

NaCl : OH⁻ 晶体生长及 (F₂⁺)_H 心制备

王人淑 张贵芬 陈杏达 钟鹤裕

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

摘要 报道了低非激活损耗 NaCl : OH⁻ 晶体生长及高浓度 (F₂⁺)_H 心的制备并和法国同种晶体进行了比较。

关键词 NaCl : OH⁻ 晶体, 着色, (F₂⁺)_H 心

1 引 言

掺氧和掺氢氧根的 NaCl 晶体中形成的 (F₂⁺)_H 心是目前性能最好的色心激光介质。该色心激光长时间工作没有色心退色现象。输出功率已达到数瓦^[1,2]。用附加腔锁模技术, 脉冲宽度压缩到 75 fs。调谐范围在 1.4~1.75 μm 之间。峰值为 1.59 μm, 处于光纤低损耗区。因此该激光器在光纤通讯、孤子激光及超短脉冲研究等方面具有重要的应用前途。

国内在 NaCl : (F₂⁺)_H 色心激光研究上已有报道^[3], 但在晶体生长、色心制备及激光器设计等方面还存在一定问题, 色心激光输出功率较低。特别是制备高浓度色心及低非激活损耗晶体成为取得高功率输出的关键因素。

本文报道高质量 NaCl : OH⁻ 晶体生长及高浓度 (F₂⁺)_H 心的制备方法, 并和法国同类晶体进行比较。法国晶体做成色心激光最高输出已达 4.8 W^[4]。对比结果表明, 我们生长的晶体及附加着色装置达到了国际水平, 具备实现高功率色心激光输出的条件。

2 NaCl : OH⁻ 晶体生长及晶体中 OH⁻ 的浓度

用坩埚下降法生长 NaCl : OH⁻ 晶体。选用白金坩埚, 以分析纯 NaCl 和 NaOH 为原料, NaOH 掺入量为 200~300 ppm。

高温梯度炉, 用 φ 2 mm Ni-Cr 丝为发热体。WZJ-761 型精密温度控制仪控制温度。坩埚下降速度为 1.5 mm/h, 生长的 φ 40×80 mm NaCl : OH⁻ 晶体透明, 无气泡及其他缺陷, 解理面清晰。

由于 NaOH 极易潮解, 掺入量又少, 原料不易混合均匀。我们设计了一种新的原料混合方法, 使 NaOH 均匀地掺入到 NaCl 原料中, 从而长出了掺杂量均匀的 NaCl : OH⁻ 晶体。

用化学分析法分析了晶体中不同部位的 OH⁻ 含量。如图 1(a) 所示, 取 1/4 晶体、顶部切

除 5 mm 后,柱体的其余部分切成 5 等分。每块的径向部分切成 3 等分。分析结果表明,晶体中 OH^- 的浓度是均匀的。如图 1 (b) 所示,晶体中 OH^- 含量在 70~100 ppm(锥部为 57 ppm)。径向 OH^- 浓度较一致,纵向自下而上呈规则递增,递增率基本相同。晶体上部的 OH^- 含量略高于下部,这是符合分凝系数 $Z < 1$ 的杂质分布规律的。

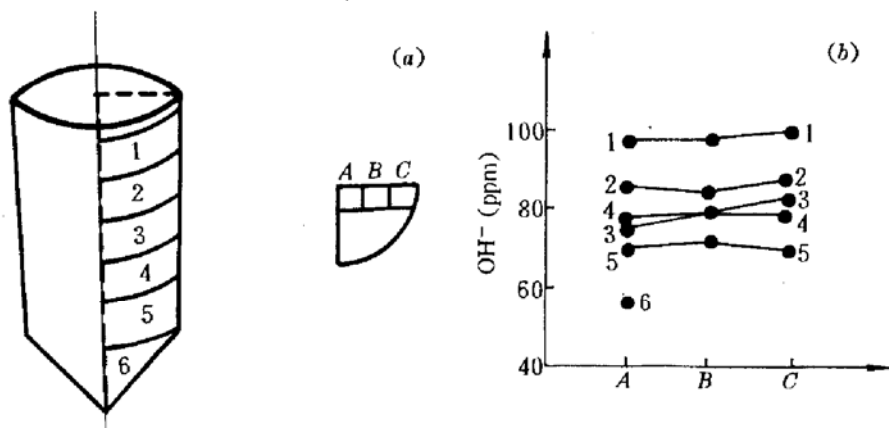


Fig. 1

(a) $\text{NaCl} : \text{OH}^-$ crystal; (b) distribution of OH^- in $\text{NaCl} : \text{OH}^-$ crystal

3 $(\text{F}_2^+)_H$ 心的制备

我们采用下降法生长晶体,而法国对比样品为提拉法生长。实验程序是首先将晶体按要求切割成 $15 \times 8 \times 6 \text{ mm}^3$,抛光后在 Perkin-Elmer 型光谱仪上测量吸收谱,测得结果如图 2 所示。实线为法国样品吸收谱,虚线为我所样品的吸收谱,二种晶体吸收谱基本相同。在 3000~300 nm 间有很高的透光性能。200 nm 处的吸收相应于 OH^- 的吸收,它的吸收峰在 185 nm,而仪器的短波极限为 190 nm。法国样品在 286 nm 处有一吸收峰。相应于 $\text{O}^{2-}-\square$ 的吸收(\square 代表空位)。我们的样品此峰不明显,可能和生长方法有关系。然后将晶体放入天津大学研制的附加着色炉中进行着色。着色温度为 700°C ,气压为 5.4~6.0 kPa,着色时间为 2 h。着色气压和时间与晶体尺寸有关系。为对比起见,将法国样品同时装入着色炉中,保证在同一条件下着色。待晶体冷却后取出呈深蓝色。吸收谱如图 3 所示。图中曲线 3 是法国晶体在法国着色炉

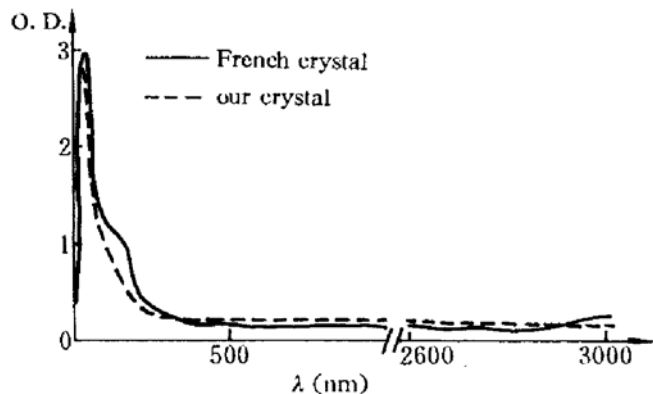


Fig. 2 Absorption spectrum of $\text{NaCl} : \text{OH}^-$

Crystal before coloration

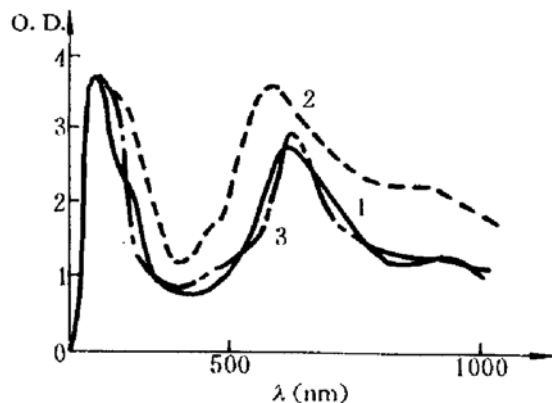


Fig. 3 Absorption spectrum after coloration

1: solid Curve—French crystal; 2: dashed curve—our crystal; 3: dotted curve—French crystal (colored in France)

中着色后放置一年的吸收谱。二种晶体的吸收谱基本相同。其差别在于我们的样品可见光吸

收峰位于 570 nm, 法国样品在 610 nm。经淬火后, 我们的样品吸收峰出现在 226.4 nm, 282 nm, 458 nm 和 590 nm, 和法国样品完全相同。淬火后的吸收谱如图 4 所示。226 nm 和 282 nm 的吸收相应于 O⁻-□复合体的吸收, 458 nm 相应于 F 心吸收, 590 nm 是 F₃ 心的吸收。淬火使 F₃ 心分解成 F 心, 伴随 590 nm 吸收峰下降而 458 nm 峰增加。大量的 F 心和 O⁻-□复合体是获得高浓度 (F₂⁺)_H 心的先决条件。淬火后的晶体在室温下用汞灯紫外光进行光聚集。紫外光使 F 心分解成电子加空位, 空位在晶体中随机行走, 当遇到 O⁻-□时形成 O⁻-□□结构, 再俘获一个电子, 或者说 O⁻-□与 F 心一起即形成 (F₂⁺)_H 心。光聚集后晶体吸收谱如图 5 所示。(F₂⁺)_H 心吸收峰室温下在 1.02 μm 处, 光密度达到 1.0, 相应色心密度达到 4 × 10¹⁶ cm⁻³。激光波长 1.5 μm 处透过率高达 90% 以上, 具有很低的非激活损耗。

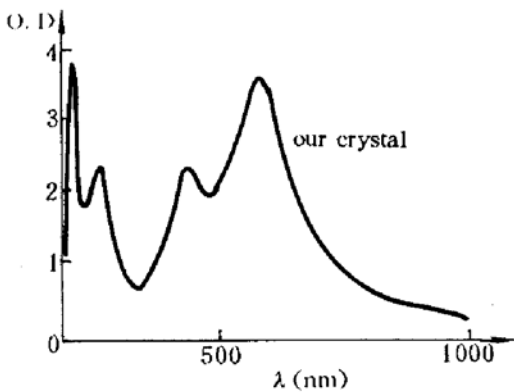


Fig. 4 Absorption spectrum after quenching

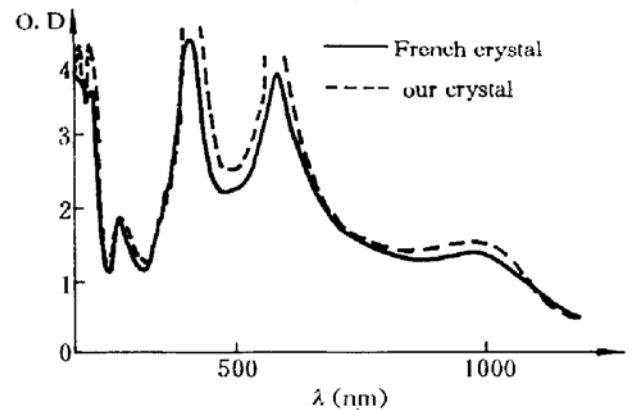


Fig. 5 Absorption spectrum after photoaggregation

(F₂⁺)_H 在室温下不稳定, (F₂⁺)_H 心很容易从 O⁻ 束缚下分离出来, 所以光聚集后必须快速保存在低温条件下。在激光运转前再用汞灯光照几分钟, 使 (F₂⁺)_H 心从 a 态结构进入到 b 态结构。吸收峰相应从 1.05 μm 移到 1.09 μm, 荧光峰从 1.55 μm 移到 1.59 μm。光聚集后的晶体在室温下放置, 由于热激励和光激励使 F₂⁺ 心脱离 O⁻ 离子束缚, 类似于纯 NaCl 晶体中的 F₂⁺ 心, 吸收峰处在 1.02 μm, 荧光峰在 1.48 μm。这时掺氧的作用只限于起到电子陷阱作用, 减小了 F₂⁺ 心俘获电子变成 F₂ 心的机会, 延长了 F₂⁺ 心的寿命, 可达 30 h 以上, 而纯 NaCl 晶体中的 F₂⁺ 心寿命只有 2~3 h。

用上述方法制备的 NaCl: (F₂⁺)_H 晶体不仅是性能优良的可调谐激光介质, 而且可以作为 Nd: YAG 激光的调 Q 元件。我们用 3 mm 厚着色晶体放入腔内, 实现了调 Q 作用。激光脉冲宽度为 70 ns, 输出能量为 2.2 mJ。与 5 mm 厚 LiF: F₂⁺ 晶体相比, 脉冲宽度相同。LiF: F₂⁺ 晶体输出能量为 3.6 mJ。NaCl: (F₂⁺)_H 晶体调 Q 输出能量低是因为手工抛光、晶体面形较差引起的。

从上述和法国晶体对比结果可推断, 我们生长的晶体及附加着色装置可以制备出高色心浓度和低非激活损耗的色心晶体, 已具备了实现高功率色心激光输出条件, 该项工作正在进行之中。

致谢 晶体着色工作是在天津大学完成的, 感谢王家新教授给予的支持和帮助。

参 考 文 献

- 1 D. Wandt, W. Gellermann, F. Luty. Tunable CW laser operation in the 1.45~2.06 μm range based on F₂⁺-like

- centers in O_2^- doped NaCl, KCl and KBr crystals. *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**(3): 864
- 2 S. Girard, E. Kawa, A. Elakrmi. High output power CW tunable laser around 1.6 μm . *Opt. Commun.*, 1993, **99** (1~2): 71
- 3 吴季怀, 许承晃, 黄妙良. 红外可调谐 NaCl : OH^- : $(F_2^+)_H$ 色心激光. *中国激光*, 1993, **A20**(6): 415
- 4 张贵芬. 高功率连续 NaCl : OH^- 色心激光器. *光学学报*, 待发表

Growth of NaCl : OH^- Crystals and Formation of $(F_2^+)_H$ Centers

Wang Renshu Zhang Guifen Chen Xingda Zhong Heyu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract The growth of NaCl : OH^- crystals and formation of $(F_2^+)_H$ centers are reported in this paper. The $(F_2^+)_H$ center densities of the crystals are as high as those of French crystals and the non-active losses of our crystals at 1.5 μm are as low as the French products.

Key words NaCl : OH^- crystal, coloration, $(F_2^+)_H$ centers