

# 綜 合 評 述

## 固体光激光器工作物質的最近研究动向

盐 谷 繁 雄

固体光激光器，即象红宝石光激光器那样用光泵方式使其产生振荡的光激光器（在这个意义上，称它为红宝石型光激光器意义更为明确）的工作物质，是由铁族、稀土族及铜系离子作为发光中心，掺到无机晶体或玻璃中得到的。这些物质为什么能成为激光材料、具有哪些光学特性，显示出哪些激光特性以及与此有关的一些问题，请参阅有关文献<sup>[1]</sup>，这里只对固体光激光器工作物质的最近研究动向及进展情况作一剖视。因此，本文只能是关于固体光激光器工作物质的一个片断。

表 1 中列出了到目前为止已经成功地产生振荡的固体光激光器工作物质种类及激光波长。

**表 1 以铁族铜系离子作为发光中心的固体光激光器工作物质**

发 光 中 心 离 子	基 质	激 光 光 綫 波 長 (微米)
Cr <sup>3+</sup> (R 发光) Cr <sup>3+</sup> (N 发光) Ni <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup> (2) 3 价镧系离子	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgF <sub>2</sub> MF <sub>2</sub> , ZnF <sub>2</sub>	0.6943 (R <sub>1</sub> ) 0.6929 (R <sub>2</sub> ) 0.704 (N <sub>1</sub> ) 0.701 (N <sub>2</sub> ) 1.62 2.1.8
Pr <sup>3+</sup> ( <sup>1</sup> C→ <sup>5</sup> H <sub>4</sub> ) Pr <sup>3+</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> H <sub>6</sub> ) Nd <sup>3+</sup> ( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> )  Nd <sup>3+</sup> ( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> ) Nd <sup>3+</sup> ( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> ) Eu <sup>3+</sup> Ho <sup>3+</sup> Er <sup>3+</sup> Tm <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup> (3) 2 价镧系离子	CaWO <sub>4</sub> LaF <sub>3</sub> CaWO <sub>4</sub> *等, CaMoO <sub>4</sub> 等, CaF <sub>2</sub> 等, LaF <sub>3</sub> , Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> *, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> G <sup>*</sup> d <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 玻 璃(銀冕玻璃等) CaWO <sub>4</sub> 玻璃 CaWO <sub>4</sub> 有机螯合物 (EuB <sub>3</sub> 等) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaWO <sub>4</sub> 玻璃 CaWO <sub>4</sub> LaF <sub>3</sub> CaWO <sub>4</sub> 玻璃	1.047 0.5985 1.06  0.96 1.35 0.61 2.05 1.61 1.91 1.015
Sm <sup>2+</sup> Dy <sup>2+</sup> Tm <sup>2+</sup> (4) 铜系离子	CaF <sub>2</sub> SrF <sub>2</sub> CaF <sub>2</sub> * CaF <sub>2</sub>	0.70 2.36 1.16
U <sup>3+</sup>	CaF <sub>2</sub> *, BaF <sub>2</sub>	2.6

\* 是指出連續振蕩的可能。

波长最短的是  $\text{Pr}^{3+}$  的 5,985 埃, 波长最长的是  $\text{U}^{3+}$  的 26 微米。在这些工作物质中, 激光特性最好、在激光物理及应用研究等方面用得最多的是红宝石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ )、钽玻璃及钨酸钙晶体。表 1 中除了无机晶体及玻璃外, 还列出了镧系离子激活的有机螯合物。由于它是以溶液状态产生振荡的, 所以又称为液体光激光器, 但根据工作原理来看, 它与固体光激光器是属于同一种类型。图 1 是根据狄克等人<sup>[2]</sup>求出的固体内三价镧系离子能级绘出的光谱能级图, 图中还示出了受激辐射跃迁与主要光泵吸收跃迁的关系。

### 1. 镧系离子的光谱学研究

固体中三价镧系离子的光谱学问题, 已由狄克等人进行了广泛深入地研究。作为该项研究继续的  $\text{Ho}^{3+}$  等离子能级的详细分布, 最近已确定了。图 1 是引用“Am. Inst. Pyhs. Handbook”绘制出的, 这是最近的图表, 它与过去发表的图表相比, 已经作了很多订正。

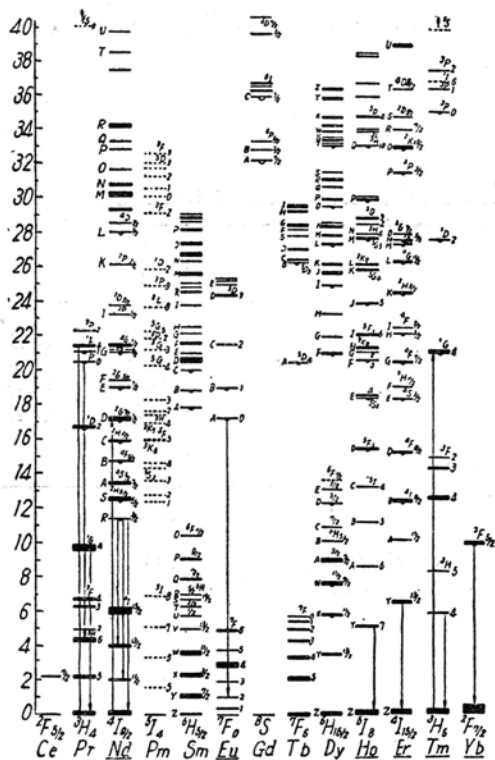


图 1

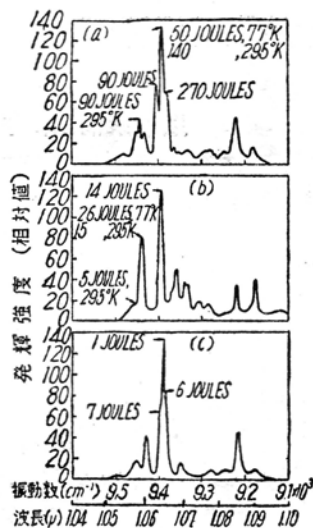


图 2  $\text{CaWO}_4 : \text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  跃迁的 1.6 微米附近荧光光谱, 77°K。  
(a) 没有电荷补偿; (b) 用  $\text{Nd}^{4+}$  电荷补偿; (c) 以  $\text{Nd}^{4+}$  电荷补偿, 用箭形符号表示激光振荡及光线的临界能值。

在实际固体光激光器工作物质中, 我们仅取  $\text{CaWO}_4 = \text{Nd}^{3+}$  为例, 叙述一下能级精细结构的研究结果。由于  $\text{Nd}^{3+}$  占据了  $\text{Ca}^{2+}$  的位置, 所以, 电荷补偿是很必要的。它可以用加入  $\text{Na}^+$  (置换  $\text{Ca}^{2+}$ ) 或  $\text{Nd}^{5+}$  (置换  $\text{W}^{6+}$ ) 的方法来进行。图 2 表示, 由于电荷补偿的方法不同, 荧光光谱亦不同。这种不同反映在  $\text{Nd}^{3+}$  周围的晶格场的“变形”上。以  $\text{Nd}^{4+}$  补偿时, 光谱最简单, 这表示晶格场的“变形”较少。图 2 中还标出了受激振荡的谱线位置及相应的阈值

能量。下面就可以知道，以 Nd 补偿时，振荡特性亦最好。

能级的精细结构，是根据吸收及发光偏振情况的测定结果求出的。在与  $c$  轴垂直 ( $\sigma$ ) 及平行 ( $\pi$ ) 两个方向上均可观察到偏振特性。该特性表明所有跃迁都是二极子跃迁。在非中心对称晶格场中，这种二极子跃迁的可能性很小。对于  $\text{Nd}^{3+}$ ，根据吸收强度求得的振子强度为  $10^{-6}$  左右。图 3 示出了能级的精细结构。发光跃迁的终态能级  $4I_{11/2}$  包括六个斯塔克成分，图中只画了五个。

在  $77^\circ\text{K}$  时， $9,390 \text{ 厘米}^{-1}$  ( $1.0650 \text{ 微米}$ ) 的跃迁是在阈值时 ( $1 \text{ 焦耳}$ ) 振荡的。除此之外，还有  $9,398 \text{ 厘米}^{-1}$  ( $1.0641 \text{ 微米}$ )、 $9,381 \text{ 厘米}^{-1}$  ( $1.066 \text{ 微米}$ ) 的振荡线，但因都是在  $\sigma$  方向偏振的，所以只考虑  $9,390 \text{ 厘米}^{-1}$  线的伴线。在室温下，有  $9,450^{-1}(\pi)$  及  $9,388(\sigma)$  两条振荡线。后者与  $77^\circ\text{K}$  时的  $9,390 \text{ 厘米}^{-1}$  的跃迁几率相同，但是，前者如图所示，在  $4F_{3/2}$  的两个成分中，取决于高能级的跃迁。温度升高后，高能级被占据的可能性大为增加。

二价镧系离子的光谱学研究与三价的场合相比要迟得多。在最近麦克克罗尔及凯斯<sup>[4]</sup>的论文中，全面地总结了二价离子的吸收及发光特性。

## 2. 新的发光中心

自 1960 年红宝石光激光器成功以来，新的激光工作物质的研究异常活跃，到目前为止，已经发现了如表 1 所列的很多种用于光受激发射的发光中心。但是，对于为数不多的铁族及镧系离子的研究却很少。下面根据表 1 阐述一下最近发表的几种离子的发光情况。

首先，看一下  $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Co}^{2+}$  两种离子，图 4 为  $\text{MgF}_2 : \text{Ni}^{2+}$  的荧光光谱<sup>[5]</sup>。 ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$  的跃迁，是电子能级间的跃迁，发生波长为  $1.53 \text{ 微米}$  的锐线。它具有靠近  $1.53 \text{ 微米}$  的并向长波方向扩展的光谱分布，在声子释放的同时伴随着发光。对受激辐射感兴趣的事情是， $1.53 \text{ 微米}$  的强谱线不产生振荡，而  $1.62 \text{ 微米}$  谱线产生振荡。就是说，随着释放能量为  $340 \text{ 厘米}^{-1}$  的声子的同时有振荡产生。

图 5 是能级图。这种现象的原因可能是在纯电子能级间的跃迁因共振吸收而存在损耗，自发辐射的几率与频率的三次方成比例，所以容易在长波方向上产生振荡，考虑了上述情况，在电子能级之间，当粒子数尚未到达反转时，随着声子的释放并不会产生振荡。 $\text{MgF}_2 : \text{Co}^{2+}$  也具有非常类似的特性<sup>[6]</sup>。

作为镧系发光中心的  $\text{Pr}^{3+}$  离子，最近发表了  $5,985 \text{ 埃}$  的振荡<sup>[7]</sup>。 $\text{Pr}^{3+}$  离子以  $\text{CaWO}_4$  作基质， $G \rightarrow 3H_4$  的跃迁，产生  $1.047$

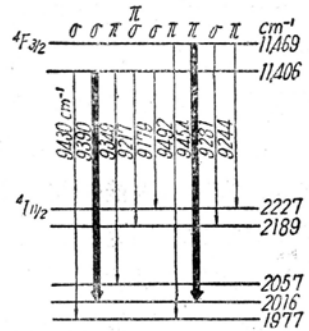


图 3  $\text{CaWO}_4$  内  $\text{Nd}^{3+}$  的能级结构和发光跃迁及其偏光，粗箭头表示激光振荡跃迁

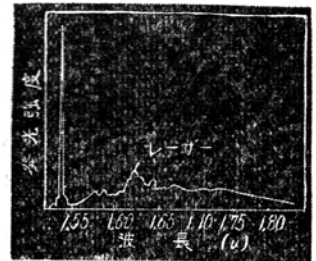


图 4  $\text{MgF}_2 : \text{Ni}^{2+}$  的荧光光谱  $20^\circ\text{K}$ ，偏光特性： $\pi$  (EHC 轴)

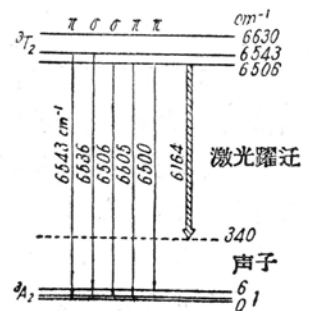


图 5  $\text{MgF}_2$  内的  $\text{Ni}^{2+}$  的能级图

微米的振荡是早已知道的。5985 埃的发光跃迁是  $3P_0 \rightarrow 3H_6$  跃迁，从图 1 即可看出，它是四能级结构。目前，以  $\text{LaF}_3$  为基质也已观察到 5985 埃的振荡，振荡阈值为 60 焦耳(77°K)。在这种情形并不产生 1.04 微米的振荡。

镧系离子一般均有好几个辐射能级，但是，在它们之中，从最低能级发出的光通常是最强的。当高激发能级与位于它下面邻近的能级之间的能量差较大时，晶格与声子的相互作用较小且稳定，成为辐射能级。对于  $\text{Pr}^{3+}$  的 5985 埃振荡的场合，认为辐射能级为  $3P_0$ ，并可以构成四能级结构，因而可能产生振荡。

若再看一下镧系离子的荧光特性就可以知道，还存在着几条有可能产生振荡的谱线。特别是能否得到更短波长的绿光或蓝光的振荡是大家非常关心的。就这个意义来说  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  等是我们研究的对象。

特别重要的是  $\text{Tb}^{3+}$ ，它在多数固体内产生绿色高效率的荧光，最强谱线在 5400 埃。作为发光光谱的一个例子，图 6 表示作者所作的磷酸盐玻璃中  $\text{Tb}^{3+}$  的光谱实验结果<sup>[8]</sup>。最强的 5400 埃是  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁的结果， $^7F_5$  能级位于最低基态上约 2,000 厘米<sup>-1</sup>。

因此，尽管形成了典型的四能级激光能级结构，但并不表示有受激辐射产生。认为用含  $\text{Tb}^{3+}$  的有机螯合物可以产生感应辐射虽已发表<sup>[9]</sup>，但还不能使人信服。不能产生受激发射的原因尚不清楚；要使其产生振荡，不仅能级结构及荧光特性，而且有关的各种复杂因素均需要进一步搞清楚。

此外，关于玻璃中的  $\text{Gd}^{3+}$  离子的 3,125 埃的受激发射也有过报道<sup>[10]</sup>，但目前还未看到激光振荡。除此之外， $\text{Dy}^{3+}$  的  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  的 4850 埃的发射线， $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1G \rightarrow ^3H_6$  的 4,800 埃的发射线， $\text{Er}^{3+}$  的  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的 5400 埃的发射线等都非常强，并认为有可能产生受激发射。最近对  $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}$  试验了 5,400 埃线的振荡未获成功，如果在反射膜上再下些工夫，使其对该发射线的反射率特别高，也许有可能获得振荡。

### 3. 新的基质晶体

关于固体光激光器工作物质的基质晶体研究，包括两方面，即改善已有基质晶体的性质方面的研究和探索对于特定发光中心更为优异的新基质晶体方面的研究。

前者是使光学物性得到改善，使发光中心分布更为均匀，或者是为实现特殊目的而应用的分布状态等问题。对于红宝石来说，除了用维涅耳法(Verneui)法生长以外，还用水热合成法、融剂法等培养晶体。融剂法中采用  $\text{PbF}_2$  作融剂与维涅耳法相比，有可能获得光学均匀性更为理想的晶体<sup>[12]</sup>。

后者是探索对于  $\text{Nd}^{3+}$  更为理想的基质晶体的研究，最近亦有报导。 $\text{Nd}^{3+}$  的  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$

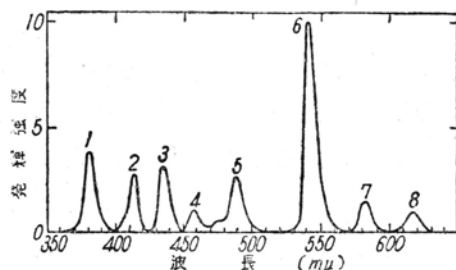


图 6 磷酸玻璃 $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]$ 内的 $\text{Tb}^{3+}$ 荧光光谱在室温条件下发光跃迁

- (1)  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  (2)  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$   
 (3)  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  (4)  $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$   
 (5)  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (6)  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$   
 (7)  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (8)  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$

的跃迁所产生的 1.06 微米的发光，由于它是典型的四能级结构，所以用多晶或玻璃作为基质很容易产生振荡，目前它与红宝石并列，同样是固体光激光器最重要的工作物质。

作为  $\text{Nd}^{3+}$  的基质晶体，希望组成晶体的阳离子和  $\text{Nd}^{3+}$  一样都是三价，并且希望离子半径大致相等。这样一来，可使在  $\text{Nd}^{3+}$  周围的晶格场“变形”较少，因此，能级的精细结构较为单纯，有希望获得谱线宽度较窄且荧光寿命较长的工作物质。

在这个意义上来说，已探索出的新工作物质有石榴石、 $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  等。

在上述材料中，最引人注目的是由范·尤特特<sup>[13]</sup>等人研制的 YAl 石榴石( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )，到现在为止，对  $\text{Nd}^{3+}$  来说，它是最好的基质晶体。用融剂法制出的 YAl 石榴石最好。1.06 微米发光谱线的宽度，在低温下为  $1.0\sim 1.5$  厘米<sup>-1</sup>，约为  $\text{CaWO}_4$  :  $\text{Nd}^{3+}$  时的三分之一。发光光谱及能级的精细结构如图 7 所示。图中表示出  $^4I_{11/2}$  能级分裂成 6 个斯塔克分量，与  $\text{CaWO}_4$  场合相比，可以看出，晶格场更为均匀。棒的光学均匀性也比  $\text{CaWO}_4$  要好。同时， $\text{Nd}^{3+}$  的 8,800 埃附近的吸收比  $\text{CaWO}_4$  还强，对光泵来说更为有利。

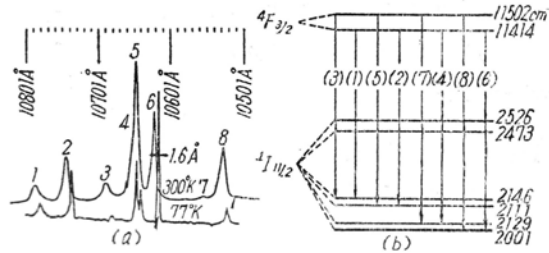


图 7

(a) 钇铝(YAl)石榴石内的  $\text{Nd}^{3+}$  1.06 微米附近荧光光谱，77°K 以及 300°K；  
(b)  $\text{Nd}^{3+}$  的  $^4I_{11/2}$  以及  $4F_{3/2}$  能级的精细结构。

#### 4. 玻璃激光工作物质

以  $\text{Nd}^{3+}$  作为发光中心的玻璃，最初是由施奈泽成功地获得了振荡，目前作为固体激光工作物质是非常重要的。玻璃比晶体的光学均匀性好，同时有可能制出比晶体大得多的工作物质棒。

作为玻璃受激发射的发光中心，除了  $\text{Nd}^{3+}$  外，还有  $\text{Yb}^{3+}$  及  $\text{Ho}^{3+}$ 。其他的镧系离子以玻璃为基质是不能产生振荡的。

玻璃场合，发光中心附近的晶格场很不规则，因此，谱线宽度比用晶体作基质时宽很多，这是不得已的。根据作者测定的结果，钽冕玻璃中的  $\text{Nd}^{3+}$  的荧光光谱示于图 8 中。谱线宽度约为  $100$  厘米<sup>-1</sup>，比较好的晶体约大两个数量级。 $\text{Nd}^{3+}$  的荧光强度、谱线形状及发光衰减常数等随着基质玻璃的成分不同，变化很大。最初，施奈泽<sup>[14]</sup> (美国光学公司) 测定了约十种玻璃中的  $\text{Nd}^{3+}$  的衰减常数，选择了衰减常数最大的钽冕玻璃 ( $\text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ )。此后，美国光学公司和康宁玻璃厂对具

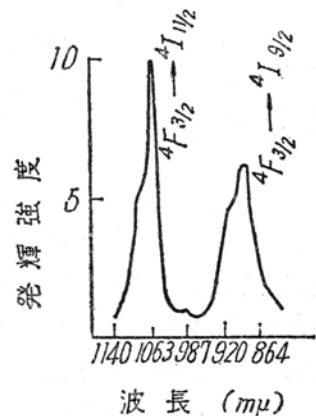


图 8 在室温条件下钽冕牌玻璃 ( $\text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) 内的  $\text{Nd}^{3+}$  荧光光谱

有最佳成分的玻璃进行了深入研究之后，仍然认为最初的钡冕玻璃系统是最适宜的基质玻璃。

作者也进行了同样研究，对各种硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐、硼硅酸盐玻璃，测定了  $Nd^{3+}$  的荧光强度。图 9 表示  $Nd_2O_3$  为 2% 时的荧光强度相对值。由图看出，硅酸盐玻璃与其他玻璃相比要好得多。如果根据施奈泽的直接观察情况来看， $MO \cdot M'_2O$  ( $M$ : 碱土类,  $M'$ : 碱) 形硅酸盐玻璃较好,  $M$  及  $M'$  的离子半径都比较大, 即荧光强度, 对于  $M$ , 是按  $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$  顺序, 对于  $M'$ , 是按  $Na \rightarrow K \rightarrow Rb$  顺序逐渐增强的。再考虑其他各点, 钡冕系统即  $M: Ba, M': K$  玻璃是最适宜的。

图 9 中示出了钡冕玻璃中的  $Nd^{3+}$  的荧光强度与浓度的关系。当  $Nd_2O_3$  超过 6% 以上时产生浓度猝灭现象。作者<sup>[15]</sup>以  $Nd_2O_3: 0.5 \sim 10\%$  的配方制出了各种“棒体”，并进行了激光实验，结果示于表 2。

表 2 钡冕玻璃棒  $Nd_2O_3$  浓度和振荡临界能量值的关系

$Nd_2O_3$ 浓度 (%)	临界能量值 (焦耳)
0.5	~1000
1	~1300
2	~200
5	~170
6	~1600
10	不振荡

图 10 中示出了根据毛雷尔<sup>[16]</sup>(康宁公司)所求得的玻璃内  $Nd^{3+}$  的发光衰减常数和浓度的关系。象这样, 由于  $Nd^{3+}$  离子之间相互作用结果, 衰减常数随浓度增加很快地减小。根据 9、10 两图, 最佳浓度为 2~5% 左右。

### 5. 能量传递及敏化发光

激发能量的传递及基于能量传递的敏化发光现象与受激发射作用的关系非常重要。最近关于这方面的研究, 异常活跃。因镧系离子的吸收谱为线状光谱, 所以用连续光源的氙灯激发时, 激发光只有很小一部分被吸收。因此, 假如能够适当引入敏化中心, 并由它来传递能量, 就有助于光泵作用, 就有希望使激发光的波长范围扩大, 振荡阈值功率降低。

镧系离子对光泵的吸收很弱。假设工作物质棒的半径为  $r$ , 则对光泵的吸收强度恰好为  $1/r$  (厘米<sup>-1</sup>) 左右。红宝石中的  $u, r$  吸收带, 大致满足上述条件, 从这个意义上来说, 红宝石也是较好的一种激光工作物质。镧系离子的吸收振子强度为  $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 。其大小依赖于发

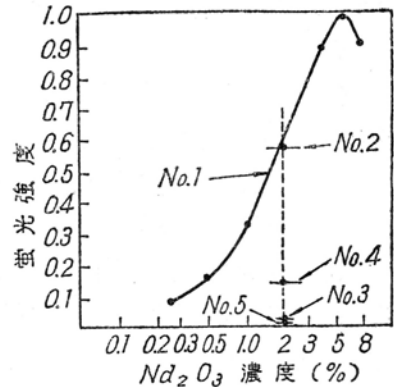


图 9  $Nd^{3+}$  于各种玻璃内  $Nd^{3+}$  的荧光强度及其浓度变化

- №1 钡冕玻璃 ( $BaO \cdot K_2O \cdot SiO_2$ )
- №2 钠钙玻璃 ( $CaO \cdot NaO \cdot SiO_2$ )
- №3 硼酸盐玻璃
- №4 磷酸玻璃
- №5 硼硅酸盐玻璃

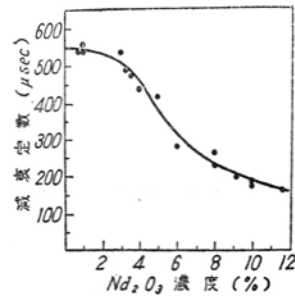


图 10 在钠钙玻璃中  $Na^{3+}$  发光衰减常数随浓度的变化

光中心的浓度，但比光泵强度吸收最佳值要小，在这个意义上来说，如果能引入具有强吸收的敏化中心则很有意义。

最近知道在镧系各种离子以及其他金属离子之间，对于镧系离子间的能量传递可有相当高的效率，镧系离子的发光受到敏化。作为镧系之间的例子是对  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  [17]， $Er^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  [18]， $Er^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$  [18]， $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$  [19] 等作过深入研究。

现只对  $Er^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ ， $Ho^{3+}$  的情形加以叙述。图 11 中示出了  $CaMoO_4 : Tm^{3+}$ ， $Er^{3+}$  中的  $Tm^{3+}$  的 1.9 微米的荧光激发光谱 [18]。图中箭头所指处为  $Er^{3+}$  的吸收，由图看出，可以得到高效率的能量传递。这种现象很早就被应用于受激发射方面，由于加进了  $Er^{3+}$ ，可使  $Tm^{3+}$  的振荡阈值降低至原来的 1/3 左右。加进  $Ho^{3+}$  时，也同样可使阈值降低 1/2 左右。能量是从  $Er^{3+}$  的  $4I_{13/2}$  能级向  $Tm^{3+}$  的  $3H_4$  能级， $Ho^{3+}$  的  $5I_7$  能级方向进行转移的。

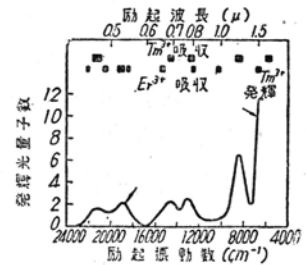


图 11  $CaMoO_4 : Tm^{3+}(0.5\%)$  在  $Er^{3+}(0.75\%)$  内对于  $Tm^{3+}$  的 1.9 微米激发光谱

作者 [20] 基于上述想法，研究了玻璃中  $Nd^{3+}$  的发光敏化问题，并观察到了以磷酸盐玻璃作基质， $Mn^{2+}$  可成为敏化中心。图 12 示出了对  $Nd^{3+}$  的 1.06 微米的荧光激发光谱。看出  $Mn^{2+}$  在 6,300 埃处具有尖峰带状荧光光谱，这是由于和  $Nd^{3+}$  的 5,800 埃附近的强吸收线重叠的结果。在 3,400 埃处具有尖峰状荧光的  $Ce^{3+}$  也能使  $Nd^{3+}$  敏化。此外，如同时加进  $Ce^{3+}$  及  $Mn^{2+}$ ，则能量分为  $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow Nd^{3+}$  两个阶段传递，这一现象是很有趣的。图 12 中也画出了这种场合下的  $Nd^{3+}$  的激发光谱。玻璃中的  $Ce^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$  的能量传递现象，最近也被甘迪等人 [21] 观察到了。他还观察到了玻璃中的  $UO_2^{2+} \rightarrow Nd^{3+}$  的能量传递 [22]。根据施奈泽的观察，以  $UO_2^{2+}$  敏化的工作物质进行受激发射试验时，并没有观察到其显著效果。

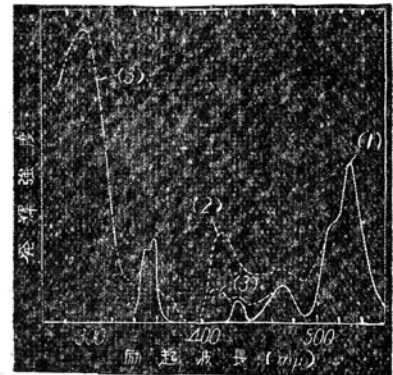


图 12 对于磷酸盐玻璃内  $Nd^{3+}$  的 1.06 米发光的激发光谱随添加增感剂的变化 (1)  $Nd^{3+}$  本身的情况 (表示用  $Nd^{3+}$  吸收的激发光谱); (2) 加入了  $Mn^{2+}$  增感剂的情况; (3) 加入  $Mn^{2+} + Ce^{3+}$  增感剂的情况。

以  $LaAlO_3$  粉末作基质， $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$  方向的能量传递也已报导 [23]。对这种情形， $Cr^{3+}$  显示出与红宝石完全相同的性质，但能量的传递并不是从  $Cr^{3+}$  的辐射能级，而是从它上面的  $4T_2$  能级向  $Nd^{3+}$  的高激发能级方向进行的。这种形式的能量传递，除了该篇报导之外，其他文章几乎未看到。作者 [8] 还研究了玻璃内的  $Tb^{3+}$  敏化问题，并观察到了  $Ce^{3+}$  及  $Cu^+$  的敏化中心。 $Ce^{3+}$  与  $Cu^+$  分别在 3,400 埃及 4,500 埃处观察到了尖峰带状荧光光谱，能量的传递，在  $Cu^+$  时是向  $Tb^{3+}$  的最低激发态  $5D_4$ ，在  $Ce^{3+}$  时是向其上的  $5D_3$  方向进行的。

在上述能量传递的例子中，无论哪一种场合，敏化中心的发光光谱及发光中心的吸收光谱之间都有重叠。在镧系离子之间也有这种重叠，但重叠很少。

因此，能量的辐射传递及非辐射传递都有可能，但在大多数情况下，能量的非辐射传递是可以忽略的。这是由于敏化中心的发光衰减随着能量的传递不同而急剧变化之故。

对非辐射能量传递机构来说，两个中心间的共振是非常重要的，上述的敏化发光机构都可以认为是由这种机构引起的。阿克赛等人<sup>[24]</sup>对于镧系离子间的能量传递，在假设光谱间重迭很少的情况下，利用共振传递理论计算了传递几率，并得出了结论：两个中心间的电偶极子相互作用对能量的传递起着重要作用。

共振传递在镧系离子的荧光浓度猝灭方面也是一种重要机构。在  $\text{Nd}^{3+}$  的场合， ${}^4F_{3/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  (或  ${}^4I_{13/2}$ ) 间的能量差大致等于  ${}^4I_{9/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  间的能量差，因此，从  ${}^4F_{3/2}$  辐射能级至其他离子能级之间的能量传递时产生浓度猝灭现象<sup>[19]</sup>。

彼德森等人<sup>[19]</sup>利用时间分解光谱技术，清楚地画出了  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  的能量传递时的光谱曲线，这是非常有趣的，结果示于图 13 中。它是用脉冲光激励  $\text{Nd}^{3+}$ ，然后，记录下发光光谱随时间的变化，与  $\text{Nd}^{3+}$  发光猝灭的同时， $\text{Yb}^{3+}$  开始发光，曲线形状也已绘出。根据上述结果可以求出  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  的能量传递速度为  $10^{-4}$  秒，还可以知道，在镧系离子间亦产生了以共振传递说明不了的那种能量传递。就是说，在光谱完全不重合、能量差为数千厘米<sup>-1</sup> 的情况下，能量亦产生传递，并在大多数情况下产生发光猝灭。范·尤特特等人<sup>[25]</sup>对此进行了详细研究，并认为由于与晶格很强的相互作用，释放晶格声子的同时就产生上述的能量传递过程，在实验方面亦得到了证明。

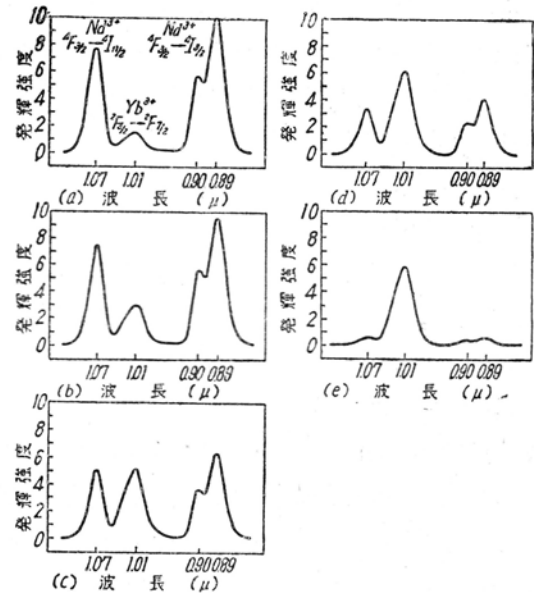


图 13  $\text{Na}_{0.5}, \text{Gd}_{0.46}, \text{Nd}_{0.02}, \text{Yb}_{0.02} \text{WO}_4$  中的时数发光的光谱脉冲光激励后的时间是  
(a) 2 微秒；(b) 17 微秒；(c) 25 微秒；  
(d) 50 微秒；(e) 200 微秒。

### 参 考 文 献

- [1] 鹽谷：电子材料，2, No. 3.53 (1963)；材料，12, 770 (1963)；  
日本物理学会量子 エレクトロニクス 演讲会 チキスト D25 (1965)。
- [2] C. H. Dieke, "Advances in Quantum Electronics" ed. J. R. Singlr, p. 164 (1961) "Am. Inst. Phys. Handbook" 2nd Ed p. 7—39 (1963)。
- [3] L. F. Johnson, "Quantum Electronics III" ed. P. Grivet and N. Bloembergen, p. 1021 (1964)。
- [4] D. S. Mc Clure and Z. Kiss, *J. Chem. Phys.*, 36, 804 (1962)。
- [5] L. F. Johnson, R. E. Dietz and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Letters*, 11, 318 (1963)。
- [6] L. F. Johnson, R. E. Mietz and H. J. Guggenheim, *Appl. Phys. Letters*, 5, 21 (1964)。
- [7] R. Solomon and L. Mueller, *Appl. Phys. Letters*, 3, 135 (1963)。



- [8] 鹽谷, 中測: 日本物理学会讲演, 1964年10月.
- [9] E. H. Huffman, *Phys. Letters*, **7**, 237 (1963).
- [10] H. W. Gandy and R. J. Ginther, *Proc. IRE*, **50**, 2113 (1962); "Quantum Electronics III", ed. P. Grivet and N. Bloembergen, p. 1045 (1964).
- [11] W. F. Krupke and J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1225 (1964).
- [12] I. Adams et al., Extended Abst. Electronics Div., Electrochem. Soc. Meeting, May, 1964, p. 222.
- [13] J. E. Geusic H. M. Marcos and L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Letters*, **4**, 182 (1964).
- [14] E. Snitzer, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 444 (1961).
- [15] 金井, 石山, 鹽谷, 中測, 难波, 金, 神山: 应用物理, **33**, 264 (1964).
- [16] R. D. Maurer, "Proc. Symp. Opt. Masers," p. 435 (1963).
- [17] L. G. Van Uitert and R. R. Soden, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1289 (1962).
- [18] L. F. Johnson, L. G. Van Uitert, J. J. Rubin and R. A. Thomas, *Phys. Rev.*, **133**, A 494 (1964).
- [19] G. E. Peterson and P. M. Bredenbaugh, *J. O. S. A.*, **54**, 644 (1964).
- [20] 鹽谷, 中測: 日本物理学会讲演, 1963年4月.
- [21] H. W. Gandy, R. J. Ginther and J. F. Weller, *Phys. Letters*, **11**, 213 (1964).
- [22] H. W. Gandy, R. J. Ginther and J. F. Weller, *Appl. Phys. Letters*, **4**, 188 (1964).
- [23] J. Murphy, R. C. Ohlmann and R. Mazelsky, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 135 (1964).
- [24] J. D. Axe and R. F. Weller, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3066 (1964).
- [25] L. G. Van Uitert and S. Iida, *J. Chem. Phys.*, **37**, 986 (1962).

譯自《电子科学》1965, 15, №1, 23~28 藤永祿、郑秀云譯 沈柯、孙占鳌校

## 巨脉冲光激光器

金 弼 铨

赫耳沃思及麦克克隆<sup>[1]</sup>等人利用迅速改变共振腔再生作用的方法, 用红宝石光激光器成功地得到峰值功率很高的激光输出。此后, 基于这种原理的各种方式已经发展到了实用阶段。

迅速地改变再生作用的方法, 通常称为  $Q$  开关法或  $Q$  突变法, 由这种方法所获得的巨大脉冲输出称为巨脉冲。

当共振腔的  $Q$  值处在较低的状态时, 因阈值比  $Q$  值在较高状态时高, 很难得到受激发射, 所以, 通过光泵作用, 很多原子在激发能级上积聚起来。假如从这种状态很快地把  $Q$  值升高, 那么许多受激原子将同时放出能量产生受激发射。

此时脉冲宽度小于  $10^{-7}$  秒, 而脉冲幅度与普通光激光器的振荡相比要大几个数量级, 所以可以获得兆瓦以上的峰值输出。巨脉冲之所以引人注意, 是由于它在高能源方面能有很多应用之故。

$Q$  开关法需要开关元件, 根据元件的种类不同来区别各种方式。例如, 上述麦克克隆等