

色心激光材料——掺杂 KCl 单晶的研制

孙荣传 张文珍 邱继展 丁长荣 许承晃*

(华侨大学材料物理化学研究室)

提要: 用引上法生长了掺锂 KCl 色心激光晶体, 获得尺寸为 $\phi 25 \times 100$ 毫米的单晶, 晶体中锂原子的含量可控制在 $10^{-3} \sim 10^{-2}\%$ (重量比) 之间。测定了三种掺杂 KCl 单晶 X-射线辐照后的吸收光谱。

Preparation of doped-KCl single crystals as color center laser material

Sun Rongchuan, Zhang Wenzhen, Qiu Jizhan, Ding Changrong, Xu Chenghuang

(Faculty of Material Physical Chemistry, The Overseas Chinese University)

Abstract: Using Czochralsky method, single crystals of sizes up to $\phi 25 \times 100$ mm of lithium-doped KCl as color center laser material were obtained. The lithium content was controlled to within $10^{-3} \sim 10^{-2}\%$ by weight in crystal. The absorption spectra of three doped-KCl single crystals after being irradiated with X-rays were measured.

一、前言

自1965年 Fritz 等人首次演示了色心晶体 (Li:KCl) 的激光作用以来, 吸引着许多激光工作者的注意, 近几年来, 对它的研究十分活跃, 并取得了较大的发展。仅砷卤化物晶体色心, 实现激光振荡的就有十多种, 但对于砷卤化物色心单晶研制工艺的专题报导却很少。

本文着重叙述色心激光晶体 $\text{Li}^+:\text{KCl}$ 单晶引上法生长工艺的探索, 各种工艺参数对 KCl 单晶中含锂量的影响情况; 对 KCl 单晶中掺入钠和同时掺入钠和锂杂质也做了一些初步的探讨。

二、各种工艺参数对单晶中锂含量的影响

纯 KCl 单晶的工艺已比较成熟, 但在 KCl 单晶中掺入锂杂质却给我们带来许多新问题。首先, 创造较合理的温度场是重要的, 否则杂质锂难于掺入到晶体中, 或者是使晶体中出现乳白色不透明物。其次是原料中掺杂浓度、各种生长工艺参数都要控制在一定的范围, 才能保证单晶的光学质量。

根据相图^[1], KCl 与 LiCl 为固相不互

收稿日期: 1982年10月13日。

* 参加本工作的还有陈其雄同志以及本届毕业生李建华、陆建平、傅英杰、黄蔚、陈曙明等。

溶体系,经初步测定,在我们的生长条件下, LiCl 在 KCl 中的分凝系数为 2% 左右。生长出的晶体中纵、横向锂浓度梯度都较大。在同一个晶体中,有的上部与下部的锂含量相差达一倍左右。特别有趣的是晶体中锂含量与许多工艺条件都有密切关系。

1. 原料中掺杂量对晶体锂浓度的影响

我们分析了一组不同掺入量的晶体上部(放肩时的前部)锂的浓度与原料中掺杂浓度的关系,结果发现原料中锂掺杂量越大(掺杂量 < 4%),晶体中的锂浓度也越高,两者接近成线性关系,见图 1。从图中,我们可以估计出 LiCl 在 KCl 中的分凝系数约为 0.02 左右。在表 1 中也列入了原料中锂杂质的掺入量与生长出透明晶体对原料总量的比值关系。当晶体直径和拉速固定时,掺杂量越大,生长出的透明晶体长度越短。但当原料中含 LiCl 大于 4% 时,就难于生长出较大尺寸的透明单晶。

表 1 原料中掺锂量与晶体中锂浓度的关系*

原料中掺锂量 (Li, %)	0.11	0.16	0.23	0.33	0.52	0.65
晶体中锂浓度 (Li, $\times 10^{-3}\%$)	2.2	2.4	4.4	6.0	9.6	12
透明晶体重量: 原料总重量	—	0.64	0.49	0.33	—	0.03

* 生长条件:拉速为 8~10 毫米/小时,转速为每分钟 4 转。

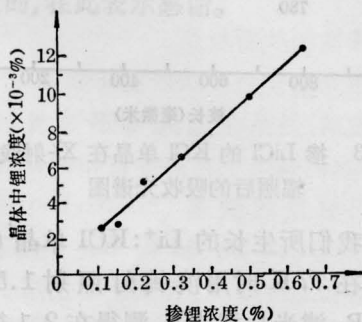


图 1 原料中掺锂量与晶体中锂浓度的线性关系

2. 提拉速度与 KCl 单晶中锂含量的关系

对于掺杂晶体,分凝系数 < 1 的情况下,应该是拉速越大晶体中的掺杂量越多。但在我们的实验条件下,改变拉速的实验中,拉速与掺锂的 KCl 晶体中锂含量的关系并不明显。但应该指出,对同样的掺杂浓度,拉速越慢,生长的透明单晶就越长。当拉速较慢(约 1 毫米/小时左右)时,生长的晶体从头至尾都为细分散的浅乳白色透明单晶,似乎是一种复相胶态晶体。当拉速增加到一定的程度(达到 14 毫米/小时)时,生长出的透明单晶重量占原料总重量的百分之十几(原料中 LiCl 含量为 2%)。

在同一块晶体的生长过程中,拉速增大,晶体中间就出现乳白色不透明物;拉速减慢时晶体会重新出现透明,重复性较好。

3. 转速对 KCl 单晶中富锂区形状的影响

由于 LiCl 在 KCl 中的分凝系数极小,转速又直接影响着晶体固液界面的形状,因此,晶体的转速变化将出现各种情况。当晶转为 0.8 转/分时,晶体生长到一定阶段,从中心首先出现乳白色不透明物(见图 2a),然后逐渐扩大至整个晶体;当转速增加到 4 转/分时,生长的晶体后半部经常出现四点芯子状的乳白色雾状物,然后逐渐扩大成乳白色不透明物(见图 2b),形成四个“圆锥体状”,最后连成一片(见图 2c)。当转速增加到 16 转/分时,四个“圆锥体状”不透明物往边上移动(见图 2d、e)。转速更大时,这种现象消失,而晶体生长到一定阶段后突变成不透明物。但无论是以上任何一种情况,晶体中间虽不透明,但四周仍能保持透明。由于固液界面形状的不同,这种富锂乳白色不透明物将出现各种不同的形状。图 2a、b 两种现象与 Nd:YAG 晶体中出现的“花瓣”情况相似,因为 Nd:YAG 晶体沿 [100] 面生长时也同时出现有 4 个含钕量较高的小晶面^[2],即所谓“花瓣”。我们认为这是由于晶面不同, LiCl 在 KCl 中的溶解度也不同,一旦 LiCl 富集到

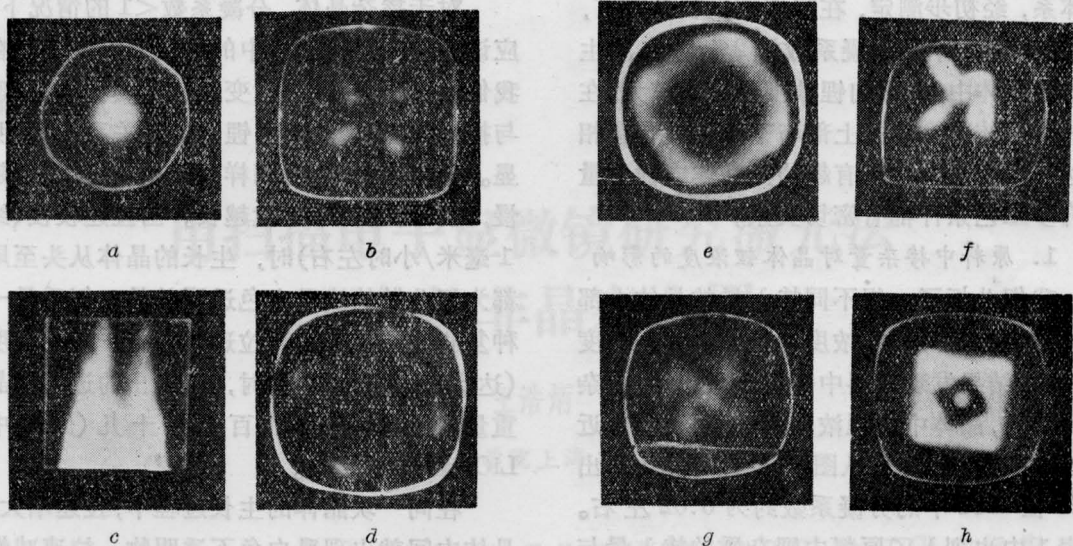


图2 乳白色不透明物的各种形状

超过 KCl 中某一晶面的溶解度时,就会在不同晶面间出现各种形状的乳白色不透明物。

三、结果与讨论

我们生长了 $\text{Li}^+:\text{KCl}$ (其中有掺 LiCl 和 Li_2CO_3 两种形式的晶体); $\text{Na}^+:\text{KCl}$ 及 $\text{Li}^+:\text{Na}^+:\text{KCl}$ 等三种色心激光晶体。晶体取向为 $[100]$, 单晶直径为 $20\sim 25$ 毫米, 透明长度为 $40\sim 100$ 毫米, 晶体中锂原子的含量可以控制在 $10^{-3}\sim 10^{-2}\%$ (重量比) 之间。晶体中锂含量大于 $1.5\times 10^{-2}\%$ 时, 晶体就呈乳白色不透明状态。掺钠浓度可以根据需要任意调节而得到完全透明的单晶。

1. 把三种晶体按解理面切片抛光(尺寸约为 $15\times 12\times 2$ 毫米³), 由本校吸收光谱组在常温下用 X-射线(20 小时)或 γ -射线辐照, 所测得掺 LiCl 的 KCl 晶体吸收光谱见图 3。无论是那一种晶体都出现有三个较大的吸收峰, 其中 550 毫微米左右的 F 带吸收峰最大。在掺 LiCl 的 KCl 单晶中于 360 毫微米左右出现一个较明显的小吸收峰。三种晶体中, 掺 LiCl 的单晶 F 带吸收峰的光热稳定性最好, 掺 NaCl 的次之, 掺 Li_2CO_3 的单

晶稳定性最差, 并且 F 带的稳定性随掺入 LiCl 浓度的增加而变差(在实验范围内原料中掺 0.5% LiCl 的单晶 F 带稳定性最好^[3]), 本工作将另文发表。

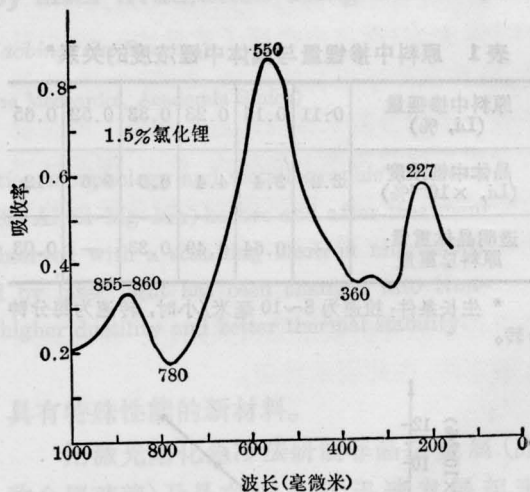


图3 掺 LiCl 的 KCl 单晶在 X-射线辐照后的吸收光谱图

2. 我们所生长的 $\text{Li}^+:\text{KCl}$ 单晶(于上海交大)在 77K 时用溴钨灯照射 1.5 小时(用 2WB_2 滤光片滤光), 测得在 2.1 微米以上有荧光峰出现; 在室温下用氙灯激发, 在中心波长 1.2 微米处有较强的荧光峰, 而且稳定性较好。

3. 经初步检验,晶体中均匀弥散状的散射颗粒比较严重,用 He-Ne 激光照射的超显微镜观察时,发现该种散射颗粒为圆形聚合状的较多。使用干涉法检查时,虽然晶体中散射颗粒较严重,但均匀地分散在整个晶体中。所以晶体的均匀性仍然较好。

4. 我们解剖了一块比较有代表性的不透明晶体,不透明物的形成过程见图 4,除图 4a 为平行于生长轴切片外,其它的均为垂直于生长轴切取。从图中可以很明显地看出,开始时在晶体中心产生雾状物(图 4a、b),这时固液界面是凸的,随着界面逐渐变平,它就由中心渐渐地分散成 4 个“花瓣”形状(图 4c),不透明程度越来越严重,并且不断地扩大。当晶体处于平界面生长阶段才出现乳白物时,即一开始就是形成四团乳白物(图 4c)。

5. 当原料中掺杂浓度提高,拉速降低时,晶体会出现比较均匀的乳白色混浊状晶体。晶体中的锂含量较高,一般可达到 $1.5 \times 10^{-2}\%$ 左右(晶体中锂原子重量比)。我们认为,这种条件下生长的晶体, LiCl 杂质已经不按一般的分凝系数规律进入晶体,而是以胶状固熔体状态进入晶体中,然而,把晶体进行适当的热处理,即可得到含锂量较高的透明单晶,本工作将在另文阐述^[4]。

文中吸收光谱是由洪文书同志测定的,杂质含量的分析数据是由吴绍祖、林玉英同志测定的,在此表示感谢。

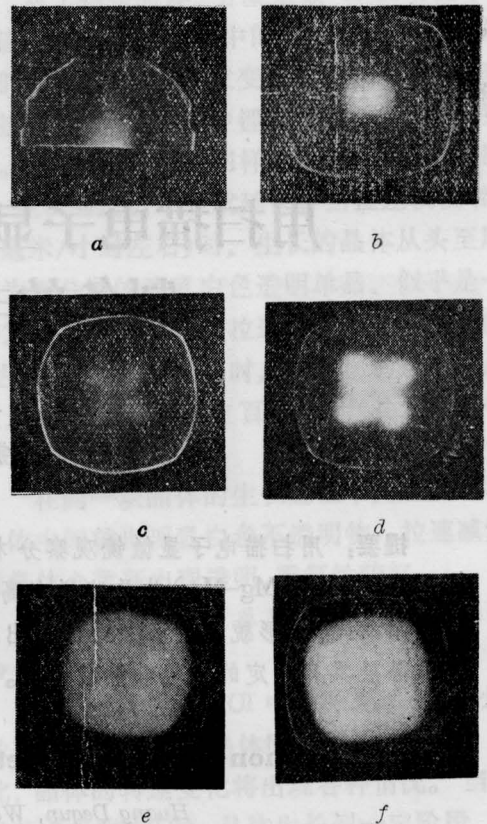


图 4 乳白色不透明物的生成过程

参 考 文 献

- [1] 商宝绪等;《化学通报》,1981, No. 11, 25.
- [2] 上海光机所八室;中国上海硅酸盐学会 1978 年年会论文摘要汇编,1978 年, p. 180.
- [3] 洪文书等;第一届全国色心激光学术会议论文摘要汇编,1982 年, p. 52.
- [4] 许承晃等;《华侨大学学报》,1982, No. 2.