

元件与技术

康宁 0580 号激光玻璃的发展

T. C. 默克阿伏 M. L. 恰特斯 R. D. 毛勒

玻璃中的受激发射已经在 Nd^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 四种离子中发现了,而铽离子是最重要的一种。由于它有许多有效泵带和恰当跃迁的高的振子强度,故阈值能量很低。而且,由于终态能级比基态高几千波数,故不需要冷却。因此,用掺铽玻璃作工作物质有许多优点:

1. 能够作成各种形状及尺寸的高光学质量玻璃。
2. 激活离子 Nd^{3+} 的浓度可以很高(大于 10%)。
3. 其他物理性质如折射率、膨胀系数等可通过调整基质玻璃成分来大大地改变。

换句话说,在制备玻璃工作物质时有很大的选择余地。然而,为了作好这种选择,必须知道基质玻璃成分的改变如何影响掺铽玻璃光激励器的性能。康宁厂的玻璃光激励器研究计划的目的是确定成分和性能的关系,从而发展高功率激光装置使用的最佳的掺铽玻璃。本文主要涉及获得均匀激光玻璃的实验方法。但我们发现,首先回顾一下对于成分的广泛研究结果是有好处的。不能过分强调玻璃成分可以在极宽的范围改变。然而,为了能够生产光学和化学均匀性都最好的激光玻璃,寻求适合于制造过程的玻璃成分就很重要。因此,尽管在寻求一般效应方面,我们已对玻璃成分进行了广泛的探讨,但也只集中于那些有希望投入生产的硅酸盐玻璃系统。

玻璃成分

我们的工作首先是首先确定玻璃成分、 Nd^{3+} 离子浓度和杂质对 Nd^{3+} 的本征光谱性质的影响,然后在研究非光谱性质(例如光学质量)和激光性能间的关系时,再集中于最感兴趣的几种玻璃。在第一部分工作中研究了近 500 种不同的玻璃成分,其中半数以上属于硅酸盐玻璃。普查的结果摘要列于表 1。

表 1 各种玻璃成分特性一览表

玻璃形成系统	发射峰值(微米)	发射峰值强度	寿命(微秒)	谱线宽度(埃)
硅酸盐	1.066±0.002	50~410	1,000~150	240~480
磷酸盐	1.057	79~208	310~180	290
硼酸盐	1.066	20~46	100~53	350
氟化物	1.058	99~153	600~420	270
碲酸盐	1.068	>500	159	280
锗酸盐	1.070	140~236	413~160	350

发射峰值的位置在 1.06 微米附近略有变动，尽管在玻璃系统中的变动不到 50 埃。

用连续高压氙弧灯测得的荧光发射峰值强度从 20 变到 500 以上（任意单位）。虽然只研究了少数成分，但已可看出，硼玻璃的峰值最低；硅酸盐玻璃复盖一个宽广的范围；磷酸盐、氟化物、锗酸盐的峰值是中等的；尽管碲酸盐的高膨胀系数使得样品制备非常困难，从而所得数据很有限，但却能肯定它们的强度最高。

荧光态的寿命也很不相同，一般讲，当给定一个钕浓度时，它和荧光强度成反比。曾发现在碱硅酸盐玻璃中，通过采用如铯和铷之类的大离子，可能将寿命增加到至少 1 毫秒。硼玻璃的寿命全都很短，加之荧光强度低，这就表明存在一个猝灭过程。在硼硅酸盐玻璃中亦发现了硼的这种猝灭效应，而在铝硅酸盐的铝中，效应较弱——这很不巧，因为硼和铝在玻璃熔炼中十分有用。

已发现荧光谱线宽度是从 240 埃到 480 埃，当冷却至液氮温度时减少不会大于 30%。

因此，概略地说，掺 Nd 玻璃的荧光性质可能改变很大，尤其在硅酸盐系统中更如此。为了有效的运转，应该避免硼和铝，而用大的网络外离子来获得长寿命。还应指出，理论考虑和实际激光测量的结果，发现 Nd_2O_3 的最佳浓度大约为 5%。超过此浓度时，浓度猝灭会迅速减低寿命而荧光强度会下降。

基于这些结果，结合我们在大规模熔炼中的经验，我们选取了一种 Nd_2O_3 含量为 5% 的特殊钠钙硅酸盐玻璃。

纯 度

一俟普遍的材料组成方向找出后，我们的注意力就转向杂质效应。从开始即预料到，玻璃中非常宽的 Fe^{2+} 吸收带(其中心位于 1.1 微米)将会吸收 Nd 光激励器的输出讯号，从而导致一个附加的损失机构。这可能很严重，因为铁是玻璃中常有的杂质。以后又发现，铁离子不仅吸收 1.06 微米的讯号，而且减低荧光寿命。故对各种杂质效应进行极广泛的观察，结果说明，吸收带与 Nd^{3+} 的一个或多个发射带相重叠的所有杂质都会使 Nd^{3+} 的寿命减短。除 Fe^{2+} 以外，还包括 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Sm^{3+} 。

对于两个不同的 Nd^{3+} 浓度， Fe^{2+} 对 Nd^{3+} 寿命的影响示于图 1。注意虽然 10% Nd_2O_3

玻璃有较短的初始寿命，但铁离子的相对影响在两种情形下都是相同的；0.1 的 Fe^{2+} 值对二者都引起约 20% 的寿命减少。这里 Fe^{2+} 的含量被表作 1.1 微米处的光密度，因为没有简单的化学方法可以区分 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。还值得注意的是，在 1.1 微米的值 0.1 厘米⁻¹ 代表光激光器共振腔内一个相当大的吸收损失。如果吸收损失能保持在 0.001 厘米⁻¹ 或 0.1% 厘米⁻¹ 以下，则寿命可望仅减少 0.2%。详细分析铁以及其他杂质的猝灭数据使我们相信，共振转移机构大抵是杂质猝灭效应的机构。

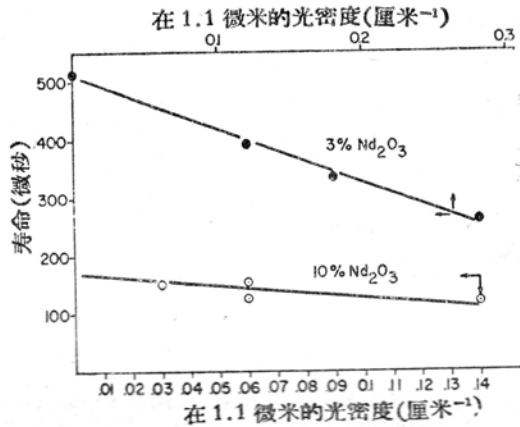


图 1 Fe^{2+} 浓度对寿命的影响

铁离子影响的实际结果示于图 2，它表明，对一个特定的基质玻璃，所测得的寿命如何随原料变化。在熔石英坩埚里进行了不搅拌的熔炼，也在同样的坩埚里用魏克 (Vycor) 搅拌器进行了搅拌熔炼。在所有的熔炼中， Na_2CO_3 、 CaCO_3 和 H_3BO_3 都用了可能最纯的试剂级，在这装置中只限于改变二氧化硅和氧化钕。这些原料的纯度和所测得的寿命之间存在着普遍的关系，尽管由实验测定的纯度往往和厂家所标定的不同。例如莱特 (Light) 公司的石

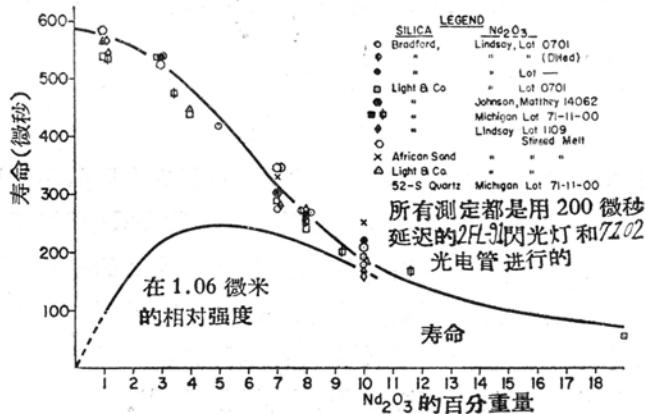


图 2 钠钙硅酸盐 (22 : 5 : 73) 玻璃中寿命与 Nd_2O_3 百分重量的关系曲线

英砂的标定纯度为 99.9998%；但我们发现，除含量低于 10^{-5} 的种种杂质之外，尚有 10^{-4} 的 Zr 和 2×10^{-5} 的 Ca。意外使人满意的是，发现非洲砂(African Sand)公司标出的纯度比很多进口石英砂高。这种砂的铁含量(原子)约为 3×10^{-6} ，它大约同我们在任何砂中所发现的含量同样低。

在 Nd_2O_3 或掺 Nd 玻璃中，测定百万分之一数量级的杂质不便于用发射光谱方法，因为 Nd 中有许多干扰线。我们发现固体源质谱仪对这些研究十分有用，重离子的质谱并不比轻离子复杂。我们使用的仪器是原子能研究所的 MS-7 型质谱仪。此仪器的灵敏度是 10^{-9} (原子)，虽然基质效应会导致 3 倍的不确定度。

在这些杂质研究的基础上，为大规模熔炼挑选了最佳的原料。所用的石英砂是总铁含量为 7×10^{-6} (原子)的康纳(Kona)石英砂。在成品中的含量为 4.7% 的氧化钕取自那种含铁量低于 10×10^{-6} 的原料。

熔炼和成形

光学玻璃的熔炼和成形方法一般有三种，每一种方法都有自己的优点和缺点。它们是：坩埚熔炼法，半连续熔炼法和连续熔炼法。

坩埚熔炼是最古老最简单的方法，适宜于小量生产。然而，为了得到最高的光学质量，就必须搅拌玻璃，然后移去搅拌器并不引起非均匀性的情况下进行浇铸。这些不均匀性的起因有混合不均、熔化物的挥发或与坩埚或搅拌器发生反应。在某些情况下，最好是立即在坩埚中将玻璃冷却并退火，然后再进行切割和挑选。更有效的方法是将玻璃浇到一个模子里，该法对流动性较大的熔化物很有用。搅拌过程无法达到的地点或撤掉的搅拌器上的滴落物会产生不均匀性，必须避免这种不均匀性的扩张。某些光学玻璃公司对坩埚熔炼或“池炉”熔炼方法作了一些特殊改进。

为了避免坩埚熔炼的某些困难，发展了若干种半连续熔炼法。通常使用底部有铂排出管的铂坩埚。这种装置能有所控制地将熔化物输送到模子里而不必倾倒坩埚。一种典型的装置可能有一个容量高达 1000 磅的铂坩埚，并由一个高频感应线圈加热。常常使熔化物流到在排出口下慢慢移动的铁或石墨板上。虽然控制困难，但在适当条件下，这种方法能生产光学质量最好的玻璃。

连续光学熔炼法(如本文所述的工作中所用的)的优点是：在连续可调控的条件下，能产生质量最高的玻璃。在实验计划中，这种系统的缺点是需要大量的材料。连续熔炼过程包括五个相互连接的装置：(1)将均匀混合的配料熔为液体的预熔化器；(2)除去玻璃中的气泡的“精制器”；(3)一组搅拌与致匀器；(4)条件控制和输送系统，在这里玻璃慢慢冷却并通过一个传输管送出；(5)浇铸的模子或其它成形装置。用正确的操作，这个流程能够生产折射率差小于 $\pm 10^{-6}$ 的玻璃。连续光学玻璃池炉的精制、搅拌和输送系统完全用铂管道连接。

这种装置熔炼的玻璃具有如下的重量百分组成：

SiO ₂	67.17
CaO	10.80
Na ₂ O	15.93
K ₂ O	.19
Al ₂ O ₃	.75
Sb ₂ O ₃ }	.38
As ₂ O ₃ }	
Nd ₂ O ₃	4.78
	<u>100.00</u>

玻璃加工成直径 $1\frac{1}{2}$ 吋、长 20 和 40 吋的棒。这棒在 553°C 到 453°C 范围内以 1 度/小时的冷却速度退火，此后以快得多的速度冷却（发现退火点为 549°C ，膨胀系数为 99×10^{-7} 度⁻¹）。

激光玻璃的特性

这玻璃的光谱特性正好象对那成分所预期的一样。寿命是 320 微秒，在 1.06 微米的谱线宽度是 324 埃。折射率是 1.533，密度是 2.61 克/厘米³。在 1.06 微米的吸收损失约为 0.6% 厘米⁻¹，这是在卡里 (Cary) 14 型分光光度计上用纯熔石英作比较测得的。更精密的测定在进行中。

以折射率差表示的光学质量是用两种干涉仪测定的：一种是马赫-曾德尔 (Mach-Zehnder) 干涉仪，另一种是特怀曼-格林 (Twyman-Green) 干涉仪。马赫-曾德尔干涉仪的原理示于图 3。虽然马赫-曾德尔干涉仪是一个单光程仪器，因而对于给定的样品，其灵敏度只有特怀曼-格林干涉仪的一半，但它易于构成大孔径，而有在干涉图案中不混淆进程和回程的优点。我们为大尺寸光学检验设计的仪器的孔径是 9 吋。图 4 指出用我们的马赫-曾德尔干涉仪，以 198 型水银灯作光源所获得的一个长 6.3 厘米的激光玻璃的干涉图案。条纹的平整度在

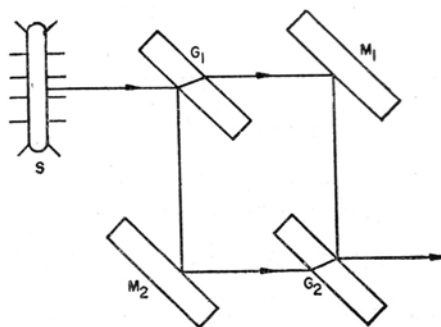


图 3 馬赫-曾德尔干涉仪

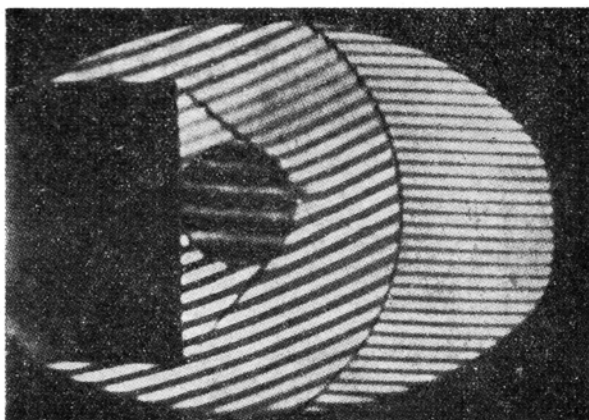


图 4 連續池炉熔煉的激光玻璃的干涉照片
(光束的通路長 $2\frac{1}{2}$ 吋，直徑 $1\frac{1}{2}$ 吋)

1/10 与 1/20 波长之间。应用关系式

$$\Delta \eta = \Delta N \frac{\lambda}{t},$$

这里 $\Delta \eta$ 是折射率的变化, ΔN 是条纹位移的变化, λ 是光源的波长, t 是样品的厚度, 则发现 $\Delta \eta$ 为

$$\Delta \eta = \pm \frac{1}{10} \times \frac{5.46 \times 10^{-5} \text{厘米}}{6.3 \text{厘米}} = \pm 9 \times 10^{-7}.$$

注意这表示整个 6.3 厘米长度上的平均偏差, 而且可能是由较大数值的局部变化引起的。为了核对这一点, 我们也应该检查棒对轴的垂直度。

在马赫-曾德尔干涉仪测量中, 具有平行底面的样品安置在涂有折射液的两个参考平面之间。因为这两个平面未必严格平行, 故调节干涉仪中的一面镜子, 以除去任何劈效应。为了消除样品上的均匀折射率梯度引起劈效应的可能性, 可从边缘上切出五小块, 而用浸渍技术来测量折射率差, 该技术对 10^{-6} 范围内的改变是灵敏的。在 $\pm 10^{-6}$ 以内, 它们全都有同样的折射率。

一个 10.2 厘米长的激光玻璃样品已经用 4 吋孔径的特怀曼-格林干涉仪进行了核对, 结果表明折射率均匀性为 $\pm 1.34 \times 10^{-6}$, 与用马赫-曾德尔干涉仪测得的数据很好地符合。

为了对这类玻璃的光学均匀性作另一种试验, 从长于 100 米的玻璃的不同部分切出 26 根长 5.7 厘米、直径 0.6 厘米的光激励器棒。将它们重迭在一起, 抛光到 1/10 个波长的平整度。标准具两端镀银, 其一端不透明, 另一端的反射率为 98%。阈值测量则在一个和 FX-100 型闪光灯紧密耦合的镀银铝块腔内进行, 使用了 10 微法的电容箱。图 5 示出所测得的阈值分布。平均值是 11.3 ± 1.64 焦耳, 相对平均偏差为 $\pm 15\%$ 。阈值测量本身的相对平均偏差 (即未更动位置的同一样品) 是 $\pm 5\%$ 。上面引用的阈值的变化无疑包括这个测量偏差以及由安装和镀膜的改变等所引起的所有偏差。

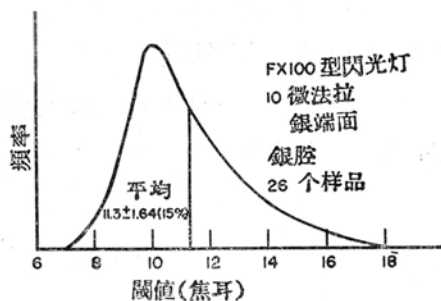


图 5 阈值分布

概 要

广泛的研究了掺钕玻璃成分对其光谱性质的影响之后, 对其中一种玻璃进行了大规模的实验性熔炼, 制成了长超过一百米、直径 4 厘米的棒, 它在 10 厘米内的折射率差为 1×10^{-6} 。这种命名为 0580 号的玻璃的特性示于附表 2。阈值的狭窄分布证实了这种均匀性。

表 2 0580 号激光玻璃的性质

光谱特性	
寿命	320 微秒
1.06 微米荧光的谱线宽度	324 埃

吸收波長	吸收截面	半寬度
3,500 埃	0.79×10^{-20} 厘米 ²	1,070 厘米 ⁻¹
5,860	2.42	} 700
5,730	1.89	
8,000	0.98	403
8,800	0.35	357

在 1.06 微米的吸收損失 $\approx 0.6\%$ 厘米⁻¹

成分和玻璃特性

含 4.7% Nd_2O_3 的鈉鈣硅酸鹽玻璃

軟化点	708°C
退火溫度	549°C
变形溫度	507°C
膨脹系数 (0~300°C)	99.1×10^{-7} /度
折射率	1.5337
阿貝色散 (ν 值)	57.14
密度	2.630 克/厘米 ³
在 25°C 的比热	0.1840 卡/克·度
在 25°C 的热导率	0.00222 卡·厘米/厘米 ² ·秒·度
光学质量 (折射率差)	$\pm 10^{-6}$
在 25°C 的热扩散率	0.0046 厘米 ² /秒

激光閾值—— 11.3 ± 1.64 焦耳

用兩端鍍銀、 $\phi \frac{1}{2}$ 吋 $\times 2 \frac{1}{4}$ 吋的棒，鍍銀腔，FX-100 型閃光灯，10 微法电容箱进行測量。

譯自 *SCP & Solid State Technol.*, 1965, 8, №2, 23~26, 31 (肖詒延譯 何迪洁、顏紹知校)

激光晶体的串联式耦合

马耳文 (Malvern) 英国皇家雷达研究中心在研究一种产生高能短激光脉冲的方法。短于产生激射作用所需的临界长度的两根晶体棒分别受到“泵浦”，然后按光学方法耦合在一起。能量在一个长时间内泵入两根短棒，当两棒耦合时，在一个很短的时间内释放出来。

近几年来，为了取得高能短脉冲，尚使用了另外几种技术，其中最著名的恐怕要算“Q 突变”技术了。但是，所有这些方法不是使光学对准复杂化，便是导致元件的损坏。而这种新技术成功的可能性系依据下一事实：当激光工作物质的长度减小时，增益也减小，但反射损失仍然不变。这就发生了损失大于有效增益的情况，因而激射作用成为不可能。

该研究中心的克累 (R. A. Clay) 及其同事们发现，掺钹钨酸鈣激光棒的临界长度一般是 3 厘米。在该中心进行实验时，他们于 100 微秒的时间间隔内激励了具有这种长度的两根棒，每一根泵浦灯管的能量输入是 80 焦耳。当两棒耦合在一起时，便得到一个 30 至 40 毫微秒