

# 复合基质类 $F_2^+$ 型色心晶体初探

黄长沧 许承晃

(材料物理化学研究所)

**摘要** 首次报导了复合碱卤化合物基质色心晶体材料的研究结果。在掺 $OH^-$ 的 $KBr-KCl$ 复合基质晶体中,成功地研究出 $(KBr-KCl):(F_2^+)_{H}$ 心激光晶体系列,开拓了色心激光材料研究的一个新领域。

**关键词** 复合基质, 色心, 晶体, 激光材料,  $KBr$ ,  $KCl$

## 引言

单一基质的 $F_2^+$ 型色心具有很优异的激光性质而受到重视<sup>[1]</sup>。为了克服纯的 $F_2^+$ 心的不稳定性,以及调整、扩大 $F_2^+$ 型心的吸收谱和发射谱,更好地匹配泵浦光源和适合应用上的可调谐波段的需要。因此,进行了大量关于掺入阴、阳离子的研究,已成功地研制出一系列类 $F_2^+$ 型色心激光晶体材料。同时,在阴、阳离子扰动效应的规律性研究方面,也取得了较大的进展<sup>[2]</sup>。但是,已取得的研究成果表明,可供有效选用的碱卤化合物的基质材料只有几个,能有较大实用价值的类 $F_2^+$ 型色心,至今也只有 $(F_2^+)_{A}$ 、 $(F_2^+)_{H}$ 、 $(F_2^+)_{HA}$ 和 $(F_2^+)_{AH}$ 等四种型式<sup>[2]</sup>。通过控制 $H$ ,  $A$ 的综合效应,虽能较灵活地调整吸收谱和荧光谱,调整的幅度有限(一般在 $0.1\mu m$ 以内),等等。因此,仅仅通过单一基质的 $A$ ,  $H$ 扰动效应,能扩大、展宽和调整的 $F_2^+$ 型色心的光谱范围是较为局限的<sup>[2,3]</sup>。

为了更大范围地扩大、展宽和调整 $F_2^+$ 型色心的激光光谱性质,以适应对可调谐色心激光器应用发展之需要。同时,也为了研制多心共存的新型色心激光材料,提高色心激光器的实用效能,我们在较系统地研究了单一基质晶体的类 $F_2^+$ 型色心激光晶体材料的基础上,首先提出了复合基质类 $F_2^+$ 型色心激光晶体材料的研究。可望把 $F_2^+$ 型色心的研究,推向一个新的阶段并获得更广泛的应用。

## 1 实验与结果

### 1.1 复合基质体系的选择

系统地分析了碱卤化合物复合体系的热力学性质,同时参照各个碱卤化合物能形成的类

$F_2^+$ 型心的条件和激光性质, 选择了 (KBr-KCl) (OH) 体系作为研究对象, 有以下五点主要依据。(1) KBr-KCl 为固液相完全互溶的热力学体系, 有利于进行任意比例的复合晶体的生长 (图 1\*)。(2) 初步的实验表明, KBr-KCl 复合晶体 (固溶体) 的常温析晶现象不明显, 有利于复合基质晶体的稳定。(3) KCl(OH<sup>-</sup>) 和 KBr(OH<sup>-</sup>) 晶体的 ( $F_2^+$ )<sub>H</sub> 心均已较成熟的研究结果, 有利于进行 (KCl-KBr) (OH<sup>-</sup>) 的研究和对比分析所得的结果。(4) KBr(OH<sup>-</sup>) 晶体 ( $F_2^+$ )<sub>H</sub> 心的发射光谱为 1.7—2.1 $\mu\text{m}$  (中心波长为 1.98 $\mu\text{m}$ ), 是一个很有实用价值的激光光谱范围。由于其吸收峰值波长为 1.58 $\mu\text{m}$ , 因而难以匹配泵浦光源; 采用阳离子扰动, 也难以使其吸收峰位移到与泵浦光源相匹配。若能通过复合基质的手段, 使其吸收峰位移至更合适的位置上, 这本身就已是一个重要的结果。(5) KBr(OH<sup>-</sup>) 和 KCl(OH<sup>-</sup>) 的 ( $F_2^+$ )<sub>H</sub> 心性质差别较大, 它们在液氮温度下经紫外辐照引起吸收谱峰位移动方向相反, 如图 2、3 所示, 这将有利于复合调整。

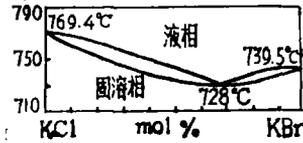


图 1 KBr-KCl 相图

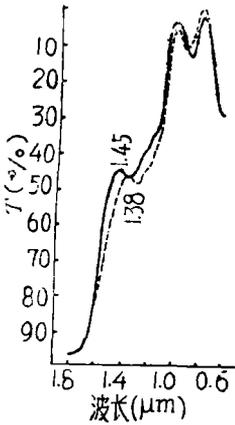


图 2 KCl(OH<sup>-</sup>) 晶体吸收光谱图  
——为 0 °C UVL 5 min;  
---为 LNT UVL 5 min

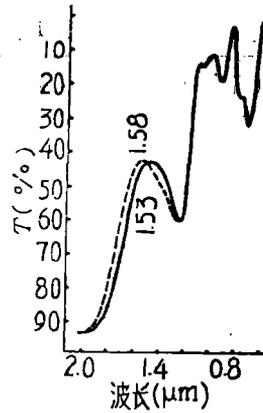


图 3 KBr(OH<sup>-</sup>) 晶体吸收光谱图  
——为 0 °C UVL 5 min;  
---为再 LNT UVL 5 min

根据以上几点, 首先选择了 (KBr-KCl) (OH<sup>-</sup>) 作为研究对象。

### 1. 2 (KBr-KCl) (OH<sup>-</sup>) 晶体的生长

晶体生长对于复合基质晶体来说, 显得特别重要。为使两种化合物能均匀地组成复合晶体, 要求在尽可能接近平衡态下生长各种比例复合基质的晶体。生长各种比例的 (KBr-KCl) (OH<sup>-</sup>) 晶体, 外观为无色透明的均匀晶体, 解理面清晰。用扫描电子显微镜和 x 射线能谱仪进行观察, 证实晶体中 Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 离子基本处于均匀分散的状态, 符合复合基质晶体的要求。

实验结果表明, 晶体中 OH<sup>-</sup> 离子掺杂浓度较低时, 不能形成较大浓度的 ( $F_2^+$ )<sub>H</sub> 型色心。OH<sup>-</sup> 离子掺杂浓度偏高, 晶体由于难以着色及聚集心形成等原因, 无法形成高浓度的 ( $F_2^+$ )<sub>H</sub> 型色心。OH<sup>-</sup> 离子在不同基质晶体中的行为有一定差异, 制备 ( $F_2^+$ )<sub>H</sub> 型色心的适宜 OH<sup>-</sup> 掺杂浓度也有所不同。例如, 在 NaCl 晶体中适宜的掺杂浓度为 5 - 20ppm (晶体中); KCl 晶

——\*引自 Angelo Bellanca, *Periodico Mineral (Rome)*, 10, 18 (1939)。

体中适宜的掺杂浓度为100—200ppm(晶体中)。因此不同比例的复合基质形成 $(F_2^+)_H$ 型心的适宜掺杂 $OH^-$ 浓度也将有所不同。实验结果初步表明,在 $(KBr-KCl)(OH^-)$ 复合基质晶体中 $OH^-$ 离子的掺杂浓度在0.15—0.25mol%(熔体中)范围内,对于形成 $(F_2^+)_H$ 型色心较为合适。为便于比较,在以下的讨论中选择0.2mol%(熔体中)的 $OH^-$ 离子掺杂浓度作为统一比较的标准。

### 1.3 $(KBr-KCl)(OH^-)$ 中 $(F_2^+)_H$ 色心激光晶体系列的形成及其光谱性质

1.3.1 晶体的着色及 $(F_2^+)_H$ 心的形成 晶体生长后,在钾蒸气中进行附加着色,以产生基础色心——F心。对于制备 $(F_2^+)_H$ 型色心材料来说,附加着色过程还有一个重要的作用,就是使 $OH^-$ 离子发生分解,形成 $O^{2-}$ -空位对<sup>[4]</sup>。晶体着色温度与 $OH^-$ 离子的掺杂浓度有关。晶体中 $OH^-$ 离子的浓度较高时,着色温度就要相应提高。当 $OH^-$ 离子的浓度达到一定程度(对于 $(KBr-KCl)(OH^-)$ 体系为熔体的0.6mol%)时,晶体就难以用附加着色法进行着色。 $(KBr-KCl)(OH^-)$ 晶体的适宜附加着色温度比浓度较大的相应单一基质的着色温度低。当 $OH^-$ 离子的掺杂浓度为0.2mol%(熔体)时,适宜着色温度如表1所示。着色时间与晶体

表1 晶体的着色温度与组成的关系

KCl%(熔体)	着色温度(°C)	KCl%(熔体)	着色温度(°C)
0	680	45	660
5	680	80	680
10	670	90	690
20	670	100	700

厚度有关。一般选择晶体为6mm左右,着色时间为60min左右。

复合基质晶体中 $(F_2^+)_H$ 心的形成机理与单一基质相似。晶体中F心和 $O^{2-}$ -空位对的存在是 $(F_2^+)_H$ 心形成的必要条件。晶体经附加着色后,切成1mm厚的薄片,在620°C的高温下进行热处理,消除晶体中的高级聚集心。然后在0°C下用紫外线辐射5min,使F心与 $O^{2-}$ -空位对结合成 $(F_2^+)_H$ 心,即



1.3.2 晶体的光谱性质与组成的关系 复合基质晶体中色心的光谱峰位随着晶体的组成变化而移动。对晶体中与 $(F_2^+)_H$ 心有直接关系的F心和 $(F_2^+)_H$ 心的光谱性质进行了初步研究。表2所示,为F带吸收峰位与组成的关系。可以看出,随着KCl含量的增加,F带吸收峰

表2 F带吸收峰位与组成的关系

KCl%(熔体)	F带吸收峰位(μm)	KCl%(熔体)	F带吸收峰位(μm)
0	0.600	45	0.582
5	0.590	80	0.570
10	0.590	90	0.570
20	0.588	100	0.560

位由  $0.600\mu\text{m}$  逐渐移到  $0.560\mu\text{m}$ 。

表 3 为  $(\text{KBr-KCl})(\text{OH}^-)$  晶体中  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的吸收峰位与基质组成的相互关系。其

表 3  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的吸收峰位与基质组成的关系

KCl% (熔体)	$(F_2^+)_{\text{H}}(1)$ 吸收峰位 ( $\mu\text{m}$ )	$(F_2^+)_{\text{H}}(2)$ 吸收峰位 ( $\mu\text{m}$ )	吸收峰位移动值 ( $\mu\text{m}$ )
0	1.53	1.58	0.05
5	1.42	1.48	0.06
10	1.34	1.41	0.07
20	1.30	1.38	0.08
45	1.28	1.28	0.00
80	1.39	1.37	-0.02
90	1.42	1.38	-0.04
100	1.45	1.38	-0.07

中,  $(F_2^+)_{\text{H}}(1)$  是晶体经  $0^\circ\text{C}$  紫外光照射后形成的  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心, 而  $(F_2^+)_{\text{H}}(2)$  是  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心经液氮温度下, 用紫外光照射后的状态. 从表中可以看出,  $(\text{KBr-KCl})(\text{OH}^-)$  晶体中  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的吸收峰位随基质晶体的组成变化而移动.  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心峰位移动的规律较  $F$  心复杂. 两种状态的  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的吸收峰位都随组成的变化而移动, 且吸收峰位的差值也随组成的变化而改变.

图 2—4 为 KCl% (熔体中) 等于 100, 0, 20 时的  $(F_2^+)_{\text{H}}$  吸收光谱图. 其它浓度时的吸收光谱图不再一一示出.

与吸收峰位一样,  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的发射峰位也随着基质晶体的变化而改变. 图 5 为 KCl% (熔

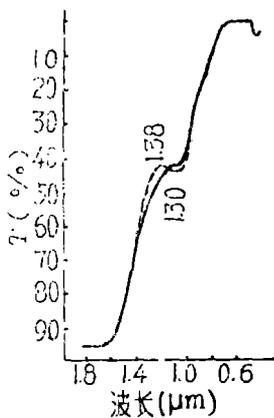


图 4  $(80\% \text{KBr}-20\% \text{KCl})(\text{OH}^-)$  晶体的吸收光谱图  
 ——为  $0^\circ\text{C}$  UVL 5 min;  
 ---为再 LNT UVL 5 min

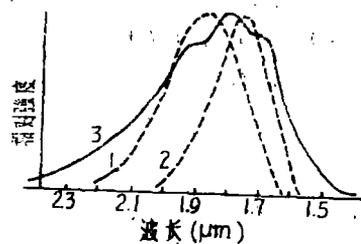


图 5  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的发射谱与组成的关系  
 1 ---  $\text{KBr}:\text{OH}^-$ ; 2 ——  $\text{KCl}:\text{OH}^-$ ;  
 3 ——  $(80\% \text{KBr}-20\% \text{KCl}):\text{OH}^-$   
 $0^\circ\text{C}$  转型后, 在 LNT 用  $\text{Nd}:\text{YAP}/1.34\mu\text{m}$  激发

体中) 等于 0, 20, 100 时的  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心发射光谱图比较. 这些数据是晶体经  $0^\circ\text{C}$  用紫外光照

射 5 min 后, 在液氮温度 (LNT) 下用 Nd:YAP  $1.34\mu\text{m}$  作光源测定的。由图 5 可看出在复合基质晶体中  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的发射带有三个峰位相重叠, 构成一个准平台。如表 4 所示, 这三个

表 4  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心的发射峰带峰位与组成的关系

KCl% (熔体)	$(F_2^+)_{\text{H}}$ 心发射带峰位 ( $\mu\text{m}$ )		
	1	2	3
10	1.75	1.89	2.00
20	1.71	1.82	1.92
45	1.69	1.78	1.90
80	1.67	1.78	1.90
90	1.68	1.78	1.92

发射带的峰位波长与基质晶体的组成有一定的关系。

## 2 结果与讨论

1) 以上结果证实了我们的预测, 即可以从复合基质晶体中获得  $F_2^+$  型色心激光材料; 复合基质晶体中的类  $F_2^+$  型色心相对于独立单一基质的类  $F_2^+$  型色心, 激光光谱性质的变化远远超过 A, H 离子的扰动效应, 以一个体系而言, 就能构成可调整幅度很大的晶体系列。现以  $(80\% \text{KBr} - 20\% \text{KCl}) (\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  色心激光晶体的光谱性质为例加以说明。(1) 吸收峰值从  $\text{KBr} (\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  心的  $1.58\mu\text{m}$  移至与  $\text{KCl} (\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  心的  $1.38\mu\text{m}$  基本重合, 这样能很方便地选择 YAG 或 YAP 激光器作为泵浦光源。(2) 发射谱大幅度地拓宽 (图 5), 波长可调谐范围为  $1.5 - 2.3\mu\text{m}$ , 而且有一个大为展宽的峰顶准平台 ( $1.6 - 2.0\mu\text{m}$ ), 不论是波长范围或峰顶范围, 均超过二个独立的单一基质的相应发射谱的加和。

2) 从  $(\text{KBr}-\text{KCl}) (\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  心激光晶体系列的吸收谱和发射谱的演化趋势分析, 特别是发射谱的平台三个相重叠谱峰的状态考虑, 初步印象是: 复合基质的类  $F_2^+$  型色心实际上具有复合的性质, 即由  $\text{KBr} (\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  心,  $\text{KCl} (\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  心和  $(\text{KBr}-\text{KCl}) (\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  心三者以某一种形式复合。而且, 复合程度取决于 KBr, KCl 的比例, 互溶程度及有关后处理条件。因此, 有可能通过控制 KBr、KCl 的复合比例和热力学条件, 较大幅度地调整复合心的光谱性质, 以适应应用上的需要。

3) 本文所报道的结果, 显然属于一个新领域的探索。至于有关复合基质的很多理论和性质等问题, 其实验依据尚感不足, 有待进一步深入研究以臻完善。

## 参 考 文 献

- (1) 许承晃、吴季怀、黄长沧, 受扰  $F_2^+$  色心的形成和演化, 人工晶体, 17, 3-4 (1988), 329.
- (2) 许承晃, 掺杂碱卤晶体中的类  $F_2^+$  型心研究, 华侨大学学报 (材料物化专辑) 11, 3 (1990).
- (3) 黄长沧、许承晃,  $(\text{KBr}-\text{KCl})(\text{OH}^-)$  晶体中的  $(F_2^+)_{\text{H}}$  心研究, CLEO, 90, 论文集, 加里福尼亚, (1990).
- (4) 吴季怀、许承晃等,  $\text{NaCl} (\text{OH}^-) : (F_2^+)_{\text{H}}$  心激光晶体, 华侨大学学报 (材料物化专辑), 11, 3 (1990).

## On the Complex Base Material $F_2^+$ -like Type Colour Center

Huang Changcang Xu Chenghnan

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

**Abstract** A new crystal material of complex alkali-halide base material color center is reported in this paper. The authors succeeded in preparing the (KBr-KCl): $(F_2^+)_H$  center laser crystal series in  $OH^-$  doped KBr-KCl complex base material crystal. A new field of color center laser material is thus opened up.

**Key words** complex base, color center crystals, laser material, potassium bromide, potassium chloride.