

$\text{NaCl}(\text{OH}^-):(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 色心激光晶体*

吴季怀 许承晃 邱继展 林建明

(材料物理化学研究所)

摘要 本文报道了浓度大, 稳定性好的色心激光晶体材料 $\text{NaCl}(\text{OH}^-):(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 的制备过程, 探讨了 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 色心形成过程中的缺陷化学反应、 OH^- 的状态和作用, 以及掺杂离子扰动效应等。

关键词 色心, 晶体, 激光材料, 氯化钠, 氢氧根, $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 色心

0 引言

$\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体的 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 心是近年来引起色心研究者广泛重视的一种色心。它除了具有 F_2^+ 型心的优良特性外, 其色心浓度大, 稳定性好, 输出激光功率强。尤其是它的可调谐激光的峰值波长在 $1.55\mu\text{m}$ 附近, 恰好处于石英光纤能量损耗的最低处, 在孤子激光、光纤通讯、光计算等方面有很好的应用前景。

1985年, 美国 Cornell 大学 Pinto 等人在 NaCl 中掺入 K^+ , 得到一个性能很好的色心, 被定义为 $(\text{F}_2^+)_{\text{A}}$ 心^[1]。其后, 由于人们无法重复其结果, 经分析是无意引入的 OH^- 起作用, 形成的是 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 心, 而不是 K^+ 扰动的 $(\text{F}_2^+)_{\text{A}}$ 心。他们更改了自己的观点^[2], 并于 1987 年报道了他们在这方面的系统工作^[3]。美国 Utah 大学 D. Wandt 和 F. Luty 等人在 $\text{NaCl}(\text{O}_2^{2-})$ 晶体中也制备出 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 色心^[4], Utah 大学还在 $\text{KCl}:(\text{Na}^+, \text{O}_2^{2-})$ 晶体中制备了 $(\text{F}_2^+)_{\text{A}}$ 色心^[5]。我们于 1986 年开展 NaCl 晶体 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 色心的研究; 1987 年在全国第四届固体缺陷会议上与国际同步报道了 $\text{NaCl}(\text{OH}^-):(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 的吸收谱等主要结果^[6]; 1988 年在全国第八届晶体生长和材料会议上系统地提出了 F_2^+ 型色心稳定性, 阴阳离子扰动规律的有关理论见解^[7] 和 $\text{NaCl}(\text{OH}^-):(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 研究上的进展^[8]。在此基础上, 针对目前国际上对 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 色心研究存在的一些重要但未很好解决的问题——制备浓度大、稳定性更好的 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 色心; 晶体中 OH^- 的状态及作用; 晶体中掺杂阳离子的影响及作用等等。根据许承晃等人提出的有关理论见解^[7], 立足于材料物理化学和缺陷化学的基础上, 对上述问题进行了系统研究, 本文报道部分研究结果。

本文 1990-02-01 收到。

*本课题为国家自然科学基金资助项目。

1 NaCl(OH⁻):(F₂⁺)_H色心晶体材料的制备

NaCl(OH⁻)晶体中(F₂⁺)_H色心的制备要经过单晶生长、赋色、热处理、转型等步骤。

NaCl(OH⁻)单晶制备采用优级纯NaCl和NaOH,原料经适当处理,用Czochralski法生长晶体,在熔体中掺入的NaOH为100—300ppm,经化学分析法分析进入晶体的OH⁻为10—80ppm,^[9]控制适当的拉速、转速和降温速率,可生长出透明、掺杂均匀、解理性好的NaCl(OH⁻)单晶。

赋色是在我们设计的专用的赋色器^[10]中进行。控制赋色温度700—760℃,赋色压力为 8×10^3 Pa。对厚度为4mm的NaCl(OH⁻)晶体,赋色时间为40—60min,赋色后,取出晶体迅速冷却至室温。经过赋色,晶体中产生了大量的F, F₂, F₃, F_n, O⁻, O²⁻-F⁺等,其吸收谱见图1。

把赋色后晶体进行热处理,促使F聚集心解体,可得到较大浓度的F心和O²⁻-F⁺。一般情况下,对厚度1mm的样品,热处理温度控制在650—700℃间,恒温时间1—3min,然后迅速冷却至室温。此时晶体呈橄榄绿色(Oliven-green),F心浓度达 10^{17} — 10^{18} ·cm⁻³个,其吸收谱见图2。

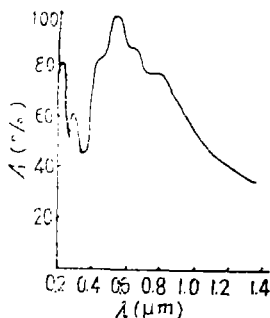


图1 赋色后晶体吸收谱

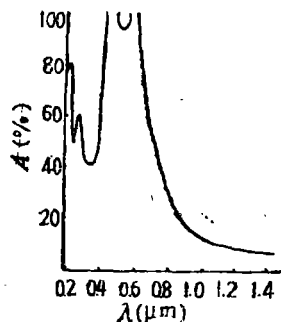


图2 热分解后晶体吸收谱

(F₂⁺)_H色心即O²⁻-F₂⁺,是F₂⁺与O²⁻的结合,更确切地说是由一个F心与O²⁻-F⁺组成的,因而要形成(F₂⁺)_H心,必须控制适当的反应条件,促进F心与O²⁻-F⁺的结合。这是产生(F₂⁺)_H心的有效途径之一。实验中采用200W的Hg灯滤光得到365nm光作为光源,在室温条件下(0—10℃),照射热处理后晶体30min,得到吸收峰在1.05μm,荧光峰在1.50μm的(F₂⁺)_H心。接着采用同样的光源,在液氮温度下(77K),照射晶体1min,得到吸收峰在1.09μm、荧光峰在1.57μm的(F₂⁺)_{H2}色心,其相应的吸收谱和荧光谱见图3,4。

2 稳定性

作为一种激光晶体材料,其稳定性是很重要的。对NaCl(OH⁻):(F₂⁺)_H色心激光晶体,其

稳定性应包括 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 单晶、赋色后 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体、热处理后晶体、室温转型后晶体、液氮温度转型后晶体在不同条件下的稳定性。

$\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 单晶和赋色后 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体,在一般的搁置条件下(干燥、避光、室温)放置几年,其吸收谱无显著变化,能有效地进行后续反应。

热处理后晶体中产生了较大浓度的F心和 $\text{O}_2^- - \text{F}^+$,测定在不同条件下的稳定性,如表1。

表1 热处理后晶体的稳定性

温 度	避 光	白 光	红 光	绿光(F光)
室温(10—20℃)	10几天后部分形成 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$	几天后F心部分变成 F_3 型心	10几天后部分形成 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$	F与 $\text{O}_2^- - \text{F}^+$ 结合形成 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$
0℃	1个月后部分形成 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$	10天后F心部分变成 F_3 型心	1个月后部分形成 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$	F与 $\text{O}_2^- - \text{F}^+$ 结合形成 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$
LNT	长期稳定	长期稳定	长期稳定	长期稳定

这些结果表明,热处理后晶体具有较好的稳定性。搁置时,可选择干燥、避光、0℃或LNT就可使其稳定。加工时,可控制干燥、室温,红光条件下,可稳定10几天,这一段时间对晶体加工是足够的。如果在白光下长期搁置(或其它原因)使F心大部分变成 F_3 型心,经过小心的热处理,仍可使 F_3 型心分解成F心。

经过室温转型后,晶体中形成了 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 色心,测定在不同条件下的稳定性如表2。

表2 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 色心的稳定性

温度	避光	白光	红光	绿光(F光)	泵浦光(1.06μm)
室温(10—20℃)	10天后略有分解, RT转型恢复	几天后略有衰减, 热处理后恢复	10天后略有分解, RT转型恢复	会衰减	会衰减
0℃	1个月后略有分解, RT转型恢复	10天后略有衰减, 热处理后恢复	1个月后略有衰减, RT转型恢复	会衰减	会衰减
LNT	长期稳定	长期稳定	长期稳定	变为 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_2}$	长期稳定

这些结果表明,较其它 F_2^+ 型色心, NaCl 晶体的 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 心具有良好的稳定性。晶体搁置时,可选择干燥、避光、0℃或LNT就可使 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 色心长期稳定。如果搁置时间太长、温度太高,而使 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 心部分分解,在室温下重新转型,仍可恢复较大浓度 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 心。晶体加工时,可选用干燥、红光、室温或0℃,它可稳定10几天,这段时间对晶体加工是足够的。在白光下长时间搁置(或其它原因)使 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$ 分解,可通过小心热处理、室温转型等步骤使其恢复。

液氮温度转型后,晶体中形成 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_2}$ 色心,测定其稳定性如表3。

表3 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_2}$ 色心稳定性

温度	避光	白光	激光运转
0℃	变为 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$	变为 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}_1}$	
LNT	稳定	稳定	稳定

由此可知,液氮温度转型后的晶体,须在LNT下贮存,在LNT下激光运转。如果温度上升,(F₂⁺)_{H2}将自发转变为(F₂⁺)_{H1}色心(无须光条件),而(F₂⁺)_{H1}色心在LNT下用F光照射,即可再转变为(F₂⁺)_{H2}色心。即



3 结果与讨论

3.1 制备浓度大稳定性好的(F₂⁺)_H色心

按前面的实验条件,在NaCl(OH)晶体中制成了(F₂⁺)_H色心,其吸收谱、荧光谱如图3,4所示。对厚度为2mm的晶体,光密度为0.6。在各种光,热条件下的实验表明:晶体的稳定性好,易于存贮、加工和使用。晶体的其它性质也和目前国际上文献报道结果基本一致。

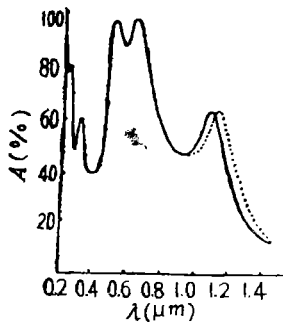


图3 RT, LNT转型后晶体吸收谱

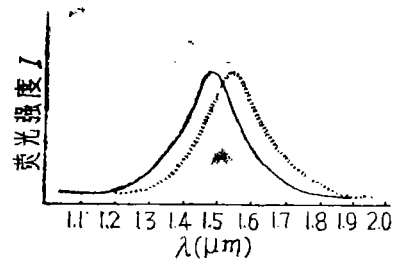


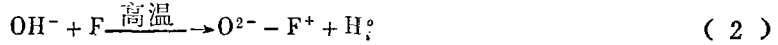
图4 RT, LNT转型后荧光谱

3.2 晶体中OH⁻的存在状态、演变及其作用

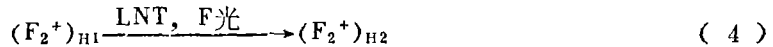
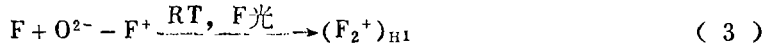
3.2.1 氧的掺入 要在晶体中形成(F₂⁺)_H心,必须在晶体中引入氧离子。为了达到此目的,可通过两种途径:其一是在NaCl中掺入氧化物或过氧化物;其二是掺入OH⁻通过分解产生O²⁻。氧化物或过氧化物的均匀掺入对较纯F心和O²⁻-F⁺的产生可能较为有利。但是由于NaCl-Na₂O, NaCl-Na₂O₂属固相不互溶体系,要使O²⁻均匀有效掺入,晶体生长困难;NaCl, Na₂O, Na₂O₂均具有很强的吸水性,很容易在原料混合和晶体生长时,由于吸水而使实际掺入的是OH⁻而不是O²⁻或O₂²⁻。NaCl-NaOH属固相部分互溶体系,OH⁻较易均匀有效地掺入晶体。但是OH⁻的掺入,在赋色时容易产生F聚心,给赋色、热处理、转型等后续步骤增加困难。我们认为利用固体缺陷化学反应的基本原理,通过适当的热处理可以降低F聚集心浓度,得到较大浓度的F心,因而选择了掺OH⁻这一途径。实验表明,这一设想是可行的。实际上,最先选择掺Na₂O₂的D. Wandt等人^[4]现在也改用掺NaOH这一途径。

3.2.2 晶体中OH⁻的状态和作用 在NaCl晶体中,OH⁻的离子半径为123pm,Cl⁻离子半径为167pm^[11],OH⁻可以球形或圆柱形形式占据Cl⁻格位存在于晶体中^[12]。在赋色时晶体中的OH⁻发生了变化。测定赋色前NaCl(OH⁻)晶体的吸收谱,有185nm的OH⁻电子吸收峰和

3654cm^{-1} 的 OH^- 振动吸收峰存在。而赋色后, 185nm 和 3654cm^{-1} 吸收峰均减小了, 出现了 190nm 的 $\text{U}(\text{H}_1^0)$, 288nm 的 $\text{O}^{2-}-\text{F}^+$ 和 228nm 的 O^- 等吸收。这说明在赋色时 OH^- 发生分解, 产生了 $\text{O}^{2-}-\text{F}^+$, H_1^0 和 O^- 。进一步的研究发现, 当把 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体加热到赋色温度($700-750^\circ\text{C}$), 而没有充入金属蒸气, (F 心没形成), OH^- 的分解现象并没有发生, 说明 OH^- 的分解有 F 心的参加。据此可以认为 OH^- 的分解按下式进行^[8]。



$\text{F} + \text{OH}^-$ 的分解产物 $\text{O}^{2-}-\text{F}^+$ 参与了 $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 心的形成^[8], 即



OH^- 的掺入有不利的一面, 它易引起 F 心的聚集。太高的 OH^- 浓度使赋色温度上升, 甚至赋不上色, 并使 $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 心的稳定性受到影响。

3.3 缺陷化学反应和提高晶体质量

3.3.1 F聚集心的分解 赋色后, 晶体有大量 F 聚集心存在(图1)。这些 F 聚集心的形成, 会出现以下三种情况: (i) 降低了晶体中有效的 F 心浓度; (ii) 晶体中可变因素增多, 不利于后续反应和 $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 心的稳定; (iii) F 聚集心既吸收 $1.06\mu\text{m}$ 的泵浦光又吸收 $1.57\mu\text{m}$ 的 $(\text{F}_2^+)_{\text{H2}}$ 激光, 降低了光-光转变效率。采用热处理(quench)方法, 一方面可以降低 F 聚集心浓度, 另一方面又可提高 F 心浓度。热处理即把赋色后晶体加热到一定温度, 恒温一段时间, 使 F 聚集心分解成 F 心, 然后迅速冷却, 使 F 心“沉淀”下来。即



根据固体缺陷化学反应原理, 温度太低、恒温时间太短, 都不能使 F 聚集心有效分解; 反之温度太高、恒温时间太长, 又会使生成的 F 心消失掉。退火太快, 晶体很脆; 退火太慢, F 心会重新集聚。经过系统的对比实验, 得到较好的热处理条件和结果, 如本文2。

3.3.2 室温转型的缺陷化学平衡 在室温转型时, 如果没有 $0.288\mu\text{m}$ 吸收的 $\text{O}^{2-}-\text{F}^+$, $1.05\mu\text{m}$ 吸收的 $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 色心不会形成。另一方面, $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 色心的形成总是伴随着 $0.45\mu\text{m}$ 吸收的 F 心或 $0.60\mu\text{m}$ 吸收的 F_3 型心的减少。室温转型时一个值得注意的现象是, 当 F 心浓度相对于 F_3 型心浓度小时, 转型后, F 心浓度增大, F_3 型心浓度减小, $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 心浓度增大; 当 F 心浓度相对于 F_3 型心浓度大时, 转型后, F 心浓度减小, F_3 型心浓度增大 $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 心浓度也增大。如图5所示。

实际上, 在转型过程中, F 心, F_3 心和 $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 心存在着一个热力学动态平衡。因此, 当 F_3 型心初始浓度大于平衡浓度、 F 心初始浓度小于平衡浓度、 $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 心初始浓度为零时, 经转型达平衡后, F_3 型心浓度减小, F 心浓度和 $(\text{F}_2^+)_{\text{H1}}$ 心浓度增加, 如图5(a)所示。当 F 心初始浓度大于平衡浓度、 F_3 型心初

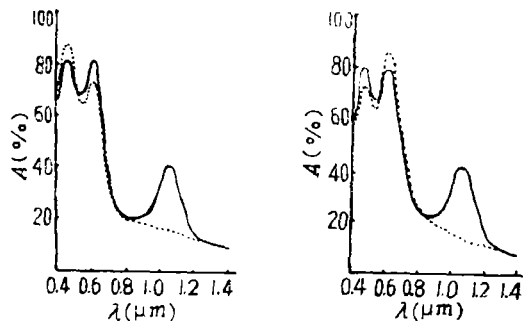


图5 室温转型的缺陷化学平衡
----为转型前; ——为转型后

始浓度小于平衡浓度、(F₂⁺)_H心初始浓度为零时,经转型达平衡后,F心浓度减小,F₂型心和(F₂⁺)_H心的浓度增大,如图5(b)所示。

3.3.3 提高(F₂⁺)_H心浓度和稳定性的可能途径 实际上,晶体中的缺陷化学反应很多,要获得较大浓度和稳定的(F₂⁺)_H心必须综合考虑这些反应。(F₂⁺)_H心的形成要求尽可能大浓度的OH⁻掺入,但是太大浓度的OH⁻掺入会使赋色困难,甚至赋不上色,使F聚集心难以消除,影响后续反应;使晶体中可变因素增多,不利于(F₂⁺)_H心稳定。因此,选择适当的OH⁻掺量,并使之均匀、有效地进入晶体,是提高(F₂⁺)_H心浓度和稳定性的有效途径。

3.4 掺杂离子扰动效应

为了探讨晶体中掺杂离子的扰动效应规律,制备更有实用价值的晶体,我们系统地研究了NaCl(A⁺, OH⁻)晶体(A⁺=Li⁺, K⁺, Rb⁺)。实验结果:(i)在NaCl晶体中证实了我们提出的F₂⁺型心稳定性和掺杂离子扰动效应的有关理论见解^[7];(ii)在NaCl晶体中首次获得了三种(F₂⁺)_{HA}色心晶体,(F₂⁺)_{HA}相对于纯(F₂⁺)_H心的吸收峰、发射峰和稳定性有所变化,使之更有实用价值;(iii)掺杂阳离子对(F₂⁺)_H心的形成有影响,K⁺离子扰动效应较小,当K⁺浓度不太大时,其扰动效应可忽略,因而澄清了国际上对K⁺的影响的模糊认识^[13]。

总之,通过上述研究,得到三个主要结果。(1)在NaCl(OH⁻)晶体中制成了浓度大、稳定性好的(F₂⁺)_H色心,其性质和目前国际上文献报道基本一致。(2)探讨了NaCl晶体中OH⁻的状态和作用,探讨了(F₂⁺)_H色心制备过程中的缺陷化学反应,提出了进一步提高(F₂⁺)_H色心浓度和稳定性的可能途径。(3)讨论了掺杂阳离子扰动效应等有关问题,在NaCl(A⁺, OH⁻)晶体中首次获得三种(F₂⁺)_{HA}色心晶体。

参 考 文 献

- [1] Pinto, J. F., Stratton, L. W. & Pollock, C. R., Stable Color-center Laser in k doped NaCl Tunable from 1.42-1.76μm, *Opt. Lett.*, 10, (1985), 384.
- [2] Pinto, J. F., Georgiouts, E. & Pollock, C. R., Stable Color-center Laser in OH⁻ doped NaCl Operating in the 1.41-to 1.81-μm Region, *Opt. Lett.*, 11, (1986), 519.
- [3] Georgiouts, E., Pinto, J. F. & Pollock, C. R., Optical Properties and Formation of Oxygen-perturbed F₂⁺ Color-center in NaCl, *Phys. Rev. B.*, 35, (1987), 7636.
- [4] Wandt, D., Gellerman, W. & Luty, F., Tunable cw Laser Operation in the 1.45-2.14μm Rang Based on F₂⁺-Like Centers in O₂⁻ Doped NaCl, KCl and KBr Crystals, *J. Appl. Phys.*, 61, (1987), 864.
- [5] Wandt, D., Gellerman, W., Efficient cw Color-center Laser Operation in the 1.7 to 2.2μm Range Based on F₂⁺-Like Centers in KCl, Na⁺, O₂⁻ Crystals, *Opt. Commun.*, 61, (1987), 405.
- [6] 许承晃、邱继良、吴季怀等, NaCl, KCl晶体中的(F₂⁺)_H和(F₂⁺)_A色心, 全国第四届固体缺陷会议论文集, 天津, (1987).
- [7] 许承晃、陈光富、吴季怀等, 受扰F₂⁺型色心的形成及其演化——点缺陷与掺杂离子间缺陷化学反应规律初探, 人工晶体, 17, (1988), 329.

- [8] 吴季怀、许承晃等, $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体中的类 $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ 心, 人工晶体, 17, (1988), 335.
- [9] 黄德兴、张锻英, 碱卤化物色心晶体中微量 OH^- 的测定与分布, 华侨大学学报(材料物化专辑), 11, 3(1990).
- [10] 林建明、许承晃等, 碱卤晶体中色心的形成及其稳定性, 华侨大学学报(自然科学版), 5, (1984), 47.
- [11] 苏勉曾, 固体化学导论, 北京大学出版社, (1986), 25.
- [12] 周公度, 无机结构化学, 科学出版社, (1982), 396—397.
- [13] 吴季怀、许承晃等, $\text{NaCl}(\text{A}^+, \text{OH}^-): (\text{F}_2^+)_{\text{HA}}$ 色心激光晶体系列, 华侨大学学报(材料物化专辑), 11, 3(1990).

$\text{NaCl}(\text{OH}^-): (\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ Color Center Laser Crystal

Wu Jihuai Xu Chenghuang Qiu Jizhan Lin Jianming

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

Abstract This paper reports the preparation of $\text{NaCl}(\text{OH}^-): (\text{F}_2^+)_{\text{H}}$, a fairly stable and concentrated color center laser crystal material. The studies include: the chemical reaction of defect in the formation of $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ color center, the state and effect of doped OH^- , the perturbation effect of doped cations, etc.

Key words color center, crystals, laser material, sodium chloride, OH^- ion, $(\text{F}_2^+)_{\text{H}}$ color center