

钕玻璃的劣化

1. 引 言

以 Nd^{3+} 为发光中心的激光工作物质可在常温下以低激发输入进行振荡，也可以连续振荡。而且，和以其他希土离子作发光中心的工作物质相比，其振荡波长比较短（在1.06微米附近），所以激光振荡波形的接收，发光图样的拍摄等，都可以比较简单地进行。由于 Nd^{3+} 激光器具有这些优点，因此，它不仅用作相干光源，而且广泛应用于激光特性的研究。

掺 Nd^{3+} 的基质，除最初发表的 CaWO_4 单晶^[1]外，还使用了象玻璃那样的非晶体^[2]。以玻璃作基质的场合和以晶体作基质相比较，光谱纯度较差^[3]，但有着较易制作无条纹的光学均匀的材料（例如长数十厘米的大型激光棒）的优点。

然而，掺 Nd^{3+} 的玻璃激光工作物质，正如已报导^[4]的那样，在使用过程中会发生激光性能变坏（例如阈值上升、激光输出下降等）的材料劣化现象。

这种劣化现象在考虑钕玻璃激光器的应用时成为极大的障碍，所以要进一步研究劣化的原因及其防止的方法，劣化材料的再生等问题。

本文中，在劣化前后测定了作为样品特性的光谱透过率、荧光强度和荧光寿命，测定了作为激光性能的振荡阈值及输出。

2. 样 品

测定用的样品的成分、它在 1.06 微米附近的激光跃迁 (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) 的相对荧光强度、荧光寿命以及激光振荡阈值 [$E_{\text{阈}}(0)$] 示于表 1。这些值是每类数根棒状样品的平均值（5 毫米

表 1 激 光 玻 璃 的 规 格

样 品	成 分	荧 光 强 度 (比率)	寿 命 (微秒)	$E_{\text{阈}}(0)$ (焦耳)
A	$5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot 1\text{Na}_2\text{O}$ (克分子) + Nd_2O_3 3 (重量) % + Sb_2O_3 0.7 (重量) %	0.98	250	340
B	$6\text{SiO}_2 \cdot 1\text{BaO} \cdot 1\text{K}_2\text{O}$ + Nd_2O_3 3 (重量) % + Sb_2O_3 0.7 (重量) %	0.50	460	340
C	$5\text{SiO}_2 \cdot 1\text{PbO} \cdot 1\text{CaO} \cdot 1\text{Na}_2\text{O}$ + Nd_2O_3 3 (重量) % + Sb_2O_3 0.7 (重量) %	1.00	250	340
D	$4\text{SiO}_2 \cdot 1\text{BaO} \cdot 1\text{K}_2\text{O}$ + Nd_2O_3 3 (重量) % + Sb_2O_3 0.7 (重量) %	0.48	375	630

直径×50毫米)。E_阈(0) 是当采用反射率为100%和98%的外反射镜和直管激发氙灯时,激光振荡所需的最低输入能(电容器的电容量为200微法)。

这些样品大约掺3%的Nd₂O₃。在本课题的前一部分报告^[5]中已述及Nd₂O₃ 2~6%是最适宜的掺入量,而3%左右是最易制成均匀样品的浓度。Sb₂O₃用作澄清剂。荧光寿命全在500微秒以下,且随着钾的增加有增加的趋势。例如,当基质成分是6SiO₂·0.5PbO·1.5K₂O的时候,寿命为620微秒。采用了外反射镜,因为直接镀膜反射膜的棒,其反射膜在激光振荡中容易损坏。

3. 劣化现象

图1示出在表1所给的样品中,用反射率为98%(多层介质膜)和100%(银膜)的外反射镜,每隔3分钟重复进行激光振荡时,阈值上升的例子。

实验后观察反射镜,可发现银膜受到肉眼能看到的损伤,因此,对用多层介质膜做成的反射率为100%的反射镜,也作了同样的实验。但当激光输出变化到大于50毫米焦耳时,多层介质膜损伤的地方也很多。这就是说,图1所示的E_阈的上升应理解为由于激光棒本身的劣化和外反射镜的损伤所共同引起的。

为了扣除外反射镜损伤的影响,在每次振荡后移动反射镜的位置。并测定E_阈值。结果,在大约E_阈(0)的3.5倍的激励输入下进行数百次激光振荡时,所得的趋势和图1大致相同,E_阈的上升率从百分之几到10%。

劣化的程度依赖于激励输入的大小,在同一激励输入下,劣化最初急剧地进行,在激励200次处,发现有饱和的趋势。激励输入越大,E_阈的饱和值就越大,激发输入在某种程度以下时,劣化几乎不发生。在劣化了的样品中,发现在棒周围显著着色。着色部分起着窄带滤光片的作用,它减少实际激励输入,故出现劣化饱和。

对A组三根样品,以约E_阈的3.5倍的激励输入进行200次激光振荡,测定振荡前后激励输入对激光输出的关系,其结果示于图2。劣化后的棒与劣化前相比,输出减少,E_阈上升。

为了弄清劣化和激光振荡的关系,卸下反射镜,在不产生激光振荡的状态下反复使氙灯

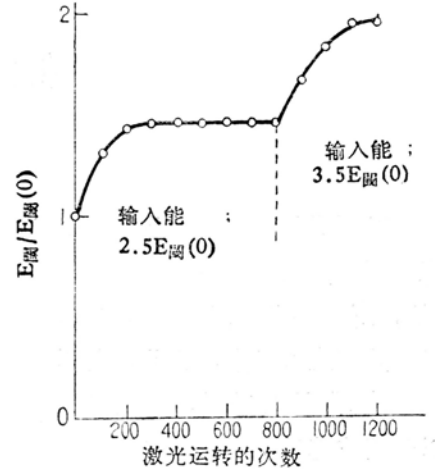


图1 反复运转后, Nd³⁺ 玻璃激光器阈值的增加。

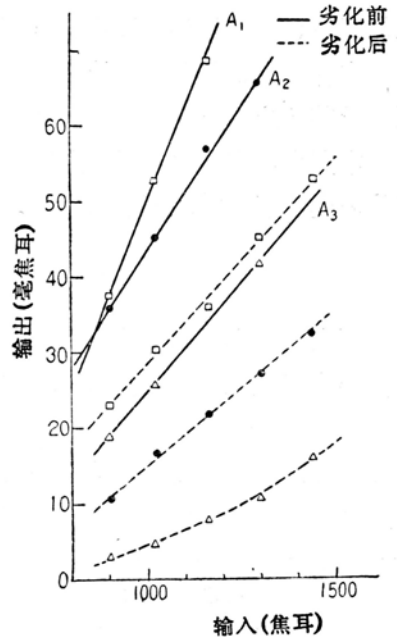


图2 反复运转200次前后[输入能3.5E_阈(0)] Nd³⁺ 玻璃激光器输出能和输入能的关系。

发光，再研究阈值的变化和输出对输入的关系。所得的结果和产生激光振荡的场合几乎没有差别。局限于正常振荡，在我们的实验条件下，可以认为激光几乎不引起棒的劣化。

尚不能弄清玻璃成分所引起的劣化的差异。

4. 光谱透过率

4.1 由氙灯照射引起的透过率的变化

因为我们认为激光棒的劣化大体上起因于氙灯的照射，所以用日立 EPS 型分光光度计来研究由氙灯照射所引起的光谱透过率的改变。

棒状样品不便进行透过率测定，所以用 $15 \times 40 \times 2$ 毫米的板状样品，在样品侧面 50 毫米处用 500 瓦氙灯照射 5 小时，然后测定光谱透过率，再与照射前比较。

4.1.1 微量成分不同的情形

对 A 组中不含 Sb_2O_3 的样品，测定了照射前后的光谱透过率，其结果示于图 3。照射前后吸收系数的“差值”示于图中；波长越短，其“差值”就越大，图中只画至 7000 埃附近。照射前后，吸收曲线峰的位置、形状及吸收相对大小不出现变化。

玻璃的微量成分改变时，“差值”的差异示于图 4。图中，曲线(5)即是图 3 中的“差值”线。

由于光的照射，大量吸收紫外线而着色的现象称为日照效应。日照效应可以认为是由紫外线打出的电子或空穴被玻璃中的晶格缺陷所俘获而发生的。加有 CeO_2 或 Sb_2O_3 的样品，其差值之所以小，通常认为是 Ce 离子或 Sb 离子能够自己捕捉自身被打出的电子或空穴之故。Ce 离子和 Sb 离子共存时，这一效应较小，这是起因于 Ce 离子和 Sb 离子的相互作用。为了减少日照效应，掺入作为微量成分的 CeO_2 或 Sb_2O_3 之类物质是适当的。

4.1.2 基质玻璃成分改变的情形

由于基质玻璃成分不同所引起的照射前后透过率变化的差值示于图 5。基质玻璃成分不同所引起的日照效应的差别不象微量成分不同时那样明显，含铅样品的日照效应比较小。

4.2 劣化激光材料的光谱透过率

在对同一样品进行激光振荡之后，为了测定光谱透过率，在 A 组玻璃中预备好长 50 毫米、端面 6.5 毫米 \times 2.8 毫米的角柱样品。

将此样品以比 $E_{阈}(0)$ 约高 40% 的激发输入 (3.5 千伏, 200 微法)，以 3 分钟的间隔作 100 次激光振荡后再用 Cary 分光器测定分光透过率。其结果示于图 6。图中的实线表示振荡前后的差值。

对同种样品，取去反射镜，在不发生激光振荡的状态下以和前面相同的激发输入使氙灯发光相同的次数，之后再测定光谱透过率，其结果和前面的情形完全一致。所以，在这里所述的实验条件下，可以认为激光棒劣化完全是由日照效应引起的。

为了便于测定光谱透过率，这个样品的厚度选取在 3 毫米以下，因断面积小，端面平行研磨较困难，致使 $E_{阈}$ 高，不便作激光性能测定。因而，在这里，劣化样品的 $E_{阈}$ 上升是可以肯定的，而激光输出与输入的关系则由于输出很小而不能准确测定。

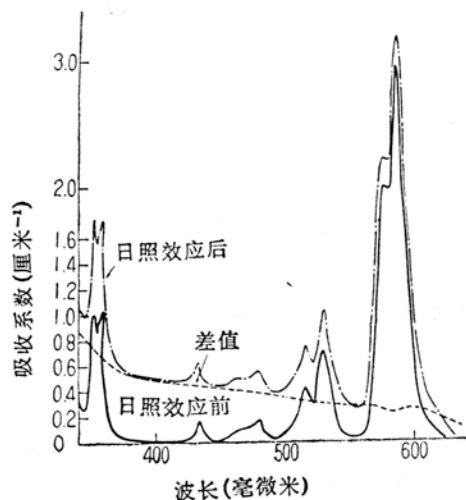


图 3 产生日照效应前后 Nd^{3+} 玻璃的吸收光谱。

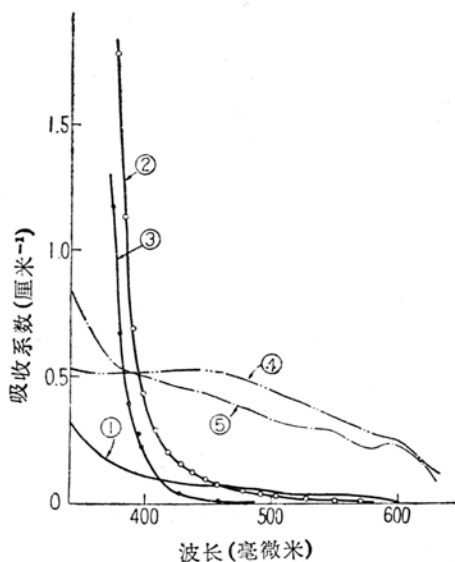


图 4 具有不同微量成分玻璃产生日照效应前后吸收光谱的差值。

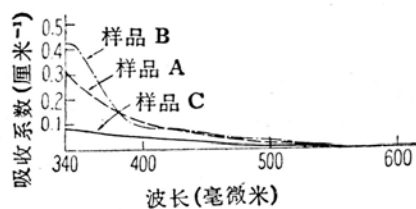


图 5 不同基质玻璃产生日照效应前后吸收光谱的差值。

5. 劣化样品的特性和激光性能

由于反复振荡很难使激光棒的 $E_{\text{阈}}$ 劣化而增加到使用前的数倍,故对因 γ 射线照射 (Co^{60} : 3.5×10^6 仑琴)而大大劣化了的样品,研究其在回复过程中的样品特性(光谱透过率、约 1.06 微米的荧光强度、萤光寿命)与激光性能(阈值、输出)。用 γ 射线照射是因为它能产生与氙灯照射同样的着色现象,而这种着色现象又起源于同样的机理。在测定光谱透过率时,用前节所述的角柱状样品,作其他测定时,则用同时经 γ 射线照射的长 50 毫米、直径 5 毫米的棒。样品的成分和表 1 的 A 组相同。

因 γ 射线照射而劣化了的样品在回复过程中的光谱透过率示于图 7。象氙灯照射的情形一样,从紫外区一直延展至可见区都有吸收,随着时间的

基质玻璃: 钠钙硅酸盐玻璃
 ① Nd_2O_3 3(重量)% + Sb_2O_3 0.7(重量)%
 ② Nd_2O_3 3(重量)% + Sb_2O_3 0.7(重量)% + CeO_2 0.5(重量)%
 ③ Nd_2O_3 3(重量)% + CeO_2 0.5(重量)%
 ④ Nd_2O_3 0(重量)%
 ⑤ Nd_2O_3 3(重量)%

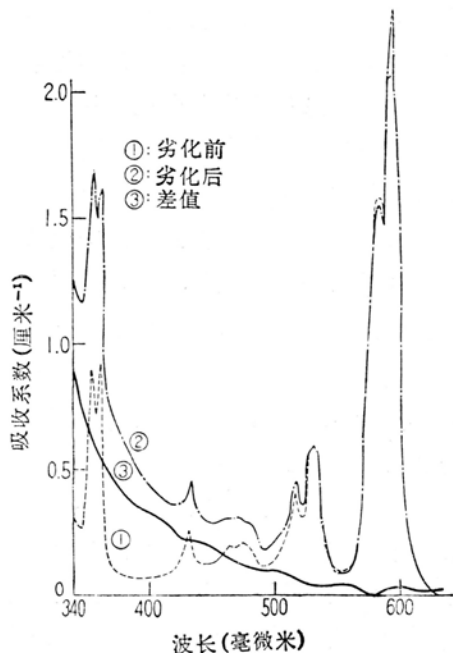


图 6 100 次运转时,劣化前后 Nd^{3+} 玻璃的吸收光谱[输入能: $1.4E_{\text{阈}}(0)$]。

增长, 吸收量减少。对劣化样品, 象氙灯照射时那样, Nd^{3+} 的吸收线看不出任何变化。

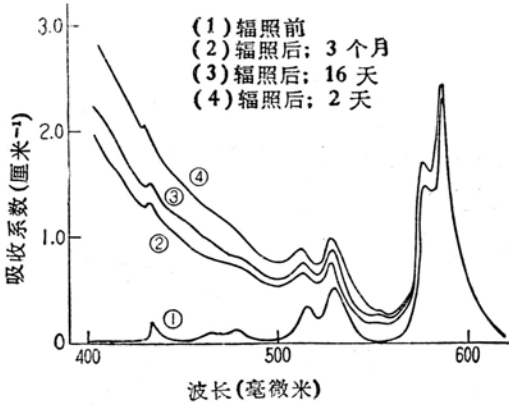


图 7 用 γ 射线辐照的 Nd^{3+} 玻璃在回复过程中的吸收光谱。

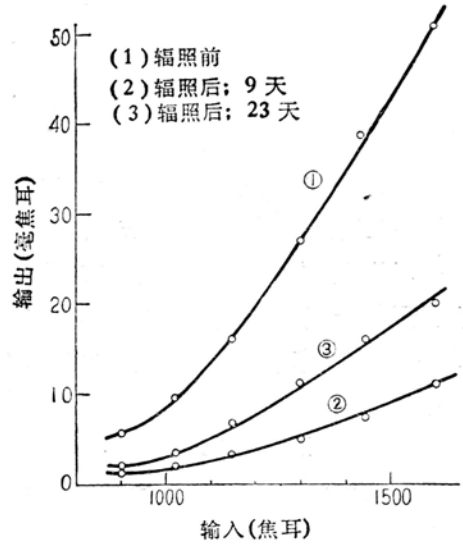


图 8 用 γ 射线辐照的 Nd^{3+} 玻璃激光器在回复过程中, 输出能和输入能的关系。

阈值、荧光寿命、荧光强度示于表 2。劣化样品的荧光寿命和劣化前相同, 但荧光强度比劣化前减少, 阈值上升。寿命在劣化前后并不改变, 意味着 Nd^{3+} 离子不受劣化的影响。

图 8 是在回复过程中激励输入与激光输出的关系, 在劣化的回复中, 可以见到激光输出的增大与阈值的减小。

表 2 γ 射线辐照前后激光玻璃的特性

		$E_{\text{阈}}/E_{\text{阈}}(0)$	寿命 (微秒)	荧光强度 (%)
辐照前		1.8	250	100
辐照后	2 天	2.5	250	52
	9 天	1.9	250	81
	16 天	1.5	250	83
	23 天	1.5	250	83

就象通过测定激发光谱^[5]所了解到的那样, Nd^{3+} 离子从可见区到紫外区的一切吸收都对 1.06 微米附近的发光有贡献。因此, 由于基质玻璃的日照效应, 紫外区的吸收增加, 这个因素使 Nd^{3+} 离子的激发效率减少。其结果, 可以想见, 将导致劣化样品荧光强度的减少, $E_{\text{阈}}$ 的上升。因为在现时, 激光性能因棒而异, 故不能给劣化样品的 $E_{\text{阈}}$ 上升和输出的减少定量化, 所以, 图 7 只作定性的说明。

6. 劣化样品的再生

将劣化了的样品放入退火炉, 在该玻璃的退火温度 (对样品 A 约为 580°C) 下, 热处理

24小时，再以0.5度/分的冷却速度慢慢冷却，然后取出。用这种方法再生的棒，其激光性能和劣化以前相比较，完全能回复原状，有时甚至比原来的更好。很显然，最初热处理不充分的棒，以及端面研磨时平行度较差的棒，通过再生后其性能可以改善许多。

7. 劣化的防止

由于考虑到劣化是由氙灯的紫外线所引起的，所以将厚2.7毫米的紫外截止滤光管（参考图9）套在激光棒上，再反复进行激光振荡。装上滤光管后，劣化前后 $E_{\text{阈}}$ 的上升是百分之几，由此可以明显地看出滤光管的效果。但是装上滤光管比不装滤光管， $E_{\text{阈}}$ 上升约40%，输出 $E_{\text{出}}$ 对输入 $E_{\text{入}}$ 的转换效率减少约40%。转换效率可用下式的 α 给出

$$E_{\text{出}} = \alpha [E_{\text{入}} - E_{\text{阈}}(0)]$$

当装上滤光片时，最好用 $E_{\text{入}}\xi$ 代替上式的 $E_{\text{入}}$ ($\xi < 1$)。因此，显然转换效率变化了 ξ 倍， $E_{\text{阈}}$ 则变化了 $1/\xi$ 倍。

前面已经提到，劣化棒周围的着色部分起着滤光片的作用，使有效的激发输入减少，所以得到图2的结果，但是 $E_{\text{阈}}$ 的上升率和转换效率的下降率未必和上面研究的结果相一致。这大概是由于劣化前后振荡强度分布不同所引起的。

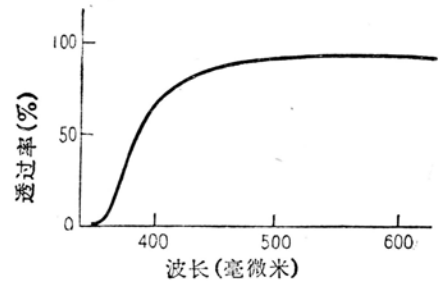


图9 滤光片的透过曲线。厚度：1.6毫米。

8. 结 论

到现在为止的结论概括为：

- (1) 激光性能的下降是因为强紫外线照射使基质玻璃着色，激励效率下降的缘故。这种着色在棒的周边最为显著。
- (2) 含有作为微量成分的 Sb_2O_3 或 CeO_2 ，含有作为主成分的 PbO 的玻璃，着色比较小。
- (3) 劣化了的玻璃通过热处理可以再生。
- (4) 安装紫外截止滤光管可以防止劣化。

参 考 文 献

- [1] L. F. Johnson and K. Nassau: *Proc. IRE*, 49 (1961) 1704.
- [2] E. Snitzer: *Phys. Rev. Lett.*, 7 (1961) 444.
- [3] R. D. Maurer: *Optical Masers, Microwave Research Institute Symp. Series 13*, (Polytechnic Press, Brooklyn, New York, 1963) 435.
- 遠山，金井，難波，金，神山：《応用物理》33 (1964) 390.
- [4] C. G. Young: *Appl. Phys. Lett.*, 2 (1963) 151.
- 難波，金，伊藤：《応用物理》32 (1963) 474.
- [5] 金井，石山，益谷，中沢，難波，金，神山：《応用物理》33 (1964) 264.

译自 金井英三、石山正彦、難波 進、金弼 弦：《応用物理》，1966，35，№ 5，350-355

*原文为 E_i ，恐系印刷错误——译注