

色心激光器

张志三

(中国科学院物理研究所)

调频染料激光器的发展对于激光光谱学, 激光化学, 激光生物学的研究起了很大的促进作用。但是, 在波长大于 $1\mu\text{m}$ 的光谱区域, 在目前很难找到稳定的染料来制造激光器, 因为在室温下染料溶液的稳定性随着波长的增加而迅速减低。近红外光谱区域的另一种调频激光器为参量振荡器, 但是, 这种器件制造起来比较麻烦, 并且也难于满足高分辨率光谱学的要求。

近年来, 发现卤化碱晶体中的某些色心很适合作为近红外的调频激光器的材料^[1], 从而发展出一种新型激光器——色心激光器。色心激光器有许多优点, 例如易于制成单模器件, 激光的线宽极窄(为几十个kHz)等。这对于近红外区域高分辨率分子光谱学, 光纤通讯, 污染的监测, 窄带隙的半导体物理学都有重要的应用价值。此外, 色心激光器的装置比染料激光器的装置还要简单, 易于操作, 因此色心激光器颇为引人注目, 发展是很快的。

卤化碱晶体中的色心^[2]

纯卤化碱晶体在可见光谱区域是透明的, 但经过化学或物理方法处理后, 它们可以具有各种颜色, 例如氯化钠晶体在钠蒸气中加热后, 晶体则变为黄色。以 X 射线或 γ 射线来照射卤化碱晶体时, 晶体也可以呈现各种颜色。当这类晶体有了颜色时, 我们就说它们有了色心。研究证明: 色心为能够吸收光的一种晶格缺陷。最简单的色心被称为 F 心。所谓 F 心者, 乃是一个电子被束缚于负离子空位上。这一模型已由许多事实所证明。F 心的光泵循环方式可由图 1 来表示。这个循环包括四个步骤: (i) 从类 s 基态 0 到类 p 第一激发态 1 的激发; (ii)

从能级 1 到弛豫激发能级 2 的弛豫过程; (iii) 从弛豫激发能级 2 到能级 3 的发射; (iv) 从能级 3 又回到基能级 0 的弛豫过程。在 F 心的这个循环中, 由于第三步的发光几率极小, 所以在目前看来, 利用 F 心作为激光器的材料并不合适。

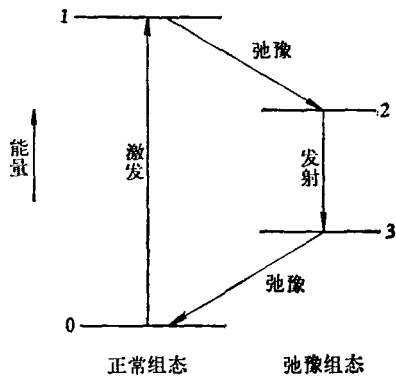


图 1 F 心的光泵循环

如果 F 心的六个最近邻离子之一为另一种不同的碱离子所取代时, 就形成 F_A 心, 如图 2 左上方所示。根据 F_A 心的弛豫行为 F_A 心可以分为两类: 类型 I 的 F_A 心保留一个单个空位, 在这一点上, 它们的行为几乎同寻常的 F 心并没有区别, 因而也并不特别适合作为激光器的材料。但是类型 II 的 F_A 心就不同了; 在光学激发之后, 它们弛豫成双井组态, 如图 2 右上方所示。在图 2 的下方表示出相应的能级图。从图中可以看出, $F_A(II)$ 心在弛豫之后的系统中, 在两个吸引中心之间有一个负电荷, 这同 $F_A(I)$ 心是有所不同的。实验与理论都证明 $F_A(II)$ 心很适合于制造红外调频激光器。

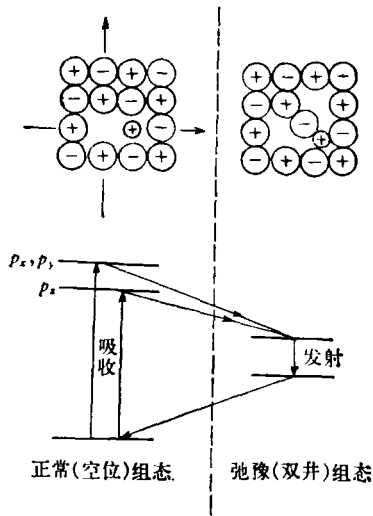


图 2 上图为 $F_A(II)$ 心的正常组态与弛豫了的双井组态。下图为相关的能级。在正常组态中，杂质离子的存在引起 p_z 轨道不同于 p_x 与 p_y 轨道，从而吸收光谱显示出分裂来

另一种适合于制造红外调频激光器的色心为 F_2^+ 心^[3]。 F_2^+ 心是由 F_2 心经过电离辐射处理之后转化而成的。这种色心由两个空位及一个电子所组成。这种色心的离子组态表示在图 3 中。对于 F_2^+ 心而言，弛豫的结果仅仅是稍稍增加了两个空位之间的距离。 F_2^+ 的弛豫组态与 $F_A(II)$ 的弛豫组态颇为相似，正是因为这种相

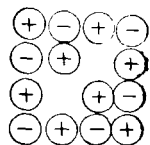


图 3 F_2^+ 心的离子组态

似， F_2^+ 心才是一种制造激光器的好材料。图 4 表示出 F_2^+ 心的能级图，能级的名称是参照氢分子离子 H_2^+ 而命名的^[3]。从制造激光器的观点来说，基态与第一激发态之间的跃迁 ($1s\sigma_g-2p\sigma_u$) 最为重要。这个跃迁的发射光谱可提供的调频范围在 $0.9-2.0\mu m$ 之间。另一方面，较高能量的发射 ($2p\pi_u-1s\sigma_g$) 对于研制激光器则实用价值不高^[3]。

在目前来说，适合于制造近红外调频激光器的色心还有 $F_B(II)$ 心^[4]。 F_B 心很相似于 F_A

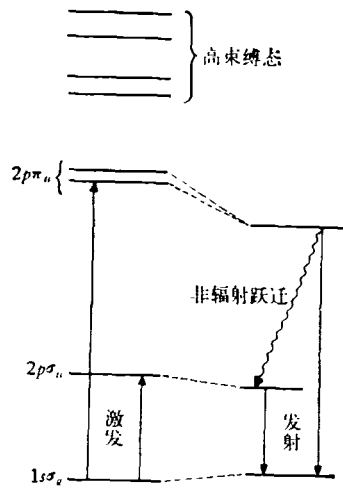


图 4 F_2^+ 心的能级图

心，其区别仅在于 F_B 心含有两个杂质金属离子，而 F_A 心只有一个杂质金属离子。 $F_B(II)$ 心的离子组态由图 5 表示（如果杂质离子沿着共同的 $[100]$ 轴时，则形成 $F_B(I)$ 心）。 $F_B(II)$ 心有可能把激光器的调频范围扩展到 $\lambda > \mu m$ 的区域，因为 $F_B(II)$ 心所发射的光子能量似乎是随着晶

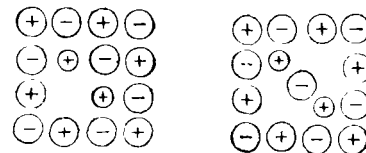


图 5 $F_B(II)$ 心的正常与弛豫组态

格大小的增加而减小。含有 $F_B(II)$ 心的最大晶格现在知道是 $RbCl$ 晶体^[5]。此外，含有重离子的晶格也易于形成 $F_B(II)$ 心，因此，在诸如 $RbBr$, RbI 等晶体中可能易于形成 $F_B(II)$ 心。

除了上述的各种色心之外，在卤化碱晶体中还有一些别的色心，其中应该提到的为 U 心。 U 心为一个 H^- 离子束缚于阴离子空位上。对已经含有 F 心的晶体在 H_2 的气氛中烘焙就可能形成 U 心。 U 心只吸收硬紫外线并且很稳定。它有可能成为制造激光器的一种材料。

色心激光器的光学腔

利用色心 $F_A(II)$ ($KCl:Li$, $RbCl:Li$) 与 $F_B(II)$ ($KCl:Na$, $RbCl:Na$) 所研制的色心激光

器多数采用了三个反射镜的光学腔^[6]。这种光学腔如图 6 所示。腔的长度约 60cm。以氩离子激光器或氦离子激光器作激发光源，这取决于所研究的晶体。激发功率在 1W 左右。晶体的温度一般为 77K。所用的晶体都具有高的光学质量；晶体的大小一般为 $2 \times 2 \times 2\text{mm}^3$ 。作为粗调频率的元件可以采用棱镜，双折射板或者光栅，但实验证明，用蓝宝石或者 SrTiO_3 制成的布儒斯特棱镜更好，因为它们引起的功率损耗最小。作为细调频率的元件可以利用反射率为 60%、厚度为 0.5mm 的法布里-珀罗标准具。

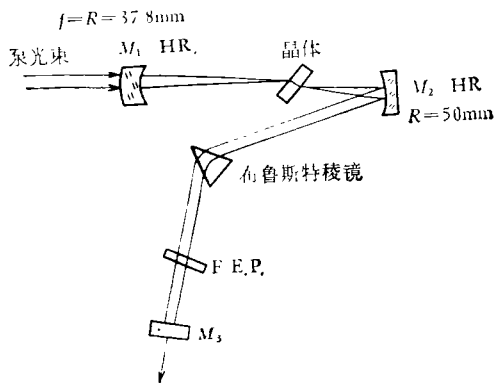


图 6 色心激光器的光学系统

由于这种标准具的功率损耗很小，单模输出的功率可达多模输出的 75%。单模输出功率约为几十个 mW，调频范围大约从 $2.2\mu\text{m}$ 到 $3.3\mu\text{m}$ ，用新的 $F_B(\text{II})$ 色心晶体可望达到 3.5 以至 $4\mu\text{m}$ 。在表 1 中给出 $F_A(\text{II})$ 及 $F_B(\text{II})$ 色心激光器的主要特性^[7]，这些研究结果看来是初步的。

表 1 色心激光器的主要参数

晶体色心的类型	KCl:Li $F_A(\text{II})$	RbCl:Li $F_A(\text{II})$	KCl:Na $F_B(\text{II})$	RbCl:Na $F_B(\text{II})$
泵激光器 泵波长(nm)	氩 531 氦 514 647	氩 647, 676	氩 470-530 氦 568	氩 647, 676
泵功率 (mW)	13	100	20	26
输出功率 (mW)	85	6	20	6
斜率效率	7.7%	2%	2.3%	2.1%
调频范围 (μm)	2.5-2.9	2.75-3.05	2.25-2.60	2.5-2.9

在色心激光器的研究中，采用的另一种光学腔如图 7 所示^[8]。所用的材料为 LiF 中的 F_2^+

心与 F_2^- 心。泵源为 YAG: Nd^{3+} 激光器 ($\lambda = 1.06\mu\text{m}$) 或红宝石激光器 ($\lambda = 0.69\mu\text{m}$)。光学腔或者由两个平面镜组成或者由一个平面镜及一个光栅组成。借助于光栅可以调变激光的波长。调变范围为 $0.6-1.26\mu\text{m}$ 。对于这种激光器的初步测量结果列于表 2 中。

表 2 F_2^+ 与 F_2^- 色心激光器的测量结果

色心的类型	泵波长 (μm)	振荡波长 范围(μm)	效率 (%)	输出功率 (MW)
F_2^+	0.69	0.88-1.13	2	0.3
F_2^-	0.69 1.06	1.12-1.26	0.75 2	0.1 0.015

应该说明的是：在图 7 的装置中，输出的激光波长为固定的， $\lambda = 1.17\mu\text{m}$ 。如改成调频激光器时，则反射镜 4 应代换为光栅；并且可采用横向激发的方式。

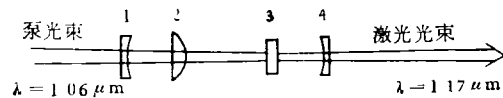


图 7 LiF 中的 F_2^- 色心激光器的光学腔示意图

- 1——平面镜，对于 $1.06\mu\text{m}$ 透射率为 80%，对于 $1.17\mu\text{m}$ 透射率为 0.5%；
- 2——聚光透镜； 3——晶体；
- 4——反射镜，对于 $1.17\mu\text{m}$ 透射率为 2%

最近利用氮激光器泵的染料激光器作为色心激光器的泵源，也得到了近红外可调的激光^[9]。工作物质为 KCl:Li 中的 $F_A(\text{II})$ 心。这种色心激光器的光学腔的设计如图 8 所示。泵源激光器所用的染料为罗丹明 B 加以甲酚紫，以便与在 6400\AA 附近的 $F_A(\text{II})$ 心的吸收带相

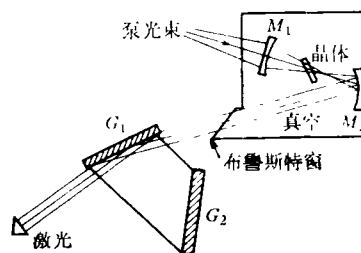


图 8 色心激光器的光学腔

配合。两个聚光镜 M_1 与 M_2 之间的距离为 5.1 cm, 晶体放置在中间。一对两英寸光栅 G_1 与 G_2 作为第一级的选频元件。 G_1 是近于掠射入射的并作为光束扩展元件, 而 G_2 为利特罗装置的, 进一步加大色散以作为调频元件。掠射入射的镜反射即为激光器的输出。可以看出这种光学腔很相似于在 CW 工作中经常采用的折迭腔^[10]。这种色心激光器的一个明显优点是装置简单, 只要实验室具有氮激光器就可以制成这种色心激光器。目前在这种激光器所测得主要结果是: 峰值功率为 100W, 带宽为 0.03cm^{-1} , 能量转换效率为 2%, 调频范围大约在 $2.6\text{--}2.73\mu\text{m}$ 之间, 这个范围小于 CW 色心激光器, 这可能是由于两光栅耦合在一起时, 反射率较低的原因。在提高输出功率方面可以采用振荡器与放大器的组合装置。这样就便于在近红外光谱区域进行非线性的实验了。

色心激光器的一个重要发展

上面所讨论的色心激光器不论是 CW 器件还是脉冲器件都需要把晶体冷却到液氮温度, 这是因为色心在室温下是不稳定的, 并且晶体具有吸显性。这种情况对于某些应用是不利的, 例如在腔内光谱学技术上就很难应用色心激光器, 而腔内光谱学技术对于提高光谱探测的灵敏度是近年来经常采用的有效方法。最近发现, 利用掺以杂质 OH 的方法可使 LiF 中的 F_2^+ 心稳定下来, 从而使得这种色心激光器在室温下可以工作^[11]。杂质 OH 的存在可由红外吸收光谱来控制。 F_2^+ 心的产生是在 330K 时以 γ 射线来照射 LiF 晶体来完成的。这种色心激光器利用了红宝石激光器作为泵源, 采用纵向激发的方式。晶体的长度为 2.5cm, 截面为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 。色心激光器的振荡光谱范围为 $0.81\text{--}1.13\mu\text{m}$ 。这同由杂质 OH 所稳定的 F_2^+ 的荧光光带的轮廓完全符合。因此, 可以认为激光器的振荡是由这种色心的受激跃迁产生的。在室温下的振荡阈约为 $75\text{kW}/\text{cm}^2$, 这应该说是比较低的。反射镜的反射率为 99% 与 96%。

现在看来也有可能把卤化碱晶体中的其它色心稳定下来, 例如在 LiF 中掺以 Li_2O 可以使

R^- 心及 F_2^- 心稳定下来。目前这种工作尚处于初期发展阶段。可以预计以后还会有新的发展。

色心激光器的线宽

卤化碱晶体色心激光器所发射出来的谱线宽度是均匀增宽的, 因此只利用单个法布里-珀罗标准具就可以得到单模的激光输出。单模输出的线宽取决于光学腔内的光程起伏。同染料激光器相似, 这种起伏来自激光器的机械不稳定性及晶体的温度不稳定性; 而晶体的温度不稳定性又来自泵激光器的输出功率的起伏及冷却系统的温度变化。如果令 $\Delta\nu_m, \Delta\nu_p, \Delta\nu_T$ 分别表示机械不稳定性, 泵功率起伏以及冷却系统的温度变化所引起的谱线增宽, 则色心激光器的激光线宽等于

$$\Delta\nu = \sqrt{\Delta\nu_m^2 + \Delta\nu_p^2 + \Delta\nu_T^2}.$$

在这个表示式中, 假设各种增宽是互不相干的。如果装置中的机械稳定度为 10^{-10} , 则在近红外区域产生的线宽为 10kHz, 而这种稳定度是可以作到的。线宽 $\Delta\nu_T$ 容易估计, 它依赖于大气压力的变化, 因为大气压力决定了沸腾的氮的温度, 在实际情况中, 这种线宽也是很小的, 约为 10kHz 左右。泵功率的起伏所引起的线宽就比较大, 据估计, 泵功率有 1mW 的变化, 所引起的线宽约有 20kHz。因此, 如果实验条件得到细心的安排, 得到 25kHz 的线宽是可能的^[12]。对比起染料激光器的激光线宽减小了两个数量级。这样窄的激光线宽对于高分辨率光谱学极为有用, 并且用于稳频激光器中也是大有前途的。

在色心激光器的应用中, 色心激光器输出功率的稳定性也是个重要问题。在这方面, 如果激光器的机械稳定性得到满意的解决, 则泵功率的起伏仍应尽量地减小。在这个问题上, 连续波操作的方式是比脉冲操作方式为佳, 因为脉冲泵源的稳定性是比较难于控制的。

总起来说, 色心激光器为一种新型的近红外调频激光器, 目前正在不断地发展。可以利用的色心是多种多样的, 调频范围也不断得到扩展。应该说这种激光器具有光明的前景。

参 考 文 献

- [1] L. F. Mollenauer, D. H. Olsen, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 3109.
- [2] *Physics of Color Centers*, edited by W. B. Fowler, (1968).
- [3] M. A. Aegerter, F. Lüty, *Phys. Status Solidi*, **43**(1971), 244.
- [4] N. Nishimaki, Y. Matsusaka, Y. Doi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**(1972), 424.
- [5] H. Ohkusa, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **46**(1970), 11.
- [6] G. Litfin, R. Beigang, H. Welling, *Appl. Phys. Letters*, **31**(1977), 381; G. Litfin, R. Beigang, *J. Phys. E*, **11**(1978), 984.
- [7] *Laser Spectr.*, III, ed. J. L. Hall, J. L. Carlota, (1977), p. 373.
- [8] Ю. Л. Гусев, С. И. Маренников, С. Ю. Ново-жилов, *Квантовая Электроника*, **5**(1979), 1685.
- [9] D. J. Jackson, J. E. Lawler, T. W. Häusch, *Optics Commun.*, **29**(1979), 357.
- [10] К. Р. Герман, *Optics Letters*, **4**(1979), 68.
- [11] В. М. Баев, В. Ф. Тамалин, Б. А. Лобанов, Е. Ф. Мартынович, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, В. М. Хулучуров, *Квантовая Электроника*, **6**(1979), 92.
- [12] R. Beigang, G. Litfin, H. Welling, *Optics Commun.*, **22**(1977), 269.

超 离 子 导 体

林 磊

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

普通的离子晶体,例如岩盐,在室温下的电导率为 $10^{-15}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. 另一方面,存在一系列的所谓超离子导体(superionic conductor),或称快离子导体(fast ionic conductor),其离子电导率 σ 可达 $1(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,与液体电解质相近. 在这类超离子导体中,电子电导率只为离子电导率的 10^{-5} .

在图 1 所列出的材料中,除 AgBr 与 AgCl 为“正常”的离子导体外,其余在高温下都属于超离子导体. 从图 1 可以看出下列几个特点:(1)与一般离子导体一样, $\sigma \approx \frac{1}{T} \exp(-E/kT)$;(2)与一般离子导体相反,在超离子导电相情况下, σ 随温度的变化较慢,激活能 E 大约为 0.1eV/粒子,是比较小的;(3)与 AgBr 和 AgCl 在熔点时的电导率相比较,超离子导体的电导率只高一、两个数量级;(4)在一些超离子导体中, σ 在某个温度发生转折. 这些相变点可以是一级的(即 σ 有跃变)或二级的(即 σ

连续改变,但斜率有突变). 有时只有一个相变点(如 AgI),但也可能有两个(如 RbAg_4I_5). 此外,超离子导体还有一个特点,它们的输运性质对杂质并不敏感. 所有这些特点,以及下文要提到的其他方面的性质,将为我们了解超离子导体的物理图象提供线索.

超离子导体的发现,已有相当长一段时间. 1834 年, Faraday 首先观察到 Ag_2S 固体有相当高的电导率. 本世纪初,人们发现了相当数目的离子导体在 $100-200^\circ\text{C}$ 之间有异常高的离子电导率. 在三十年代,对超离子导体 $\alpha\text{-AgI}$ 和 $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ 的研究,揭示了它们结构上的特征,但一直未引起重视. 正如固体物理在过去三十年的发展历史所表明的那样,实用上的需要是推动某种材料研究的最大动力. 超离子导体研究的发展也不例外.

在六十年代中期,为了提高能源的利用率,设计以电力代替汽油作动力的汽车,需要寻找一种效率高、使用方便的储电方式,超离子导体的研究才真正提到日程上来. 1966 年, RbAg_4I_5 及 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等离子导电性很高的材料相继发现,也使这些目标变得更为实际.

超离子导体的一个主要应用是用作固体电解质(solid electrolyte). 图 2 是钠-硫电池的一个模型. 超离子导体 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在这里起通透膜的作用. 这个电池的工作温度是 300°C , 钠与硫为液体. 化学反应 $2\text{Na} + 3\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}$, 所产生的能量直接转换为电能. 能量密度约为 760