

第 1 章

绪 论

1.1 基本概念

基本概念是从客观事物或实验现象出发,通过正确的逻辑演绎或归纳,从而得到结论、规律、定理乃至公式的基础。掌握基本概念是理解、掌握和运用学科知识的前提。虽然从字面上看,透明激光陶瓷涉及的基本概念:“透明”“激光”和“陶瓷”是三个耳熟能详的名词,但是真正理解这些概念的学术内涵并不是简单的事情。考虑到这些基本概念对于读者阅读、理解和应用本书内容的重要性,这里就先从透明激光陶瓷的角度出发,介绍这三个重要的基本概念。

1.1.1 透明

“透明”更专业的说法是“透明性”(transparency)。透明性一般有两种定义:第一种是针对材料的吸收性能定义的,即材料对某段光谱没有吸收,那么就说材料在该光谱范围内是透明的;第二种是针对材料的光传输性能而言,即一种材料透明,就意味着当一束光从板形材料的一面射入后,在该材料与之平行的另一面可以观测到足够比例的入射光。后一种经常涉及的是可见光范围,因此“透明性”大小就等同于可视性大小,即将材料放在文字或图案上方,肉眼通过材料可看到底下的文字或图案的清晰程度。如果透明性不随厚度而变,那么材料就实现了全透明(full transparency)^[1]。

不管是哪一种透明性,其对应的都是主体的透光性能,反映主体的吸收影响。比如掺 Nd^{3+} 的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明激光陶瓷的透明性是指 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 这个主体材料的透明性,而不考虑 Nd^{3+} 的吸收,反映在透射率相关的谱线上,就意味着透明性来

自背底曲线,其中也可以包括非 Nd^{3+} 的,可视为缺陷或散射体引起的吸收或损耗,相对于 Nd^{3+} 的吸收峰,这些吸收或损耗产生的驼峰甚至截断同样属于背底的组成部分。

对于透明陶瓷而言,大多数文献采用第二种定义介绍透明性的可视化模式,即将无机粉末经过烧结所得的陶瓷材料减薄并抛光成 1 mm 或其他厚度的块体,然后放在带有文字的纸上,通过它可读出内容就认为是透明的。伴随这种可视化模式的另一种主要表征手段是透射率——通过具体的透射率数值甚至与理论透射率的比较来显示所得陶瓷的“透明”程度。图 1.1 给出了这种常用于文献中的、通过放在文字或图案上的实物照片和透射率光谱来表示透明性的例子^[2]。实际上,图 1.1 这类表征方式是相当粗糙的。首先是肉眼所见的“透明”会受到环境条件的限制,比如图 1.2(a)和(b)中的三块不同透明程度的 Al_2O_3 陶瓷是一样的,但是由于放置的高度不同,下方文字的可见性就不一样;另外,当环境光较亮或者存在背光源时,可读性也会增加,然而陶瓷的透射率其实是没有变化的。

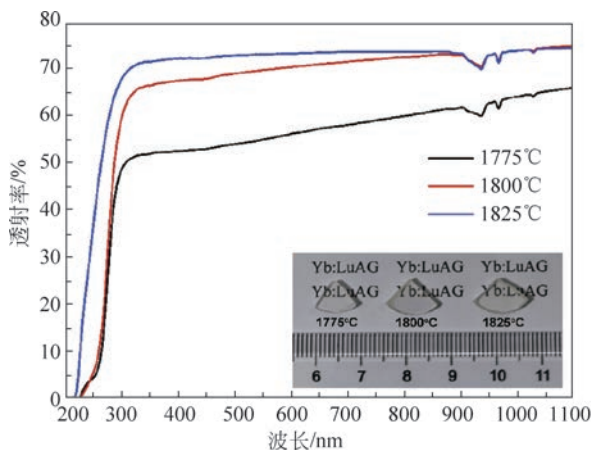


图 1.1 不同温度烧结的平面波导激光陶瓷 LuAG/10 at. (原子个数百分比) Yb:LuAG/LuAG ($\text{LuAG}=\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 的透射率光谱及其样品照片(内图)^[2]

如果不用肉眼直接观察,透明的可视化表征也可以采用再现黑白相间条纹图的程度来实现,即通过待测试陶瓷拍摄放于其下的黑白条纹图,根据条纹图的分辨率给出陶瓷透明性的定量结果。然而这种测量模式并没有改变肉眼直接观察所受距离与灯源等环境条件的影响,而且它实际测试的是调制传输函数(modulation transmission function, MTF),需要考虑数学意义上的“透明性”,即“数学透明”的影响。

以透射率来表征透明性的可靠性同样值得商榷。理论上表征透明性的透射率是“直线透射率”,然而实际光谱仪收集的是给定立体角内的所有光子,通常孔径角

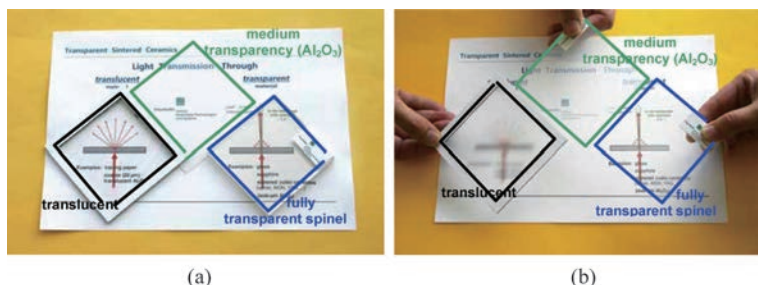


图 1.2 不同 Al_2O_3 陶瓷的透明性随其与文本间距的变化结果^[1]

(a) 三块陶瓷直接放置在文本上；(b) 图(a)中的三块陶瓷距离文本大约一个手指的高度

(aperture angle, 等于开度角或张角(opening angle)的一半)是 $3^\circ \sim 5^\circ$, 而真正的直线透射率(real in-line transmission, RIT)要求该角度在 0.5° 以下(理论是 0°), 5° 的孔径角虽然只是 0.5° 孔径角的 10 倍, 但是光子探测器的探测面积则是它的 100 倍^[1], 对透射率的影响非常可观。然而大多数文献在报道透射率数据时并没有介绍光谱仪的孔径角等参数, 因此各自的透射率光谱并不具有绝对比较的价值。

最近戈尔茨坦(Goldstein)和克雷尔(Krell)进一步对“透明性”做了定义: 一种固体材料可以称为“透明”的, 前提是它可以将某一对象在特定感知器(比如人眼)上形成一副无畸变的图像, 并且该对象上任一点发射的或者反射的光都必须通过这块固体材料, 同时这些光与该材料的相互作用尽可能小(理想值等于 0)^[3]。除此之外, 他们还指出, 更严格的“透明性”定义还要考虑所成图像的分辨率, 而这些同样与影响材料的透明性的因素有关。

戈尔茨坦和克雷尔的定义在本质上是将“透明性”的两层含义融汇在一起, 同时考虑了入射光与材料的相互作用以及光传输的问题。一种固体材料是透明的, 就意味着对入射光是不吸收的, 而且内部的结构也不影响入射光的传输, 从而使得由物体发射或反射的光经过该材料后能够得到不畸变且分辨率仅取决于瑞利(Rayleigh)衍射效应大小的图像。

不同透明陶瓷对透射率和可视化的要求并不一样。如果材料内部引起入射光散射的因素较多, 那么直线透射率和总透射率差别就更大。由于透明激光陶瓷需要实现激光振荡、尽量降低热效应和提高激光光束质量, 因此要求光传输尽可能不受材料的影响, 所以一般考虑的是直线透射率; 与此相反, 对于照明用的透明陶瓷, 如果对光的定向传输要求不高, 就主要考察总透射率。这个透射率实际反映了材料发射的光通过其另一表面出射的通量大小, 可以更真实地体现材料的流明效率。另外, 透明陶瓷中还有一大类主要用作窗口材料或透明装甲材料的陶瓷, 对这类陶瓷更看重的是“透明性”的第一种定义, 即针对某一波段, 比如红外光波段是否吸收很少乃至不吸收, 而不是看重可视性。由于随着波长增加, 长波被材料内部结

构散射的效应下降,这就意味着这类材料虽然在可见光区的透光性能不高,但是在不会发生吸收的红外区却有较高的透射率。

从透射率曲线判断材料的透明性,一般是考虑基线对应的透射率大小。这是因为基线的透射率主要反映光在材料内部的折射、反射和散射引起的损失,因此与成像能力(即可视性)的关系更为密切。当然对于透明激光陶瓷而言,透射率也是激光性能的主要决定因素。另外需要强调的是在测试透射率时一般采用参比光,即以另一束同样强度的入射光作为参比来反映落在材料上的入射光的强度损失。这样一来,材料表面对入射光的反射或散射也是测试透射率时必须考虑的,即材料表面的加工质量必须有可比性:一个毛面的陶瓷材料会散射掉可观的入射光,从而得到不好的透射率测试结果;相反,一个表面抛光的陶瓷材料就容易获得更好的透射率。与此类似,如果在陶瓷表面覆盖一层能起到增透作用的液膜,也会增加透射率,其增加大小与反射率有关,一般为原有透射率的 10% 左右^[1]。因此通过透射率曲线来判断陶瓷的光学质量或透明性时,既要考虑陶瓷的本征性质(光谱基线、陶瓷形状和厚度等),也要考虑它的外观因素(表面、镀膜、环境光源等)。

材料在相同波长范围内的透明性或透射率对比除了考虑上述的基线和表面,还需要考虑的一个重要因素就是光的传播路径。通常采用沿入射光传播方向的径向尺寸,即该方向材料的厚度来表征。这个因素的重要性在于它可以独立影响透射率曲线的取值,尤其是基线的取值。

在不考虑表面反射损耗的条件下,表征透明陶瓷透射率 T 的公式为

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha l)$$

式中, I 和 I_0 分别是透射光强度和入射光强度, α 是材料的线性衰减或损耗系数, l 是材料沿入射光传播方向的厚度。可以得到:当同一材料厚度减少到原来的一半时,某一波长的透射率 T 与原始厚度时的透射率 T_0 具有如下关系:

$$T = \sqrt{T_0}$$

以此类推,当厚度减少到原来的 1/3 时,透射率变为

$$T = \sqrt[3]{T_0}$$

这种指数关系与表征溶液吸收的朗伯-比尔-布格定律 (Lambert-Beer-Bouguer's law) 类似,只不过后者采用的是以 10 为底的指数项。显然,如果 α 不等于零,那么当厚度降低时,透射率的增加速度会指数性地显著提高,如图 1.3(a) 所示。如果原始透射率取 0.6,即点 (0.6, 0.6),那么当厚度减少一半时透射率可以增加至 0.77,相对原来的 0.6 提高了 30%;而厚度继续减少到原来的 1/3,透射率是 0.84,增加了 40%。这种增加趋势随原始透射率的降低会进一步增加,比如原始透射率取 0.2,此时厚度降低 1/2 和 2/3 后所得透射率分别是 0.45 和 0.58,接

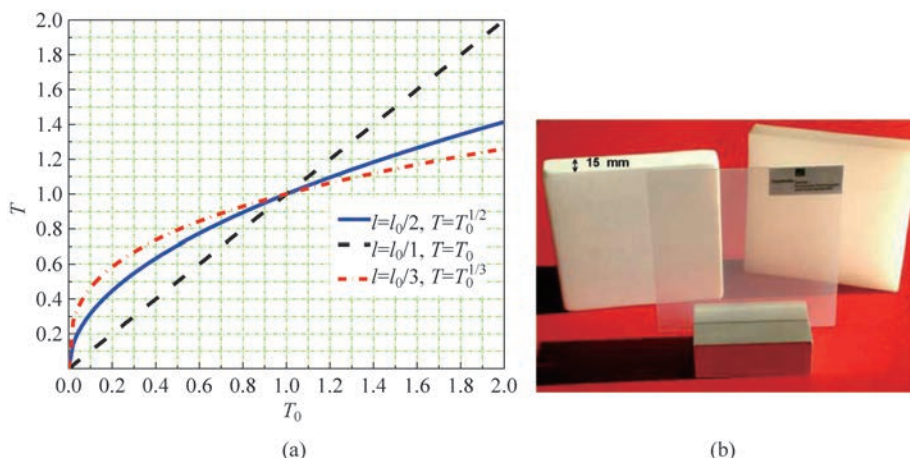


图 1.3 透射率随厚度相对于原始透射率变化的曲线(a)和不同厚度 Al_2O_3 陶瓷的透明性比较(b)^[1]

近原来的 3 倍。

图 1.3(b)以 Al_2O_3 陶瓷给出了厚度影响的实际例子。在内部吸收与散射损耗不为零,即指数项不等于 1 时,虽然厚 0.8 mm 的 Al_2O_3 陶瓷可以实现约 60% 的直线透射率^[1],肉眼看起来是透明的,但是随着厚度增加,会转变成图 1.3(b)中右侧透射率低于 10% 的半透明(translucent)状态,而图 1.3(b)中左侧具有类似厚度(15 mm)的陶瓷则因为残余气孔率更多($>0.1\%$)处于完全不透明的状态。

另一个需要注意的是由设备引起的正透过或负吸收现象。对于测试透射率或吸收光谱的分光光度计,如果入射光不经过分光就直接照射样品,并且其中某波段的入射光(比如蓝光)可以激发样品发射红光,那么这部分红光就会叠加在原来由入射光源产生并透过样品的红光之上,增加了实际被探测到的红光光子数量,导致在红光波段透射率虚假增加,甚至超过 100%。或者吸收光谱中红光波段的吸收峰强度下降,甚至得到反向的吸收峰。这种透射率正向增加或吸收峰反向增加的现象称为“正透过”或“负吸收”。相关的变化趋势可以用图 1.3(a)来说明。在透射率测试中,正常的透射率不会超过 100%(即图 1.3 的(1.0, 1.0))。如果越过这一点,那么随着厚度的下降,透射率反而下降。这是因为超过 100% 的透过是由样品的发光引起的。因此当厚度下降,发光成分浓度自然减少,发光强度就下降,从而总透射率也下降。需要注意的是,与正常透射率范围的结果不同,对于存在发光参与的透射率测试结果,厚度降低越多,透射率反而越低,比如当越过点(1.0, 1.0)后,1/2 厚度样品的透射率要高于 1/3 厚度样品的透射率,与前面的趋势相反。

综上所述,原始透射率的降低既可以是厚度增加,也可以是由其他因素引

起,比如材料质量降低等。但是不管如何,从这些推论可以发现,厚度对实际材料透射率的表征结果具有明显的影响。因此在介绍材料透射率时,没有注明沿入射光传播方向的材料厚度是没有意义的;同样地,没有说清所用分光光度计的光路设置和样品发光的影响所得的透射率结果也是没有意义的,不能作为衡量材料光学质量的标准。

1.1.2 激光

激光是 20 世纪的重大发明之一。它在本质上属于一种发光现象。

光是一种具有能量属性的电磁波。当电子从能量高的状态跃迁回能量低的状态,在这个跃迁过程中会释放数值等于这两个状态之间的能量差值的电磁波,这就是“发光”。激光的独特之处体现在这个从高能级返回低能级的过程。常规的发光是自发的,利用了发光体系总是自发转变为能量最低的稳定态的趋势,即处于高能级的电子不受外界作用就可以自发地跃迁回基态,这称为“自发”发光。激光则相反,它的跃迁是需要外界干涉的,是一种“受激”发光。

从微观角度上看,处于基态的电子在电、光或其他外界能量作用下跃迁到某一激发态(即激光上能级),如果该激发态的粒子数高于某个低能态(即激光下能级)上的粒子数,就会发生粒子布居反转现象。此时用一束能量正好等于激光上能级与激光下能级差值的光波入射材料,就会诱导激光上能级的电子跃迁回激光下能级,同时发射出与入射光同频率的受激发射光,这就实现了多倍于输入光子的光输出,即入射光得到了放大。因此激光一词的英文“laser”是来源于“light amplification by stimulated emission”(受激发射引起的光放大)的缩写。

虽然早在 1917 年,爱因斯坦就从理论上阐释了激光存在的可能性。他从热力学的角度提出辐射场与物质的相互作用包含三种过程:光的自发辐射、受激吸收、受激辐射。如果介质中存在粒子布居反转的状态,即高能态的粒子数目超过低能态的粒子数目,那么就有望获得很强的受激辐射(激光)。但是直到 41 年后(1958 年),美国科学家肖洛(Schawlow)和汤斯(Townes)才第一次观察到激光现象。他们在《物理评论》上报导了产生单色相干光的原理,并以气态钾原子发光为例,获得了始终会聚在一起的强光。这种光就是物质在受到与其分子固有振荡频率相同的能量激励时产生的激光。显然,他们的“激光原理”其实是爱因斯坦受激辐射理论在频率选择上的反映。遗憾的是,当时对激光与常规发光现象的差别,尤其是泵浦源的性能和光放大的原理方面仍缺乏认识,因此不但别人重复他们的实验没有成功,就连他们自己也没再进一步展开研究。而公认的人类有史以来获得的第一束激光是 1960 年 5 月 16 日,美国加利福尼亚州休斯实验室的科学家梅曼(Maiman)获得的波长为 $0.6943\ \mu\text{m}$ 的激光(图 1.4),梅曼因而也成为世界上第一个将激光

引入实用领域的科学家。

在激光发明者的争夺中,梅曼能后来居上,主要在于他更好地把握了“激光”的概念。从上述激光的定义可以明确产生激光的前提有三个:发光材料、激发光源、光放大。前两者是一般发光所必需的,而后者是激光特有的。是否清楚这三个前提正是激光发明者易主的重要原因。首先,梅曼所用的激光材料正

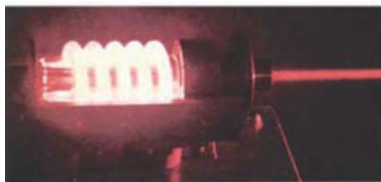


图 1.4 世界上首台红宝石激光器^[4]

是肖洛等反对的掺 Cr 的 Al_2O_3 , 即红宝石。他不盲从于肖洛等的报道和研究基础,而是重新考查了红宝石的性质,最终指出肖洛等的理论是错的。其次他也注意到激发光源(也可称为泵浦源)和光放大的问题,因此在实验上选择了可以爆发强光的螺旋式闪光灯做泵浦源,以便更高效地泵浦激光材料;同时建立了光学谐振腔加强光的放大。与肖洛等所做的、容易受到自发发光干扰的激光实验不同,梅曼的激光实验在原理上与现代激光器是一致的,因此能够获得可重现的、稳定的激光输出,从而成为公认的激光发明者。

产生激光的三个前提恰好对应激光器的三大组成:激光工作物质、泵浦源和光学谐振腔^[5]。其中激光工作物质包含基质和激活离子(即发光中心),泵浦源提供了激发能量,带有反射镜的谐振腔可以让发射光在腔中往复反射传播,多次通过发光晶体,起到传递能量(受激吸收)和诱导发光(受激辐射)的双重作用,从而实现光子的倍增,最终出射的光就是高单色性和高亮度的激光。

肖洛和汤斯的贡献主要是起了思想启蒙的作用,即从微波振荡放大衍生出光波振荡放大的思想,并提出了谐振腔和窄线吸收与发射等理论,夯实了实现激光的理论基础。有趣的是在当时知识产权处于起步阶段的背景下,他们在不知道实现方式的前提下居然以“光激光器”(与“微波激光器”对应)的概念成功申请了专利,而另一位同样擅长于理论设计的戈登·古尔德(Gordon Gould)就比较遗憾。由于他没有及时公布研究成果,因此虽然比肖洛等提前一年(1957年)提出激光的概念,而且还首次使用了“激光”这个术语,但是一方面他的成果仅记载于自己的研究笔记上,另一方面比肖洛晚一年(1959年)申请专利,因此虽然他实际提出了实现现代激光器的各种概念,甚至还包括调 Q 技术的原理和相关设施,但结果却是陷入与肖洛等的激光专利之争,并且在公众的眼里,他对激光的发展也没有实际贡献——古尔德申请的专利到 1968 年才被公布,已经落后于当时的激光技术了^[6]。

类似激光发明的历史在影响深远的新事物的出现中是屡见不鲜的。它深刻反映了人类认识新事物过程中由于主观能动性的影响而必然产生的曲折性。

1.1.3 陶瓷

陶瓷的本质是多晶,是由大量体积更小的一种或几种晶体通过化学键合而成的聚集体。这种聚集体既可以是块体材料,也可以是粉末。

晶体是构成一切固体材料的基础。人们很早就通过自然界广泛存在的水晶(SiO_2)认识了晶体。英语中晶体对应的单词“crystal”来自于希腊语“Krystallos”,即“洁白的冰”,而这种“冰”就是水晶。

从宏观角度看,晶体就是如图 1.5 所示外观均匀纯净的块体。晶体在生长不受限制的条件下会发育成特定的几何形状。这种规则的几何外形是晶体内部原子、离子或者分子构成的结构基元在三维空间中周期性排列的一种反映。这种结构基元称为晶胞(unit cell),是描述晶体结构的基本工具。它是从理想晶体中按照反映结构对称性、有尽可能多的直角以及最小的体积三条规则提取的基本结构单元,而理想晶体就是由这种结构单元在三维空间中无限扩展而成的。图 1.6 给出了铁($\alpha\text{-Fe}$)单晶的体心立方晶胞及其三维周期性排列的结果。

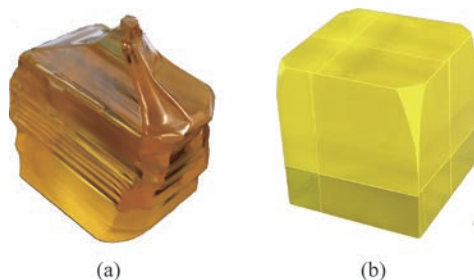


图 1.5 PIMNT($0.24\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.42\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.34\text{PbTiO}_3$)弛豫铁电晶体(a)和掺 Ce 的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石晶体(b)的图像

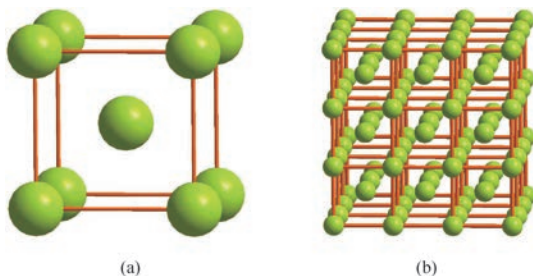


图 1.6 $\alpha\text{-Fe}$ 单晶的体心立方晶胞(a)及其三维周期性排列而成的点阵(b)

关于晶胞的概念需要注意如下两点。第一是计算晶胞内包含的原子数要考虑晶胞间的共用关系,以上述 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶胞为例,由于一个顶角的 Fe 原子要与其他 7

个同样的立方体共用,而处于体心的 Fe 原子是晶胞独有的,因此一个晶胞包含的 Fe 原子数是 $2(=1/8 \times 8 + 1)$ 。第二个要注意的是晶胞不一定是构成晶体的最小单元。这是因为划分晶胞时,人为加入了一些规则,其中最主要的规则就是直角要尽量多,或者说实际选择的晶胞要尽量偏向长方体。这样选取的晶胞同宏观晶体经常呈现的方块外观一致,而且也可以很方便地将各个晶轴与笛卡儿坐标系的坐标轴对应起来,从而使原子坐标的表达以及相关的结构计算(如键长和键角等)得到简化。

但是这种几何学方面的便利对于材料计算而言却是一个麻烦。由于在材料计算中,所涉及的原子越多,需要消耗的计算资源就越多,计算所需的时间也大为加长。因此以材料计算为主的实践中仅考虑能够全面描述对称性和三维空间周期排列成晶体这两个最基本的规则,从而得到了体积可以更小的结构单元。为了与普通的“晶胞”相区别,这种结构单元被称为原胞(primitive cell)或约化胞。显然,对于同种原子构成的晶体,其原胞就是仅含一个原子的单元,类似初基晶胞,而不同种原子构成的晶体,其原胞就要复杂得多。图 1.7 就是透明激光陶瓷常见的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 的原胞和晶胞的对比。需要指出的是,文献中对原胞的用法比较混乱,是因为晶体学上将初基晶胞也称为“primitive cell”,因此有的文献除了将初基晶胞称为原胞,还将晶胞称为布拉维(Bravais)原胞。另外,虽然材料计算中原胞经常用“primitive cell”(晶胞称为“conventional cell”),但是其他学科也有各自的惯用叫法,比如固体物理学中就采用“Wigner-Seitz cell”(维格纳-塞茨原胞,简称 W-S 原胞)的说法。除了上述所含原子数目的差异,区分晶胞和原胞还可以通过它们的几何形状来实现:晶胞通常取其所属布拉维点阵的形状,而原胞则不一定。以图 1.7 属于立方晶系的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 结构为例,用于材料计算的原胞是三形状,三个晶轴长度都是 $10.445 \text{ \AA}$,而晶轴夹角则都等于 109.47° ;与它相应的晶胞是边长为 $12.06 \text{ \AA}$ 的立方体,两者体积比或原子个数比为 $1:2$ 。

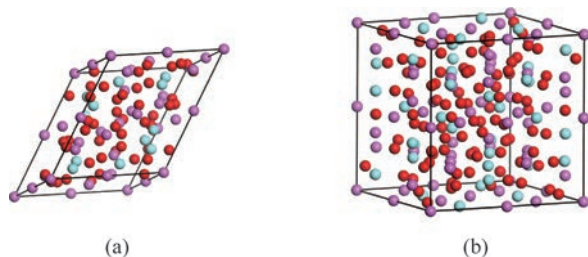


图 1.7 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的三方原胞(a)和立方晶胞(b)

虽然判断一种固体材料是否为晶体可以基于一些宏观性质,比如均一性、自范性和各向异性等,但是这些宏观性质要么不是固体材料成为晶体的充分条件,要么

在应用中并不是现实可行的。前者的典型例子就是“均一性”，它的规定是“一块晶体随机切割成小块晶体，每一块的物理化学性质都是一样的。这种属性有时也称为各向同性”。显然，一块均匀的玻璃乃至陶瓷也可以做到这一点。而“自范性”则是后者的代表，它认为晶体生长时能自发形成规则的凸多面体外形，具体的外形取决于晶体的宏观对称性（即晶体学上的点群），然而实际晶体生长都是在受限环境下（具有特定形状和体积的容器）进行的，从而即便是晶体，它的形状也与其晶系要求的形状不一样，达不到自范性的要求。

判断固体材料是否为晶体更有效的方法是衍射法和能量判定法。

衍射法是基于晶体的三维周期性重复结构。当一块固体材料内部的三维结构周期性重复的行为可以扫过整块材料，仅在表面才中断，那么这块固体材料就是晶体。如果这种周期性行为在扫过整块材料时不断被中断，而且排列方式或方向也不断改变，那么这块固体材料就是由大量晶体堆积而成的，可以称为多晶（相应地可以将晶体称为单晶）。至于内部不能划分出周期性排列的结构基元的固体，就称为无定形相固体或者玻璃。

周期性结构可以对波长与结构中基元间距在同一数量级的射线产生衍射现象，不同周期排列的衍射花纹就会不一样，从而利用衍射图像可以判断固体材料的结晶属性。这里以电子衍射图像为例进行说明。如图 1.8 所示，对于单晶而言，由于原子排列规则且三维周期性排列取向均一，因此衍射图像为清晰明锐的衍射斑点（图 1.8(a)）。多晶存在任意取向的单晶颗粒，相当于同一种衍射斑点在别的方向上也会出现，各个方向的衍射斑点组成了一个圆周，不同种斑点的半径不同，从而多晶的衍射图像是一系列同心圆环（图 1.8(b)）。无定形相由于原子排列不规则，没办法周期性散射电子束，最终得到的是弥散的粗大的环晕（图 1.8(c)）。

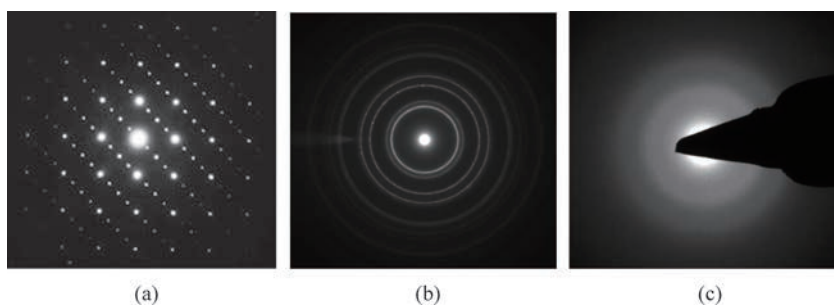


图 1.8 单晶(a)、多晶(b)和无定形相(c)的电子衍射图像^[7-9]

能量判定法是基于晶体的最小内能原理，即同一种化合物的不同物理状态中，晶体是体系能量最低的状态。基于能量越低越稳定的原理，其他物理状态都有自发向晶体状态转变的趋势。利用最小内能原理最常用的测试技术是热分析，通常