

NaCl(OH⁻)中 K⁺ 对 F₂⁺ 型心的形成 及其光谱性质的影响*

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)

摘 要 研究了 K⁺ 对 NaCl(OH⁻)中(F₂⁺)_n心的形成及其光谱性质的影响。结果表明, K⁺ 的存在抑制了 F₂⁺ 型心的形成, 改变了(F₂⁺)_n心的光谱性质, 拓宽了发射谱的半功率谱宽。从而修正了 Pollock 的实验结果。同时指出, 研制具有更宽波长发射范围的 Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 复合基质 F₂⁺ 型色心激光材料是可能的。

关键词 色心激光, F₂⁺ 型心, 掺杂效应。

1 引 言

NaCl(OH⁻)晶体中的(F₂⁺)_n心具有增益大、光热稳定性好、效率高等优点以及它可实现 1.4~1.7 μm 波长可调谐激光输出, 使它在激光光谱学、光传输等研究领域中具有有良好的应用前景^[1-2]。NaCl(OH⁻)的(F₂⁺)_n色心晶体的制备需经原坯晶体的生长、着色、色心光转型等环节。原坯晶体的质量直接影响到晶体中 F₂⁺ 型心的形成、光谱性质、分布均匀性等。在 NaCl 原料中, 杂质离子 K⁺ 的排除较为困难。文献[3]研究表明, 少量掺杂时(K⁺ 含量小于 0.15 mol%)K⁺ 对(F₂⁺)_n心的形成及其光谱性质的影响不显著。本文研究较大掺杂量下 K⁺ 对(F₂⁺)_n心的形成及其光谱性质的影响。

2 实验与结果

尽管 NaCl-KCl 属液、固相完全互溶热力学体系, 但由于受生长工艺条件的限制, 利用恰克拉斯基(Czochralski)法只能从含 KCl 小于 10 mol% 的 NaCl 熔体中生长出 Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 复合型固溶体单晶材料^[4]。经化学分析, 晶体生长中 K⁺ 的分凝系数为 0.32, 则晶体的 x 范围为 $0 < x < 0.032$ 。光谱分析表明, 由于 K⁺ 的存在, NaCl 晶体中 OH⁻ 185 nm 特征吸收带发生了微小的展宽(KCl 中 OH⁻ 特征峰为 204 nm)。为便于比较, 下面的讨论统一选择熔体中 OH⁻ 掺杂浓度为 150 ppm(晶体中 OH⁻ 含量为 50 ppm)。

2.1 附加着色

从(F₂⁺)_n心的形成机理($F + O^{2-} \rightarrow F^+ \rightarrow (F_2^+)_n$)知^[5], 要形成高光密度的(F₂⁺)_n心, 在附加

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994年11月27日; 收到修改稿日期: 1995年2月24日

着色过程中应在晶体中产生足够高浓度的 F 心, 并使 OH⁻ 有效分解, 形成高浓度的 O²⁻-F⁺ 偶极子对。此外, 在着色过程中, 晶体还将形成 F_n 高阶聚集心。F_n 心可经热处理部份分解。实验表明, 在相同钠蒸气压($\sim 3.3 \times 10^3$ Pa)和晶体厚度(5 mm)下, 由于 K⁺ 的存在, 晶体着色条件要求较不含 K⁺ 的 NaCl 晶体苛刻。在本文实验条件下, $x=0$ 晶体的着色温度为低于其熔点 40°C 左右, 着色时间 60 min 左右; 而 $x \neq 0$ 晶体着色温度则需低于其相应熔点 20~40°C, 如图 1 所示, 着色时间则需加长至 60~90 min。着色的 Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 晶体的 F 吸收带较 NaCl 晶体的 F 吸收带发生了红移, O²⁻-F⁺ 特征吸收带($x=0$ 为 288 nm 带)则发生了紫移。且吸收峰位的移动大小随 x 的增大而增大, 如图 2 所示。为确定 K⁺ 的影响, 实验生长的 Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 晶体所用的 NaCl 原料是采用基准纯原料(K⁺ 含量小于 0.01%)经多次回炉提拉提纯而成。回炉法提纯的 NaCl 原料 K⁺ 含量小于 0.001%。

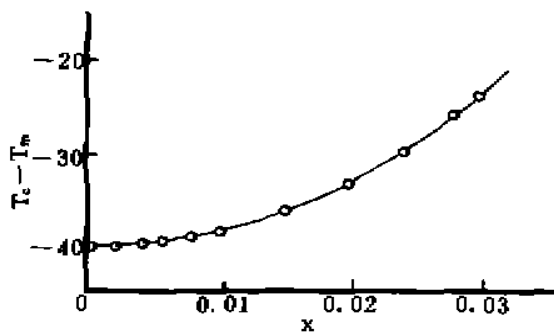


Fig. 1 Coloration temperature versus x (crystal thickness 5 mm. T_c , T_m stand for coloration temperature and melting point, respectively)

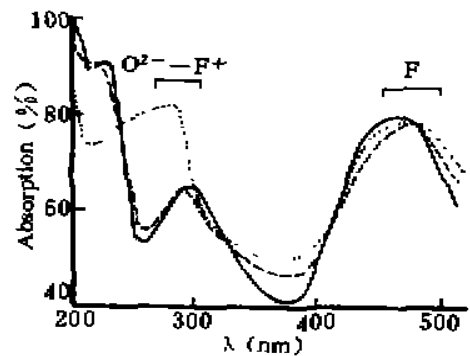


Fig. 2 Absorption spectra of F-center and O²⁻-F⁺ dipole versus x (measured at 77 K, crystal thickness 1 mm. — $x=0$; --- $x=0.01$; $x=0.025$)

2.2 光转型

NaCl(OH⁻)晶体中的(F₂⁻)_H心有两种不同的组态, 即(F₂⁻)_{H1}和(F₂⁻)_{H2}。分别是在室温(0~10°C) F 带光转型条件下与尔后的液氮温度 F 光照转型条件下获得的。两者的吸收峰分别为 1.04 μm 和 1.09 μm, 发射峰分别为 1.49 μm 和 1.57 μm(F 带光由 150 W 汞灯经滤光产生)^[5]。实验表明, 在室温 F 光转型 30 min 后, 不管 x 为何值, Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 晶体所形成的 F₂⁻ 型心和尔后液氮温度转型 10 min 后所形成的 F₂⁻ 型心第二组态的光谱性质与 $x=0$ 时晶体的(F₂⁻)_H心的光谱性质基本相同。这与 Pollock 等报道的实验结果相同^[6]。然而, 将经上述条件处理的 Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 晶体在 $\sim 20^\circ\text{C}$ 暗室放置 24 h 后, $x < 0.002$ 晶体 F₂⁻ 型心的光谱性质没有发生显著变化; 而 $0.002 < x < 0.025$ 晶体 F₂⁻ 型心的光谱性质则发生了较为显著的变化, 吸收峰和发射峰都发生了较大的红移, 且半功率谱宽较 $x=0$ 明显拓宽。产生这一现象的原因, 作者认为, K⁺ 的存在抑制了 F₂⁻ 型心的形成, 使 Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 晶体 F₂⁻ 型心的形成较 NaCl(OH⁻) 中(F₂⁻)_H心的形成困难。沿用 NaCl(OH⁻) (F₂⁻)_H心的形成条件, F 带光的辐照剂量不够, 在晶体中首先形成不受 K⁺ 扰动的(F₂⁻)_H心和少量受 K⁺ 扰动的(F₂⁻)_{HA}心, 表现出具有与 NaCl(OH⁻):(F₂⁻)_H心相同的光谱性质。后经色心的室温平衡, 掺入的 K⁺ 起作用, 最终表现出不同于 NaCl(OH⁻):(F₂⁻)_H心的光谱性质。由于 K⁺ 的扰动作用较小, 而这种在 Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 晶体中形成的 F₂⁻ 型心又具有(F₂⁻)_H心两种不同光谱性质组态的特性。因而, 这种在 Na_{1-x}K_xCl(OH⁻) 晶体中形成的 F₂⁻ 型心应为(F₂⁻)_H心, 即 F 心和 O²⁻-F⁺ 结合的产物。

为使 F 心和 $O^{2-}-F^+$ 直接在 F 带光照射下结合成 $(F_2^+)_H$ 心, 并得到较高光密度的 $(F_2^+)_H$ 心, 作者延长了 F 带光的辐照时间, 以增加辐照剂量, 即将室温转型时间从 30 min 逐渐增长到 60 min (晶体厚度 1.5 mm), 液氮温度转型时间从 10 min 逐渐增长到 30 min。时间的确定则以最短时间获得具有稳定光谱性质、最高光密度的 $(F_2^+)_H$ 心为标准。表 1 列出了 $Na_{1-x}K_xCl(OH^-)$ 晶体中 $(F_2^+)_H$ 心的光谱性质随 x 变化的情况。

Table 1. The spectral properties of $(F_2^+)_H$ centers in $Na_{1-x}K_xCl(OH^-)$
(measured at 77 K, emission excited by $1.08 \mu m$ o Nd:YAP)

x		0	0.002	0.005	0.010	0.015	0.025	
$(F_2^+)_{H1}$	exposure time (min)	30	30	35	40	45	60	
	absorption	peak (μm)	1.04	1.04	1.06	1.08	1.09	1.11
		FWHM (eV)	0.208	0.208	0.209	0.211	0.214	0.219
	emission	peak (μm)	1.49	1.50	1.51	1.54	1.58	1.59
		FWHM (eV)	0.145	0.145	0.146	0.148	0.158	0.162
	$(F_2^+)_{H2}$	exposure time (min)	10	12	15	18	20	30
absorption		peak (μm)	1.09	1.10	1.11	1.13	1.16	1.18
		FWHM (eV)	0.253	0.253	0.255	0.257	0.260	0.263
emission		peak (μm)	1.57	1.57	1.57	1.59	1.65	1.68
		FWHM (eV)	0.136	0.136	0.139	0.144	0.153	0.156

3 分析与讨论

1) K^+ 和 Na^+ 离子半径、电负性不同, 在晶体中形成了一个弹性应力场^[6]。弹性应力场的存在增大了电子跃迁、迁移必须克服的势垒, 减少了 F 心生成 ($e+\square \rightarrow F$)、 OH^- 分解 ($OH^-+F \rightarrow O^{2-}-F^++H^0$) 和 $(F_2^+)_H$ 心形成 ($F+O^{2-}-F^+ \rightarrow (F_2^+)_H$) 的反应截面, 降低了反应速度, 从而, 增加了附加着色的难度, 增长了 $(F_2^+)_H$ 心的生成时间。当 K^+ 的含量较小时, K^+ 引起的弹性应力场较弱, K^+ 对 $(F_2^+)_H$ 心形成的抑制作用不显著, 而晶体所形成的 $(F_2^+)_H$ 心可认为是 NaCl 的 $(F_2^+)_H$ 和少量在 K^+ 附近形成的 $(F_2^+)_{HA}$ 心的迭加。由于 K^+ 的掺杂扰动效应较小, 使 K^+ 扰动的 $(F_2^+)_H$ 心表现出与未受扰动的 $(F_2^+)_H$ 心相似的光谱性质^[3], 也使得 $Na_{1-x}K_xCl(OH^-)$ 晶体表现出现与 $x=0$ 时基本相同的光谱性质。随着 x 的增大, K^+ 离子引起的弹性应力场的增强, K^+ 对 $(F_2^+)_H$ 心形成的抑制作用就越来越显著。而弹性应力场的增强, 必将引起晶体极化率的增大^[7], 按照沉浸在连续介质中 H_2^+ 氢分子离子模型, $(F_2^+)_H$ 心的吸收峰和发射峰必将发生红移, 并随 x 的增大, 红移现象越来越明显。晶体中 F 心带的红移、 $O^{2-}-F^+$ 偶极子吸收带的紫移也是这种弹性应力场的作用的结果。

2) 由于 K^+ 与 Na^+ 不等量, $Na_{1-x}K_xCl(OH^-)$ 晶体中的复合晶格场可认为是 NaCl 晶体场迭加上一个与之不等周期、由 K^+ 离子引起的弹性应力场。在稀 K^+ 区, 弹性应力场弱, $F+O^{2-}-F^+ \rightarrow (F_2^+)_H$ 反应截面大, $(F_2^+)_H$ 心必然首先在稀 K^+ 区形成, 从而使晶体在 F 带光辐照剂量不够的情况下表现出来 NaCl(OH^-): $(F_2^+)_H$ 晶体的光谱性质。室温放置时, 原先在稀 K^+ 区由于形成 $(F_2^+)_H$ 心而耗费了部分 F 心, 造成晶体中 F 心的分布不均匀性, F 心将通过热扩散以达到室温下新的平衡。部分 F 心在热扩散过程中为富 K^+ 区中 $O^{2-}-F^+$ 近邻的阴离子空位所捕获而形成 $(F_2^+)_H$ 心, 而原先在稀 K^+ 区形成的 $(F_2^+)_H$ 心在室温下部份心经热分解 ($(F_2^+)_H \xrightarrow{KT} F+O^{2-}-F^+$) 使其浓度有所下降。室温动态平衡的结果使 $Na_{1-x}K_xCl(OH^-)$: $(F_2^+)_H$ 晶体在放

置一段时间后表现出不同于 $\text{NaCl}(\text{OH}^-):(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 色心晶体的光谱性质。应该指出, 这种靠室温动态平衡而获得的 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心光密度不高。而且, F 心在热扩散过程中将有一部分为其它缺陷所捕获而形成 F_2 心, 导致了晶体非激活损耗的加大。

在 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体中, $(\text{F}_2^-)_{\text{H}_1}$ 转化为 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}_2}$ 的转化效率约近为 100%。而在 $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}(\text{OH}^-)$ ($x \neq 0$) 中, 若室温转型时 F 带光辐照剂量足够, 也就是, F 心和 $\text{O}^{2-}-\text{F}^+$ 偶极子在转型条件时尽可能结合成 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心(继续辐照, $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心光密度不再增大), $(\text{F}_2^-)_{\text{H}_1}$ 心的转化效率也约为 100%。但若 F 带光辐照剂量不够, 增加液氮温度 F 带光辐照时间, $(\text{F}_2^-)_{\text{H}_2}$ 心的浓度可以大于 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}_1}$ 心的浓度。而这在 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心的形成过程中是极少见的。液氮温度下 F 心经跃迁、迁移、并与 $\text{O}^{2-}-\text{F}^+$ 结合形成 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心是很难理解的。比较可以理解的解释是, 由于弹性应力场的存在, 缺陷、电子的跃迁、迁移速度减慢, $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}(\text{OH}^-)$ 晶体中的电子除被束缚于阴离子空位而形成 F 心外, 尚有一部分电子未被格位所束缚。液氮温度 F 光辐照下, 这部分电子经迁移(迁移所需能量较跃迁小)为少量在近邻位置具有阴离子空位的 $\text{O}^{2-}-\text{F}^+$ 所捕获而形成 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心, 从而使 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}_2}$ 心的浓度大于 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}_1}$ 心的浓度。然而, 由于可利用的阴离子空位和未被束缚的电子有限, 这种情况所形成的 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心光密度总比室温辐照完全所形成的 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心的光密度小。实验证实了上述分析。不但室温辐照不完全难以形成较高光密度的 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心, 而且如果液氮温度辐照剂量不够, 晶体还将形成较大浓度的 F^- 心, 导致了晶体非激活损耗的增大。

3) 随着 x 的增大, 要生长出 $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}(\text{OH}^-)$ 复合基质匀材料难度增大。由于晶体非单晶化成分的增大, 损耗也将增大, 给实验关于 $x > 0.025$ $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心的形成和 K^+ 对其光谱性质的影响研究增加了难度。因而, 1 未能给出 $x > 0.025$ 时 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心的光谱性质。实验还发现, 在单晶化程度不高的晶体中, $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}(\text{OH}^-)$ 晶体 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心的发射谱在 $1.77 \mu\text{m}$ 处迭加上一个较为锐利的发射峰, 如图 3 所示。 $1.77 \mu\text{m}$ 峰恰为 $\text{KCl}(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ 晶体 $(\text{F}_2^-)_{\text{AH}}$ 心的发射峰^[8, 9]。作者认为这个峰本质上属 $\text{KCl}(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ 晶体 $(\text{F}_2^-)_{\text{AH}}$ 心。由于晶体局部存在着 K^+ 离子数大于 Na^+ 离子数的区域, 因而在这个区域形成了 $\text{KCl}(\text{Na}^+, \text{OH}^-):(\text{F}_2^-)_{\text{AH}}$ 心, $1.08 \mu\text{m}$ 线激发, 电-声作用将能量传递给这个心而发射出这一较锐利的发射峰。

4) 从表 1 可以看出, 随着 x 的增大, 发射谱被显著拓宽。实验结果为利用同一泵浦源拓宽单一晶体的发射波长范围提供了依据。随着晶体质量的提高、非激活损耗的降低、 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心荧光效率的改善, 研制出具有实用价值、更宽波长可调谐范围的 $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}(\text{OH}^-):(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 型色心激光复合基质晶体材料是可能的。

4 结 论

1) 当 K^+ 的含量 $x < 0.002$, K^+ 对 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心的形成及其光谱性质(吸收谱和发射谱)不产生明显的影响。

2) 当 $0.002 < x < 0.025$, K^+ 的存在, 增加了基质晶体生长的难度, 抑制了 $(\text{F}_2^-)_{\text{H}}$ 心的形

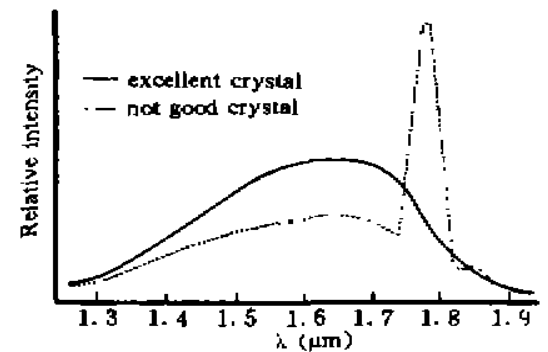


Fig. 3 Influence of crystal quality on emission (excited at $1.08 \mu\text{m}$, $x = 0.018$)

成, 实验表明, K^+ 的存在改变了 $(F_2^+)_n$ 心的光谱性质, 使其吸收峰和发射峰都发生了红移, 也使得光谱的半功率谱宽拓宽了。 K^+ 离子对 $(F_2^+)_n$ 心的形成及其光谱性质的影响随着 x 的增大而增大。利用弹性应力场的分析方法可定性解释这一现象。

3) 文中关于 K^+ 对 $(F_2^+)_n$ 心的形成及其光谱性质的影响的研究结果修正了 Pollock 等研究结果。所得结果为利用同一泵浦、同一晶体材料获得更宽的波长可调谐范围的 F_2^+ 型色心激光提供了实验依据。

化学分析由我所肖子敬、苏剑雄同志完成。作者谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] C. R. Pollock, Optical properties of laser-active color centers. *J. Lumin.*, 1986, 35(1): 65~78
- [2] 吴季怀, 许承晃, 邱继展等, $NaCl(OH^-):(F_2^+)_n$ 色心激光晶体. 华侨大学学报, 1990, 11(3): 222~228
- [3] 吴季怀, 许承晃, 邱继展等, $NaCl:(F_2^+)_n$ 色心晶体的制备及性质. 功能材料, 1992, 23(4): 225~229
- [4] 林碧洲, 许承晃, 邱继展, $Na_{1-x}K_xCl(OH^-)$ 复合基质晶体生长. 华侨大学学报, 1994, 15(4): 401~404
- [5] 林碧洲, 许承晃, 吴季怀等, 低温宽带 $NaCl(OH^-):(F_2^+)_n$ 色心激光的实验研究. 光学学报, 1994, 14(4): 346~350
- [6] E. Georgiou, C. R. Pollock, Cation impurity effects on $F_2^+O^{2-}$ color-center formation in NaCl. *Phys. Rev. (B)*, 1989, 39(14): 10412~10414
- [7] 朱诗尧, 方俊鑫, 折射率与电声子相互作用的关系. 光学学报, 1987, 7(6): 534~543
- [8] Chen G-F, Xu C-H, Qiu J-Z *et al.*, Infrared continuous wavelength tunable $(KCl:Na^+, OH^-):(F_2^+)_n$ color center laser. *Chin. J. Laser*, 1992, B1(6): 493~497
- [9] Lin B-Z, Xu C-H, Qiu J-Z *et al.*, Formation of two F_2^+ -like centers coexisting in $KCl:Li^+, Na^+, OH^-$ crystal. *Chin. Phys. Lett.*, 1994, 11(10): 623~625

Effects of K^+ -Ion on Formation and Optical Properties of F_2^+ -Like Color Centers in $NaCl(OH^-)$

Lin Bizhou Xu Chenghuang Qiu Jizhan Wu Jihuai
(Institute of Material Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

(Received 27 November 1994; revised 24 February 1995)

Abstract The effects of K^+ -ion on F_2^+ -like color-center formation and optical properties in OH^- -doped NaCl crystal are studied. The experiments show that K^+ -ion suppresses the formation of F_2^+ -like centers and makes their absorption and emission spectra broaden and red-shift. With more dopants, the effect is stronger. The results suggested a correction on those given by C. R. Pollock group. As the FWHM of emission is increasing with K^+ dopants, it is possible to prepare F_2^+ -like centers in complex host $Na_{1-x}K_xCl(OH^-)$ crystal as a laser medium.

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