

掺硫 NaCl 晶体中 $(F_2^+)_H$ 心的形成及其稳定性*

林碧洲 许承晃 邱继展 吴季怀

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

提要 报道了掺硫 NaCl 晶体 $(F_2^+)_H$ 心的制备过程以及 $(F_2^+)_H$ 心的室温避光稳定性。讨论了 S^{2-} 对 F_2^+ 的稳定作用和 $(F_2^+)_H$ 制备过程中的缺陷化学反应。研究表明, 促使 F_2^+ 心热分解成 F 心和控制好转型光的辐照剂量是制备高浓度、高纯度 $(F_2^+)_H$ 心材料的关键技术之一。

关键词 色心激光, F_2^+ 型心, 掺杂效应

1 引言

碱卤晶体中的 F_2^+ 色心是迄今发现的最优秀近红外色心激光工作心。为克服纯 F_2^+ 心的光热不稳定性, 人们在晶体中掺入 O^{2-} 或 OH^- 形成了受 O^{2-} 扰动的 F_2^+ 型心, 使色心的稳定性得到了较好的改善, 并大大地促进了色心激光的发展和应用^[1]。NaCl(O^{2-} 或 OH^-) 晶体的 $(F_2^+)_H$ 心是其中的典型代表, 该心具有 1.40~1.81 μm 的波长发射范围、光-光转换效率高、输出功率大等优点而成为色心激光研究的热点之一^[2]。掺 O^{2-} 的成功启发了人们利用掺杂同族 S^{2-} 、 Se^{2-} 等离子进一步稳定色心。1992 年 Suzuki 等人首次系统地报道了 NaCl(S^{2-}) 晶体 $(F_2^+)_H$ 心的光谱性质之后^[3], 人们先后实现了该心的脉冲和连续形式的激光运转^[4,5]。但在涉及该心制备过程中的缺陷化学反应、如何制备高浓度优质晶体材料等问题上目前尚缺乏系统的研究。本文报道作者在 NaCl(S^{2-}): $(F_2^+)_H$ 材料研究中所取得的一些主要结果。为便于讨论, 文中将掺 O^{2-} 或 OH^- 和掺 S^{2-} 的 $(F_2^+)_H$ 心分别记为 $F_2^+ : O^{2-}$ 心和 $F_2^+ : S^{2-}$ 心。

2 实验与结果

2.1 $F_2^+ : S^{2-}$ 心的形成及其光谱性质

实验所用的原坯晶体系采用 Czochralski 法从含 Na_2S 0.02wt-% 的 NaCl 熔体中生长而成。经化学分析, 晶体中 S^{2-} 的含量为 50~70 ppm。该晶体经附加着色、热处理、光转型等步骤后即可获得 $F_2^+ : S^{2-}$ 心, 各步骤后晶体的吸收光谱如图 1 所示。各步骤的处理条件如下: 着色条件(晶体尺寸 15×10×5 mm)为着色温度~750 $^\circ\text{C}$, 钠蒸气压~ 3.5×10^3 Pa, 着色时间~60 min; 热处理条件(晶体尺寸 10×5×1.5 mm)为热处理温度~650 $^\circ\text{C}$, 处理时间~1 min。光转

* 福建省自然科学基金部分资助项目。

收稿日期: 1995 年 8 月 15 日; 收到修改稿日期: 1995 年 10 月 25 日

型分两步：第一步将热处理后的晶体在室温(RT, 0~10 °C)F带光(150 W 汞灯经滤光获得)辐照 30 min, 以获得 $(F_2^+)_H1$ 心; 第二步即将 $(F_2^+)_H1$ 心转化为 $(F_2^+)_H2$ 心, 条件为液氮温度(LNT, 77 K)F带光辐照 10 min。

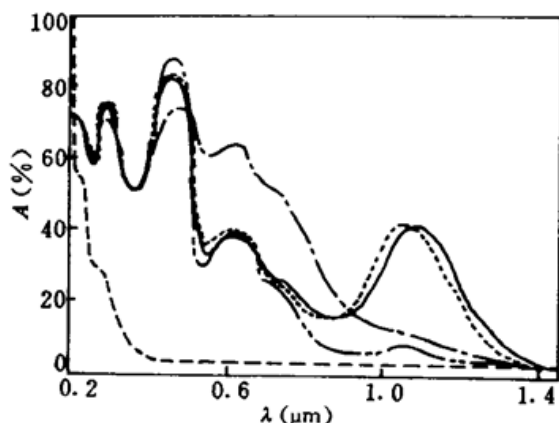
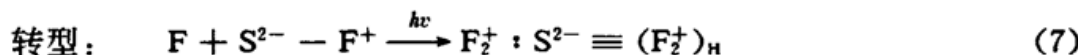
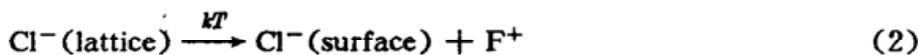
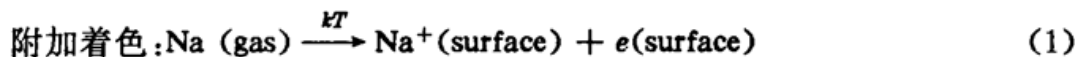


Fig. 1 Absorption spectra (at 77 K) of a sulfur-doped NaCl crystal (1.5 mm thick) before additive coloration (---), after coloration (- · - ·) and quenching (·····), after exposure to the F-band light at room temperature (RT, - - - -) and subsequently at liquid nitrogen temperature (LNT, —)

图 1 中, 220 nm 和 296 nm 吸收带为 $S^{2-}-F^+$ 对的吸收, 455 nm 和 620 nm 吸收带则对应于 F 心和 F_3 心的吸收。对比文献[6,7], $F_2^+ : S^{2-}$ 心制备的各步骤控制条件及晶体的光谱性质变化情况与 $F_2^+ : O^{2-}$ 心的制备相似。因而, 从图中不难得出 $F_2^+ : S^{2-}$ 心的形成机理:



室温转型获得 $(F_2^+)_H1$ 心, LNT 转型则得 $(F_2^+)_H2$ 心。 $(F_2^+)_H1$ 和 $(F_2^+)_H2$ 为 $(F_2^+)_H$ 心的两种不同组态形式, 两者光谱性质相差甚小(图 1, 图 3)。

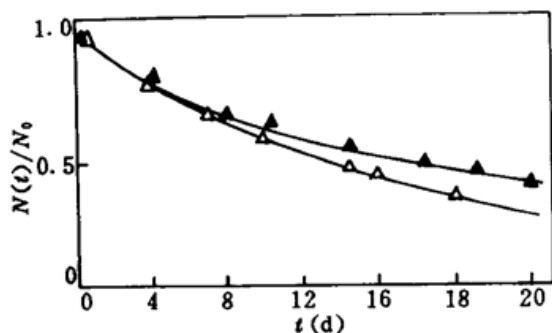


Fig. 2 Decay of $(F_2^+)_H$ centers versus time at 300 K in the dark (▲ for $F_2^+ : O^{2-}$, △ for $F_2^+ : S^{2-}$)

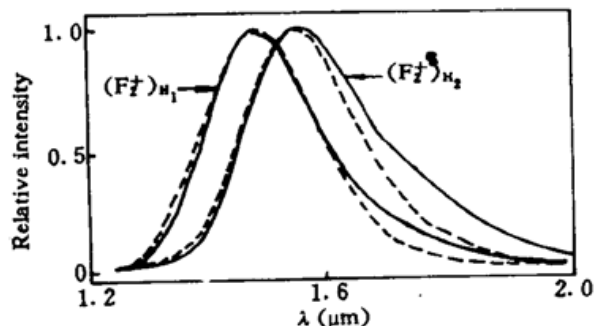


Fig. 3 Comparison of emission spectra of $F_2^+ : S^{2-}$ (solid curves) with those of $F_2^+ : O^{2-}$ (dashed), measured at LNT, both excited by a 1.08 μm

2.2 室温避光下 $F_2^+ : S^{2-}$ 心的稳定性

研究表明, 与 $F_2^+ : O^{2-}$ 心一样^[7], $F_2^+ : S^{2-}$ 心的第二组态 $(F_2^+)_H2$ 也是热不稳定的。当 $T \geq -$

80 °C, 无需光条件 $(F_2^+)_{H2}$ 即转化为 $(F_2^+)_{H1}$; 而当 $T < -80$ °C, $(F_2^+)_{H2}$ 心在避光条件下是稳定的。作为一种具有应用价值的色心激光晶体材料, 其室温避光保存下的热稳定性极为重要。图 2 示出 $F_2^+ : S^{2-}$ 心室温避光条件下的稳定性曲线。其半衰期为 18 d, 利用衰变规律^[3]

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau) \quad (8)$$

得 $F_2^+ : S^{2-}$ 心室温衰减常数 $\tau = 26$ d。式中, t 为时间, N_0 , $N(t)$ 分别为初始色心粒子数及 t 时刻的色心粒子数。由热衰变表达式

$$\tau^{-1} = \gamma \exp(-\Delta E/kT) \quad (9)$$

可估算出 $F_2^+ : S^{2-}$ 心的衰变激活能, $\Delta E = 0.968$ eV。式(10)中, k 为 Boltzman 常数, T 为温度, γ 为跃迁频率因子 $\gamma = 8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。类似地, 由 $F_2^+ : O^{2-}$ 心的室温半衰期 14 d, 可推算出其衰减常数 τ 和衰变激活能 ΔE 分别为 20 d 和 0.962 eV。

3 分析与讨论

3.1 S^{2-} 的扰动效应

由实验结果(表 1, 图 3)知, S^{2-} 对 F_2^+ 心的扰动效应较 O^{2-} 的扰动效应大。 $F_2^+ : S^{2-}$ 心较 $F_2^+ : O^{2-}$ 心的吸收峰红移更大(相对纯 F_2^+ 心而言)。尽管 $F_2^+ : S^{2-}$ 心与 $F_2^+ : O^{2-}$ 心的发射峰相当, 但从图 3 知, $F_2^+ : S^{2-}$ 心的发射范围较 $F_2^+ : O^{2-}$ 心向红波长端拓宽。为此, 文献[5]利用 $F_2^+ : S^{2-}$ 心获得了 1.43~2.0 μm 的激光波长可调谐范围。结合 Se^{2-} 的扰动效应^[6], 负二价离子对 F_2^+ 色心的扰动效应大小顺序为 $S^{2-} > \text{Se}^{2-} > O^{2-}$, 其顺序按相应元素的电子亲合能大小排列(三离子相应元素的电子亲合能依次为 2.07, 2.02, 1.47 eV)。这再次验证了元素的电子亲合能大小是确定掺杂离子对色心扰动效应大小的主要依据的实验规律^[9,10]。

Table 1 Peak wavelengths of the absorption ($1s\sigma_u \rightarrow 2p\sigma_g$) and emission ($2p\sigma_g \rightarrow 1s\sigma_u$) bands of F_2^+ -like centers in NaCl at LNT

Center	Peak wavelength (μm)			
	$(F_2^+)_{H1}$		$(F_2^+)_{H2}$	
	Absorption	Emission	Absorption	Emission
F_2^+	1.020	1.480		
$F_2^+ : O^{2-}$	1.048	1.495	1.086	1.570
$F_2^+ : S^{2-}$	1.057	1.495	1.094	1.572

另一方面, 从 $(F_2^+)_{H}$ 心的结构看(图 4), 由于 S^{2-} 离子(离子半径 0.184 nm)较 O^{2-} 离子(离子半径 0.140 nm)更密挤地占据负离子空位(Cl^- 离子半径 0.181 nm), 又 S^{2-} 较 O^{2-} 重(质量比为 2:1), 从而, 使 S^{2-} 更能降低 F_2^+ 色心在晶格中的跃迁和迁移几率, 更减少了 F_2^+ 心与其它心结合成高阶聚集心($F_2^+ + F \rightarrow F_3^+$ 等)的可能性。换句话说, S^{2-} 所起的空间陷阱作用更大, 更能有效地提高 F_2^+ 心的稳定性。

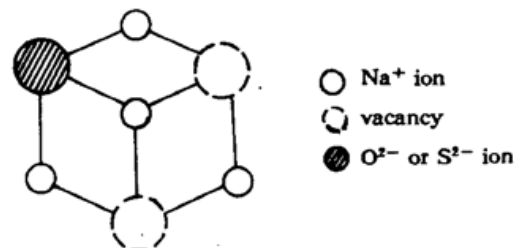


Fig. 4 Proposed configuration of oxygen- and sulfur-perturbed F_2^+ center

3.2 He-Ne 光对转型结果的影响

一般地说,着色后的晶体中存在着大量的 F_3 等阶聚集心。高阶聚集心的存在不利于制备高浓度、高纯度的 $(F_2^+)_H$ 心。晶体的热处理一般都能较好地分解成 F_3 心外的其它高阶聚集心,但由于 F_3 心的热稳定性较好,要在热处理过程中使 F_3 心完全分解成 F 心是相当困难的。热处理后的晶体一般都存在有一定量的 F_3 心。由于 F_3 心(吸收峰位于 620nm)的存在,利用 He-Ne 光(633 nm)和 F 带光同时辐照,实验获得的 $(F_2^+)_H$ 心浓度较单采用 F 带光辐照所获得的浓度高(图 5)。需要指出的是,这种双光辐照以提高 $(F_2^+)_H$ 心浓度的现象将随着 F_3 心浓度的降低而越来越不明显。对比图中①、②,对热处理后存在有较大 F_3 心浓度的晶体,即使经双光辐照,其所得的 $(F_2^+)_H$ 心浓度仍比 F_3 心浓度较小且仅经 F 带光辐照转型所获得的 $(F_2^+)_H$ 心浓度小。为此,为获得高浓度的 $(F_2^+)_H$ 心,应在热处理过程中尽可能促使 F_3 心等分解成 F 心,使 F_3 心的浓度尽可能地低。实验表明,当 F_3 心浓度较低时,由于 He-Ne 光的作用已不甚明显,此时转型光可只单独采用 F 带光。

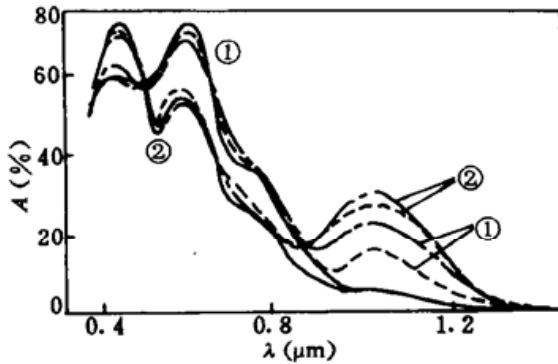


Fig. 5 Light aggregations at RT versus quenching degrees. It shows that He-Ne laser can improve the density of $(F_2^+)_H$ centers, where — for after quenching, --- for after F-light exposure, and - · - · for after F-light and He-Ne laser co-exposure

3.3 F_2^- 心的形成及其对晶体质量的影响

在 F 带光作用下,晶体中除发生式(7)的反应外,还可能发生 $F \rightarrow F^+ + e, e + F \rightarrow F', F + F' \rightarrow F_2^-, e + F_2^+ \rightarrow F_2, e + F_2 \rightarrow F_2^-$ 等缺陷化学反应。图 6 示出转型过程中 $(F_2^+)_H$ 心和 F_2^- 心的浓度随辐照时间的变化关系曲线。表明,过量的 F 带光辐照剂量,不管是室温转型还是 LNT 转型,晶体都将形成较大浓度的 F_2^- 心。

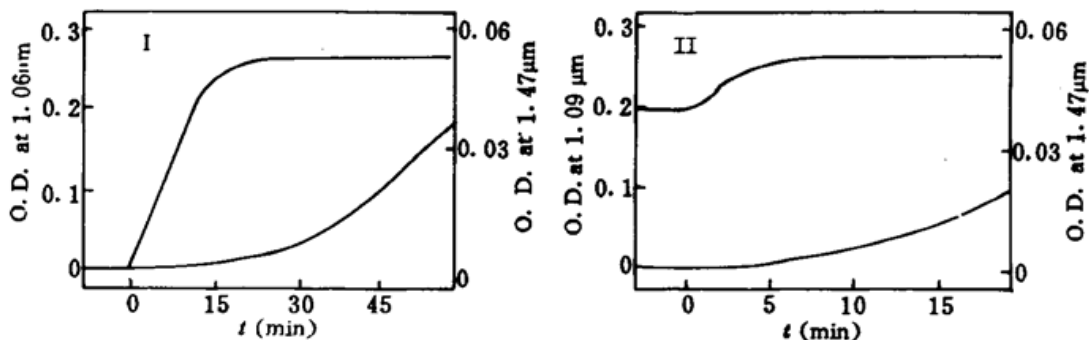


Fig. 6 Growth curves of $(F_2^+)_H$ and F_2^- centers versus aggregation time which are exposed to the F-band light at RT (I) and at LNT (II)

F_2^- 心的吸收峰位于 $1.47 \mu\text{m}$ 处, F_2^- 心的形成将直接影响到晶体非激活损耗的增加^[11]。实验表明, F_2^- 心的稳定性较差(室温下半衰期约为 15 min, LNT 下半衰期约为 60 min)。然而,它并不衰减至零,而是在晶体中残留一定的浓度(残余浓度)(图 7)。残余浓度的存在,增加了

$(F_2^+)_H$ 色心激光晶体的非激活损耗。残余浓度的大小与原坯晶体的质量、晶体中色心的存在状态有关。原坯晶体的质量越差,残余浓度越大;转型过程中形成的 F_2^- 心浓度越大,残余浓度越大。为制备优质的 $(F_2^+)_H$ 色心晶体材料,前者要求控制好工艺条件生长出掺杂离子均匀分布的优质 NaCl(S^{2-})原坯晶体,后者要求在转型过程中控制好 F 带光的辐照剂量。

实际上,由于电荷的不匹配,要制备出掺杂均匀分布的 NaCl(S^{2-})原坯晶体是较为困难的。原坯晶体的质量越差,晶体中的弹性应力场就越大,缺陷在晶体中的跃迁和迁移所需克服的势垒就越大,色心将更易于聚集^[12]。这不仅容易在晶体中形成较大浓度的 F_2^- 心,同时也将增大 $(F_2^+)_H$ 心的制备难度。因而,生长出掺杂离子均匀分布的优质 NaCl(S^{2-})原坯晶体,是制备出高浓度、高纯度的优质 NaCl(S^{2-}): $(F_2^+)_H$ 色心激光晶体材料的前提条件。

3.2 和 3.3 的讨论适用于 $F_2^+ : O^{2-}$ 色心激光晶体的制备。

4 结 论

4.1 掺硫 NaCl 晶体中 $F_2^+ : S^{2-}$ 心的形成机理类似于掺氧或掺氢氧根 NaCl 晶体 $F_2^+ : O^{2-}$ 心的形成机理,即 $F + S^{2-} - F^+ \rightarrow F_2^+ : S^{2-} \equiv (F_2^+)_H$ 。

4.2 S^{2-} 对 F_2^+ 心的扰动效应大于 O^{2-} 的扰动效应,并能更有效地提高 F_2^+ 心的稳定性。这归结于其对电子的亲合力较 O^{2-} 大,以及能较 O^{2-} 更好地起着空间陷阱作用的缘故。

4.3 要制备出高浓度、高纯度的优质 NaCl(S^{2-}): $(F_2^+)_H$ 色心激光晶体材料首先应制备出优质、均匀掺杂 NaCl(S^{2-})原坯晶体,并在附加着色过程中尽可能形成高浓度的 $S^{2-} - F^+$ 空位对和 F 心,在热处理过程中尽可能促使 F_3 等阶聚集心分解成 F 心。

4.4 F_2^- 心的存在增加了晶体的非激活损耗。如何控制好 F 带光的辐照剂量是制备优质 $(F_2^+)_H$ 心激光晶体材料的技术关键之一。

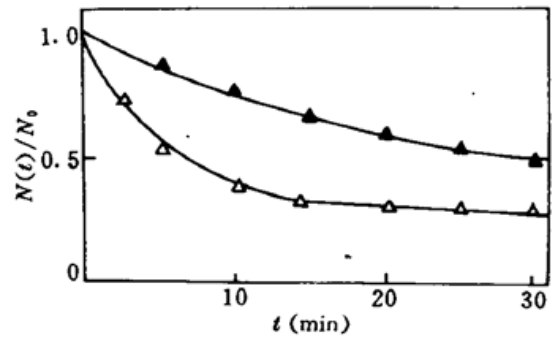


Fig. 7 Decay of F_2^- -centers versus time at 300 K(△) and LNT(▲) in the dark

参 考 文 献

- 1 W. Gellerman. Color center lasers. *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, 52(1): 249~297
- 2 C. R. Pollock, J. F. Pinto, E. Geogiou. Recent progress in color center lasers. *Appl. Phys.*, 1989, B48(2): 287~292
- 3 Y. Suzuki, T. Saitoh, K. Ozawa. Optical and thermal properties of sulfur-perturbed F_2^+ centers in NaCl as the laser-active center. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31(2): 809~815
- 4 张贵芬. 室温脉冲可调谐 NaCl: $(F_2^+)_H$ 色心激光器. *中国激光*, 1994, A21(3): 161~163
- 5 K. Mollman, Gellerman. Optical and laser properties of $(F_2^+)_H$ centers in sulfur-doped NaCl. *Opt. Lett.*, 1994, 19(11): 804~806
- 6 吴季怀, 许承晃, 邱继展等. NaCl: $(F_2^+)_H$ 色心激光晶体. *华侨大学学报*, 1990, 11(3): 222~228
- 7 林碧洲, 许承晃, 吴季怀等. 低温宽带 NaCl: $(F_2^+)_H$ 色心激光的实验研究. *光学学报*, 1994, 14(4): 346~350
- 8 A. E. Akrmı, P. Ketolainen, J. L. Doualan *et al.*. Spectroscopic properties of $(F_2^+)_H$ centers in oxygen-sulphur- and selenium-doped alkali halides. *J. Phys. Condens. Matter.*, 1994, 6: 4843~4858

- 9 楼永庆, 方书淦, 张启仁. 掺杂 KCl 晶体 F_A 色心电子能级. 光学学报, 1988, 8(5): 467~473
- 10 许承晃. 掺杂碱卤晶体中的类 F_2^+ 型色心. 华侨大学学报, 1990, 11(3): 209~221
- 11 T. J. Carry, C. R. Pollock. The effect of auxiliary light on the performance of NaCl: OH^- color center laser. *J. Appl. Phys.*, 1991, 67(7): 3796~3999
- 12 林碧洲, 许承晃, 邱继展 等. NaCl(OH^-) 中 K^+ 对 F_2^+ 型心的形成及其光谱性质的影响. 光学学报, 1996, 16(2): 162~166

Formation and Stability of $(F_2^+)_H$ Centers in Sulfur-doped NaCl

Lin Bizhou Xu Chenghuang Qiu Jizhan Wu Jihuai

(Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

Abstract The preparation procedure of $(F_2^+)_H$ centers in sulfur-doped NaCl was described, and the stability of $(F_2^+)_H$ centers in the dark at room temperature was also measured. This paper discusses the stabilities of S^{2-} on F_2^+ centers, the defect reaction during process, and points out that the concentration of F_3 centers must be kept as lower as possible during quenching in order to obtain high concentration of $(F_2^+)_H$ centers. It is proved that the transient absorption due to F_2^- centers during light aggregation can not be absolutely avoided, and thus increases the no-laser-active loss. The exposure dosage during aggregation is one of the major controllable parameters to obtain a high qualitative crystal.

Key words color center laser, F_2^+ -like center, dopant effect

欢迎使用《中国科学引文索引》

中国科学引文数据库最近对 1994 年科技期刊被引情况作了统计,列出了前 500 名被引频次最高的期刊。《中国激光》名列第 41 位。

《中国科学引文索引》印刷版和光盘版已于近日出版。若想了解以上两种产品的详细情况及引文数据库的服务情况,可与中国科学引文数据库联系。

联系地址:北京中关村科学院南路 8 号,中国科学院文献情报中心中国科学引文数据库课题组。

邮政编码:100080,电话:62564354,传真:62566846。