

KCl(Na^+ , OH^-)晶体中类 F_2^+ 型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(OH^-)和KCl(Na^+ , OH^-)晶体的研制, (F_2^+)_H心, (F_2^+)_{AH}心的形成及其光性质的研究结果. 分析对比了D. Wandt等人掺 O_2^- 晶体的相应结果, 讨论KCl晶体中 OH^- 分解的可能性及其作用.

关键词 激光材料, 色心, 氯化钾

0 引言

近年来, 对掺杂 OH^- 或 O_2^- 碱卤晶体中有关H心的研究很活跃. 1987年D. Wandt等人^[1,2]报道了在KCl晶体中掺 O_2^- 而获得(F_2^+)_H心(吸收峰为 $1.45\mu\text{m}$), 以及在KCl(Na^+ , O_2^-)晶体中得到(F_2^+)_{AH}心的结果.

分析和我们以此来比较了在碱卤晶体中, 掺入 OH^- 和 O_2^- 对获得(F_2^+)_H心的异同^[3]. 可以认为, 在KCl(OH^-)和KCl(Na^+ , OH^-)晶体中, 仍可有效地获得(F_2^+)_H心和(F_2^+)_{AH}心. 另一方面, 通过对(F_2^+)_A, (F_2^+)_H, (F_2^+)_{HA}, (F_2^+)_{AH}等类 F_2^+ 型色心, 在不同基质和不同A, H扰动下竞争关系的分析, 获悉KCl(Na^+ , OH^-)晶体属于 Na^+ , OH^- 扰动效应均较弱并均势的类型^[3], 相应于(F_2^+)_{AH}心的形成过程受A, H离子浓度和其它条件的影响将会较大、较复杂. 因此, 有必要对掺入 OH^- , Na^+ 的KCl晶体以及类 F_2^+ 型色心的形成与性质, 进一步进行研究.

1 实验与结果

1.1 KCl(OH^-)晶体中的(F_2^+)_H心

KCl(OH^-)晶体是用提拉法从熔体中生长的, 其掺入KOH的熔体浓度为0.3%. 该晶体经附加着色、热处理和转型后的吸收谱和荧光谱如图1, 2所示. 把图1所示的吸收谱与文

本文1990—02—23收到.

*国家自然科学基金项目.

献^[1]中KCl:O₂⁺晶体的吸收谱进行对比,结果如表 1.

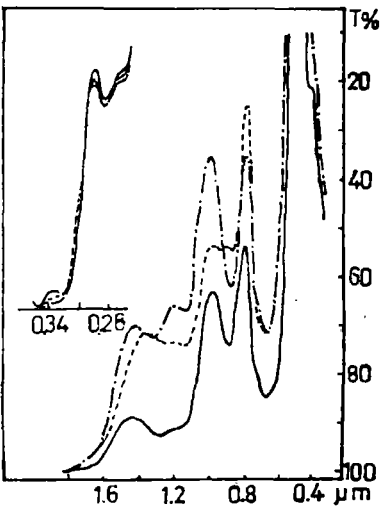


图 1 附加着色 KCl(OH⁻)晶体的吸收谱 (77K, —— 为 LNT; ---- 为~20°C UVL 30min; - - - 为 LNT UVL 20min)

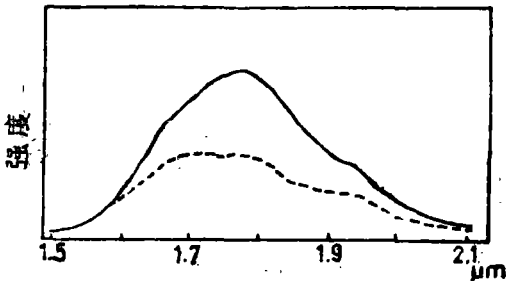


图 2 KCl(OH⁻)晶体77K的荧光谱(用 1.34μm 激光激发, —— 为~20°C UVL 30min; ---- 为LNT UVL 10min)

表 1 KCl(OH⁻)和KCl:O₂⁺的光谱比较(77K)

| 条 件 | KCl(OH ⁻) | | | | | KCl:O ₂ ⁺ ^[1] | | | | |
|-------------|---|------------------|---|------------------------|-------------|---|------------|------------------------|---|-------------|
| | (F ₂ ⁺) _H (μm) | N (μm) | O ₂ ⁺ -F ⁺ (nm) | F ₂ (μm) | 新色心 (μm) | (F ₂ ⁺) _H (μm) | N (μm) | F ₂ (μm) | O ₂ ⁺ -F ⁺ (nm) | 新色心 (μm) |
| 附加着色并热处理 | 1.44 较小 | 0.99 | 280 | 0.81 | 1.21 小 | 1.45 较小 | 0.98 较小 | 0.81 较小 | 280 | |
| ~-20°C紫外光辐照 | 1.44 增大 | 1.01 增大 | 280 略减 | 0.81 增大 | 1.21 增大 | 1.45 增大 | 1.0 增大 | 0.81 增大 | 280 略减 | |
| LNT紫外光辐照 | 1.38 | 0.915, 1.0 减小 | 280 | 0.81 增大 | 1.21 减小 | 1.38 | | | | |

从表 1 中可清楚地看出 KCl(OH⁻)和 KCl:O₂⁺晶体光谱演变基本一致,所不同的是 KCl(OH⁻)晶体中多出现一个1.21μm的吸收峰以及N心分裂为双峰.

应该强调指出,由于KCl-NaCl是固相完全互溶的热力学体系,在KCl原料中微量的 NaCl 是难以完全排除,就本实验所用原料而言,KCl晶体中的Na⁺含量大于10ppm.因此,Na⁺的扰动效应不能完全排除.

1.2 KCl(Na⁺,OH⁻)晶体中的(F₂⁺)_{AH}心

KCl(Na⁺,OH⁻)晶体也是用提拉法生长的,其熔体中NaCl浓度为0.1%;KOH为0.3%.该晶体经附加着色、热处理、转型后的吸收光谱和荧光谱如图 3, 4所示.图 3 的

吸收谱与文^[2] KCl : Na⁺ : O₂⁻ 晶体的吸收谱进行对比, 结果如表 2.

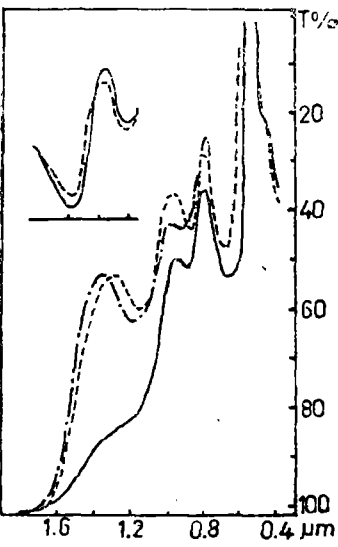


图 3 附加着色 KCl (Na⁺, OH⁻) 晶体的吸收谱 (77K. ——为LNT
-----为~-20°C UVL 30min;
- · - 为LNT UVL 20min)

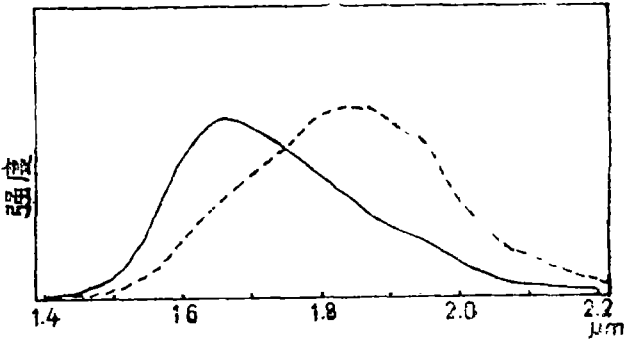


图 4 KCl (Na⁺, OH⁻) 晶体在77K下的荧光谱 (用1.34μm激光激发. ——为~-20°C UVL 30min; -----为LNT UVL 20min)

表 2 晶体KCl (Na⁺, OH⁻) 和KCl : Na⁺ : O₂⁻的光谱比较 (77K)

| 条 件 | KCl (Na ⁺ , OH ⁻) | | | | | KCl : Na ⁺ : O ₂ ⁻ ^[2] | | | | |
|----------------------|--|-----------|------------------------|---|-------------|--|------------------|------------------------|---|-------------|
| | (F ₂ ⁺) _{AH} (μm) | N (μm) | F ₂ (μm) | O ₂ ⁻ -F ⁺ (nm) | 0.63μm 峰 | (F ₂ ⁺) _{AH} (μm) | N (μm) | F ₂ (μm) | O ₂ ⁻ -F ⁺ (nm) | 0.63μm 峰 |
| 附加着色并热处理 (1.2-1.4μm) | 包络 | 0.97 | 0.81 | 265 | | 包络 | 0.97 | 0.80 | 265 | 没有 |
| ~-20°C紫外光辐照 | 增大 | 0.99 | 0.81 | 265 | | 1.29 增大 | 0.97, 1.0 (肩峰)增大 | 0.80 很大 | 265 略减 | 肩峰 |
| LNT紫外光辐照 | 1.39 | 0.99 | 0.81 | 265 | | 1.39 | 0.97, 1.0 (肩峰)减小 | 0.80 很大 | 265 | 很大 |

从表 2 可知, KCl (Na⁺, OH⁻) 和KCl : Na⁺ : O₂⁻ 晶体的光谱演变基本一致, 所不同的是KCl : Na⁺ : O₂⁻晶体中出现0.63um的吸收峰, 而KCl (Na⁺, OH⁻) 晶体中没有此现象.

从以上这些实验看, 在KCl中掺杂OH⁻和O₂⁻有类似的效果.

1.3 KCl (OH⁻) : (F₂⁺)_H心和KCl (Na⁺, OH⁻) : (F₂⁺)_{AH}心的稳定性

为了确定KCl(Na⁺, OH⁻) : (F₂⁺)_{AH}心和KCl(OH⁻) : (F₂⁺)_H心的贮存稳定性及其差别, 进行了一 些的检测.

转型后获得 (F₂⁺)_H心的KCl (OH⁻) 晶体 (峰位为1.44μm) 在室温避光下保存 1 h 和

21h后, 分别测其吸收谱, 如图5所示。由图可知, (F₂⁺)_H心在RT下不稳定并随贮存时间而衰减, 而1.21μm的吸收峰也衰减。

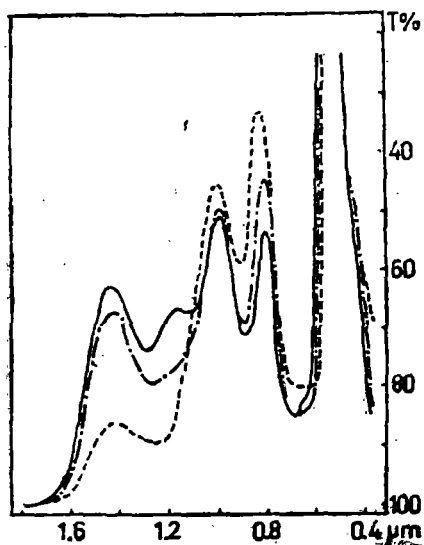


图5 KCl(OH⁻)晶体77K下的吸收谱
(——为~-20°C UVL 30min;
- · - 为RT(避光)保存1h; ----
为RT(避光)保存21h)

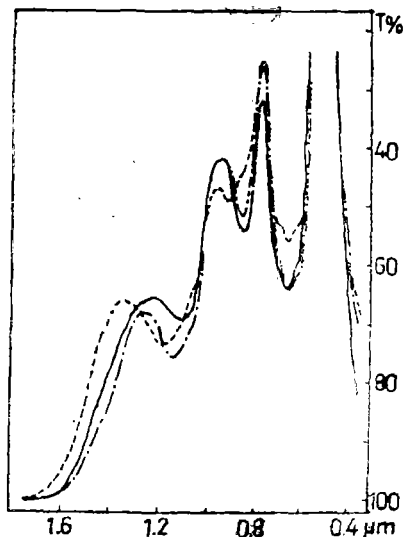


图6 KCl(Na⁺, OH⁻)晶体的吸收谱
(77K: ——为~-20°C UVL 30
min; - · - 为RT(避光)保存12
h; ----为LNT UVL 10min)

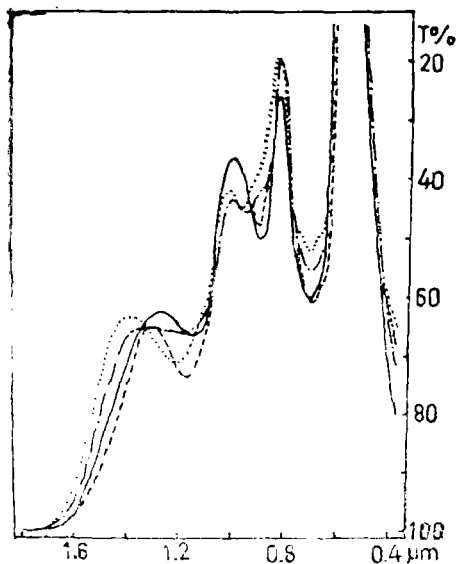


图7 KCl(Na⁺, OH⁻)晶体77K下的吸收谱
——为~-20°C UVL 30min; - · - 为
LNT UVL 10min; ----为RT(避光)保
存14h;为LNT UVL 10min

对获得(F₂⁺)_H心(峰位为近1.29μm)的KCl(Na⁺, OH⁻)晶体在RT避光下保存12h后, 其吸收谱如图6所示。可见, (F₂⁺)_{AH1}心变化较小, 即(F₂⁺)_{AH1}心较稳定并在LNT下UVL辐照后移到1.39μm(吸收谱如图6, 为(F₂⁺)_{AH2}心)。(F₂⁺)_{AH2}心的稳定性, 由保存前后所测的吸收谱(图7)可知, (F₂⁺)_{AH2}心在RT下保存, 其峰位由~1.39μm((F₂⁺)_{AH2}心)移到1.29μm((F₂⁺)_{AH1}心)。再于LNT下经紫外光辐照后, 又移到(F₂⁺)_{AH2}心的1.39μm。因此, 对色心在贮存过程中的衰减而言, KCl(Na⁺, OH⁻):(F₂⁺)_{AH}心较稳定, 而KCl(OH⁻):(F₂⁺)_H心较为不稳定, 呈现出明显的衰减。

2 结果与讨论

(1) $\text{KCl}(\text{OH}^-)$ 晶体和 $\text{KCl}(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ 晶体, 按上述实验条件, 可以有效地获得 $(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 心和 $(\text{F}_2^+)_{\text{AH}}$ 心, 主要的光谱性质与 D. Wandt 等掺 O_2^- 所得的结果基本一致。因此, 我们认为 D. Wandt 等关于在 KCl 晶体中, OH^- 不能分解获得 $(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 心的结论是值得商榷的。

(2) D. Wandt 等认为, 掺 O_2^- 的 KCl 晶体的 $(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 心 ($\sim -20^\circ\text{C}$ UVL 转型获得), 在 LNT 下用紫外光照射, 其吸收峰位从 $1.45\mu\text{m} \rightarrow 1.38\mu\text{m}$ 转移是 $(\text{F}_2^+)_\text{H} \rightarrow \text{F}_2^+$ 。这一判断的根据是不足的。因为从图 1 的光谱演变情况可以明确看出, 随着 $1.44\mu\text{m}$ 谱带向 $1.38\mu\text{m}$ 谱带移动的同时, 紫外氧带中相应的 $\text{F}^+ - \text{O}_2^-$ 谱带并没有产生显著的变化。同时 $(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 心是由 F 和 $\text{F}^+ - \text{O}_2^-$ 结合而成, O_2^- 和 F^+ 的结合是共价键性质的结合, 在 LNT 下, 微弱紫外光的辐照, 不可能造成 $\text{F} - \text{F}^+ - \text{O}_2^-$ 解离成为 F_2^+ 。因此, 可以认为, $\text{KCl}(\text{OH}$ 或 $\text{O}_2^-)$: $(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 心的 $1.44\mu\text{m}$ 和 $1.38\mu\text{m}$ 转变仍然属于 $(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 心的异构效应。

(3) 由于在 KCl 基质晶体中, Na^+ 和 OH^- 的扰动效应相对均较弱并处于均势。因此, Na^+ , OH^- 浓度和 Na^+ , OH^- 浓度比以及光、热条件等, 对 $(\text{F}_2^+)_{\text{AH}}$ 形成及其光谱性质的影响特别显著。有关的系统比较我们尚在继续研究。

参 考 文 献

- [1] Wandt, D., Gellermann, W. and Luty, F., Tunable cw Laser Operation in the $1.45\text{--}2.16\mu\text{m}$ Range Based on F_2^+ -like Centers in O_2^- Doped NaCl, KCl and KBr Crystals, *J. Appl. Phys.*, 61, (1987), 864.
- [2] Wandt, D. and Gellermann, W., Efficient cw Color Center Operation in the 1.7 to $2.2\mu\text{m}$ Range Based on F_2^+ -like Centers in $\text{KCl}:\text{O}_2^-$ Crystals, *Opt. Commun.*, 61, (1987), 405.
- [3] 许承晃、陈光富等, 受扰的 F_2^+ 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步探讨, *人工晶体*, 17, (1988), 329.

Formation of F₂⁺-like Type Center in KCl(Na⁺, OH⁻) and Its Stability

Chen Guangfu Xu Chenghuang

Qiu Jizhan Huang Changcang

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

Abstract This paper reports the preparation of KCl (OH⁻) and KCl (Na⁺, OH⁻) crystals, the formation of (F₂⁺)_H and (F₂⁺)_{AH} centers and their spectral properties. Comparing the results with that posed by D. Wandt, et al on O₂⁻ doped KCl crystal, the possibility of the decomposition of OH⁻ in KCl crystal and its effect are discussed.

Key words laser material, color center, potassium chloride