

# KCl:Na 晶体中的激光工作色心 $F_B(II)$

尤路 李平 李胜华 方书淦

(上海交通大学应用物理系)

魏守柱 何绍其 王魁华

(四川自贡化工研究所)

**提要:** 采用附加着色法, 在 KCl:Na 晶体中获得密度为  $10^{16} \sim 10^{18}$  厘米<sup>-3</sup> 的  $F$  心。利用  $F$  带光进行转型, 得到了  $F_B(II)$  激光工作色心, 其 77 K 荧光发射带在 2.1~2.8 微米, 峰值位置为 2.5 微米。

## Laser active color center $F_B(II)$ in KCl:Na crystals

*You Lu, Li Ping, Li Shenghua, Fang Shugan*

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University)

*Wei Shouzu, He Shaoqi, Wang Kuihua*

(Zigong Institute of Chemical Engineering, Sichuan)

**Abstract:** By using additive coloration method, the  $F$ -center concentration of  $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in KCl:Na crystals is obtained.  $F_B(II)$  center is formed by exposing the additively colored crystal to  $F$ -band excitation, and its emission band at 77 K covers the range of 2.1 to 2.8  $\mu\text{m}$ , and the peak is at 2.5  $\mu\text{m}$ .

### 一、引言

1974 年贝尔实验室的 Mollenauer 等首次研制出了近红外连续可调谐的色心激光器, 此后由于色心激光器本身具有在红外区连续可调谐、低阈值、窄线宽等一系列特殊优点以及它在分子光谱、光通讯、频率标准等方面的重要应用, 因此色心晶体和色心激光

器的研究工作受到了很大的重视。最近已出现了色心晶体保用期为一年的商品激光器, 这一情况表明这方面的研究工作又有了重要的进展。

本文主要介绍我们从 KCl:Na 晶体中获得激光工作色心  $F_B(II)$  的工作。其中包括在高温下扩 K 获得较高密度的纯  $F$  心, 测量和计算  $F$  心密度, 在低温下进行  $F \rightarrow F_B(II)$

收稿日期: 1984 年 2 月 17 日。

转型, 转型后的晶体在室温(RT)和77 K (LNT)低温的吸收光谱以及  $F_B(II)$  的 LNT 荧光激发和发射光谱的测量等。

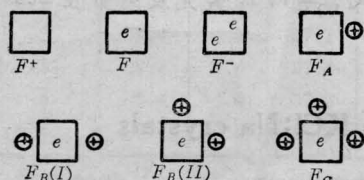
## 二、原理

### 1. $KCl:Na:F_B(II)$ 激光工作心

$KCl:Na$  晶体中一些色心的结构见图1。

从图2可见,  $F$  心是一个四能级系统, 但  $F$  心发射振子强度很小( $f \sim 0.01$ ), 并且很容易被热漂白, 因此它不适宜做激光工作心。

$F_B(II)$  心同样也是四能级系统, 但在结构上  $x$  和  $z$  方向出现二个杂质正离子  $Na^+$ , 对称性降为  $C_{2v}$ , 导致  $p$  态能级出现分裂。由于  $p_x$ 、 $p_z$  态受  $Na^+$  离子的扰动相等并且大于



图中:

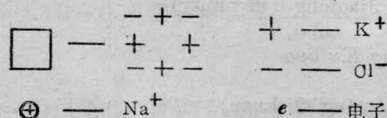


图1  $KCl:Na$  晶体中一些色心的结构简图

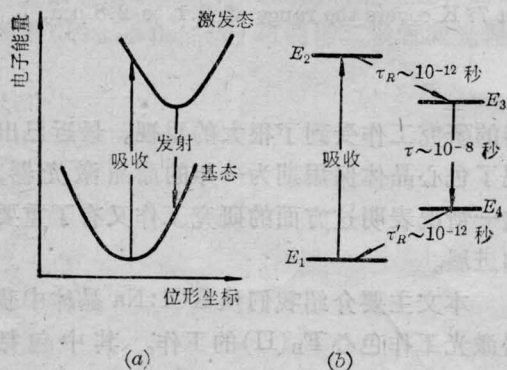


图2  $F$  心电子跃迁过程

(a)  $F$  心电子能量与位形坐标关系

(b)  $F$  心电子四能级图

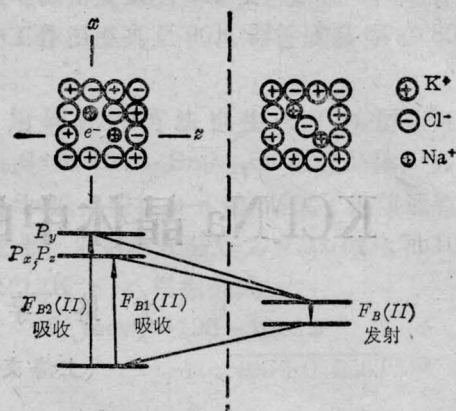


图3  $KCl:Na$  晶体中  $F_B(II)$  心的离子组态和相应的能级图  
左: 正常组态; 右: 弛豫组态

$p_y$  态所受到的扰动, 因此  $p_x$ 、 $p_z$  态仍然简并, 而且其能量低于  $p_y$  态的能量。当电子从基态向  $p$  态跃迁时, 在吸收谱上则反映为  $F_{B_1}(II)$  和  $F_{B_2}(II)$  两个吸收带, 见图3a。 $F_B(II)$  心的弛豫激发态(RES)结构类似于氢分子离子  $H_2^+$ , 发射振子强度较大, 且其电子运动与晶格振动有较强的耦合, 发射光谱带很宽, 因此很适宜作调频激光工作心。

### 2. $F_B(II)$ 心的形成

(1)  $F$  心的获得。采用附加着色法将  $KCl:Na$  晶体在适当高温的  $K$  蒸气中加热时,  $K^+$  附到晶体表面上并以一定的扩散流密度向晶体内部扩散。晶体中存在着大量的 Schottky 空位, 部分进入晶体的  $K^+$ , 将占据正离子空位, 而负离子空位捕获一个电子形成  $F$  心。另一方面, 晶体正常格位上的  $Cl^-$  在高温下可获得足够的能量脱离束缚并迁移到表面与过剩的  $K^+$  形成新晶格层, 留下的负离子空位与电子结合也形成  $F$  心。

晶体中  $F$  心密度  $n_F$  与其吸收光谱曲线所包围的面积成正比, 其值可用 Smakula 公式

$$n_F f = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} W$$

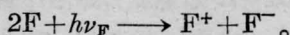
求得。其中  $f$  为  $F$  心吸收振子强度,  $n$  是晶体对应于吸收波长的折射率,  $\alpha_{\max}$  为峰值吸

收系数,  $W$  为吸收带半宽度。对于  $\text{KCl}:\text{Na}$  晶体, 上式简化为

$$n_F f = 1.08 \times 10^{16} \alpha_{\max} W$$

$f$  取  $0.81^{[6]}$ 。

(2)  $F$  心转型为  $F_B(\text{II})$  心。经附加着色后的  $\text{KCl}:\text{Na}$  晶体在  $F$  带光照射下, 部分  $F$  心被电离成  $F^+$  和  $e$ ,  $e$  与另一  $F$  心 ( $F$  心带有微弱正电) 结合时形成  $F^-$  心。这个过程可表示为:



在  $\text{KCl}:\text{Na}$  晶体中,  $F^+$  的可动温度在  $-50^\circ\text{C}$  以上。当  $F^+$  心迁移到两个在  $\langle 110 \rangle$  方向相互靠近的  $\text{Na}^+$  边上并捕获一个电子时, 便形成了  $F_B(\text{II})$  心。由于  $F_A$ 、 $F_B(\text{I})$  等心的形成也是由  $F^+$  迁移造成的, 因此在  $F_B(\text{II})$  形成的同时总是伴随出现  $F_A$ 、 $F_B(\text{I})$  等心。这三种心的吸收带与  $F$  心吸收带是相互交迭, 但  $F_B(\text{II})$  心的 Stokes 位移比  $F_A$ 、 $F_B(\text{I})$  等心大得多, 所以  $F_B(\text{II})$  心的存在很容易从荧光谱中得到鉴别。

### 三、实 验

晶体附加着色装置见图 4。实验中先把  $\text{KCl}:\text{Na}$  晶体和适量的  $\text{K}$  放入热管。用真空泵把热管抽成真空, 充入适量的惰性气体  $\text{Ar}$ , 然后将热管放入已加热至预定温度的加热炉内, 待温度达到所需的扩散温度时自动保温, 经预定的扩散时间后, 取出热管并进行速冷处理。实验中温度和时间由所需的  $F$  心密度、晶体大小等因素决定。一组具体的实验数据为:  $\text{KCl}:\text{Na}$  晶体厚度  $l=0.5$  厘米, 扩散温度  $T=620^\circ\text{C}$ , 时间  $t=40$  分,  $\text{Ar}$  气压 60 托。

经附加着色的晶体切片后用分光光度计测出其  $\text{RT}$  吸收谱, 见图 5。从图可得峰值吸收系数  $\alpha_{\max} = 57.3$  厘米 $^{-1}$ , 半宽度  $W = 0.448$  电子伏。由 Smakula 公式 (取  $f=0.81$ ) 可求得  $F$  心密度:

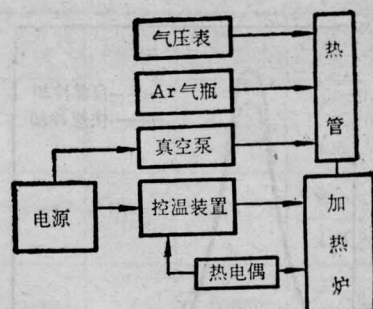


图 4 晶体附加着色装置框图

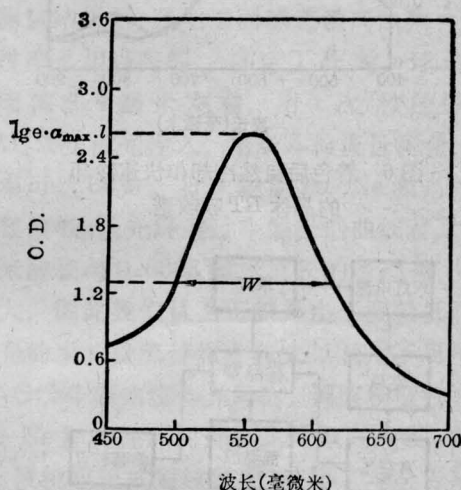


图 5 附加着色的  $\text{KCl}:\text{Na}$  晶体  $\text{RT}$  吸收谱 (着色条件见正文, 晶体厚 1.04 毫米)

$$n_F = 3.5 \times 10^{17} \text{ 厘米}^{-3}.$$

图 6 为经过速冷法处理及自然冷却的晶体吸收谱。

色心转型装置见图 7。转型过程中, 晶体置于恒温器的样品室内, 其温度由杜瓦瓶中的干冰-酒精混合液控制 (控温范围:  $-78^\circ\text{C}$  至  $\text{RT}$ ), 用热电偶和数字电压表测量和显示温度。由汞灯提供的  $F$  带光使  $F$  心转型成为  $F_B(\text{II})$  心。一组具体的实验数据为:  $\text{KCl}:\text{Na}$  晶体转型前  $F$  心密度  $n_F = 3.5 \times 10^{17}$  厘米 $^{-3}$ ,  $\text{Na}$  含量 1200 ppm,  $\text{Li}$  含量  $< 2$  ppm; 转型光源为 200 瓦汞灯, 温度  $T = -35^\circ\text{C}$ , 时间  $t = 50$  分。

\* 分光光度计测出的光密度值 (O. D.) 与吸收系数  $\alpha$  的关系为:  $(\text{O. D.}) = \alpha \cdot l \cdot \lg e$ , 其中  $l$  是晶体厚度,  $e$  是自然数。

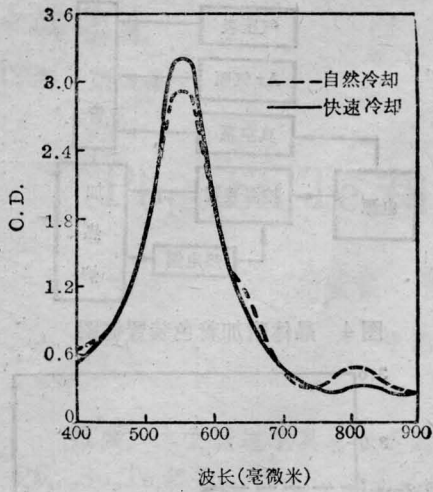


图6 着色后自然冷却和快速冷却的晶体 RT 吸收谱

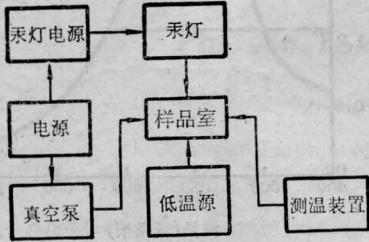


图7 色心转型装置框图

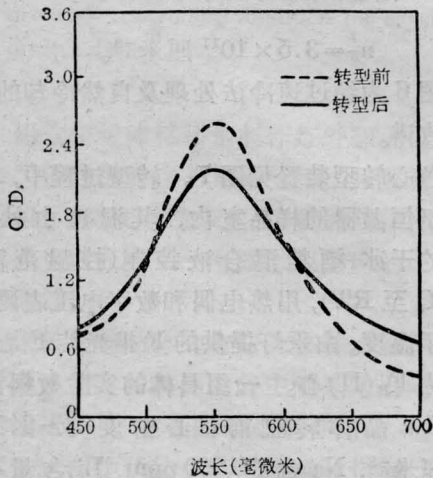


图8 转型前后的晶体 RT 吸收谱  
(转型条件见正文)

转型后晶体的 RT 吸收光谱、LNT 吸收光谱、LNT 荧光激发和发射光谱见图 8、图 9、图 10 和图 11。

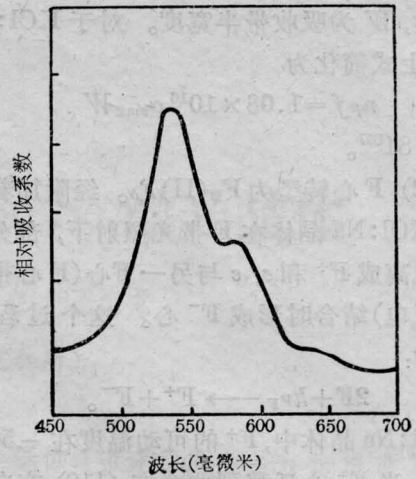


图9 转型后晶体 LNT 吸收谱

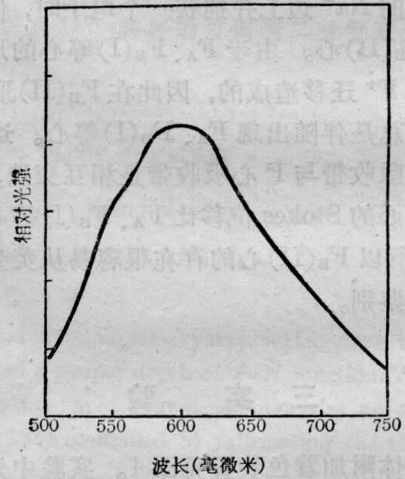


图10 KCl:Na 晶体  $F_B(II)$  心 LNT 荧光激发光谱  
(荧光波长 2.5 微米)

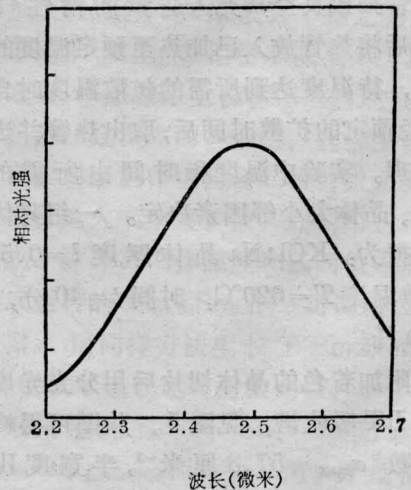


图11 KCl:Na 晶体  $F_B(II)$  心 LNT 荧光谱  
(激发波长 580 毫微米)

## 四、讨 论

1. 从图 6 可见, 速冷法能使已形成的 F 心冻结并有效地抑制  $F_2$  (吸收峰在 810 毫微米左右) 等 F 聚心。这对于  $F \rightarrow F_B(\text{II})$  转型是有利的。

2. 图 8 表明, 转型后晶体吸收带加宽, 峰值下降, 即在转型过程中 F 心减少, 其他色心出现。在 LNT 低温下, 晶体吸收带呈现三个吸收峰, 峰值位置分别为 535、580、635 毫微米, 这说明  $F \rightarrow F_B(\text{II})$  转型过程中同时产生了  $F_A$ 、 $F_B(\text{I})$ 、 $F_C$  等心。535 毫微米峰主要由  $F_{B2}(\text{II})$  (516 毫微米)、 $F_{A2}$  (530 毫微米)、 $F_{B2}(\text{I})$  (514 毫微米)、 $F_{C2}$  (530 毫微米) 和 F (540 毫微米) 等吸收叠加而成; 580 毫微米峰由  $F_{B1}(\text{II})$  (580 毫微米) 和  $F_{A1}$  (585 毫微米) 等吸收叠加而成; 635 毫微米峰则由  $F_{B2}(\text{I})$  (636 毫微米) 和  $F_{C1}$  (620 毫微米) 等吸收叠加而成。

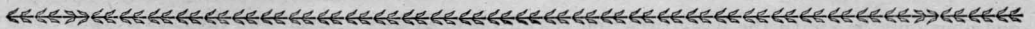
3. 图 10 中荧光的激发光谱峰值位置在 580 毫微米左右, 与  $F_B(\text{II})$  吸收谱基本一致。但图 10 未能明显地显示出  $F_{B1}(\text{II})$  和  $F_{B2}(\text{II})$  的双峰结构, 我们认为这是由于荧光光谱仪的激发光单色仪狭缝较宽所致。

4. 已获得的  $F_B(\text{II})$  心 LNT 荧光发射光谱带 (580 毫微米激发), 其范围从 2.1 微米至 2.8 微米, 峰值位置为 2.5 微米, 与文献 [1, 2] 对比基本一致。

我校黄木贞老师为本文 LNT 吸收光谱做了许多工作, 在此表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- [1] L. F. Mollenauer *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, 3109.
- [2] L. Litfin *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **31**, 381.
- [3] K-P. Koch *et al.*; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, 387.
- [4] Nishimaki *et al.*; *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1972, **33**, 424.
- [5] I. Schneider; *Phys. Rev.*, 1969, **177**, 1324.
- [6] C. Z. van Doorn; *Philips Res. Rept. Suppl.*, 1962, 4.



(上接第 21 页)

放电电压为 70 千伏, 激光谐振腔由  $R=2$  米的 3080 Å 全反射镜和石英平板组成。

为了观察其它气体对 X 光预电离的影响, 我们对不同 Xe 浓度下延迟时间对激光输出的影响作了类似的实验, 其结果由图 4 给出。此时保持  $\text{HCl}=10$  托, 而总气压为 4 个大气压。

作者对本所姜阅清等同志提供延迟触发器表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] J. I. Levatter, S. C. Lin; *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**, 40.
- [2] 郑承恩等;《电子学报》1983, **11**, 110.