

激光玻璃译文集

激 光 情 报 编 辑 组

一 九 七 三 年 三 月

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

前 言

一九六〇年第一台激光器问世不久,在一九六一年就出现了钕激活的钕冕玻璃激光器。随着激光技术的飞速发展,激光玻璃也越来越受到人们的重视。目前,激光玻璃,尤其是各种性能都较好的钕玻璃,已进入大型工业生产的阶段。钕玻璃棒的最大尺寸已超过 $\phi 100 \times 2000$ 毫米,在1.06微米波长上的非激活损耗已低于 0.001 厘米^{-1} 。利用优质的钕玻璃,激光器的输出能量已接近万焦耳的水平,能量效率最高可达6~8%。应用多级行波放大技术,输出功率可达 1×10^{12} 瓦/厘米²以上,脉冲宽度可以短到约1微微秒。另外,在提高钕玻璃激光器输出能量和输出功率的同时,输出光束的方向性和玻璃的破坏强度也都得到了很大的提高。

近几年来,国外对钕玻璃开展了大量的研究工作,无论是广度还是深度,都是十分引人注目的。根据“洋为中用”的原则,我们编译了这本《激光玻璃译文集》,供有关同志参考。其中收集的内容分为:一、激光玻璃的综述;二、激光玻璃的制备;三、激光玻璃的光谱性质;四、激光玻璃的光照稳定性;五、激光玻璃的破坏强度,六、激光玻璃的热畸变。取材主要考虑它的代表性和使用价值,在这个原则下,也考虑了尽可能选取最近几年的资料。

第一篇综述文章介绍了进入工业生产阶段的钕玻璃的一些主要状况和遇到的一些主要问题。第二篇《无铂激光玻璃的制备》则介绍了目前制备激光玻璃的两种工艺方法和得到的结果。虽然还有一些其它的工艺方法,但是这两种工艺在目前是很典型的,有一定的实用参考价值。激光玻璃的光谱性质部分,主要介绍的是钕玻璃,包括光谱性质与激光器性能的关系,玻璃基质成分对光谱性质的影响等。为了帮助读者了解和评价各种稀土元素激光玻璃,我们还选译了一节《稀土元素激活玻璃的光谱性质》,以使这一部分内容较为完整。光谱性质是研究激光玻璃的基础知识,所以这一部分收集的内容较多。激光玻璃的光照稳定性就是所谓“老化”问题。收集的内容包括它的现象描述、产生原因和克服它的方法。这些研究成果已经用于激光玻璃的生产实践中。激光玻璃的破坏强度,是最近几年激光玻璃研究中的主要问题,虽然已经进行了许多研究,也得出了一些肯定的结果,但是还不能说已经研究清楚。这个问题与钕玻璃输出能量的大幅度提高关系极大。这一部分收集的内容,首先介绍了激光玻璃破坏的几种可能机理,然后较为详细地介绍了杂质破坏,自聚焦破坏,多光子吸收破坏的现象和理论,以及由测量得出的破坏阈值。一篇短文介绍了避免自聚焦破坏而调整基质成分的可能性。文集最后一部分介绍了激光玻璃热畸变的研究。热畸变极大地影响了玻璃激光器的输出方向性,尤其是在高光泵水平的情况下。这一部分虽然收集的資料不多,但却包括了从理论研究到实验测量,从热畸变与玻璃成分的关系到改变玻璃成分有效地减小热畸变等各个方面的内容。当然,除了热畸变之外,还有其他一些因素会影响玻璃激光器的输出方向性,这一方面的研究情况我们没有收集。

我们编译这本《激光玻璃译文集》,只是希望它作为国内广大读者了解和讨论这些问题的一本参考资料。由于编译者水平有限,在取材和翻译上难免有许多错误和欠妥的地方,欢迎读者批评指正。

本书由邓和、傅文标、陈世正、周稳观、汤彝君等同志负责编校。

激光情报编辑组

目 录

前言

激光器的激活玻璃	(1)
无铂激光玻璃的制备	(19)
稀土元素激活玻璃的光谱性质	(34)
硅酸盐玻璃中 Nd^{3+} 离子的吸收和荧光	(46)
玻璃基质对铈的吸收和发射特性的影响	(54)
Nd^{3+} 受激发射截面随玻璃成分的变化	(61)
铈激光玻璃中的饱和与激发态吸收	(66)
激活介质的荧光-光谱性质对固体激光器性能的影响	(71)
铈玻璃激光器的效率与玻璃的激活吸收及非激活吸收的关系	(74)
铈玻璃工作物质的光照稳定性	(78)
氙灯辐照对含铈玻璃中铁的氧化物之间平衡的影响	(80)
透明电介质中的激光破坏机理	(83)
铈玻璃激光器工作物质的破坏研究	(88)
激光玻璃的杂质破坏机理	(92)
固体介质中激光辐射的自聚焦	(105)
硅酸盐玻璃中激光感生的电介质击穿和机械破坏	(111)
激光玻璃的成分与消除电致伸缩的可能性	(122)
各向同性激光材料的动态光畸变理论	(125)
铈激光玻璃棒动态光畸变的测量	(131)
铈玻璃的形变和热光常数	(143)
工作物质的感生各向异性对铈玻璃激光器工作的影响	(146)
激光工作物质在光泵作用下产生双折射的观测	(151)
激光玻璃的热光常数	(153)
硅酸盐及硼硅酸盐玻璃的热光常数 W 与其化学组成的关系	(156)

激光器的激活玻璃

提要 本文说明了激光器激活玻璃的光谱-萤光特性,它们的合成和制备方法。对国外公司生产的一些玻璃的实际特性进行了比较。根据列举的一些资料,评价了各种不同的玻璃系统,以便确定它们在各种不同用途的激光器中的适用性。

激光器工作物质的一个主要问题是要得到好的激活介质,这种介质能在各种振荡状态下保证振荡的输出参数(最高的效率、最大的单位体积的储能、长的使用寿命、最小的振荡阈值及最小的辐射发散角等)。在固体激光器中,激活玻璃是一种被广泛应用的工作物质^[1~4],它的一系列特性(如制备简单、可以制成任意形状和尺寸、在最佳输出参数时具有很高的均匀性等)使它优于晶体工作物质。

在参考资料[3~15]中主要是叙述了这些玻璃的光谱性质,对于它们的制备工艺及其特点以及对于制备这些玻璃及其材料的特殊要求,则基本上没有谈到^[16]。此外,对于目前实际应用的激光玻璃的成分,也没有一个系统的叙述^[1,10,17,18]。

作为激光玻璃激活剂的稀土元素的特性,这些玻璃的光谱性质,利用它们来敏化发光的可能性等等,以及诸如此类的问题,可以参阅资料4。

关于固体激光器的理论和技术现状,读者可以从资料[19]中了解。还应该向读者指出,最近还有一些综合性文章,谈到了激光器的晶体工作物质^[20,21]和玻璃工作物质^[22~24]。

这篇文章的目的主要是探讨玻璃的新的工业成分、玻璃中缺陷的影响和克服这些缺陷的途径。我们将分析激光玻璃的成分及其制备工艺,对这些玻璃提出的要求以及合成的材料,为获得既能保持最佳输出参数,又能保证使用寿命的玻璃的条件,估计了改善激光玻璃的极限可能性。

制备实用的玻璃时,基本上取决于三个问题:

1. 能得到玻璃中发光中心的最佳光谱特性,其中包括具有最佳的激励态寿命 τ ,萤光输出 η 、半宽 $\Delta\nu$ 、积分光谱吸收系数 $\Sigma k\lambda$ 。这里也涉及到萤光的温度和浓度淬灭特性和受激态的移动问题;

2. 光谱特性的化学-工艺实现问题:工业成分的制订,它们应该适合于生产条件下熔制玻璃,并保证能获得给定参数的产品,这些参数包括化学和物理均匀性、气泡、非受激吸收(原料的纯度和熔制的

工艺方式)、玻璃的析晶性能(它在很大程度上决定了产品的最大尺寸)以及热膨胀系数;

3. 获得的玻璃能保证激活元素的运转特性:在泵浦灯辐射、贯穿辐射及振荡辐射的作用下,辐照稳定性的提高(这主要取决于激光器的工作条件),同时还要改善玻璃的热光特性和热物理特性。

上述几个问题的解决还得看激光器的工作特性,因为这些要求根本上是根据状态的改变而变化的。总的说来,激光器的基本工作态可分为定态与不定态两类^[19]。所谓定态,就是说激光器连续工作(泵浦灯是一种恒定光源)或脉冲工作(泵浦脉冲的持续时间要比振荡建立的时间长得多),所谓不定态,就是指单脉冲工作态,这种单脉冲的获得是靠一种专门技术,叫做Q调制,它能使共振腔的Q值在很短的时间内“接通”,从而能获得大功率振荡脉冲。另外,泵浦脉冲的持续期比振荡建立的时间短的脉冲工作态,也叫不定态。

这里还应该补充说明一点,上面所谈到的每一种状态,无论是单脉冲还是周期性脉冲条件下都能应用,而最后一种状态对玻璃的热光特性和热物理特性提出了特别的要求。

激光玻璃的振荡特性和光谱特性

激光器的效率

目前,固体激光器的最基本的泵浦源是能将30~50%的电能转换成辐射(在300~1000毫微米之间)的脉冲灯^[19]。因为灯辐射的光谱成分与黑体辐射近似,因此可以用具有较强和较宽吸收带的玻璃作为激活介质。在所有的稀土激活剂中,要数铈最适合这种条件,它是激活玻璃最基本的一种激活剂(见图1)^[25]。但是应该考虑的是,在用选择泵浦时,铈与其他激活剂比较起来,它的优点就不象以前那么明显了,因为在最好的玻璃中^[7],在1.06微米

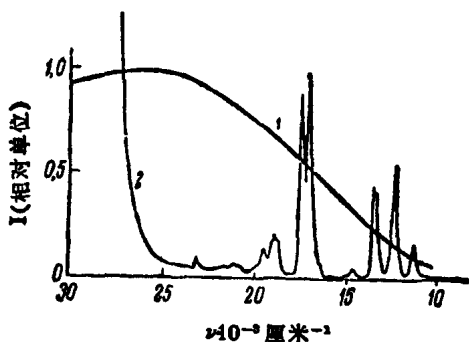


图1 汞灯的辐射光谱(1)和钕激活的硅酸盐玻璃的吸收光谱(2)

带中的荧光量子绝对输出只有~15%。

钕激活的玻璃的最高效率(棒长2000毫米, ϕ —60~80毫米), 大约在6~8%^[26~27], 这要求它的吸收带与泵浦灯的辐射光谱完全重合, 并且要求泵浦系统的其他元件具有最佳的特性及在振荡波长上玻璃的非激活吸收小于 0.001 厘米^{-1} 时才能获得。例如我们用直径18毫米, 长1米的棒, 再用两个直管灯来泵浦, 棒和灯都紧密地安置在具有镀银反射面的聚光器中, 除去了泵浦阈值能量, 得到的效率是6.5%^[22]。

振荡输出能量与泵浦能量之间的关系是非线性关系^[19]。在稍稍超过振荡阈值能量时, 激光器的效率随着超过程度的增长而增长, 但一旦这个数值大大超过阈值时, 这种关系就会中断, 这时, 振荡能量与泵浦能量的关系是线性关系(不考虑超萤光)(见图2)。可见, 具有低振荡阈值能量的物质, 在其他条件相同的情况下, 在泵浦能量不大时能获得最大的效率, 因为在这些条件下能够大大地超过阈值。

从参考资料[19、20]所给出的数据中看出, 在不同的吸收带(574~578毫微米、740毫微米、800毫

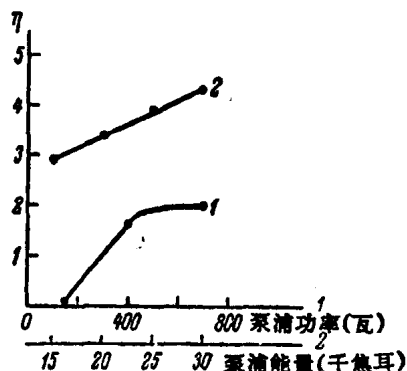


图2 钕玻璃激光器的效率与泵浦能量的关系。

1—参考资料[128]给出的数据;
2—参照[26]的数据

微米及880毫微米)激励时, 玻璃中钕的荧光量子输出 η 是不同的, 在576毫微米吸收带激励的 η 可以比880毫微米中的大两倍。由此得出结论, 钕的上工作能级($^4F_{3/2}$)的激励量子输出 η_1 ^[19]小于1。由[19]和[28]中的数值看出, η_1 的值可以因掺钕玻璃的基质成分不同而发生改变。参考资料[19]中所列举的计算表明, 激光器的效率与 η_1 的值成比例, 并且不依赖于激光器的工作状态, 振荡的输出能量也是如此。所以, 提高玻璃激光器效率的一种可能途径是选择具有下列性质的玻璃基质, 它们能使钕的上工作能级($^4F_{3/2}$)的激励量子输出达到1。

还应该指出, 根据另外一些作者所得出的数据^[29], 玻璃中钕的荧光量子输出并不依赖于激励带。这些作者所得到的 η_1 为1, 因此, 上述提高效率的途径的有效性应该用与玻璃成分有关系的有关实验加以验证。

要想在现实的泵浦系统下使激光器的效率达6~8%, 只有一条途径: 在玻璃中掺入荧光敏化剂, 这种敏化剂由于能使玻璃激活元素的吸收带加宽而提高泵浦灯辐射能量的利用率。有人认为, 在钕的吸收带580至740毫微米之间的“窗口”上, 这种敏化剂能增宽它的吸收带, 而使效率有可能达到10~12%。

在参考资料[4]中提出了一些公认的敏化剂。我们认为, 对于玻璃中的钕来说, 最有效的敏化剂是诸如钐及铈这样的过渡金属离子(见图3), 因为这些元素在玻璃中的吸收带半宽度为 $\sim 2000 \text{ 厘米}^{-1}$, 而一些稀土离子的半宽度只有 $\sim 200 \text{ 厘米}^{-1}$ ^[4]。

除了能提高效率以外, 敏化剂还能解决下列问题:

1. 能够建立在几种波长上工作的激光器, 具有

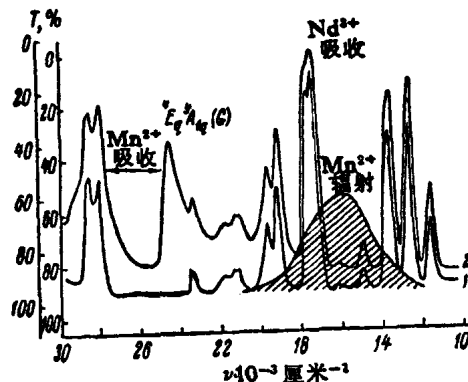


图3 磷酸盐玻璃的吸收光谱。

1—掺 Nd_2O_3 的吸收谱; 2— Nd_2O_3 和 MnO ;
画上了 Mn^{2+} 的荧光带的细线^[56]

重调波长的可能性;

2. 为排除超萤光和熄灭现象而引进固有的或可变的吸收;

3. 用改变反馈的方法 (UO_2^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Nd^{3+}) 来改变振荡的特性。

某些敏化系统的具体资料可以在参考资料 [30~53] 中找到。现在我们简单地讲一讲关于以前没有提到过的一些系统及讨论一下以前应用过的敏化剂的新的特点。钕-镱系统可以参考资料 [4]。这里只补充一点, 同时掺钕和镱的玻璃 [126] 的一个特点是钕的超萤光的降低和能够储存更多的能量, 这对单脉冲状态工作的激光器很有意义。

文章 [52] 和 [54] 提到的硅酸盐玻璃成分, 介绍了各种稀土元素的共同激活特性。对于这种激光器的具体而经过试验的一对是钕 (激活剂) 和镱 (敏化

剂)。在室温下激光器以三能级状态工作 (见图 4), 工作波长为 1.543 微米。共同激活剂的浓度 Yb_2O_3 为 15% (重量百分比), Er_2O_3 为 0.25% (重量百分比)。在这样的组成中 Er^{3+} 的荧光寿命为 14 毫秒。为了使激光器有效地工作, 必须使敏化剂的浓度尽可能的大, 而激活剂的浓度尽可能的小, 因为为了获得振荡, 最起码有一半离子应该要迁移至受激态。

Er^{3+} 和 Yb^{3+} 激光器运转的一个特点是镱的能量能很有效地转移到钕上, 镱的 $^2F_{5/2}$ 态能与钕的 $^4I_{11/2}$ 很好重合 (见图 4, a)。此外, 当镱的浓度很大时, 在它们的离子间会产生弛豫 (图 4, d)。这样, 如果镱离开振荡离子很远的话, 就能保证在钕和泵浦受激镱之间有效地迁移能量。在镱和钕的百分比浓度为 15% 和 0.25% 时, 能量转移率为 90%。

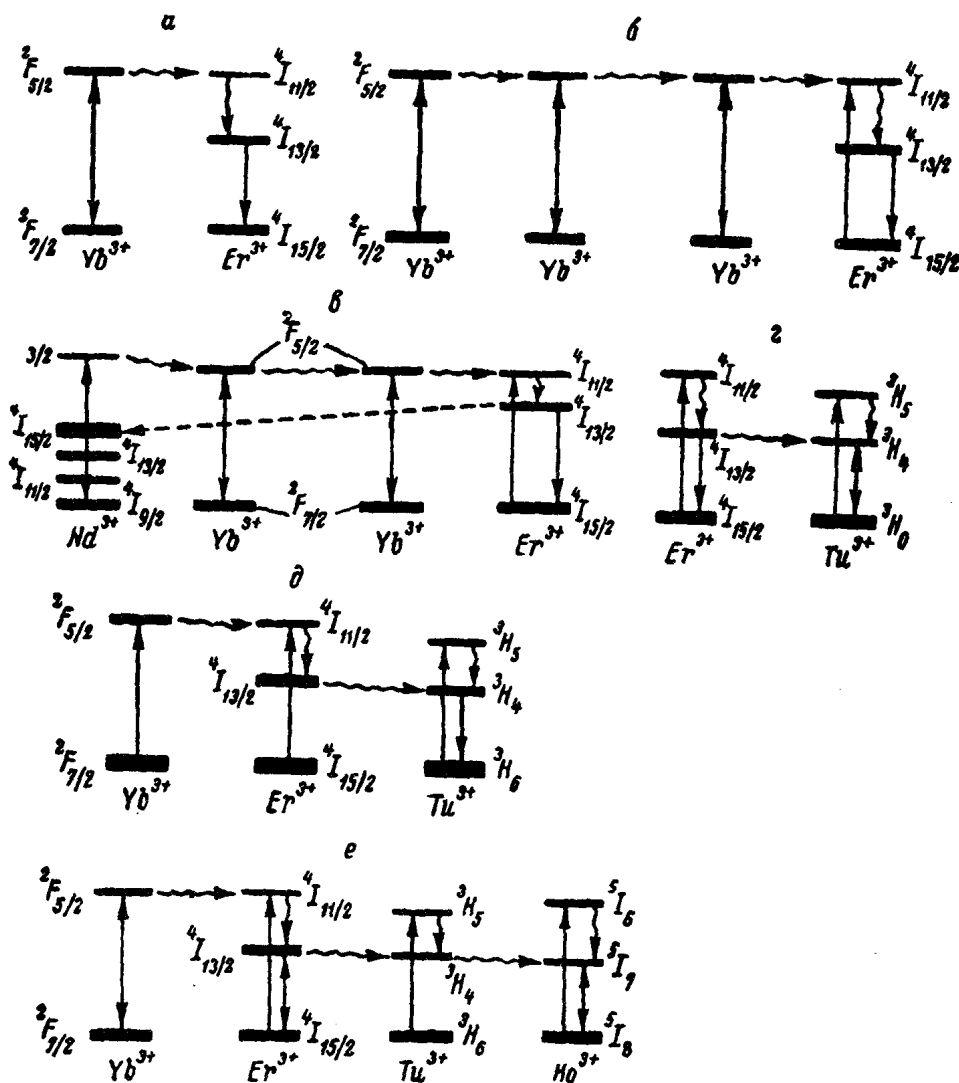


图 4 玻璃中稀土激活剂的能级图

当然,在液氮温度下,或者用其他方法(这些方法可使基态在玻璃晶格场作用下分裂),稍为升高了的上光谱项很容易空出时,获得集居数反转的阈值可以大大降低。在这种系统中,阈值会降低是因为在低温下荧光带的半宽度减小了。

我们可用 Nd^{3+} 和 Cr^{3+} 来替换铈或者和它一起使用来敏化钇,也可以用二价离子铕或钐。图 4(e) 示出了 Er^{3+} -激活剂及 Nd^{3+} -敏化剂的三能级系统。能量转移是靠钐离子间,中间铈离子间,然后铈与钇离子的转移来实现的。

图 4(d) 表示的是另一种激光器系统,这种系统用 Tu^{3+} 作激活剂, Yb^{3+} 作敏化剂, Er^{3+} 作中间离子。铈的受激离子将能量转移给处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 态的中间离子 Er^{3+} 。然后, Er^{3+} 产生无辐射跃迁而到达 $^4\text{I}_{13/2}$ 态,并将其能量转移给 Tu^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 态。很明显,在这一系统中,即使 Tu^{3+} 的浓度比钐小,也能有效地实现能量转移。如果只是从一个钐离子上把能量转移给 Tu^{3+} ,也能使其达到 $^3\text{H}_4$ 态(见图 4(z))。

为了激励钐,先采用上述方法激励 Tu^{3+} 。图 4(e) 表示的是用 Ho^{3+} 作为激活剂、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tu^{3+} 作为敏化剂的一种激光系统。铈作为泵浦离子,钐和 Tu^{3+} 作为中间离子^[55]。

应该指出,参考资料[55]中所列举的一些共同激活剂光谱图,比实际应用中所认识的,是较为纯理论性和示意性的材料。

在钐玻璃中,最有前途的敏化剂大概要算二价的锰了。在磷酸盐玻璃中,对锰-钐系统作了较为详细的研究^[41~42]。研究表明,能量的转移是一个无辐射过程。在 Nd_2O_3 的浓度为 4% (重量百分比) 及少量的锰时,能量转移率为 0.9^[41]。在泵浦过程中敏化的效率为 ~35%^[41]。此外,最近的研究表明,在钐玻璃中掺入二价锰并在钐吸收带泵浦时,后者的量子输出有所增长。这样一来,锰离子不但起到了敏化的作用,并且通过玻璃的网络结构对钐产生一种有益的作用^[56]。在考虑到锰对钐的敏化作用以及它作为变价体离子的有益作用后,可以认为锰在新型的钐玻璃激光器系统中是一种最有用的添加剂。

在激励能量可以沿着敏化剂离子而迁移时(在能量的共振转移情况下),激光器的效率应该得到提高,因为在这种情况下,能量从敏化剂向激活剂转移的几率要大一些。

在没有敏化剂时,也可以在不均匀加宽带区域沿激活中心实现激励能量的迁移。这在稍稍超过阈

值时有其实际意义,因为会造成荧光带的准均匀加宽。在超过阈值较多时,由于激励从所有按振荡频率而重复变化的中心上的光学消失,会使这种迁移作用减弱^[57]。

在叙述了样品温度对效率的影响后,可以认为,在 77~450°K 范围内提高温度时,光谱项 $^4\text{I}_{9/2}$ 的子能级可以被粒子集居,因而会导致吸收光谱的加宽(见图 5)^[8]。

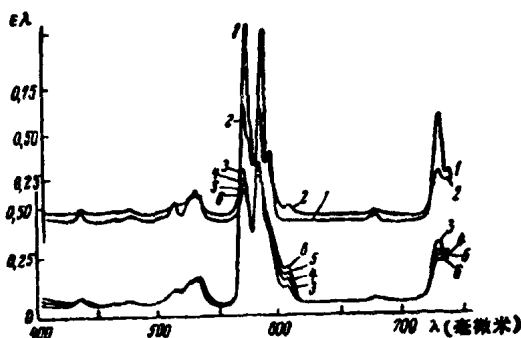


图 5 钐吸收谱的温度关系(°K):

1—77; 2—300; 3—400; 5—600; 6—700^[8]

这一点也会改善泵浦的条件。上述的光谱加宽与吸收线宽是可相比较的^[3]。但是,同时也会产生温度淬灭和光谱项 $^4\text{F}_{9/2}$ 的上面子能级的集居。这两种情况会使集居数反转增加困难。因为它们是通过阈值而对效率起影响的,所以在大大超过阈值时,增加温度能使效率提高。

振荡的阈值能量

脉冲工作时,振荡阈值能量由下式计算^[4]:

$$W_n \sim \frac{\tau \Delta\nu}{\eta \sum k_\lambda}$$

式中, τ ——荧光寿命;

η ——荧光的量子输出;

$\Delta\nu$ ——振荡范围内荧光带的半宽度;

$\sum k_\lambda$ ——泵浦带中的积分吸收。

由此可以看出,对于玻璃基质的选择,是降低振荡阈值能量的重要途径之一。选择这些玻璃基质的原则是使决定振荡阈值能量的几个参数的比值,如 τ 和 $\Delta\nu$ 要比荧光的量子输出及泵浦带中的最大吸收 k_λ 小。改变钐玻璃的基质成分使大幅度改变 τ 成为可能(从几百微秒到一个毫秒)^[4];这时,荧光带的半宽度 $\Delta\nu$ 和泵浦带中的积分吸收 $\sum k_\lambda$ 能成倍的变化^[4],同时量子输出也能象 τ 值一样大幅度的改变。

我们可以回忆一下,对于单脉冲工作的激光器来说,最合适的玻璃应该是具有长荧光寿命 τ 的玻璃。虽然这样长的荧光寿命会使振荡阈值提高,但也有利于储存激励能量。掺铈的玻璃就具有上述的特性($\tau \sim 1200$ 微秒)。

比值 η/τ 表示辐射跃迁的几率,因此,这一比值的提高就能降低振荡阈值。但是,必须使振荡的起始延迟比泵浦的起始小于 τ 值,才能得到上面的结果。

玻璃成分的改变能使铈的受激态寿命大幅度地改变(见表1)。在掺有原子序数大的碱离子和碱土离子的硅酸盐玻璃中,铈离子就有较长的荧光寿命,例如在铯和铯玻璃中,荧光寿命就达到1200微秒^[8,58]。碱土离子和副族元素成分的影响要比碱离子小。但是,将铈掺入硅酸钾玻璃后,就能使铈的受激态寿命提高到1100微秒,如果加入铅以后,就使 τ 减小到300微秒^[28]。硼酸盐和多铅玻璃中, $\tau_{Nd^{3+}}$ 最短(小于100微秒)。

因为 τ 的值在增加辐射跃迁和无辐射跃迁几率时都会减少,因此离开了荧光的其他参数来讨论它的值就没有多大意义。基质的中心对称和振动光谱与激活剂的辐射跃迁及非辐射跃迁的几率有着很复杂的联系。关于中心对称对于激活剂行为的影响有过几篇报导[参见参考资料3、14、15、59],但对于这一领域的研究还是不系统的。

从上面提到的关于振荡阈值的关系就很容易解释它的浓度依赖关系。随着激活剂浓度的提高,由于浓度猝灭,受激态的寿命和荧光输出都会降低。但是,在激活剂的浓度很小时,阈值随着浓度的增加迅速降落,这是由基本带中的积分吸收的增长所决定的,只有在高激活剂浓度时当由于中心猝灭而引起的荧光输出减小的速度开始超过积分吸收的增长时,才观察到振荡阈值升高的现象。上述的情况在均匀泵浦时才能实现。

参考资料[60]中提出了用 τC 最大值作为最小阈值的判据,这里 C 表示 η 和 τ 按同一规律减小时激活剂的浓度。实际上,在研究过的所有玻璃中,荧光输出的减小要比受激态的寿命快得多^[28]。结果,对于掺铈玻璃来说,似乎重量百分比浓度为3~5%时阈值最小。

浓度猝灭时,荧光输出的减小之所以比受激态的寿命快,其原因在于无辐射跃迁的几率增长,而这种无辐射跃迁,又可能与受激态的转移效率有关系^[61]。

在铈的浓度很小时,例如在氟铈酸盐玻璃中,荧光的绝对量子输出接近100%。但在实际的激活剂掺杂浓度时($\sim 2 \sim 4\%$)量子输出为44%^[7]。有关玻璃网络形成体和变体离子的性质和浓度对铈荧光输出的影响在参考资料中并没有系统的研究。然而也已得知,随着玻璃成分的改变,玻璃的相对输出可以在很大范围内变化,例如,相对于KГСС3型玻璃来说,这个值可以从铈铝硼酸盐玻璃或石英玻璃的0.1变化至氟铈酸盐玻璃的2^[4]。

表1 铈在不同成分玻璃中的
荧光带半宽度和受激态寿命

玻璃基质	荧光寿命 (微秒)	1.06微米辐射带的半宽度 (Å)	参考资料
硅酸盐玻璃	1000~150	240~480	[16]
硅酸锂玻璃	237	306	[6]
硅酸钠玻璃	550~475	288~294	[6]
硅酸钾玻璃	1030~635	265~276	—
硅酸钡钾玻璃	—	230	[6]
硅酸铯玻璃	1035	—	[6]
硅酸钠锂玻璃	523~425	—	[6]
硅酸钠钾玻璃	635~555	265~276	[6]
硅酸钠镁玻璃	515	282	[6]
硅酸钠钡玻璃	493~429	277~292	[6]
硅酸钠铈玻璃	524~396	277~282	[6]
硅酸钠钛玻璃	493~328	292~336	[6]
硅酸钠铅玻璃	476~402	282	[6]
硅酸钠铈玻璃	485~470	294~348	[6]
硅酸铯钙玻璃	730	240	[11]
硅酸铝钙玻璃	440	480	[11]
硼酸盐玻璃	100~53	350	[16]
硼酸钠玻璃	70	370	[11]
锆酸盐玻璃	413~160	350; 310	[16; 28]
锆酸钾玻璃	560	—	[6]
锆酸铯玻璃	600	—	[6]
锆酸钡玻璃	300	360	[11]
磷酸盐玻璃	310~180	390	[16]
碲酸盐玻璃	159	280	[16]
氟化玻璃	600~420	270	[16]
铝酸盐玻璃	250~200	408	—
磷酸铝玻璃	380~300	—	—
磷酸铈玻璃	—	204	—
磷酸铈钾玻璃	—	171	—
磷酸铈钡玻璃	—	166	—
磷酸铈镉玻璃	—	160	—
磷酸钡钾玻璃	—	153	—

说明: 如果不用专门的方法,用各种不同的脉冲互变法测得的荧光寿命,只有1.5倍的差别,因此,上表所列的变化值(例如锆酸盐玻璃)要比事实上的大一些。

基质不同的玻璃中, 浓度淬灭的不同过程可能与激活剂在离子化合物微相中局部浓度不同于平均静态浓度有关, 也就是说, 激活剂在微观不均匀玻璃中有所谓“分凝作用”。这一点就可以用来解释高硅玻璃中的荧光输出和荧光寿命 τ 消减的原因^[6]。

玻璃中激活剂的吸收带和荧光带的大的带宽取决于不均匀加宽, 也就是说取决于玻璃的不等价中心数目的多少。不均匀加宽取决于中心对称的差别, 配位场强的大小及激活剂同它近邻的价键之共价性程度^[62]。从硅酸锂过渡到硅酸钠玻璃时, 观察到钕带的变窄、它们的分裂增多以及光谱的长波区产生位移等现象(见表 1)。在氟铍酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中, 钕带的半宽度最小, 而在无碱硅酸盐玻璃及锆酸盐玻璃中, 这种半宽度最大。总的说来, 玻璃成分数目的增加会导致激活剂带的增宽^[63]。

随着温度的降低, 均匀加宽会减小, 而随着配位场强的增加, 不均匀加宽会增大。钕离子半宽度随玻璃成分和激活剂浓度的改变而发生的变化, 可以被看成是对结构灵敏的一个因素, 它反映了新型中心的显现或者消失^[64]。

吸收带的位置, 绝对强度和相对强度的变化首先与激活剂近邻的对称性和场强有关系。这时, 贝尔定律的精确实现将证明中心类型的排列及激活剂的价态没有变化。

从硅酸盐玻璃过渡到硼硅酸盐、磷酸盐及氟铍酸盐玻璃时, 钕的红外吸收带相对强度相对于它的 580 毫微米的吸收带增强了, 并且它们的宽度也变窄了。

从中心类型的相似和减少激活剂分凝的观点来看, 最好能在具有玻璃最小析晶性能的相图的最低共熔点区域中进行仔细地制订实际的玻璃成分。

玻璃激光器辐射的光谱-时间特性

在钕玻璃中, 由于激活剂带的不均匀加宽, 因此在泵浦能量水平升高时振荡光谱就会加宽并达 ~ 100 埃^[1,2,11]。随着钕浓度的提高及温度升高到室温, 观察到振荡光谱的某些变窄现象, 这是因为能量迁移率增高了的缘故^[61]。由于玻璃基质的不同, 振荡光谱的宽度也有所变化: 在磷酸盐玻璃中变窄, 而在硅酸盐玻璃中则加宽。

这样, 在必须要获得窄振荡带的场合, 除采用结构上的方式(加选择器等)外, 采用具有高激励能量迁移率的玻璃是合适的。宽荧光带的玻璃适用于均匀重复频率的激光器。

玻璃中一般的振荡方式是在时间上不规则的光束。但是, 在应用共焦共振腔时可以获得有规则的弛豫(见图 6)^[65]。敏化剂的掺入可以在很大程度上改变振荡的时间特性和光谱特性^[38,66]。

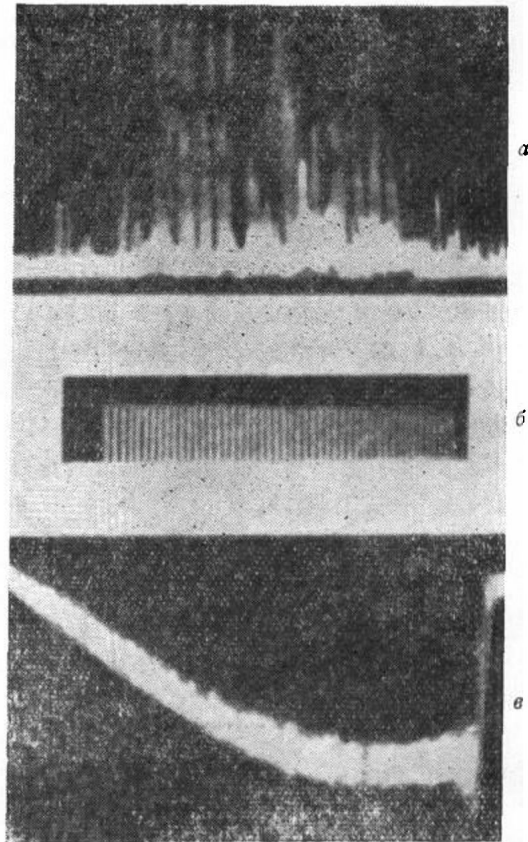


图 6 钕玻璃受激辐射的时间扫描^[67]。

a—杂乱的“过量”状态; b—有条不紊的弛豫状态; c—平滑的脉冲状态

用钕激活的玻璃可以制造大功率激光器, 也可以制作一般的器件。但是, 为了解决一系列特殊问题, 1.06 微米的辐射波长是不够方便的。由于这个原因, 应该指出, 钕还可以在 1.3 微米处振荡(阈值为 350 焦耳)^[12,18], 在冷却条件下, 也可以在 0.9 微米处振荡, 这时的阈值显得高了一些, 约为 700 焦耳^[10]。

比较有意义的激活剂是铒和镱。铒在 ~ 1.6 微米处振荡, 它与其他激光器的波长不会重叠; 在泵浦条件下, 这种元素仅次于钕而居于第二位^[67]。用钕激活的玻璃, 在用专门的方法泵浦时, 室温下的振荡波长在绿色区域, 它可与二次倍频得到绿光辐射(0.53 微米)的钕相比美^[68,69]。

在固体激光器的所有激活剂中, 要数钇的振荡波长最短, 为 0.311 微米。铈和钐的短波吸收带迫

使所取的基质必须在紫外区域具有很高的透过率,并且要有相应的泵浦灯。

三价的钐、铈、镨和镱($\lambda_{\text{激发}}=1.05$ 微米)^[70]作为生产工业用玻璃激光器的意义不大,因为它们的辐射波长可以用其他更有效的激光器来代替,而它们中的每一种,由于荧光带很多而使量子输出大大地降低。

钬的振荡在2.046微米处发生^[71]。因为钬的波长与铒的波长不重复,因此,钬玻璃激光器有一定的意义。但由于钬的波长不能很好地通过大气,因此,这种器件的应用范围很窄,只能解决一些专门问题。应该指出,在泵浦条件下,钬要比铒差一些。

钬所具有的那些缺点铒都存在,而且还比较更厉害一些。

铒的振荡波长为1.015微米。与铒比较起来,它的受激态寿命很长(~ 3 毫秒),但在其他参数方面它就不及铒。

在应用其他价态的稀土元素时,可以实现各种价态离子间的敏化作用并建立新型的玻璃激光器^[72]。

制造具有高振荡性能的 玻璃的途径

光谱特性

现在我们来评价一下作为激光器工作物质的各种玻璃系统,从它们的光谱特性出发,看看它们适合于激光器各种不同的工作状态的情况。

在单脉冲振荡(自由振荡)状态时,需要获得高振荡能量,这似乎已经是一种规律。这种振荡能量的获得必须依靠最大的泵浦能量、效率及激活元件的尺寸^[26,27]。就这一意义来说,如果单纯考虑光谱的特性,那末要数碱硅酸盐玻璃最好。有两三种掺不同浓度铒的玻璃,它们适合于获得总的大输出能量(低浓度),也适合于能同时在单位体积内获得最大的输出能量(高浓度)。

在向频率振荡状态过渡时,出现了一个问题,即要降低振荡的阈值。换句话说,这时候激活材料的 τ/η 比值应该有所不同,激活剂的荧光带半宽度 $\Delta\nu$ 应该尽可能地小,另外,泵浦带 Σk_λ 中的吸收与上面的情形一样,应该最大。从这点出发,人们对磷酸盐玻璃^[68]和氟铍酸盐玻璃^[73]兴趣较大,而硼硅酸

盐玻璃^[28]和锆酸盐玻璃次之。

单脉冲状态用具有大的 τ 值的材料很容易实现,虽然这时阈值会升高一些。为了获得这种单脉冲状态,可以采用由铒、镱及离子对铒-镱^[33,34],铒-铒^[54]激活的铒、镱及碱硼硅酸盐玻璃。应该指出的是,在使用铒激活的玻璃时,必须进行冷却。单脉冲振荡的实现常常与斯托克斯损耗的最小值相关(从过高的热过载角度出发)。对比了激活剂的斯托克斯损耗后可以证明铒的优越性。

磷酸盐基质对获得窄振荡光谱带是很适用的^[4,68],而那些由于激活剂浓度高而使激励迁移率增高的玻璃,也可用来获得窄振荡光谱带^[61]。

振荡辐射的空间角宽度并不依赖于玻璃的光谱特性。这样,可以认为,作为激光器的基质玻璃,大致上可以分为10种类型:用于大功率激光器的1种;用于周期作用的激光器——2~3种;用于单脉冲状态的激光器——2~3种;用于周期作用的单脉冲激光器——1种;用于具有独特光谱-时间特性的激光器——2~3种。从掺铒浓度的差异来看,将近有20种左右的玻璃产品,它们中间,大约有三分之二是用硅酸盐作基质的。

选择玻璃基质的其他原则

在选择玻璃基质时,除了上面提到的一些要求外,还应该同时考虑下面几个因素:

- 1) 析晶性能;
- 2) 对于耐火材料的可溶性、挥发性及熔化侵蚀性;
- 3) 化学稳定性;
- 4) 热物理特性(热膨胀、热光常数);
- 5) 辐射及光化学稳定性;
- 6) 在振荡辐射作用下的破坏强度。

(1) 析晶性能 高的析晶性能使玻璃的制造发生困难,甚至不太可能获得玻璃。这在大规模生产及在大批地周期性的或不断的制备大功率激光器玻璃的过程中必须考虑到。在熔化粘滞性为 $10^3 \sim 10^{10}$ 泊(粘度单位)时出现的高析晶倾向,使熔炼时的均质化发生困难,因此,得到的玻璃均匀性不高。此外,也会使浇铸过程和产品的退火复杂化。结晶和偏析同样会引起散射的增加,因此也就会严重的影响激光的能量特性和角特性。分相时,由于激活剂的分凝作用而使它的光谱特性变坏;新的相就是导致形成微裂纹和在操作过程中整个激活元件破坏的原因^[74]。

表 2 激 光 器 的

玻璃基质 (重量百分比)	硅 酸 盐 玻 璃										硼 硅 玻 璃					
	钡冕玻璃		钙冕玻璃		冕 玻 璃						碱硼 硅玻 璃	无 碱 硼 硅 玻 璃				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	59.0	70.0	67.19	53~73	68.1	67.1	62.0	68.6	72.0	69.0	57.5	31.1	31.1	19.9	5~40	12.6
ThO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0~10	10
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5	—	—	—	—
B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.2	10.2	18.1	23.1	10~35	17
Al ₂ O ₃	—	1.0	0.75	0~3	1.5	1.5	2.0	1.9	1.5	—	1.4	1.0	—	—	0~6	—
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.55	1.4	—	0~30	—
Sb ₂ O ₃	1.0	1.5	0.38	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	—	1.0	—	—	—	—	0~0.5	0.5
As ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	0~0.8	—
Nd ₂ O ₃	2.0	1.5	4.78	1~8	5.0	5.0	5.0	4.8	4.2	5.0	2.0	0.2~8	0.2~8	0.2~8	0~15	0.5
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.15	—	17.5	—	—
BaO	25	—	—	0~12	4.8	4.8	3.0	4.8	5.0	5.0	—	34.3	49.4	39.5	30~50	50
SrO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	0~7	1.5	1.5	2.0	—	1.3	—	5.7	5.25	—	—	—	—
CaO	—	12	10.8	—	—	—	—	—	—	—	—	3.95	—	—	—	—
Rb ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.0	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	15	—	0.19	5~23	10.9	10.9	18.0	10.5	7.5	10.0	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	15	15.93	3~20	7.2	7.2	6.0	7.6	7.5	—	13.9	—	—	—	—	—
Li ₂ O	—	—	—	0~2	—	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—
Zr ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8	—
NdF ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BeF ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
AlF ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaF ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SrF ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgF ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MF(M-Li, Na, K, Rb, Cr, Tb)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MF ₂ (M-Mg, Cu, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Er ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
参 考 资 料	[1]	[95]	[16]	[90]	[90]	[90]	[90]	[78]	[24]	[58]	[88]	[93]	[93]	[93]	[96]	[96]

玻 璃 基 质

硼 酸 盐 玻 璃					磷 酸 盐 玻 璃			氟 化 物 玻 璃 (克分子百分比)						掺 Na_2O_3 及 Yb_2O_3 的玻璃	掺 Er_2O_3 及 Yb_2O_3 的玻璃	掺 Tb_2O_3 的 玻璃
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
—	—	—	—	—	60.3	75.1	72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70.64	—
10~30	20.1	19.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30~40	37.4	36.7	77.5	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77.5	—	54.4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.58	—
30~50	21.1	21.6	—	20	13.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.05	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1~10	0.1~10	0.1~10	0.5~19	0.33; 1.0	2.9	—	4.0	0~5	0~5	0~5	0~5	0~5	0~5	2.7	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	20.4	13.3	—	35	23.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.05	—
—	—	6.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	14.3	—	—	—	—	—	—	—	—	1.58	—
—	—	—	17.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17.8	—	26.25
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11.47	—
—	—	—	4.7	—	—	10.6	—	—	—	—	—	—	—	—	7.57	19.35
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.7	1.05	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	35	49	34	60	70	60	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	20	15	24	10	10	10	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	20	12	20	10	—	5	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	15	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	7	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	24	—	15	—	20	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	20	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.1	15	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0~10
[94]	[94]	[94]	[18]	[97]	[95]	[63]	[41]	[124, 126]	[124]	[126]	[78]	[73]	[73]	[34]	[90]	[123]

(2) 可溶性、挥发性及熔化侵蚀性 熔化配料时的选择挥发性、耐火材料的溶解产物及配料熔化的选择过程是玻璃中化学不均匀性(结石)的根源。

玻璃的挥发性随着熔化粘度的减小而增加。按玻璃形成剂的性质, 它们的挥发性按下面的次序递增: 硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟化物玻璃。碱化物的挥发性最大。由于这一原因, 要从这些玻璃中生产均质的和大型的玻璃就增加了困难。

粘土熟料、钢铝石、锆富铝红桂石及融石英是最基本的陶瓷耐火材料。耐火材料的抗侵蚀性取决于耐火材料的类型、玻璃成分及玻璃的粘性, 在熔化玻璃时, 为了减少耐火材料的溶解度, 必须遵循下面的规则: 在熔化酸性基质玻璃时用酸性耐火材料, 在熔化碱性基质玻璃时用碱性耐火材料。在这两种情况下, 耐火材料的侵蚀随着它密度的增加及熔化温度的降低而减少。在制备激光器玻璃时, 为了排除陶瓷体的结石, 通常采用白金或白金的合金^[75]。不管耐火材料怎么样, 应该选择低熔化温度的玻璃, 因为这样会减少耐火材料的破坏(包括白金)及熔化挥发性。一般是用掺入易熔材料的方法来降低熔化温度, 例如 B_2O_3 、 R_2O 、 RO 及其他一些材料, 但是, 这些材料照样也会增加挥发性及熔化时的侵蚀性。因此, 在选择玻璃时, 应该寻找一些最佳的成分, 它们应该考虑到所有上述的因素。

(3) 化学稳定性 在选择激光玻璃基质时, 必须注意到, 这些玻璃在经过适当的机械和化学加工之后, 能够得到高质量的光学表面; 在必要时也可以加上防护套, 它也要能在给定的操作条件下保证表面的质量。硅酸盐玻璃和硼硅玻璃的化学稳定性最高, 硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、锆酸盐玻璃, 特别是氟化物玻璃的化学稳定性很差。在同一等级的玻璃中, 化学稳定性随着变性剂离子的浓度, 特别是碱离子的浓度(超过 15~20% 克分子浓度)的增加而降低。在碱离子的浓度达 15~20 克分子浓度时, 掺有各种碱的混合物的化学稳定性较好。

(4) 热物理特性 当激光器的散热条件不好时(与晶体相比), 激活玻璃的热物理特性就会显现出来, 并反映为激活元件的热损坏, 以及导致共振腔的光学畸变。

遗憾的是, 玻璃基质对于它的热传导和导热性影响很小, 它们的值分别在 0.0014~0.0032 卡/厘米·秒·度和 0.0013~0.0068 厘米²/秒之间变化。石英玻璃的上述数值较大, 而多铅玻璃则较小^[76]。

频率状态工作的硅酸盐玻璃激光器对于泵浦能量的抗热性为~1000 瓦, 表面比较平滑的无碱硼硅玻璃的抗热性为~400 瓦。然而, 硅酸盐玻璃的热膨胀系数要比硼硅玻璃及磷酸盐玻璃大 1.5 倍。因此, 热膨胀系数不一定可以用来作为玻璃抗热性的判据。根据共振腔外玻璃的损坏阈值来看, 就是在考虑到它们的弹性时也没有这种相关性^[77]。在资料[77]中对激光玻璃的抗热性没有很好讨论, 它应该是一个专门研究的课题。资料[78]对可能的破坏机理作了详细的介绍。

在泵浦激活元件及冷却其侧壁时, 会出现棒中心对其母线的温度梯度。其结果就形成有效的透镜并使共振腔中的平面波畸变。这是由于: 一、随着温度的变化会使玻璃的折射率改变; 二、在棒中心和边缘之间产生热应力, 这会引起双折射的增加。此外, 激活离子的数量不同, 例如棒的径向上的铈的数量不同, 将会引起对泵浦灯紫外辐射吸收的不同, 以及引起棒加热的不均匀性^[78]。

在玻璃基质的相应选择中, 由于热光畸变而引起的波前的平均相位落后, 可能趋近于 0。

因为折射率的改变而产生的一些效应可以用相应的玻璃基质来抵消。在碱和碱土硅酸盐玻璃中, Nd_2O_3 的重量百分比为 1% 时的折射率增加 $2 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ 。由于存在受激态或非受激态铈离子, 折射率的变化 Δn 相当于 10^{-5} ^[78]。

为了克服双折射现象, 可以采用诸如普克耳斯(Pockels)这样的玻璃^[78], 这种玻璃在应力作用下不会产生双折射。但是, 它掺有大量的铅, 这就可能降低它的辐射稳定性。

除了选择相应的基质外, 也可以从结构上考虑消除热光畸变^[78]。

在资料[79]中, 列举了热光常数与玻璃基质的关系, 热光常数可用下面的公式来计算^[79]:

$$V = \frac{\beta_{\text{热光}}}{n-1} - \alpha,$$

$$W = \beta_{\text{热光}} + \alpha(n-1),$$

式中, $\beta = \frac{\Delta n}{\Delta t}$ —— 折射率的变化;

α —— 热膨胀系数。

可以用玻璃的精细退火方法来减低双折射, 其中不可避免的剩余数值是在激活元件一厘米长的横截面上为 1~2 毫米。

(5) 辐射稳定性和光化学稳定性 激光器玻璃中, 在没有防辐射附加剂时, 由于泵浦灯紫外辐射的作用, 就会产生附加吸收带^[80], 这会引起振荡阈值

的增加,甚至会使振荡猝灭。产生这种情况的原因是由于1.06微米的非激活吸收的增加以及泵浦的变坏。

在存在附加吸收基本带而又没有对泵浦紫外辐射进行滤波时,就会出现短寿命的色心^[81],形成波长~1微米处的吸收,因此也就会引起辐射的点状态(见图7)^[81]。

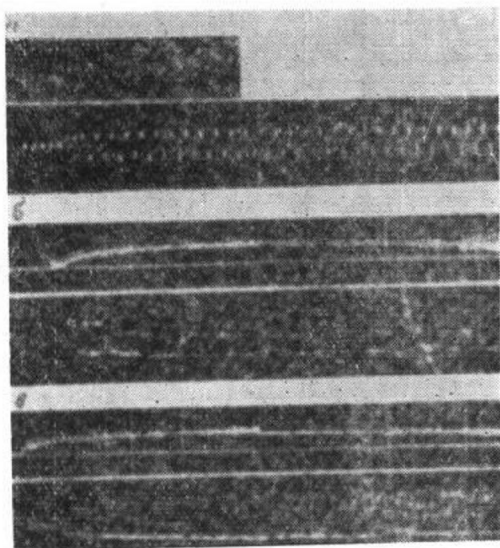


图7 a—在没有进行紫外辐射滤波时,共焦共振腔中的RFGC 7玻璃振荡光谱的时间扫描和光谱扫描; b—进行紫外滤波时的情况(用液体的紫外辐射滤波器); c—激活元件中对玻璃进行滤波的情况

磷酸盐玻璃,特别是氟化物玻璃的光照特性趋向比较大,而硅酸盐玻璃就比较小。提高光化学稳定性和辐射稳定性的一个有效方法是添加补充物质:氧化铈^[1]和铈^[2]。上述添加剂的效力要看它们的浓度和玻璃基质的情况。

激光器的运转状态和条件(其中包括进行或者不进行对泵浦灯的紫外辐射滤波),决定了对玻璃基质的选择及防辐照添加剂的类型和浓度。

(6) 在振荡辐射作用下的破坏强度 在振荡辐射作用下,玻璃会不会破坏,这要看玻璃内部的缺陷(例如掺进了铂)及玻璃本身的性质。在单脉冲状态工作时,含有铂粒的玻璃的损坏阈值为0.2~0.5焦耳/厘米²,而自由振荡态工作时为~200焦耳/厘米²。根据参考资料82~85提供的数据,在腔外试验时,硼硅玻璃在激光辐射(自由振荡)作用下的破坏阈值是15千焦耳/厘米²,一般的硅酸盐玻璃是6~8千焦耳/厘米²,硼酸铈和石英玻璃为~0.2~33千焦耳/厘米²^[130]。

(7) 玻璃成分的选择原则 从上面的叙述可以知道,玻璃成分的选择主要集注于相应的激光工作状态的光谱特性上。

自由振荡时最好用碱硅酸盐玻璃;这一点,可以由光谱选择来证实。必须指出,为了获得不易析晶而又易熔以及具有满意的化学稳定性的玻璃,必须掺入15~20%克分子浓度的碱性氧化物和5~10%碱土氧化物。

在频率条件下工作时,上述光谱研究的四种玻璃系统中,氟化铍玻璃是不适用的。因为它具有高的挥发性,所以均匀性低,析晶性能强以及化学稳定性差。碱硼硅酸盐玻璃则相反,从各方面所研究得到的判据表明是最好的。至于磷酸盐玻璃,其挥发性、化学稳定性和破坏阈值等仅次于硼硅酸盐玻璃。

对于单脉冲状态,铷-碱硅酸盐是极好的。碱硼硅酸盐玻璃对各种耐火材料的侵蚀比较大,所以很少使用。振荡频率的单脉冲状态与激活元件的热负荷有关,硅酸盐玻璃和碱硼硅酸盐玻璃较适合,因它比其他类型玻璃的热破坏阈值较高。

磷酸盐玻璃的化学工艺和使用特性并不排除它对获得窄振荡光谱方面是有利的。

较好的玻璃均匀性和无散射点(如结晶、气泡)可以保证激光辐射的发散角度较小。硅酸盐和硼硅酸盐玻璃都能很好的满足这些条件。因为它们挥发性和析晶性能小。

同时应该指出,低析晶性能可使玻璃与特殊的外套相吻合,这也可导致激光辐射的发散角减小。在玻璃中引入防辐射添加剂,差不多对所有工作状态 of 激光器都是有好处的。

(8) 已知激活玻璃成分的概述 在表2中引出了用作各种激光器的主要激活玻璃的成分(重量百分比)。

根据上面谈到的情况,可以认为玻璃4~9比玻璃1~3优越。在参考资料1、16、18、24、34、41、58、59、63、69、73、78、86~97、124、125、127中,作者们对这些玻璃的优越性作了描述。

遗憾的是,对这些玻璃的振荡、荧光、物化特性的系统测量数据缺乏,所以不足以看出他们的优点及缺陷。基于对上述成分的选择,从表2列出的资料中可以得知,4~9玻璃适用于自由振荡,11,21,22适合于周期状态,10、24适合于单脉冲状态,4~9、11适合于单脉冲周期状态。21、22具有窄的振荡谱线,4~9、11具有小的发散角。如果需要在不同的光谱区获得振荡或完成个别的任务,可以用

12~20、23、25~33 玻璃。今后的任务是研究更完善的玻璃,以使各种用途的激光器完成它们的不同使命。

激光玻璃的缺陷及排除方法

(1) 非激活吸收 如果没有非激活吸收的话,激光器的效率可以提高 6~8%。但实际上,由于各种杂质的污染,就产生了非激活吸收,这就降低了玻璃的振荡性能。例如,钕玻璃振荡波长上的非激活吸收每增长 0.001 厘米⁻¹,就使钕玻璃的效率比它的起始值降低 7~8%^[22]。非激活吸收的影响随着激活元件尺寸的增长而增长。

激光玻璃中杂质的影响见资料 16、86、90,具有

与激活剂相重合的吸收带的杂质,会提高振荡的阈值能量。但是,如果与激活剂不发生直接作用而使无辐射跃迁产生、寿命缩短及荧光输出减小^[44],那么,这种杂质是无关紧要的。吸收带在激活剂振荡波长上的杂质是相当要紧的。这种杂质只要有 $1 \cdot 10^{-3} \sim 1 \cdot 10^{-4} \%$ (重量百分比)的数量就会明显地提高阈值能量和降低效率^[16,86,90]。

对于波长为 1.06 微米的振荡来说,最有害的杂质是二价铁、二价铜、镨、钕、镱及铒。

表 3 列出了上述各种杂质在 1.06 微米处引起 ~ 0.001 厘米⁻¹ 的非激活吸收的相应杂质浓度。从表 3 完全有理由提出,在熔炼激光玻璃时,必须要有高纯度的原材料。

表 3

杂 质	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Sn ³⁺	Dy ³⁺	Er ³⁺	Pr ³⁺
相应于 $k_{1.06}=0.001$ 厘米 ⁻¹ 的杂质浓度	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$17.3 \cdot 10^{-2}$
玻璃中杂质为 1% (重量) 时的 $k_{1.06}$	33	10	0.757	0.775	0.07	0.07
非激活吸收带 $\lambda_{最大}$ (微米)	1.100	0.8	1.075	1.086	0.985	1.2
非激活吸收带半宽度 $\Delta\lambda$ (毫微米)	5000	4000	300	350	350	500

熔炼激光玻璃时,除了对原材料的纯度有要求外,如果不是用白金坩埚,而是用粘土坩埚或合成涂料坩埚熔炼时,对耐火材料也有一定的要求。从耐火材料来的铁离子的多少,一方面要取决于耐火材料的纯度,同时也取决于玻璃对它的侵蚀作用。这一点也适合于非白金的搅拌器。

炉内的空气、制作工地的清洁、配料及耐火材料的污染程度,都是形成非激活吸收增长的原因。对于非白金坩埚来说,氧化气氛比较好,因为可以使铁氧化成三价的状态。浇铸模的碱性或酸性及熔炼时温度对玻璃中铁的氧化-还原平衡也有影响 ($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$)。增加碱性,即在玻璃中增加金属的成分,特别是碱,会引起平衡向铁的氧化方面移动。磷酸盐玻璃向硅酸盐玻璃及硼酸盐玻璃过渡也会使这种平衡向氧化方面移动。

如果达到了对配料和制作工艺的全部技术要求,就能使非激活吸收保持在最小值 0.001~0.002 厘米⁻¹。

(2) 激活玻璃中的杂质和气泡 最近十年来,白金用作制造玻璃的坩埚及搅拌器,看来是很有实

用价值的,用它制成均匀的、少铁的、事实上没有气泡的光学玻璃,特别是基质。粘土及其他陶磁坩埚,由于增加碱性而对玻璃产生破坏作用,使玻璃成为不均匀的,并掺有很多杂质铁及气泡^[98]。由于对振荡玻璃的高纯度要求,自然地就使白金在玻璃的熔制工艺中具有越来越广泛的用途^[18,75,99,100]。

但是,白金的这种所谓对玻璃不起作用也只是相对的。事实上,所有用白金坩埚熔制的玻璃,也都掺杂有白金颗粒。这种掺杂由三个过程决定,即:它的机械分离,与气体氧介质氧化时的挥发性及与熔融玻璃的直接作用。白金可处于可溶性状态,例如,在磷酸盐玻璃、多铅及多钡的硅酸盐玻璃中白金将使它们变成黄色或橙黄色^[101~104]。在适当的浓度或热处理后,溶解在玻璃中的白金可以分解出来,成为细小的分散质点,略带浅灰色^[101~105]。

玻璃中新生的白金颗粒是三角形的、六角形的或针形的,大小达 20 微米,具有很强的双折射性,颗粒的多少依赖于玻璃的碱性程度,依赖于具有可变原子价的氧化剂元素的含量,其中特别是铈、铈、镧、铈及钕,也依赖于熔炼的条件,一般是每公斤玻璃内

含有几万至几十万个白金颗粒。一般说来,在配料熔化时白金的溶解度最大,坩埚中熔化滞留过程中,溶解度就较小。白金的新生物在稀土硼酸盐及硼硅酸盐中的液化温度约 $1,200^{\circ}\text{C}$ ^[107]。根据资料[107、108]的意思,这种杂质是白金结晶及铅、钡、镉、锌、铈的铂酸盐。

在掺钕的硅酸盐碱硼酸盐玻璃(用白金坩埚、感应装置,在 $1,500^{\circ}\text{C}$ 下熔炼)中,会出现^[109]大量的、不透明的、尺寸约 $1\sim 100$ 微米的不规则的颗粒,最多的是 $1\sim 10$ 微米的颗粒,有些是圆形的,有些是长圆形的。根据光谱和X射线的微量分析,这些杂质大多数是白金颗粒(图8)。

在玻璃熔融体中,一直到 $1,500^{\circ}\text{C}$ 时还没有出

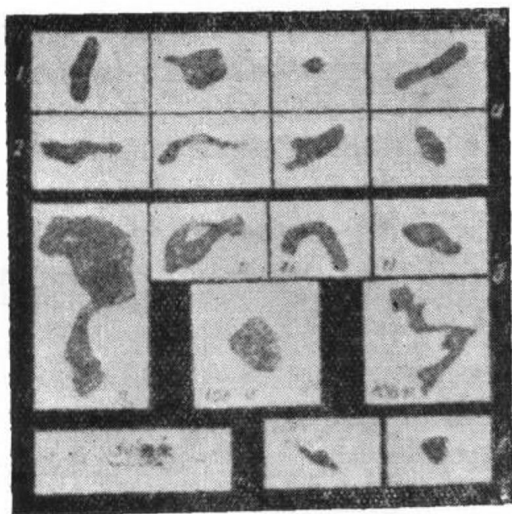


图8 掺钕玻璃中杂质的典型照片

现白金杂质的溶解,这一事实与无定形的杂质一样,可以认为这后一种类型的纯白金杂质并不是坩埚或者搅拌器同玻璃熔融体的化学作用的产物。

用带有白金丝的加热装置进行实验时,可以很明显地看到,甚至在加热温度比较低($100\sim 1400^{\circ}\text{C}$)时,白金会显著地减少,在炉的内部会观察到闪耀发光的小点。显然,在空气中氧的作用下,白金丝的表面被氧化,生成的 PtO_2 挥发,并沉积在炉的工作部分,在那里还原成定型的细小颗粒(针形的、三角形的),或无定形的堆积物(闪耀物),保存在陶瓷炉的内表面上。毫无疑问,白金坩埚与白金丝具有类似的破坏机理,特别是当它同时又作为加热器时(如在感应装置中)更是如此。如果我们能使空气中的氧不与白金表面接触,就可以排除白金的氧化、挥发及其再生微粒落到玻璃中。参考资料[86]及[110]证实了熔化过程中白金或铈降落的相似机理。

正如上面所指出的那样,白金杂质是激光玻璃损坏的一个最基本的原因^[78]。

当玻璃元件中1毫秒内在 1厘米^2 上产生50焦耳能量时^[78],就有很大一部分能量为白金杂质所吸收。这一部分能量足以蒸发白金颗粒并使挥发物膨胀,引起区域性的损坏,开始时,破坏只在含有白金颗粒的地方产生(见图9),然后使整个棒毁坏。杂有白金颗粒的玻璃棒的破坏阈值是:自由振荡时的平均能量是 $200\sim 300$ 焦耳/厘米²,辐射时间为100毫微秒的单脉冲振荡时约为 0.25 焦耳/厘米²;从资料[66]给出的数据,自由振荡时杂有白金颗粒的玻璃的破坏阈值是 500 焦耳/厘米²。一般说来,在没

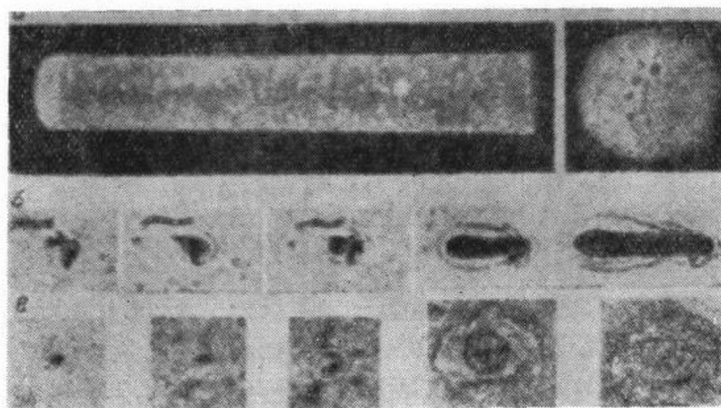


图9 由于掺钕的激光玻璃棒中混进了杂质,这种杂质吸收振荡能量而引起棒的破坏^[129]

α —单脉冲工作后用氩-氟激光束照明的玻璃棒样品; β —自左至右表示在自由振荡时,混有吸收杂质的样品的破坏情况(辐射密度 ~ 250 焦耳/厘米²); σ —在单脉冲振荡时,置于激光器共振腔中的样品棒破裂的情况(共振腔的轴垂直于图的平面,能量密度为 2 焦耳/厘米²)