
激光材料

于福熹 邓佩珍 著

上海科学技术出版社

激 光 材 料

千福熹 邓佩珍 著

上海科学技术出版社

激 光 材 料

干福熹 邓佩珍 著

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所经销 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 13 插页 4 字数 339,000

1996 年 12 月第 1 版 1996 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2,000

ISBN 7-5323-4178-X/TN·72

定价: 28.40 元

内 容 提 要

本书主要介绍以光泵方式的离子激活的固体激光材料。全书总结了作者与他们的研究集体 30 多年来在激光材料领域的研究成果;系统地介绍了有关激光玻璃和激光晶体的结构、性质、工艺和应用;着重总结了作者在激光材料的光谱、物理、结构和缺陷以及新的激光玻璃和激光晶体方面的研究成果,显示了我国在该领域中的研究水平。

本书可供从事固体激光和激光材料、固体物理、固体材料研究和生产的科技人员阅读;也可供大专院校有关专业的师生学习参考。

序 言

激光材料主要指激光工作物质,是激光器的核心。气体激光的工作介质,如惰性气体和双原子分子气体比较简单,一般不专门讨论。所以激光材料主要是凝聚态物质,以固体激光材料为主,有机染料为主要的液态激光材料。固体激光材料又分为电激励方式的半导体材料和用光泵方式的金属离子为激活中心的电介质材料。因为电激励半导体激光器和光泵固体激光器的结构有很大的不同,而半导体激光材料往往是薄膜,半导体材料与器件制作密切相关,所以半导体激光材料通常在半导体激光器中介绍。所以这里介绍的激光材料就以光泵方式的离子激活的固体激光材料为主。作者长期从事离子激活的固体激光材料的研究与开发工作,所以本书就以此为主要内容。

1960年发明的第一台激光器是固体激光器——红宝石激光器。至今固体激光器在各种各样的激光器中仍占主导地位,应用于工业、医学、国防、科学研究等各个领域。激光材料是发展固体激光器中的核心问题。30多年来美国和原苏联在研究和发展固体激光材料中占主要地位。苏联在70年代末已有有关激光材料的专著出现:如“激光晶体”(A. A. kaminskii "Laser Crystals" 1979年,俄、英文),“磷酸盐激光玻璃”(М. Е. Жаботинский, лазерные фосфатные стекла, 1980)。美国在激光材料方面的论著都编辑在激光手册中,如 M. Bass 和 M. L. Stich 主编 "Laser Handbook"(1985)。因此,从80年代中期以后全面叙述激光材料的书籍,至今尚未出现。1983年 Springer-Verlag 出版公司物理部曾约请 A. Mooradin(美国)、A. A. Kaminskii(原苏联)和干福熹(中国)合写一本激光材料专著,但当时因各种原因而未写成。

我国研制出晶体激光器和玻璃激光器仅迟于国外发明第一台固体激光器一二年,而且激光材料皆为我国自己研制出来的。激光材料在中国得到较快的发展,目前国内制作和生产的固体激光器所用的激光材料都是自己开发和生产的。30多年来作者与他们的研究集体长期从事激光玻璃和激光晶体的研究和开发。早期的研究成果曾先后以研究报告的形式内部发表,如中国科学院上海光学精密机械研究所研究报告集:第二集(激光钕玻璃)1974;第八集(激光材料与元件)1980。作者也在国内外科技期刊上公开发表过有关激光材料百余篇文章。本书实际上是作者所在的研究集体在激光材料领域的研究成果的总结,凝聚了大家的智慧和努力。书中系统地介绍了有关激光玻璃和激光晶体的结构、性质、工艺和应用,但着重总结了作者所主要从事的科学研究工作,即激光材料的光谱、物理、结构和缺陷以及新的激光玻璃和激光晶体等。写作中虽然力求使本书内容能保持系统性和完整性,也引用了不少国内外公开发表的研究结果,但由于作者了解的面和专业知识的局限性,可能遗漏不少重要的内容,希望读者,特别是从事激光材料研究、开发和生产的专业人员指正。

在本书即将出版之际,作者要感谢同事顾冬红先生,他为此做了很多细致的绘图和编务工作。我们的学生陈启婴、王勃、刘建华、徐军、唐福龙、唐晓东等协力整理中文版书稿,在此表示衷心感谢。

干福熹

邓佩珍

1994年10月于上海

目 录

激光材料的光学光谱

第一章 顺磁离子在电介质固体中的光学光谱·····	2
第一节 能级·····	2
第二节 电子跃迁过程·····	10
第三节 光谱线形和变宽·····	12
第四节 能量转移过程·····	14
第二章 过渡金属离子(3d, 4d)在电介质固体中的光谱·····	18
第一节 过渡金属离子在无机晶体中的光谱性能·····	18
第二节 过渡金属离子在无机玻璃中的光谱性能·····	50
第三章 稀土离子在电介质固体中的光谱·····	71
第一节 电子能态·····	71
第二节 辐射跃迁·····	77
第三节 无辐射跃迁·····	88
第四节 激光选择激发和时间分辨光谱·····	106
第五节 频率上转换·····	109

激光材料物理

第四章 激光原理·····	118
第一节 激光的产生·····	118
第二节 激光的放大·····	122
第三节 短脉冲激光的产生·····	125
第五章 激光材料的物理性质·····	132
第一节 晶体结构和对称性·····	132
第二节 热和机械性质·····	137
第三节 光学性质·····	141
第六章 激光材料的非线性光学性质·····	151

第一节	激光与物质相互作用	151
第二节	非线性折射率的测量	154
第三节	非线性折射率的计算	157
第四节	非线性折射率的频率依赖关系	163
第五节	激光材料中非线性光学效应	165
第七章	激光材料中激光引起的破坏	169
第一节	玻璃中激光引起的破坏	169
第二节	晶体中激光引起的破坏	175
第八章	激光材料的缺陷	187
第一节	检测方法	187
第二节	点缺陷和线缺陷的形成	197
第三节	Nd:YAG 晶体的缺陷	206
第四节	Cr:BeAl ₂ O ₄ 晶体的缺陷	219
第五节	白宝石、红宝石和钛宝石晶体的缺陷	224
第六节	掺铬橄榄石晶体的缺陷	230
第七节	激光玻璃的缺陷	233

激 光 晶 体

第九章	激光晶体的晶体生长和结构化学	242
第一节	激光晶体的晶体生长技术	242
第二节	激光晶体的结构化学	251
第十章	掺稀土离子的激光晶体	256
第一节	掺稀土离子晶体的激光发射	256
第二节	掺 Nd ³⁺ 离子激光晶体	258
第三节	掺 Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Ho ³⁺ 离子激光晶体	268
第四节	掺 Pr ³⁺ 和 Yb ³⁺ 离子激光晶体	273
第十一章	掺过渡金属离子的激光晶体	279
第一节	掺过渡金属离子(TM)晶体的激光发射	279
第二节	掺 Cr ³⁺ 和 V ²⁺ 离子的激光晶体	281
第三节	掺 Ti ³⁺ 离子的激光晶体	287
第四节	掺 Co ²⁺ 和 Ni ²⁺ 离子的激光晶体	289
第五节	掺 Cr ⁴⁺ 离子的激光晶体	292
第十二章	可调谐激光晶体	294

第一节	波长可调谐的激光发射	295
第二节	振荡激光的增益	296
第三节	掺钛蓝宝石激光晶体	297
第四节	掺铬橄榄石和钇铝石榴石激光晶体	306
第五节	掺铬铝酸铍激光晶体	310
第六节	掺铬氟铝酸盐激光晶体	313
第七节	掺稀土离子可调谐激光晶体	315

激 光 玻 璃

第十三章	激光玻璃的结构和激光发射	322
第一节	激光基质玻璃的结构和生成	322
第二节	激光玻璃中稀土离子的格位结构	333
第三节	掺稀土离子玻璃的激光发射	342
第四节	钇激光玻璃	345
第十四章	激光钕玻璃	351
第一节	激光钕玻璃的发展历史	351
第二节	激光钕玻璃的制备工艺	360
第三节	激光钕玻璃的激光性能	363
第四节	激光钕玻璃的新发展	373
第十五章	激光玻璃纤维	382
第一节	掺稀土离子石英玻璃纤维	382
第二节	掺稀土离子氟化物玻璃纤维	392

激光材料的 光学光谱

第一章 顺磁离子在电介质 固体中的光学光谱

激光材料的光学光谱主要集中于电介质固体中(晶体和玻璃)电子中心(即顺磁中心, 包括过渡族和稀土族金属离子)与光辐射的相互作用。本章主要介绍电子光谱的基础, 详尽阐述过渡金属离子(3d 离子)和稀土金属离子(4f 离子)的光谱学性质。

第一节 能 级

这里主要讨论离子的电子态在固体中的能级分裂。这些能级主要是与离子的 $3d^n$ 和 $4f^n$ 电子组态相关, 而这些离子是激光材料中最重要的激活离子。

一、本征态

顺磁离子在固体中能级的能量 E 与本征波函数 ψ 可通过薛定谔方程求解:

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

这里顺磁离子的总哈密顿 H 为

$$H = H_{ic} + H_{esl} + H_{edl} + H_{dl} \quad (1.2)$$

其中, H_{ic} 为孤立中心的哈密顿, 在离子激活的玻璃和晶体中就是指自由离子的哈密顿 H_{fi} , H_{esl} 是指激活离子受配位场的静态作用, H_{dl} 为配位场的振动能量, 用声子模表示, H_{edl} 为激活中心受配位场的动态作用。自由离子的哈密顿 H_{fi} 可表示为:

$$H_{fi} = H_0 + H_e + H_{so} \quad (1.3)$$

其中, H_0 为每一光学活性的电子与球对称的离子核相互作用, H_e

为电子间的静电(库伦)相互作用,使电子组态形成不同的 L 和 S 项, H_{so} 为自旋与轨道相互作用,形成 J , M_J 项。

二、自由离子的能级

顺磁离子的能级用光谱项标记($^{2S+1}L_J$)。在多电子组态中,光谱项符号由多电子间的相互作用而形成的总角动量量子数 L 表示。 $L=0, 1, 2, 3, \dots$ 时,表示为 S, P, D, F, $\dots$ 符号左上角的指数表示多重态,即同一光谱支项的数目(也就是不同 J 值的数目)。当 $L>S$ 时,多重态由 $(2S+1)$ 决定; $L<S$ 时,由 $2L+1$ 决定。符号右下角的指数为 J 值,它由 L 与 S 相互作用(H_{so})产生,形成光谱支项。

各光谱项能级的能量高低由理论计算多电子间的相互作用得到。Slater, Condon 与 Shortley 等用 F_0 , F_2 及 F_4 (静电作用的径向积分)三个参数标记 d^n 电子组态各能级的位置,通称 Slater 参数。Racah 在群论的基础上,用 A , B , C 三个参数来标记,通称 Racah 参数。彼此间的关系为 $A=F_0-49F_4$, $B=F_2-5F_4$, $C=35F_4$ 。Racah 参数中 A 对所有能级是一样的,只起移动作用。

对 f^n 电子组态形成的各光谱项能量, Racah 用 E_0 , E_1 , E_2 和 E_3 四个参数表示, Slater 的参数还增加了 F_6 参数。相互的关系为:

$$E_0 = F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6,$$

$$E_1 = (70F_2 + 231F_4 + 2002F_6)/9,$$

$$E_2 = (F_2 - 3F_4 + 7F_6)/9,$$

$$E_3 = (5F_2 + 6F_4 - 91F_6)/3.$$

表 1.1 以 $3d^3(\text{Cr}^{3+})$ 与 $4f^3(\text{Nd}^{3+})$ 电子组态为例,表示各光谱项能量。各电子组态的 A , B , C 和 E_0 , E_1 , E_2 和 E_3 值可参考专著^[1,2]。

光谱支项的能级能量高低由多电子组态的电子与轨道相互作用(H_{so})的多重态分裂项(一般称 Lande 参数) ξ_n 表示:

$$\xi_{nl} = 5.8 \int_0^{\infty} \frac{R^2 du(r)}{r dr} dr \quad (1.4)$$

ξ_{nl} 值的大小一般与 $Z^2 a^2$ 成正比。其中 Z 为原子序数, a 为离子电价加 1。多重态分裂值对 $5f^n$ 及 $4f^n$ 电子组态很重要, ξ_{nl} 值在 $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 间; 对 d^n 电子组态较小, 如 $\xi_{3d} \approx 0.1 \sim 0.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_{4d} \approx 0.3 \sim 2.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_{5d} \approx 6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 。

表 1.1 $3d^3(\text{Cr}^{3+})$ 与 $4f^3(\text{Nd}^{3+})$ 电子组态的光谱项能量

电子组态	光谱项	能 级 能 量	电子组态	光谱项	能 级 能 量
$3d^3$	F	0	$4f^3$	$4I$	0
	$4P$	$15B$		$4F$	$21E_3$
	$2G$	$4B+3C$		$4G$	$33E_3$
	$2H$	$9B+3C$		$4D$	$54E_3$
	$2F$	$24B+3C$		$2H$	$3E_1+21E_2-3E_3$
	$2D$	$18B+3C$		$2K$	$3E_1-135E_2+10E_3$
				$2P$	$3E_1+10E_3$

三、配位场的作用

配位场理论是由晶格场理论演变过来的。晶格场理论由 Bethe 与 Van Vleck 作了理论研究^[3, 4], 它考虑激活离子与四周晶格的作用时完全是静电相互作用, 不考虑交换电子, 完全忽略了共价键的作用。对共价键的物质, 如有机物中的轨道能量问题, 一般用分子轨道理论来解决。大多数无机玻璃和晶体是极性共价键物质。配位场理论兼包并蓄了这两种理论, 将总的能级的分裂看成由于静电作用和 σ 键和 π 键的作用, 配位场理论可详见 Orgel, Jorgensen 和 Schlafer 等人的工作^[5~7]。

各种电子轨道都包含一定的等价轨道, 即轨道是简并的。 s 轨道的电子云是完全球对称的, 即波函数随与核距离变化是无方向性的, 等价轨道为 1。 p 轨道有三个等价轨道, 沿一定的节面上, 上下有两个圆球形, 节面分别为 xy , yz , zx 。由于 s 与 p 轨道上电子一般都是成键电子, 在形成离子键时, s 与 p 都是满壳层, 对形成

能级不起作用。

晶格场作用主要对内壳层未参与成键的 d 与 f 电子。d 轨道有五个等价轨道, 分别为 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 。f 轨道有七个等价轨道, 分别为 xyz , x^3 , y^3 , z^3 , $z(x^2-y^2)$, $y(x^2-z^2)$ 及 $x(y^2-z^2)$ 。由于 f^n 电子组态的 f 轨道外有 s, p, d 的电子屏蔽, 所以晶格场作用较小, 主要的配位场作用是对 d^n 电子组态。

在配位场的作用下, 简并的五个等价 d 轨道产生分裂, 分裂情况决定于配位体的对称性。由于未成键的 d 电子与带负电的配位体相排斥, 难于进入与金属离子和配位体相连方向的轨道上, 使这些方向上轨道的能量高于另一些轨道。图 1.1 表示在不同的对称条件下, d 轨道的能级分裂。能级分裂值($t_{2g}-e_g$)用 Δ 或 $10D_q$ 表示。配位场分裂的能级符号有两种, 即 Bethe 与 Mulliken 符号, 对应关系如下所示:

Bethe	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Mulliken	A_1	A_2	E	T_1	T_2
	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}

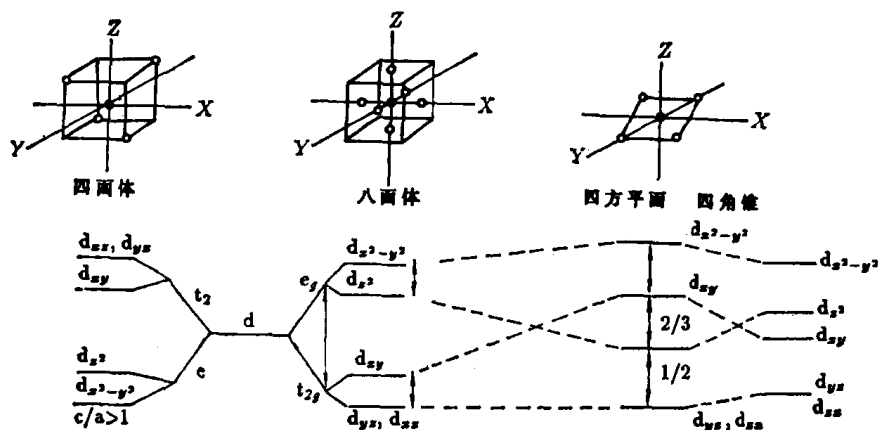


图 1.1 不同晶格场中 d 轨道的能级分裂

多电子组态(d^n)的光谱项在不同对称的配位场中的分裂数目和立方对称中的分裂支项见表 1.2 所列。

L 与 S 耦合后形成不同 J 值的光谱支项在配位场中的 Stark 分裂数目也与对称性有关, 见表 1.3。d 轨道的能量分裂值 Δ 的大小决定于配位体和中心金属离子的性质。应用静电理论或量子

表 1.2 不同对称配位场中光谱项分裂数以及在立方对称场中的光谱支项

光谱项	对 称 性			
	C_2	C_{4v}, D_{4v}	D_{6h}	O_h, T_d
S	1	1	1	1 A_{1g}
P	3	2	2	1 T_{1g}
D	5	4	3	2 $E_g + T_{2g}$
F	7	5	5	3 $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	9	6	6	4 $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

表 1.3 配位场的对称性与 Stark 分裂

对 称 性	Stark 分 裂 数 目									
立方: O_h, O, T_d T_h, T	i	1	1	2	3	4	4	6	6	7
	h	1	1	2	3	3	4	5	5	6
六方: $D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}$ $C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}$ D_{3v}, C_{3v}, S_6, C_3	i	1	2	3	5	6	7	9	10	11
	h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
四方: D_{4h}, D_4, C_{4v} C_4, D_{2d}, S_4	i	1	2	4	5	7	8	10	11	13
	h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
低对称: D_2, C_2 D_{2h}, C_2, I S_2, C_1	i	1	3	5	7	9	11	13	15	17
	h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
J 值	i	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	h	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2

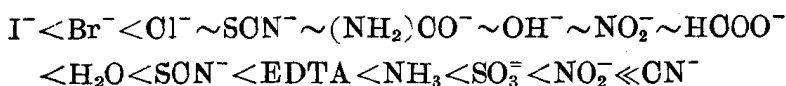
力学的微扰理论, 可以对能量分裂值作大致的估计。

$$\Delta = \frac{5eq\bar{r}^4}{3R^5} \quad \text{or} \quad \Delta = \frac{5e\mu\bar{r}^4}{R^6} \quad (1.5)$$

其中, r 为金属离子的核到 d 层电子的距离, R 为金属离子与配位体中心的距离, e 为电荷, μ 为配位体的偶极矩, q 为配位体的电荷。因此, 金属离子的性质可以归纳成以下几点:

- 1) 同一周期中电价相同的离子的 Δ 值相近;
- 2) 随离子电价升高, Δ 值上升;
- 3) 随周期增加, Δ 也增加。

配位体对分裂值 Δ 的影响, 一般讲随配位体的中心离子的半径减少而使作用增强, 常见的各种有机和无机配位体的作用依次为:



值得提出的是, 以上的顺序用静电理论是无法解释的, 因为从静电作用来看, 卤素无疑有比 H_2O 及 NH_3 更高的场强, OH^- 无论从电荷或极化率都比 H_2O 大, 而 Δ 值前者要比后者小。这里应该估计到配位体的 π 键作用。金属离子与配位体的 π 轨道相互作用, 需要应用分子轨道理论来作补充。所以在轨道波函数混杂不大时, 可用共价键因素 β 来表示这种影响。

由于共价键成分的增加, 使内电子间斥力下降, 所以 Racah 和 Landé 参数皆比相应的自由离子的数值为低, β 值可表达为:

$$\beta \approx B/B_f \approx C/C_f \approx \xi_{nl}/\xi_{nlf} \quad (1.6)$$

可见共价键愈强, β 值愈小。

所以, 从实验数据的经验分析, 可以归纳为:

$$\Delta = f(\text{配位体}) \times g(\text{中心离子}) \quad (1.7)$$

$$(1-\beta) = h(\text{配位体}) \times k(\text{中心离子}) \quad (1.8)$$

表 1.4 列举了一些配位体的 f , h 值以及中心离子的 g , k 值。

