

太阳泵光激光器实验的最有希望的 Nd 玻璃丝方面所给予的帮助。此外，作者还接受了 E. O. 迪克松许多有益的讨论和有价值的建议。

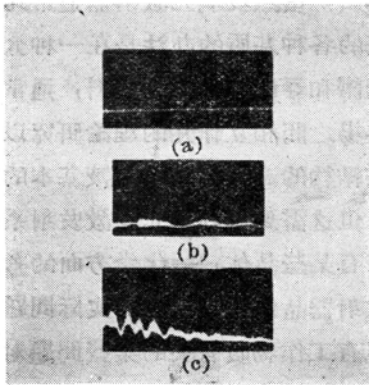


图2 于30℃下太阳泵Nd玻璃光受激发射工作。(a)阈值工作；时标：5毫秒/格。(b)超过阈值约10%；时标：5毫秒/格。(c)超过阈值约15%；时标：20毫秒/格。

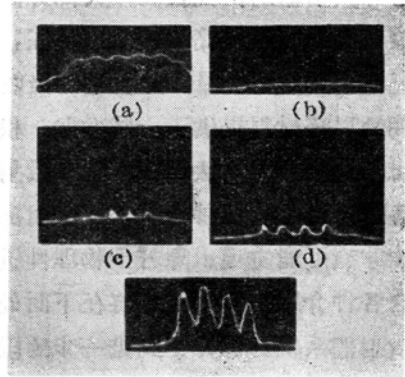


图3 当用类太阳碳弧泵浦时，玻璃光激光器在25℃温度下的操作。时标：2毫秒/格 (a)指示300周/秒振动的光泵轨迹。光激光器输出；光泵孔开启；(b)1/2, (c)1/3, (d)2/3, (e)全开。

参 考 文 献

- [1] E. Snitzer, Phys. Rev. Letters, 7, 444 (1961).
- [2] C. G. Young, Appl. Phys. Letters, 2, 8 (1963).
- [3] G. R. Simpson, J. Opt. Soc. Am., 52, 595 (1962).

译自 Appl. Opt. Vol 3, № 6, (1964)p. 783

(肖诒延译，沃新能、蔡英时校)

晶体与玻璃光激光器工作物质的制备 (第1部分)

A. E. 帕拉笛诺

目前已经发表了四十余种固态光激光器(半导体和有机物质除外)。在理论上预言过渡元素或稀土元素掺杂的、最理想的晶体结构，实现激射振荡是非常困难的。但是，除若干物理性质的要求外，尚有一些晶体——化学方面的考虑，它可用来选择各种介质。其中一些在这里作了讨论。关于制备现有的晶体和玻璃光激光器工作物质的方法也作了评述。与此有关的问题，指出了新工作物质所期待的结果。新的晶体光激光器系统的探索或许集中于高熔点化合物上，这是由于它们具有比较好的物理性能(如强度、抗热冲击)。

在短短的四年多的时间内，已经发表了四十余种固态光激光器(表 I)。而实际使用的过渡元素或稀土元素掺杂的固态化合物(半导体和有机物质除外)要少得多，优良的晶体系统仍然

較少(表 I), 虽然, 一般地讲, 我們可以用能級、相对过渡几率, 荧光綫寬等作为对工作物质的要求, 但是, 这些参数不能把晶格的简单特徵与光激射器基质的优劣联系起来。希土玻璃(和塑料)光激射器的出現表明: 大部分固体都可以做介质, 虽然玻璃光激射器通常比晶体光激射器有較寬的綫寬和較高的閾值。現在, 选择光激射器的各种基质的办法是在一种介质中掺入希土元素, 然后再测量和分析它的吸收光譜、荧光光譜和寿命等。光譜資料, 通常为光激射器应用的屏蔽材料提供了一些准据。根据离子和晶格場之間相互作用的理論研究以及晶格場对希土光譜的影响, 去測定作为光激射器基质的各种結構的合适性是个比較基本的途徑。

在将来, 有可能預言最适合于激射离子的晶格場。但这需要对新的光受激发射系統繼續进行探索才有可能实现。除若干物理性质的要求外, 尚有某些晶体——化学方面的考虑可以用来挑选各种介质。这个問題将在下面处理。制造光激射器晶体和共振腔的实际問題, 使可能的光激射器系統的选择受到进一步的限制。与制备现有工作物质有关的某些問題对在新系

表 I 固 态 光 激 射 器 系 統

基 质	参 攷	激 活 离 子	結 构	制 备 方 法
Al ₂ O ₃	Ia	Cr ³⁺	刚 玉	維納尔方(熔滷法)
Y ₃ O ₃	Ib, Ic	Eu ²⁺ , Nd ³⁺	α-Mn ₂ O ₃ 立方“C”	同 上
CaWO ₄	Id Ih	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺	白 鶴 矿	恰克拉斯基法(引上法)
CaMoO ₄	Ii	Nd ³⁺	同 上	同 上
SrWO ₄	Ij	Nd ³⁺	同 上	同 上
SrMoO ₄	IK II	Pr ³⁺ , Nd ³⁺	同 上	同 上
PbMoO ₄	Im	Nd ³⁺	同 上	同 上
Ca(Nb ₂ O ₇) ₂	In	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺	Fersmite	同 上
CaF ₂	Io Iu	Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ Tm ³⁺ , U ³⁺	螢 石	恰斯克拉基法 勃里茲曼-斯托克曼格法
SrF ₂	Iv-Iy	Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Tm ³⁺ , U ³⁺	同 上	同 上
BaF ₂	IIa, IIb	Nd ³⁺ , U ³⁺	同 上	同 上
LaF ₃	IIc, II d	Pr ³⁺ , Nd ³⁺	Tysnite	同 上
MgF ₂	IIe	Ni ²⁺	金 紅 石	同 上
Ba 冕玻璃 重量%59 SiO ₂ , 25BaO, 15K ₂ O 1Sb ₂ O ₃	II f	Nd ³⁺	玻 璃 (无定形)	熔 融
Ba 硅玻璃 重量%63.8 SiO ₂ , 18BaO 2.7BaF ₂ , 13.2K ₂ O, 2.3NbF ₅	II g	Nd ³⁺	同 上	同 上
硅 玻 璃 克分子%7.4Li ₂ O, 29.6MgO, 5.7Al ₂ O ₃ , 56.7SiO ₂ , 0.6希土	II h- II k	Nd ³⁺ , Gd ³⁺ , Ho ³⁺ , Yb ³⁺	同 上	同 上
硅 玻 璃 重量%71. SiO ₂ , 15Na ₂ O 12CaO, 1Al ₂ O ₃ , 1Sb ₂ O ₃				

統中能預料到的困难有所启示；旧有系統的制造問題仍將考慮。

光激射器工作物质的要求

選擇新的光激射器晶体和玻璃工作物质的几个比較明显的標準是基于对現有系統的了解了。虽然，下述的几个条件是不全的，但是包含了許多重要的考慮。要找到能給激射离子提供最好的晶体——化学的环境，同时具有大功率应用的最佳物理性能的系統是十分困难的。

(一) 离子大小。

在選擇光激射器的合适的化合物时，最重要的考慮是掺杂物尺寸和基质晶格尺寸的配合，后者必須适应于前者。在离子晶体中，若两种离子的半徑差超过 15%，則它們之間直接置換就不能超过 1% 或稍多一点。若置換在 1% 以下，則半徑差可以增加，但不能过多。这也可以应用于空隙的置換。空隙的大小必須能容納得下激射离子。

表 II 列出了配位数为 6 的希土离子的大小；同时也列出了一些非希土离子（它們必須构成化合物，以利于掺杂）以作比較。表中所列出的希土离子，尚未全部用于光激射器（見表 I）。

表 II 希土元素的离子半径及半径相近的非希土离子的半径

希 土	半 径 (埃)	半径相近的非希土离子	半 径 (埃)
Ce ³⁺	1.18	Li ⁺ *	0.78
Pr ³⁺	1.16	Na ⁺ *	0.98
Nd ³⁺	1.15	K ⁺ *	1.33
Sm ³⁺	1.13	Ca ²⁺	1.06
Eu ³⁺	1.13	Sr ²⁺	1.27
Gd ³⁺	1.11	Cd ²⁺	1.03
Fb ³⁺	1.09	Ba ⁺	1.43
Dy ³⁺	1.07	Pb ²⁺	1.32
Ho ³⁺	1.05	La ³⁺	1.22
Er ³⁺	1.04	Y ³⁺	1.06
Tm ³⁺	1.04		
Yb ³⁺	1.00		
U ⁴⁺	1.05		

* 主要用作电荷补偿子

(二) 电荷匹配和补偿方法。

在晶格中，相似的带电离子間的置換，比用缺陷或电荷补偿子更为有利。CaWO₄是依靠电荷作补偿的典型例子。三价的钕置換二价的鈣，有几种方式可以維持电平衡。二个 Nd³⁺ 加上一个空隙置換三个 Ca²⁺，Ca_{1-3x}Nd_{2x}□_xWO₄；二个 Nd³⁺ 置換与間隙 O²⁻ 在一起的二个 Ca²⁺，Ca_{1-2x}Nd_{2x}WO₄△_xO²⁻；一个 Nd³⁺ 加上一个 Na⁺ 置換二个 Ca²⁺，Ca_{1-2x}Nd_xNa_xWO₄。

由于外加补偿子引起的熔点变化，以及熔解成分的分解与挥发所引起的成分的改变，所以电荷补偿增加了晶体生长的复杂性。而且，当同时使用几种电荷补偿法时，希土离子的位置对称性，在整个晶体中都将发生变化，这种变化与补偿的类型和补偿子与希土的近似程度有关，不需要电荷补偿的晶体是比较理想的。例如，三价希土最好掺在 LaF_3 晶格中，二价希土最好掺在 CaF_2 晶格中。

(三) 熔点处的稳定性。

为了使晶体生长简化，化合物应该同成分熔化。

(四) 转化。

在熔点和室温之间，化合物要没有破裂性的结晶转化。

(五) 结构类型。

对于多于一种位置对称的情况，可能存在着一个以上的激射频率。在此情况下，工作物质不能做成好的光激射器，因为这种光激射器是由几个单色的光激射器组成，它们分享泵浦功率。这种基质的例子之一是 $[\text{Ca}_2](\text{CaW})\text{O}_2$ (畸变冰洲石)。这里的方括号 [] 相应于配位数为12，圆括号 () 相应于配位数为8。将其与 CaWO_4 中的单位比较，具有不同对称性的两个位必然使光谱复杂化，并使得可能的光激射器能级的区别变得困难。

(六) 光学性质。

晶体对于光激射器跃迁中所包含的波长应该是透明的。

(七) 化学稳定性。

晶体应该能阻止周围的条件，特别是水蒸汽的作用。

(八) 热学与力学性能。

晶体应该具有低的热膨胀、高的强度、高的热导率。这些性能对于抗热冲击是重要的，特别是，当需要连续或大功率脉冲工作时更加重要。这四种性能的相对数值通常都和化合物的熔点有关，或许这就是化合物之间所能做的最简单的比较。由于这些原因电荷补偿(象(二)中所述的那些)虽然是必要的，但不是我们所希望的。诸如 Na^+ 之类的一价离子会降低化合物的强度和热导率，增加化合物的热膨胀，这些效果与上面的要求相反。由于这些限制，只有少数晶体能完全满足这些条件，这是因为上述的某几个条件之间存在有明显的冲突。所列举的全部性质虽然不是绝对必要的，但如果为晶体所持有，那末对光激射系统是有益的。离子的大小、电荷补偿、熔点处的稳定性，转化与结构类型，对玻璃是不适用的。玻璃的优点是比较容易制造，而主要缺点在于具有较大的发射线宽、低的热导率和弱的抗热冲击性能。

晶体和玻璃的制造

虽然晶体生长方法很多，但只有三种广泛地用于合成光激射器晶体。表 I 中的光激射器系统是有意按制备方法分类的。生长晶体的其他方法已用来制备这些晶体，并且一些新的方法也正被引起普遍的重视。但是，迄今这三种方法所生长的晶体，在光激射器应用所需的晶体质量和尺寸方面，都优于其他方法。

1. 晶体生长的维纳尔(Verneuil)法(或焰熔法)

晶体生长的最早方法之一是維納尔于1902年所采用的。这种方法至今还用来生长紅宝石(Cr^{3+} 掺杂的 Al_2O_3)。細微的粉末与氧和一种易燃的气体(如氢气)相混合。当氢氧混合物被点燃后,細粉末就熔化了,並滴在熔融晶体的頂上。将梨晶(boule)緩慢地下降到炉子的較冷区域結晶就进行了。图1表示,将晶体象投形在离炉子几呎远的屏上,以了解晶体的生长过程。

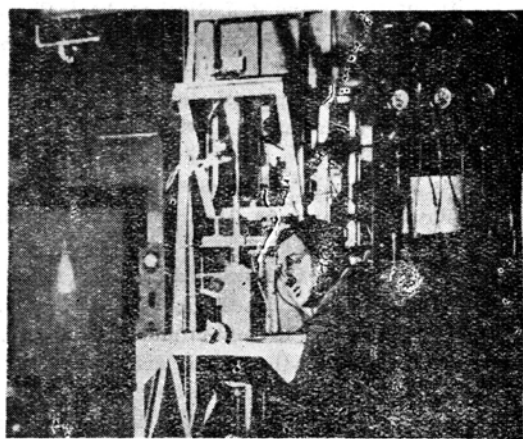
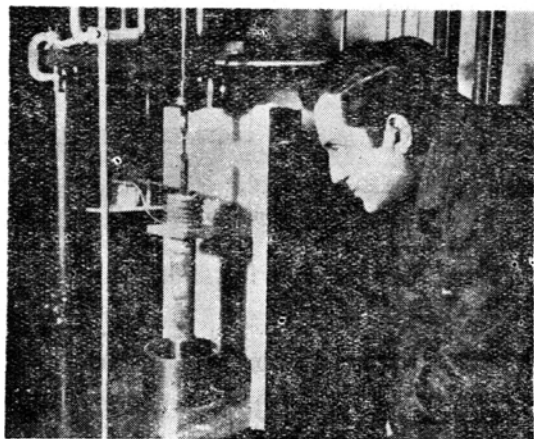
为了制备质量适于光激射器应用的晶体,粉末必須要松散、化学純、粒度均匀并且干燥。粉末粒度必須細,这样能做到迅速熔化,松散能保証連續生长。任何杂质的存在都会引起炸裂、气泡、和結石,它們使透过率降低,散射損失增加。

制备粉末,系用化学方法或利用机械混合並在球磨机中磨細。化学方法能制备非常适于維納尔生长法用的粉末。其中一种特殊方法是将所需要的阳离子制成矾,如Me,制成 $\text{Me}_2^{3+}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。矾加热后分解成所需的粉末状的氧化物(如 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$)。(有关粉末制备的詳細描述,可参閱 W. H. Bauer et al. [8,9]及 Gilman. [10])維納尔方法也用来成功地生长 Y_2O_3 。[11,12]以后发现, Y_2O_3 是一种有效的光激射器基质。[1b,1c]在表 II 所列的系統和紅宝石中,基质晶格与掺杂物的离子半徑是很接近的,离子电荷也是相同的,所以置換容易进行。

很大的溫度梯度,以及在这种生长法中使用的高度集中的热源会降低晶体的质量。晶体通常有着这些缺点:(1)具有大的应力需要仔細退火,(2)化学不均匀,(3)包含高的位錯密度和亚結構,(4)出現了多耳(Tyndall)散射,(5)影响晶体中光程的折射率的变化。

各种生长参数对晶体完整性的影响,是需要繼續研究的課題。[13,14]紅宝石的其他生长方法,正在进行广泛的探索。

(待續)



参 考 文 献

- 1a. T. H. Maiman, Nature, 187, 493 (1960)
- b. N. C. Chang, J. Appl. Phys, 34, 3500 (1963);
- c. R. H. Hoskins and B. H. Soffer, Appl. Phys. Letters, 4, 22 (1964);
- d. A. Yariv, S. P. S. Porto and K. Nassau, J. Appl. Phys., 33, 2519 (1962);
- e. L. F. Johnson and K. Nassau. Proc. IRE, 49, 1704 (1961);
- f. L. F. Johnson, G. D. Boyd and K. Nassau Proc. IRE, 50, 87 (1962);

- g. Z. J. Kiss and R. C. Duncan, Jr., *Proc. IRE*, 50, 15 31 (1962);
- h. L. F. Johnson, G. D. Boyd and K. Nassau, *Proc. IRE*, 50, 86 (1962);
- i. L. F. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 34, 897 (1963),
- j. L. F. Johnson (unpublished data of L. F. Johnson and K. Nassau), *J. Appl. Phys.*, 34, 897 (1963);
- k. A. Yariv, J. P. Gordon, *Proc. IEEE*, 51, 4(1963);
- l. L. F. Johnson and R. R. Soden, *J. Appl. Phys.*, 33, 757 (1962);
- m. L. F. Johnson (unpublished data of Johnson and R. R. Soden), *J. Appl. Phys.* 34, 897 (1963);
- n. A. A. Ballman, S.P.S. Porto and A. Yariv, *J. Appl. Phys.*, 34, 3155 (1963);
- o. L. F. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 33, 756 (1962);
- p. P. P. Sorokin and M. J. Stevenson, *IBM J. Research Develop.*, 5, 56 (1961);
- q. Z. J. Kiss and R. C. Duncan, Jr., *Proc. IRE*, 50, 1531 (1962);
- r. L. F. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 34, 897 (1963);
- s. S. A. Pollack, *Proc. IEEE*, 51, 1793 (1963);
- t. Z. J. Kiss and R. C. Duncan, Jr. *Proc. IRE.*, 50, 1532 (1962);
- u. P.P. Sorokin and M. J. Stevenson, *Phys. Rev. Letters*, 5, 557 (1960);
- v. L. F. Johnson, *J. Appl. Phys.* 34, 897 (1963);
- w. P. P. Sorokin, M. J. Stevenson, J. R. Lankard and D. G. Pettit, *Phys. Rev.*, 127, 503 (1962);
- x. A. Yariv and J. P. Gordon, *Proc. IEEE*. 51, 4 (1963);
- y. S. P. S. Potro and A. Yariv, *Proc. IRE*, 50, 1543 (1962);
- 2a. L. F. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 43, 897 (1962);
- b. H. A. Bostick and J. R. O'Connor, *Proc. IRE*. 50, 219 (1962);
- c. R. Solomon and L. Mueller, *Appl. Phys. Letters*, 3, 135 (1963);
- d. L. F. Johnson(unpublished data of L.F. Johnson and H.J. Guggenhein), *J. Appl. Phys.*,34, 897(1963);
- e. L. F. Johnson, R. E. Dietz and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Letters*, 11, 318 (1963),
- f. E. Snitzer, *Phys. Rev. Letters*, 7, 444 (1961),
- g. Electro-Optical Systems, Inc., Pasadena, California, Research and Investigation of Materials for Laser Application of Materials for Laser Applications, Contract No. AF 33 (657)-8918, Tech. Doc. Report No. ASD-TDR-63-603 (May 1963);
- h. H. W. Gandy and R. G. Ginther, *Proc. IRE*, 50, 2114 (1962);
- i. H. W. Gandy and R. J. Ginther, *Appl. Phys. Letters*, 1,25 (1962);
- j. H. W. Gandy and R. J. Ginther, *Proc. IRE*, 50, 2113 (1962),
- k. H. W. Etzel, H. W. Gandy and R. J. Ginther. *Appl. Optics*, 1, 534 (1962);
1. R. D. Mauer, *Appl. Optics*, 2, 87 (1963).
3. A. L. Schawow and C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 112, 1940 (1958).
4. A. L. Schawlow, *Solid State Journ.*, 2, 21 (1961).
5. A. Yariv and J. P. Gordon, *Proc. IEEE*, 51, 4 (1963).
6. Raytheon Company, Theoretical and Experimental Study of Rare Earth Ion Fluorescence in Crystals Contract No. AF 33(657)-11211 (1963).
7. A. Versnewil, *Compt. Rend.*, 135, 79 (1902).
8. W. H. Baner and I. Gordon. *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 250 (1951).
9. W. H. Baner, I. Gordon and C. H. Moore, *ibid*, 33, 140 (1950).
10. J. J. Gilman, editor, "The Art and Science of Growing Crystals" Chapt. 20, W. H. Baner and W. G. Field, John Wiley-New York (1963).
11. R. A. Lefever and C. Wayne Clark, *Rev. Sci. Inscr.*, 33, 769 (1962).
12. R. A. Lefever, *Rev. Sci. Instr.* 33, 1470 (1962).
13. Linde Company, "Ruby Improvement for Lasers-Task I", Contract No. DA 36-039-SC89089, Reports 1-3 (1963).
14. The Perkin-Elmer Corporation, "Ruby Improvement for Lasers-Task II", Contract No. DA 36-039-SC-89091, Reports 1-3 (1963).
15. Airtron "Hydrothermal Growth of Large Ruby Single Crystals "Contract No. AF 33 (657)-10503, Interim Reports (1963).

譯自 *Semiconductor Products and State Technology*, Vol. 7 第 6 (1964) p. 31-34

(黃德群譯, 顏紹知校)