Chemistry)

**Abstract**  $F_2^+$ -like type color center laser should be the primary object of color center laser study hereafter. This paper gives a review on the progress of its studies. Start from material physical chemistry and defect chemistry, the author inquires into the mechanism of  $F_2^+$  center formation, cause of instability and how to promote the stability, and centers on his recent work of  $F_2^+$ -like type color center with the view and method of defect chemistry, and presents his view on its further studies.

**Key words** doping, alkali-halide crystal,  $F_2^+$ -like type color center, defect chemistry