

KCl(Li⁺, OH⁻)晶体中类F₂⁺型色心的形成及其稳定性*

陈光富 许承晃 邱继展 黄长沧

(材料物理化学研究所)

摘要 本文报道了 KCl(Li⁺, OH⁻)晶体中OH⁻的行为以及对(F₂⁺)_{A(H)}心形成和稳定性影响的详细研究结果。研制出符合应用要求、色心浓度较大、稳定性和重现性较好的 KCl(Li⁺, OH⁻); (F₂⁺)_{A(H)}心的激光晶体材料。

关键词 激光材料, 晶体, 色心, 氯化钾

0 引言

色心激光具有许多优越性和广泛的使用前景^[1], 因而引起人们的普遍重视, 它是可调谐激光研究最活跃的领域之一。(F₂⁺)_A心除了具有F₂⁺型心的通性外, 还具有比纯F₂⁺心稳定、浓度大、功率高等优点^[2], 从而将在光纤通讯、频标等许多方面获得广泛应用。而KCl(Li⁺)晶体中(F₂⁺)_A心是一种很有前途的激光材料, 其发射波长范围为2.0—2.5μm, 中心波长为2.21μm, 是我国目前频率标准链等领域中所急需的光源。

有关KCl基质晶体(F₂⁺)_A心激光是1979年美国海军实验室的I. Schneider首次报道^[3], 但是该色心的稳定性欠佳, 在激光运转过程中需要有辅助光的辐照等缺点。为了改善该色心的缺点, 我们曾在KCl(Li⁺)晶体中用二价金属离子(Pb²⁺, Mn²⁺等)来提高(F₂⁺)_A心的稳定性, 取得了一定的效果^[4], 但还不理想。近几年来有关(F₂⁺)_A心的报道也很少。

1986年以后, 出现了一类以阴离子OH⁻(或O₂⁻)微扰的新型的色心即(F₂⁺)_H心, 它除了具有F₂⁺型心的性质外, 还突出地表现在色心浓度大, 激光输出功率高, 稳定性好等优点。该色心不但可在NaCl基质中形成, 而且在KCl、KBr等基质中也可获得^[5-10]。因此目前对有关掺杂阴离子OH⁻(或O₂⁻)碱卤晶体色心的研究引起高度重视。为了改善KCl(Li⁺): (F₂⁺)_A心的稳定性, 考虑在KCl(Li⁺)晶体中引入OH⁻离子, 来提高(F₂⁺)_A心的稳定性, 即研究KCl(Li⁺, OH⁻)晶体中(F₂⁺)_{A(H)}心形成及其稳定性, 以获得稳定性较好、浓度较大的(F₂⁺)_{A(H)}心激光晶体材料。

本文1990-02-10收到。

*国家自然科学基金项目。

1 实验与结果

为了获得稳定的符合要求的 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体 $(\text{F}_2^+)_{\text{A(H)}}$ 心激光材料,对晶体中 OH^- 的行为及其对 $(\text{F}_2^+)_{\text{A(H)}}$ 心形成、稳定性的影响进行了研究。

1.1 F_2^+ 型色心的形成及其光谱性质

所用的晶体,是用提拉法生长的。图1是 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 原坯晶体(晶体中掺杂离子的浓度分别为: Li^+ : 60—90ppm; OH^- : 70—100ppm,下同),在室温(RT)下的吸收光谱。从图1可知,在270—260nm出现一个吸收峰,而几乎未看到 OH^- 的特征吸收(KCl 晶体 OH^- 的特征峰波长为204nm),可见在该晶体中 OH^- 不是以独立的形式存在。这一光谱性质与 $\text{KCl}(\text{OH}^-)$ 晶体或 $\text{KCl}(\text{Li}^+)$ 晶体的相应光谱性质有明显的差别^[4]。由于 Li^+ 离子半径较小,与 OH^- 有较强的结合力,因此在 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体中 Li^+ 和 OH^- 缔合所形成 Li^+-OH^- 复相^[11]存在于 KCl 晶体中。

$\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体经附加着色,并把赋色后的晶体进行热处理,其热处理前后的吸收谱如图2所示。(测试条件见图中说明),可看到赋色后的晶体,存在着F心的高阶聚集心,使得许多色心的吸收带重迭成为一个很大的包络。这些聚集心对后续转型产生 $(\text{F}_2^+)_{\text{A(H)}}$ 心是不利的,因此必须进行高温热处理。由图2还可见到热处理后,消除了这些高阶聚集心,使得晶体中基础色心的吸收峰变得完整。

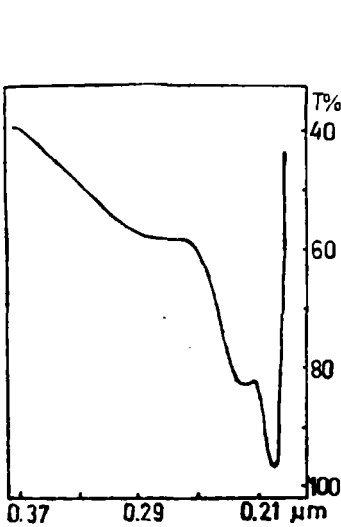


图1 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体的吸收谱(RT, 原坯晶体)

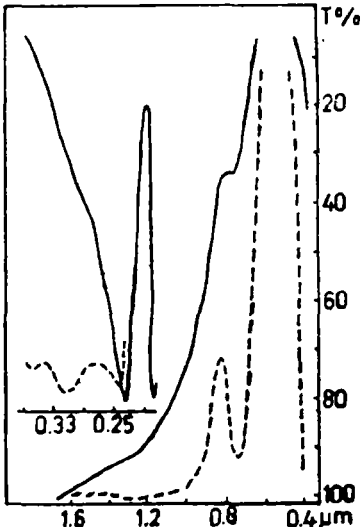


图2 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体在赋色及热处理后的吸收谱(RT)
(——为热处理前, ---为热处理后)

经赋色并热处理后的晶体进行转型,其转型前后的吸收谱如图3所示。从图中可看到晶体中各色心吸收峰在转型过程中的消长关系,第一步转型【条件为 $\sim -20^\circ\text{C}$ 紫外光(UVL,下同)60min]后, $(\text{F}_2)_\text{A}$ (峰顶波长870nm), F_2 , F_A 和N带增大,尤以 $(\text{F}_2)_\text{A}$ 、 F_2 ,

F_A心增大幅度为最。在紫外区的氧带方面, 基中 $\sim 340\text{nm}$ 吸收峰增大, 而 290nm 和 255nm 二吸收峰减小。但是, 第一步转型后还未出现(F₂⁺)_{A(H)}心的吸收, 只有经过第二步转型后(条件为 $77\text{K}(\text{LNT})\text{UVL}20\text{min}$), 方产生(F₂⁺)_{A(H)}心(吸收峰峰顶波长 $1.35\mu\text{m}$)。在产生(F₂⁺)_{A(H)}心的同时, (F₂)_A和F₂心略有减小。从图中可知晶体在经过两个步骤的转型后, 获得(F₂⁺)_{A(H)}心, 其吸收峰的峰形较完整, 吸收峰也较大, 并说明所获得(F₂⁺)_{A(H)}心的浓度也较大(比KCl(Li⁺)晶体的(F₂⁺)_A心大)。

以上结果表明, KCl(Li⁺, OH⁻)晶体中(F₂⁺)_{A(H)}心的产生与(F₂⁺)_A心产生均有较大的区别, 而且比较KCl(Li⁺, OH⁻)和KCl(Na⁺, OH⁻)晶体相应的光谱性质和变化, 亦不难发现它有别于典型的(F₂⁺)_{AH}心。图4是KCl(Na⁺, OH⁻)晶体([Na⁺]: $600\text{--}900\text{ppm}$; [OH⁻]: $70\text{--}100\text{ppm}$)转型前后在 $77\text{K}(\text{LNT})$ 下测得的吸收谱。图中可见, KCl(Na⁺, OH⁻)晶体在紫外区的氧带吸收只有一个 265nm ^[12], 而且该吸收在转型后变化不太明显。另外该晶体在经第一步转型之后, 就已获得了吸收峰顶在 $1.28\mu\text{m}$ 的(F₂⁺)_{AH1}心, 而在第二步转型后是使峰位为 $1.28\mu\text{m}$ 的吸收峰移至 $1.39\mu\text{m}$ 的吸收峰, 即把(F₂⁺)_{AH1}心转化为(F₂⁺)_{AH2}心。可见在KCl(Na⁺, OH⁻)晶体中(F₂⁺)_{HA}心比较偏向于表现H心的性质(与NaCl(OH⁻)的(F₂⁺)_H心相类似), 可以认为是Na⁺扰动的F⁺—O²⁻(相应于 265nm 的吸收峰)和F心的结合; 而在KCl(Li⁺, OH⁻)晶体中则偏向于表现A心的性质, 但和(F⁺—O²⁻)_{Li⁺}(相应于 $\sim 255\text{nm}$ 的吸收)的变化又有相当密切的关系。根据现有的实验事实, 尚难以确定该色心的形成机理和相应的色心模式, 给予定名为(F₂⁺)_{A(H)}心。进一步的研究工作还在进行中。但是, 可以肯定: 在现有条件下, KCl(Li⁺, OH⁻)晶体可以得到较之KCl(Li⁺): (F₂⁺)_A色心浓度大的色心材料, 其光谱特性和I. Schneider报道的(F₂⁺)_A心类同。

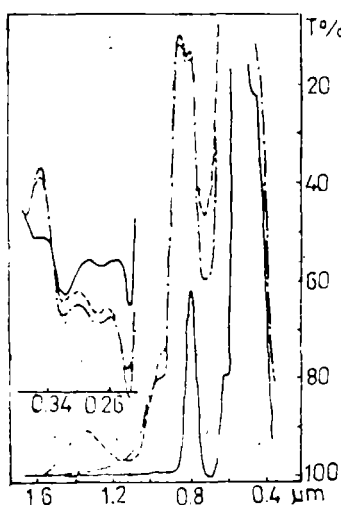


图3 KCl(Li⁺, OH⁻)晶体的吸收谱(77K. —为LNT; - - -为 $\sim -20^\circ\text{C}$ UVL60min; - · -为LNT UVL20min)

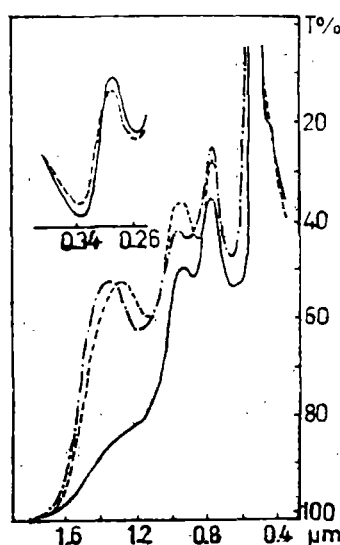


图4 KCl(Na⁺, OH⁻)晶体的吸收谱(77K. —为LNT; - - -为 $\sim -20^\circ\text{C}$ UVL30min; - · -为LNT UVL10min)

1.2 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-) : (\text{F}_2^+)_{\text{A(II)}}$ 心的稳定性及重现性

在 $\text{KCl}(\text{Li}^+)$ 晶体中加入 OH^- 的目的,除了期望得到较大的色心浓度外,还要求该色心具有更大的稳定性和使用重现性,为了确定后者,曾进行如下的检测。(1)经过转型后的晶体在室温避光的条件下搁置两天后,该晶体接上述的转型条件转型(即在LNT下转型),能够完全重复上述的结果(图5),说明 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体的 $(\text{F}_2^+)_{\text{A(II)}}$ 心室温保存的重现性很好。(2)经转型后的 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体在冰箱温度下保存两天后,其保存前以及保存后再经转型的吸收谱如图6所示。

总之, $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体得到的 $(\text{F}_2^+)_{\text{A(II)}}$ 心,其稳定性和重视性均优于 $\text{KCl}(\text{Li}^+) : (\text{F}_2^+)_{\text{A}}$ 心。

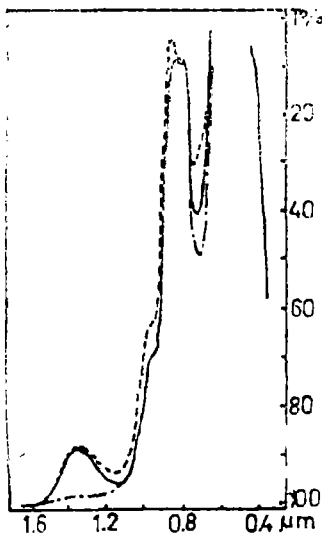


图5 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体的吸收谱(77K)
——为 $\sim 20^\circ\text{C}$ UVL 60min, LNT
UVL 20min; - - - 为RT(避光)
保存42h;为RT(避光)保存42h后
接同上条件再转型)

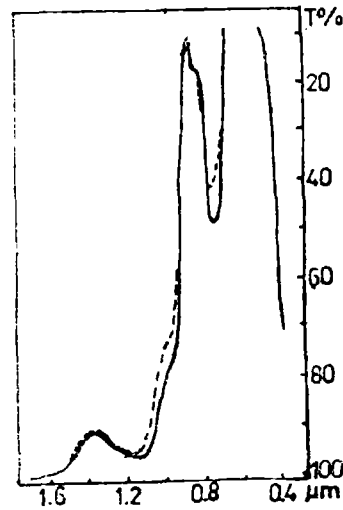
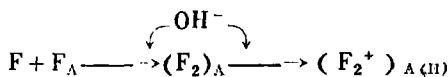
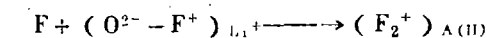


图6 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体的吸收谱(77K)
——为 $\sim 20^\circ\text{C}$ UVL 60min, LNT
UVL 20min; - - - 为在冰箱中保存40h
后, 接同上条件再转型

二、结 果 讨 论

上述实验可知, $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体中的 $(\text{F}_2^+)_{\text{A(II)}}$ 心的形成较容易,且稳定性和可恢复性优于 $\text{KCl}(\text{Li}^+)$ 晶体的 $(\text{F}_2^+)_{\text{A}}$ 心,这是由于 $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体比 $\text{KCl}(\text{Li}^+)$ 晶体多一个掺杂 OH^- 离子,可区别于单掺杂 $\text{KCl}(\text{Li}^+)$ 晶体。

根据以上的实验及全部光谱演化过程的分析, $\text{KCl}(\text{Li}^+, \text{OH}^-)$ 晶体在赋色、转型过程中,同时沿着两个平行的途径进行。其可能的转化机理为



在这两个过程中,即使是在残存 OH^- 的 $\text{KCl}(\text{Li}^+)$ 晶体中亦可以进行(由于 OH^- 量不够,难度较大,较不稳定)。

所获得的KCl(Li⁺, OH⁻):(F₂⁺)_{A(H)}心,其光谱性质和文[13]的KCl(Li⁺):(F₂⁺)_A心完全相同。因此,可认为文[13]忽略了原料中残存的OH⁻和它的作用,从而在(F₂⁺)_A心定义上值得商榷,且由于未能充分利用OH⁻的效能,所得(F₂⁺)_A心的稳定性欠佳。以上分析正是注意到OH⁻的存在及予加大OH⁻的浓度,因而提高了(F₂⁺)_{A(H)}心的浓度和稳定性,并减小了制备工艺的难度。

3 结束语

本文肯定了OH⁻对(F₂⁺)_{A(H)}心的形成和提高稳定性,所起的重要作用。并在此基础上,研制出符合应用要求的、色心浓度较大、稳定性和重现性均较好的KCl(Li⁺, OH⁻):(F₂⁺)_{A(H)}心激光晶体材料。

参 考 文 献

- [1] Luty, F., *Phys. of Color Centers*, Ch.3, Academic Press, New York, (1968).
- [2] Pollock, C.R., *Optical Properties of Laser-Active Color Centers*, *J. Lumin.*, 35, (1986), 65.
- [3] Schneider, I. and Marrone, M. J., *Opt. Lett.*, 4(1979), 390; *Opt. Lett.*, 5 (1980), 214.
- [4] 许承晃, 陈光富、邱继展等, 双掺杂KCl: Li⁺: M²⁺ (M²⁺: Pb²⁺, Mn²⁺)晶体中(F₂⁺)_A心的研究, 第四届全国固体缺陷会议论文集, (1987).
- [5] Wandt, D. et al., *Efficient cw Color Center Laser Operation in the 1.7 to 2.2 μm Range Based on F₂⁺-like Centers in KCl: Na⁺: O₂⁻ Crystals*, *Opt. Commun.*, 61, (1987), 405.
- [6] Wandt, D., Gellerman, W. and Luty, F., *Tunable cw Laser Operation in the 1.45—2.16 μm Range Based on F₂⁺-like Centers in O₂⁻ Doped NaCl, KCl and KBr Crystals*, *I. Appl. Phys.*, 61, (1987), 864.
- [7] 许承晃、陈光富等, 受扰的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的初探, *人工晶体*, 17, (1988), 329.
- [8] 陈光富, 许承晃等, KCl(Na⁺, OH⁻)晶体中(F₂⁺)_A和(F₂⁺)_H心的竞争及其控制, *人工晶体*, 17, (1988), 327.
- [9] 吴季怀、许承晃等, NaCl(OH⁻)晶体中的类F₂⁺色心, *人工晶体*, 17, (1988), 335.
- [10] 黄长沧、许承晃等, 掺杂KCl和NaCl晶体中受扰F₂⁺心的研究, *人工晶体*, 17, (1988), 333.
- [11] 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)*, 1 (1984), 36—42.
- [12] 陈光富、许承晃等, KCl(Na⁺, OH⁻)晶体中类F₂⁺型色心的形成及其稳定性, *华侨大学学报(材料物化专辑)*, 3 (1990).
- [13] Schneider, I., *J. Appl. Phys.*, 54, (1983), 6193.

Formation of F_2^+ -like Type Color Center in $KCl(Li^+, OH^-)$ Crystal and Its Stability

Chen Guangfu Xu Chenghuang

Qiu Jizhou Huang Changcang

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

Abstract This paper presents the results on the behavior of OH^- in $KCl(Li^+, OH^-)$ crystal and its influence on the formation and stability of $(F_2^+)_{A(II)}$ center. The authors prepare in addition a new laser crystal, namely $KCl(Li^+, OH^-) : (F_2^+)_{A(II)}$, with concentrated color centers and fairly good quality in stability and reappearance. This is a crystal material suitable for practical use.

Key words Laser material, crystals, color center, Potassium chloride