

中国激光玻璃的研究和发展

干福熹

(中国科学院上海光机所)

Research and development of laser glasses in China

Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Most of the research on laser glasses in China is carried out at Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, and significant achievements have been made since 1962. A review of the current status of development of laser glass is presented, including chemical compositions and physical properties, manufacturing technology, measurement and inspection and some fundamental research.

In the early years of 1960's, laser output was obtained from Nd-doped silicate, borate, phosphate glasses. We made great effort to develop various Nd-doped silicate glasses for different laser devices and to improve their performances. In recent years development of phosphate and fluorophosphate glasses has been emphasized. Several Nd-doped glasses have been produced commercially. The spectroscopic, physical and laser properties of Nd-doped glasses are listed in the appendix of this paper.

We paid more attention to develop a melting process for making laser glass and a protective atmospheric melting apparatus was built. Large silicate glass rods of up to 7 cm in diameter and 150 cm long and phosphate glass disc of up to 30 cm in diameter have been obtained.

Various methods for measuring different kinds of physical properties of laser glasses have been also investigated and the corresponding apparatus installed. Emphasis is laid on the inspection of optical quality of large size glass products, and laser holographic interferometer for optical homogeneity measurement has been developed.

This paper also reports some fundamental research results on laser glasses. As for laser glass spectroscopy, the spectral properties and structural state of rare earth ions in inorganic glasses were early investigated. The study of spectral and luminescent properties of Nd-doped glasses was emphasized. Further detailed studies on the influence of the glass bases on spectral properties of Nd ion and energy transfer process of Nd ions in glasses were made. We syst-

ematically investigated the intense laser induced damage, thermal blooming and self-focusing in glass medium, various equipments for measuring nonlinear refractive index of glasses and a new calculation method with high accuracy were developed.

六十年代初出现了第一台红宝石激光器后,我国玻璃工作者就开始分析和探索在玻璃态物质中产生激光的可能性^[13]。Snitzer首先报道了掺钕硅酸盐玻璃产生激光^[23],一年多后我国也在掺钕硅酸盐玻璃中获得激光输出^[33](1963年)。次年在 ϕ 16×500毫米的玻璃棒中获得了 100 焦耳能量和 1% 的总效率的实验结果,也报道了掺钕玻璃激光的二次谐波的产生和光谱结果^[53]。至 1966年我国钕玻璃器件的输出能量为几千焦耳,输出功率为几百兆瓦,接近于国外先进水平^[63]。我们在国际上也是比较早地在硼酸盐和磷酸盐玻璃中获得激光(1965年)^[44]。

我国发展的固体高能和高功率激光器都使用国产钕玻璃,一些钕玻璃品种已定型并中试生产,提供给百余家工厂和科技单位的中、小功率固体激光器使用,产生了较好的经济效益^[7]。

综合过去做过的工作,大致可以分为以 下几个方面。

一、激光钕玻璃品种的发展

早期激光钕玻璃成分都是根据 Snitzer 所报道的,它是以钡冕光学玻璃为基础。这种玻璃的抗失透性能和化学稳定性差,我们改进了其玻璃成分,改善了玻璃的物理化学性能,在此基础上试制了我国第一种激光钕玻璃,即 I 型(No1)玻璃,它满足了 1966 年以前我国钕玻璃激光器的发展要求。但 I 型玻璃具有要求熔炼温度高、热膨胀系数大等缺点。为此,又选择了光学玻璃中比较成熟的一系列冕牌和硼冕玻璃进行掺钕后的发光和激光试验,选定了一种硬冕玻璃为基质 (Na2O-CaO-SiO2 系统)的钕玻璃品种,即 III 型(No3)

钕玻璃。实验证明它比 I 型玻璃具有较佳的 工艺性能、较高的化学稳定性和机械强度,激 光输出效率也高,现已成为我国掺钕硅酸盐 玻璃品种中最为成熟的,在铂坩埚和陶瓷坩 埚中皆可制成大尺寸和高质量制品。

为了提高钕玻璃的抗激光破坏强度(多 脉冲和高能量激光)及发光的荧光寿命,使在 多级行波放大器中能积贮较多能量(长脉冲 氙灯光泵),曾在调整玻璃成分和改进玻璃性 质(诸如降低热膨胀系数、提高弹性模量和机 械强度以及热稳定性)等方面进行过一系列 研究。比如在高二氧化硅区域硅酸盐玻璃中 选择成分,研究过 IV 型(No4) 钕玻璃(SiO2> 80%) 和掺钕高硅氧玻璃(SiO₂>90%) 的各 种性质, 也在硼硅酸盐玻璃(R₂O-B₂O₃-SiO₂) 中选取钕玻璃成分,即 VI型(Noc)钕玻璃。这 些玻璃的抗热震性能好, 具有较高抗激光引 起的热破坏强度。但要克服工艺上的困难, 如高温熔炼设备和高耐火度的坩埚材料, 且 不易获得光学质量好的制品, 因而未扩大试 制。VII型(No7)钕玻璃是以 K2O-SiO2系统 玻璃为基础, SiO2 含量高达 80%, 此种玻璃 的荧光寿命可达800微秒,在激光器中超辐 射(荧光)小,输出方向性好。但因受激发射 截面较小,用于多脉冲振荡器中效率较低。该 玻璃的工艺性能适合于用陶瓷坩埚熔炼, 已 获得光学质量较好的大尺寸玻璃棒。

由于光泵不均匀,导致钕玻璃棒产生热畸变,光程畸变使激光输出方向性变坏。实验指出,降低玻璃折射率温度系数β和热光系数P、Q、W将减轻这种畸变。我们在研究玻璃的热光系数与成分关系的基础上,改进了I型与III型钕玻璃成分,试制并定型了VIII型(N₀₈)与IX型(N₀₉)钕玻璃,显著地降低了热光系数。钕玻璃用于高重覆频率器

件的一个突出问题就是容易热炸裂。为提高 其抗热炸强度,我们研制定型了X型(Now) 钕玻璃。将这种玻璃施行离子交换法表面化 学处理,使之形成预应力,可显著提高玻璃的 机械强度,能初步适应每秒1~5次的重复频 率器件的需要。

前十年中我们着重试验过的掺钕硅酸盐激光玻璃的光谱、激光、物理和物化性能见附录。其中五种钕玻璃(No3, No7, No8, No9, No10)皆已扩大至100升以上规模进行试制,逐步提供大尺寸的制品。这几种掺钕硅酸盐玻璃基本上包括了目前国际上商品钕玻璃的主要品种。

后十年中激光玻璃品种的发展主要配合 高功率固体激光器。短脉冲高功率激光导致 激光材料的破坏主要是非线性光学效应,如 自聚焦、电致伸缩等等。 提高激光玻璃的抗 破坏强度, 主要是要降低玻璃的非线性折射 率。随着光泵脉冲时间的缩短, 要求提高激 光玻璃的受激发射截面以改善激光增益。磷 酸盐和氟磷酸盐玻璃能满足上述要求, 并且 它们比硅酸盐玻璃有更低的热光系数, 还可 以改进光泵引起的热畸变。

在以往对磷酸盐和氟磷酸盐光学玻璃的 研究基础上[8], 我们着重研究这两类钕玻璃 的光谱和发光特性, 形成玻璃的稳定性和化 学稳定性以及羟基对钕玻璃的发光和激光性 能的影响等。采用了新的玻璃制造工艺后, 目前已定型了两种掺钕磷酸盐玻璃 N21 型及 N24型[9], 其中 N21型钕玻璃可以制成直径为 70 毫米的玻璃棒和直径为 300 毫米的玻璃 片。氟磷酸盐玻璃具有比磷酸盐玻璃更低的 非线性折射率和热光系数, 更高的发光量子 效率,由于该类玻璃容易析晶、铂金污染和熔 制中玻璃成分容易选择挥发[10],制备上的困 难使掺钕氟磷酸盐玻璃在国内外虽已有定型 品种, 但未实用。上述三种掺钕磷酸盐和氟 磷酸盐玻璃的光谱、激光和物理化学性能见 表1。

表 1 掺钕磷酸盐和氟磷酸盐 玻璃的各种性质

	为人村田口口	111111111111111111111111111111111111111	U DELL'	上、流流
No.	性性质质	磷酸盐	玻璃	氟磷酸 盐玻璃 LFP
IN T	大工的而作不助工	N ₂₁₁₂	N_{2412}	2%Nd2O
1.	荧光中心波长(微米)	1.054	1.054	1.053
2.	荧光线半宽度(Å)	265	255	262
3.	荧光寿命 (微秒)	350	310	405
4.	受激发射截面 (×10-20厘米2)	3.5	4.0	2.838
5.	荧光分子比(β1.06)	0.52	0.52	0.51
6.	1.06 μm 损耗系数 (×10 ⁻³ 厘米 ⁻¹))	1.5	1.5	>5
7.	激光效率* (\$6×150 毫米)	1.8	1.5	<1
8.	激光中心波长(Å)	10541.39	2X 60	10532.05
9.	激光谱线宽度(Å)	34	200 6 26	21
10.	密度(克/厘米³)	3.38	2.95	3.52
11.	折射率。《上》	1.574	1.54?	1.4805
12.	阿贝数	64.5	66.6	83.9
13.	热膨胀系数 (×10⁻7,°℃⁻¹)	117	156	157
14.	折射率温度系数 (×10⁻7, °C⁻¹)	-53	SETTA	79
15.	热光系数 (×10-7, °C-1)	7.1	STATE .	10
16.	应力热光系数 (×10⁻², °C⁻¹)	7		7
17.	双折射热光系数 (10-7, °C-1)	4		3
18.	转变温度 (°C)	510	370	420
19.	变形温度 (°C)	535	410	465
20.	弹性模数 (干克/毫米²)	5550	5370	8259
21.	剪切模数(千克/毫米²)	2200	2150	3210
22.	泊松比	0.26	0.25	0.28
23.	非线性折射率 (10 ⁻¹³ esu)	1.3	1.2	0.685

^{*} 两端面反射率 99% 和 50%

二、钕玻璃制造工艺的改进

与光学玻璃相比,钕玻璃要求具有更高的纯度和光学均匀性,这些要求必须在钕玻璃的整个制造过程中得到保证,才能得到切合实用的制品。我们从1964年以来即与上海新沪玻璃厂等单位一起开展了掺钕硅酸盐玻璃熔制工艺的研究。

最先研究的是用铂坩埚在电阻炉中熔制

钕玻璃。随着钕玻璃激光器输出水平的迅速 提高,工作物质往往受到破坏。研究表明,玻璃中的铂颗粒是引起玻璃破坏的主要内因。 不含铂的钕玻璃,其抗激光破坏强度有成倍的提高。我们改进了以下两个方面的工艺,制得不含铂颗粒的玻璃。

第一条途径是用全陶瓷 坩埚熔 制 钕 玻璃。寻找用作熔制钕玻璃的耐火材料(包括坩埚和叶桨)是关键问题,这些材料要求有害杂质(如铁)含量要低(应低于 0.1%), 抗玻璃液侵蚀能力要强,并应具有足够的高温荷重能力等。我们进行了各类型的坩埚材料的熔制试验,及在天然粘土矿物原料中酸处理除铁的试验。并找到某些新的高纯原料,经过精选,原料含铁量可低于 0.1%,添加某些助熔剂后用捣打成型的 100 升以上的坩埚,已用于掺钕硅酸盐玻璃熔制。

但是,天然原料在降低杂质含量方面是 有限的,不能适应钕玻璃的光损耗进一步降 低的需要。为了寻找更高纯度的陶瓷材料, 开展了人工合成氧化物材料的研究^[11~13]。经 过研究,合成的刚玉材料已用来制作大型搅 拌叶桨,并达到批量生产水平,较之过去使用 粘土质叶桨大大降低了玻璃的含铁量,并提 高了玻璃的均匀性。将合成莫来石材料用作 坩埚衬里涂层也获得了良好的结果。

用全陶瓷系统熔制玻璃,不可避免地由于受玻璃液的侵蚀,使玻璃中易形成条纹、气泡、结石等缺陷。多年来我们研究过钕玻璃中结石的来源和玻璃液在搅拌时条纹的消除过程^[14,15]。适当降低熔炼温度,采用低温、低速搅拌等工艺,是行之有效的。

第二条途径是进行气氛除铂工艺试验。即用铂坩埚在中性或微还原气氛炉内熔制玻璃或采用保护涂层,避免铂因氧化而进入玻璃。去铂的钕玻璃抗激光破坏强度有所提高^[16]。也试验过自热式激光玻璃高频熔炼^[17],在20 兆赫高频电磁场中玻璃料靠电介质损

表2 国内外钕玻璃质量和性能比较

	e i di	15-28	DE APPE	光吸收	光学均	抗激光破	激	光	性 創	ģ	AT ON the STEEL ST
国	名	玻璃型号	制造方式	系数	匀性	坏强度 焦耳/厘米 ²	玻璃棒	输出端	21.32.01	斜率	资料来源,日期
		I GENT	685	%厘米-1	Δn(φ毫米)	(30毫微秒)	尺寸(毫米)	反射率%	效率 %	%	15 WALTER ST
中	国	N ₀₃₃₀	铂坩埚	0.1~0.2		OL	¢8×81	40	1.2	4	自己测定,1973
美	国	ED-2	除铂工艺	0.3		40(每升含	$\phi 6 \times 75$	70	0.9	11 17 10	[51], 1972
日	本	LSG-91	除铂工艺	0.1	· 油倒剂	5个破坏点)	¢6×75	70	1.0		[51], 1972
西	德	LG-55	陶瓷坩埚	0.5		路	$\phi 8 \times 79$	40	0.7	1.2	自己测定,1973
苏	联	KICC-46	Mana real	0.15		_ //	φ8×80	視期	0.7~0.8		[52], 1969
中	国	N_{0330}	铂坩埚	0.2	$<1 \times 10^{-6}$ $(\phi 50)$	2	ϕ 14×180	30	2.0	科型的 N 开	自己测定, 1968
日	本	LCG-11	除铂工艺	0.1~0.2	$\pm 5 \times 10^{-6} \ (\phi \ 50)$	28	ϕ 10×160	60	1.1	1.52	产品目录,1971
日	本	LSG-91	除铂工艺	0.1		28	ϕ 10×160	60	· 一个	2.0	[51], 1972
西	德	LG-630	铂坩埚	0.1~0.2	$\pm 2 \times 10^{-6} \ (\phi \ 50)$	-	ϕ 12×170	65	1.5		产品目录,1970
苏	联	JITC-28-2	些法。主	0.1	批准要加	20	$\phi 10 \times 130$	献品	1.2	PATE.	展品说明书,1971
苏	联	ЛГС-41		0.14	屋 全 300 团	7/2 - 13	ϕ 10×130	Ten	2.0	17 UT 10	展品说明书,1971
英	国	LN-6	陶瓷,池炉	>1	IND THE THE	A IN	ϕ 12×165	30	0.9	14 <u>12 1</u>	自己测定,1965
中	国	N ₀₃₃₀	铂坩埚	0.1	The side of the	L ME	ϕ 16×500	20	5~5.5		自己测定,1972
中	国	N ₀₇₃₀	陶瓷坩埚	0.2	5×10^{-6} $(\phi 50)$	da M	ϕ 16×500	20	4.5	Late	自己测定,1972
美	国	ED-2	除铂工艺	0.3	(φ σσ)	40	ϕ 19×510		5.5	- Eld	产品目录,1971

耗和涡流加热熔化,可以减轻对坩埚的侵蚀。

通过以上工艺改进,用铂坩埚熔化的掺 钕硅酸盐玻璃的含铁量约为十万分之一, 1.06 微米的光损耗为 0.1% 厘米⁻¹ 左右, ϕ 16×500 毫米玻璃棒的自由振荡的激光效 率已接近 6% (Nosso)。用陶瓷坩埚熔制的钕 玻璃,含铁量为十万分之二,光损耗 0.2% 厘 米⁻¹ 左右, ϕ 16×500 毫米玻璃棒的激光效率 可达 4%。表 2 比较了国产钕玻璃与国外产 品的光学质量和激光性能,我们的试制品与 国外商品水平相当。

磷酸盐和氟磷酸盐玻璃对陶瓷质耐火材料有强烈的侵蚀,所以不可能用陶瓷系统熔制掺钕磷酸盐和氟磷酸盐激光玻璃。同时该类玻璃容易析晶,在浇涛成型时粘度很小,不易获得均匀的玻璃制品。经过多年的试验,摸索出用保护涂层的方法在铂器皿中熔炼

和用漏注的方法成型来制备掺钕磷酸盐玻璃汽^[18,19]。磷酸盐玻璃容易吸水,玻璃中羟基对钕离子的荧光强烈猝灭,因此熔炼过程中还要有除水的特殊工艺^[20,21]。目前已能制得大尺寸高质量的掺钕磷酸盐玻璃, ϕ 6×100毫米玻璃棒的激光效率可达1.3%(自由振荡),玻璃棒的短脉冲小信号增益系数为0.16厘米⁻¹。在 ϕ 200毫米片状激光器中增益系数为0.048厘米⁻¹(消除寄生振荡后)。

三、激光玻璃性能测试和质量检验

十多年来我们比较系统地建立了激光玻璃的光谱和发光参数(如荧光能级、亚稳态的辐射和无辐射跃迁几率、量子效率、荧光分支比等)的测量和计算方法^[22]。表 3 列举了若干国产钕玻璃中 Nd³⁺ 离子的 ⁴F_{3/2} 和 ⁴I_{9/2}

1000	表 3	几种掺	数 硅酸盐球	皮璃的部分	荧光能级((a) 和 ${}^4F_{3/2}$ -	→ ⁴ I _{9/2} 荧う	光跃迁(b)	(单位: 四	里米-1)
	玻璃	型号	N	0712	KBU N	V ₀₃₁₂	N	0912	N	0812
		1		0		0		0 4	KANTER O MAK	
		-2		78		84	77 774 105 654	79	78	
	$4I_{9/2}$	3	皮脂的引	176	9	180	188		180	
a)		4		262	278		此师使司	279		280
		5	可智能的	500	4	497	498		510	
455.4	图 张 前 日	1 年以上限	E 1 11	410	KT 11	403	THE ST	403	11403	
	$^4F_{3/2}$	下	11	580	11	577	MEN 211	578	11	572
1	玻璃型号		N ₀₇₁₂		N ₀₃₁₂		A N	N ₀₉₁₂		0812
	跃	荧光峰 位置 壬	λ (埃)	(厘米-1)	λ (埃)	(厘米-1)	λ (埃)	(厘米-1)	λ (埃)	(厘米-1)
	$^4F_{3/2} \rightarrow$	$^{4}I_{9/2}$	0 000	3440		anay 80		11.50	T 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	83 84 T
	上→	1	8635	11580	8637	11577	8637	11578	8642	11572
	→ 2	3	8695	11502	8700	11494	8705	11488	8700	11494
	→:	3	8770	11403	8775	11397	8780	11390	8780	11390
	→ 4	1	8835	11319	8850	11299	8850	11299	8855	11292
b)	→ 8	5	9025	11080	9025	11080	9025	11080	9040	11062
	下→1	Land Son	8765	11410	8770	11403	8770	11403	8770	11403
	→ 2	2	8825	11332	8835	11319	8830	11325	8830	11325
	→ 3	n a line	8900	11236	8910	11222	8915	11215	8910	11223
	→ 4		8970	11148	8990	11124	8990	11124	8990	11123
	→5		9165	10910	9170	10905	9170	10905	9180	10893

. 453 .

荧光能级和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 的荧光跃迁。附录 (4) 列举了国产钕玻璃的实验确定的光谱 5 数。

多年来我们注意了钕玻璃在光泵下的热畸变问题,求得了钕玻璃的热畸变和一些热光系数,如折射率温度系数(β)、应力热光系数(P)、应力双折射系数(Q)和无热应力的热光系数(W)的关系,并且从理论上作了推导,实验上得到证明[23]。建立了测量这些热光系数的精确测试方法和设备[24]。测定了钕玻璃光泵热畸变的动态过程[25]。这对以改进玻璃成分和性质来消除或减轻热畸变提供了依据。

在强激光作用下钕玻璃的破坏是发展中的重要问题,我们建立了多脉冲高能激光和单脉冲高功率激光对钕玻璃破坏的测试方法(包括腔内和腔外破坏),测定了各类玻璃的破坏阈值,观察到特殊的破坏现象。我们着重注意了玻璃的非线性折射率的测量,曾用自聚焦破坏阈值^[26]、自感生偏振变化^[27]、光致双折射^[28]和干涉法^[29]进行测量。

大尺寸激光玻璃的光学均匀性是最重要的光学质量指标,我们建立了多种光学均匀性的检验方法,如干涉法、星点法、投影法和成像法等,并进行了综合评价^[30]。以后主要发展了用全息干涉术检验玻璃的均匀性,并做

到快速定类^[81],也用全息干涉法检验玻璃中的条纹和气泡^[82]。同时也改进了1.06 微米玻璃光吸收系数和玻璃棒与片的剩余应力测量方法和装置。十多年来我们进行了经常的大量的检验工作,积累了不少资料。从实验中首先总结出玻璃中亚铁离子的含量与光吸收系数对激光效率起决定性的作用,并找出了它们之间的依赖关系,而玻璃棒的光学均匀性对激光的输出方向性有严重影响,特别是密集的细条纹和物理不均匀性。也综合分析和研究了钕玻璃在多次光泵作用下,激光输出不稳定性的问题,得出除了在光泵紫外辐照下产生色心外,还存在着玻璃中杂质(变价离子)的氧化一还原相互作用,使三价铁离子还原成二价的反应。

为了全面评价激光玻璃的性能,也相应 建立起有关物理常数的测试方法和装置,如 紫外和红外区域折射率^[33]、应力光学常数、 弹性模数等^[34]。同时也建立起与激光玻璃密 切有关的玻璃物理性质的计算方法^[35]。

四、激光玻璃的若干基础研究

在激光玻璃的光谱研究方面,早期就研究了不同的稀土离子在无机玻璃中的光谱性质和结构状态^[36],我们用配位场理论进行了

phr.	nh rài Ti là	$ au_m$	$A_r^{1.06}$	(秒-1)	ΣA_r	(秒-1)	ΣA_{nr}	(秒-1)	η	总	$\sigma_p^{1.06}, \times 10^{-20}$ (厘米	
序	玻璃系统	(微秒)	测量	计 算	测量	计 算	测量	计 算	测量	计 算	测量	计 第
1	硼酸盐	90	1220	1284	2416	2666	8695	8445	0.22	0.24	2.35	2.46
2	硅酸盐	510	856	907	1793	1849	168	112	0.91	0.94	1.90	2.01
3	锗酸盐	370	1152	1118	2425	2356	278	346	0.90	0.87	2.51	2.43
4	碲酸盐	230	2914	2574	5950	5272	~0	~0	~1.0	~1.0	5.05	4.46
5	磷酸盐	280	1405	1238	2831	2360	740	1210	0.79	0.67	4.46	3.92
6	铝酸盐	200	1728	2164	4028	4645	972	355	0.81	0.93	2.9	3.60
7	铝硅酸盐	200	1170	1499	2704	3123	2296	1877	0.54	0.62	1.9	2.4
8	镓硅酸盐	350	1147	1258	2298	2579	559	278	0.80	0.90	1.8	2.0
9	氟磷酸盐	475	1.007	889	1890	1811	215	294	0.90	0.86	2.5	2.2
10	氟铍酸盐	600	700	697	1290	1285	380	382	0.77	0.77	2.15	2.15

表 4 无机玻璃中 Nd3+ 离子的发光性质

注: ΣA_{nr} 为无辐射跃迁几率; ΣA_r 为辐射跃迁几率; η 为量子效率; σ_p 为受激发射截面。

解译。后来,我们重点研究掺钕玻璃的光谱 和发光性质,特别注意基质玻璃的微观和亚 微观结构对光谱和发光特性的影响[87], 从硅 酸盐基质玻璃发展到其他无机玻璃。如硼酸 盐、磷酸盐、锗酸盐、碲酸盐、氟磷酸盐和氟化 物等。基质玻璃对激活离子的影响主要表现 为它们的相互作用。配位场与 Nd3+ 离子的 静电相互作用引起光谱线(或能级)的分裂。 从掺钕无机晶体和玻璃的 Nd3+ 基态 4I3/2 和 终态 4I11/2 的多重态分裂值 △的变化中, 我 们总结出在离子键为主要的基质中分裂值 4 是与 Nd3+ 及邻近的配位体 (阴离子) 之间的 相互作用力 F 有关, 可简单地用 $F = \frac{3z}{z^3}$ 表 示,式中 z 为阴离子的电价, a 为两者半径之 和, △值随 F 值升高而上升。如果基质中出 现阴离子集团,如SiO44、PO43等,配位体对 Nd3+作用下降, △值也降低。 氧离子集团 [RO_x]中的中心阳离子与氧离子 O⁼ 的作用 加强而使氧离子对 Nd3+ 的作用减弱,即 △值 随 F' 值上升而下降, $F' = \frac{2z'}{a^2}$, 式中 z' 为 中 心阳离子的电价,见图1。与离子晶体不同, 基质玻璃对激活离子的强烈影响表现在它的 极化,也就是共价键的因素。 这种影响首先

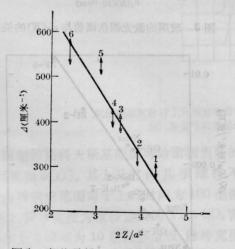


图 1 光谱项 ⁴I_{9/2} 分裂值 △ 与氧离子 集团中库伦作用 F' 的关系 1—磷酸盐; 2—钨、钼酸盐; 3—砷酸盐; 4—钒 酸盐; 5—硅酸盐; 6—硼酸盐; 7—铌、钽酸盐

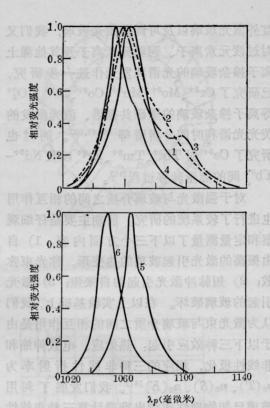


图 2 各种掺钕玻璃的荧光光谱 1--碲酸盐; 2--硼酸盐; 3--硅酸盐; 4--磷酸盐; 5--氯化物; 6--氟化物

在光谱线的移动上观察到,见图 2,我们用 阴、阳离子间的 电负性差 Ax 的变化来解 译[38]。极化作用对激活离子的跃迁几率有更 明显的影响。进一步研究了无机玻璃中 Nd3+ 离子的能量转移过程[39]。十种不同的掺钕玻 璃的辐射和无辐射跃迁几率、受激发射截面 和量子效率等列于表 4[40]。发现基质玻璃对 无辐射跃迁几率的影响要比对辐射跃迁几率 的大得多。无机玻璃中Nd3+离子与其他稀土 离子或过渡元素离子的相互作用而引起的无 辐射能量转移是共振转移或声子协助的弛豫 过程,在实验中也得到了证实。而 Nd3+ 与阴 离子(如羟基 OH 或配位体 O=) 的相互作用 的能量转移曾用国际上常用的多声子模型处 理[41,42], 由于无机玻璃的声子模复杂、未得 到良好的结果,可能属于内分子能转移过程。 这一研究工作还在继续进行。

为了开发新的激光玻璃, 主要是可见和

红外激光玻璃以及可调谐激光玻璃,我们又对过渡元素离子、锕属元素离子及其他稀土离子掺杂玻璃的光谱和发光作进一步研究,已研究了 Cr³+、Mo³+、Mn²+、Co²+、Ni²+,UO₂+等离子掺杂玻璃的顺磁共振谱、激光激发的荧光光谱和时间分辨谱等^[48~45,53]。同时也研究了 Ce³+对 Tb³+、Tm³+、Er³+以及 Nd³+—Yb³+间的能量转移过程^[46]。

对于强激光与玻璃介质之间的相互作用 也进行了较系统的研究。前期主要是仔细观 察和定量测量了以下三个方面内容. 1) 自 由振荡的激光引起玻璃的热变形, 称光束弥 散; 2) 短脉冲激光引起的自聚焦; 3) 激光 引起的玻璃破坏。在以上实验基础上, 我们 认为激光束与玻璃介质之间的相互作用是由 于以下三种效应引起, 热效应、电致伸缩和 非线性极化, 相应的三种非线性折射率为 $n_2(T)$ 、 $n_2(S)$ 、 $n_2(E)^{[47]}$ 。我们发展了利用 玻璃已知物理性质给出准确计算三种非线性 折射率的新方法[48,49]。表5列举了用自聚焦 破坏阈值(SF)、自感生偏振变化(SIPC)和光 感生双折射(LIB) 三种实验方法测得的非线 性折射率 $n_2(E)$ 与计算结果的比较。三种非 线性光学效应中哪一种是主要的,将取决 于激光的脉冲时间。表6列举了以 Noa 激光 玻璃为例, 三种激光脉冲情况下三种非线性 折射率的大小, 可以看到连续和臺秒脉冲激 光与玻璃作用是以热效应为主, 而毫微秒和

表 5 若干光学玻璃和激光玻璃的非线性 折射率的实验值和计算值

玻	11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	测定值	直(10-13	, esu)	计算值 $n_2(E)$
们是 ÷则	bu Tif	SF	SIPC	LIB	$(10^{-13}, esu)$
光学	ZF-7 BaF-2	6.4	7.5	8.3	9.0
玻璃	QK-3	1.3	70 B		1.2
激	N ₀₃₁₂	1.9	2.0	2.0	1.7
光	N ₀₈₁₂	1.6	1.8	2.0	1.9
玻	N ₁₀₁₂	1.6	1.8	2.0	1.7
璃	N ₂₁₁₂	1.3	2.0	1.2	1.5

表 6 在不同脉冲宽度激光作用下 N₀₃ 激光玻璃的非线性折射率

11 44 44 44 11:	响应时间	非线性护	f 射率 n_2	(厘米2/瓦)
非线性效应	(秒)	毫秒脉冲	微秒脉冲	毫微秒脉冲
热效应	10-6~10-7	6×10-12	6×10^{-15}	划和上址
电致伸缩效应	10-7~	1.06×10^{-16}	1.06×10^{-16}	1.06×10^{-16}
非线性极化 效应	$\begin{array}{c c} 10^{-15} \sim \\ 10^{-16} \end{array}$	0.92×10^{-15}	0.92×10^{-15}	0.92× 10 ⁻¹⁵

亚毫微秒脉冲激光是以非线性极化为主。由 此我们建立了玻璃中激光引起的非线性光学 效应和玻璃物理性质的关系。图 3 表示毫 微秒激光脉冲引起的光学和激光玻璃的损伤

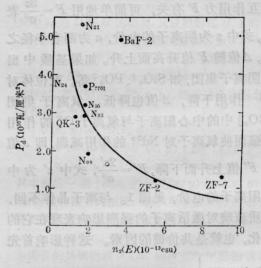


图 3 玻璃的激光损伤阈值与 $n_2(E)$ 的关系

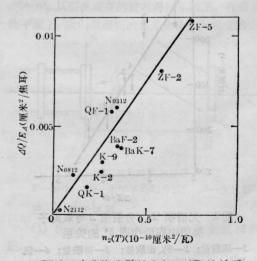


图 4 玻璃热弥散效应与 n2(T)的关系

國值与 $n_2(E)$ 的关系。图 4 表示毫秒激光脉冲引起的玻璃中热弥散 $(\Delta\theta/E_A, \Delta\theta)$ 激光输出发散角, E_A 为玻璃单位体积吸收能量)与 $n_2(T)$ 的关系。

随着激光发射波长向短波长方面发展,对玻璃在不同波长的激光损伤和非线性折射

率的色散效应就更为重要。我们将在实验和 理论上继续工作^[50]。

本文部分资料引自中国科学院《上海光学精密机械研究所研究报告集第二集激光钕玻璃》(1974)及第八集《激光材料与元件》(1980)。

附录 国产掺钕硅酸盐玻璃的各种性能

1. 物理和工艺性质

	0	物	理 0.1	性	8.4质	4.6	I	艺 性	质石
型号	密度	显微硬度	机械强度	弹性模量 (10 ³ 公斤/	膨胀 10-7、	系 数 °C-1	转 变 度	软 化 度	粘度 100 泊 时的温度
-	(克/里米。)	(公斤/毫米²)	(公斤/毫米²)	厘米2)	15°C~200°C	$15^{\circ}\text{C}{\sim}T_{g}$	$T_g(^{\circ}C)$	$T_f(^{\circ}\mathrm{C})$	(°C)
N ₀₁₁₂	2.90	560	9.7	679	90	104	500	590	1400
N_{0212}	2.87	560	9.0	720	83	91	560	630	1380
N_{0312}	2.51	606	11.8	759	80	88	590	660	1430
N_{0412}	2.49	615	9.4	727	52	57	590	670	1680
N_{0612}	2.52	623	10.4	810	87	98	555	610	1270
N ₀₇₁₂	2.52	557	9.1	647	89	96	495	560	1470
N_{0812}	2.80	551	9.1	647	107	120	545	600	1440
N ₀₉₁₂	2.50	533	10.2	687	87	93	620	680	1450
N ₁₀₂₄	2.52	585	8.9	750	89	100	525	585	1420

2. 折射率和色散

				折	į	H	孝	长性质 2	· 中国
型号	埚 号			id net		PROFES	ν	n ₁	.06
		n_C	n_D	n_e	n_F	$n_F - n_C$	TAX I	测定	计 算
N ₀₁₁₂	C72-13	1.53965	1.5424	2 12 11	1.54898	0.00933	58.14	1.5316	1.5315
N_{0212}	E70-05	1.53860	1.5413	表展第二章 F 687	1.54768	0.00908	59.5	1 1 2.0	1.5307
N ₀₃₁₂	D 904	1.51969	1.5224	1.52446	1.52843	0.00874	59.8	1.5122	1.5122
N_{0412}	C 7215	1.49969	1.5021	3 143 14	1.50774	0.00805	62.5	1.4923	1.4927
N ₀₆₁₂	E70-13	1.51725	1.5197	La caracteria	1.52549	0.00824	63.1	1.5136	1.5100
N ₀₇₁₂	D865	1.50290	1.5054	1.50746	1.51134	0.00844	59.9	1.4953	1.4955
N ₀₈₁₂	C 7133	1.53271	1.5354	E1424 (3	1.54191	0.00920	58.2	1.5248	1.5246
N ₀₉₁₂	D 926	1.51502	1.5176	1.51972	1.52363	0.00861	60.1	1.5076	1.5075
N ₁₀₂₄	B71-07	1.51455	1.5171	6 [6]	1.52335	0.00880	58.8	1.5067	1.5068

3. 热光性质

∓d □	β(10-6, °C-1)	W(10-6, °C-1)	P(10-6, °C-1)	Q(10-6, °C-1)	应力光学常数(10	-6, 厘米2/公斤)
型号	B(10 °, C ·)	W (10 °, 0 °)	F(10°, 0°)	Q(10°, C°)	$-C_1$	$-C_2$
N ₀₁	-0.86	4	5.0	0.8	0.15	0.38
N_{02}	0.13	4.6	4.9	1.0	0.12	0.42
N_{03}	1.64	5.8	4.0	0.9	0.11	0.36
N_{04}	4.17	6.8	2.7	0.8	0.08	0.37
N_{06}	-0.20	4.3	4.9	1.0	0.10	0.35
N_{07}	0.20	4.5	4.0	1.1	0.11	0.40
N_{08}	-3.20	2.5	5.5	1.0	0.09	0.38
N_{09}	0.12	4.6	4.2	1.0	0.11	0.37
N ₁₀	0.80	5.4	4.6	1.0	0.09	0.35

4. 光谱参数

玻璃 主要成份	荧	光分支	支比	$A_{[0.88]}$	$A_{[1.06]}$	$A_{l1.35l}$	$\sum_{i} A_{ri}$	τ	$\sum_{n} A_{nj}$	η	$\Delta\lambda_{[0.88]}^a$	$\Delta\lambda_{[1.06]}^{F}$	$\sigma_{p_{[0.88]}}^{a} \times 10^{-20}$	$\sigma_{p[1.06]}^{F} (\times 10^{-20})$
TOUT IN THE PARTY OF THE PARTY	$\beta_{0.88}$	$\beta_{1.06}$	$\beta_{1.35}$	(秒-1)	(秒-1)	(秒-1)	秒-1)(秒-1)(少一1〉(微秒)	(秒-1)	(%)	(埃)	(埃)	厘米2)	厘米2)
N ₀₁₁₂ SiO ₂ -K ₂ O-BaO	40	50	10	410	513	100	1024	600	640	61	220	380	0.26	1.00
$N_{0212} = SiO_2 - B_2O_3 - K_2O - BaO$	41	49	10	427	513	100	1038	620	575	64	230	360	0.26	1.04
N_{0312} SiO ₂ -Na ₂ O- K ₂ O-CaO	38	53	9	520	719	124	1364	590	331	81	230	395	0.32	1.35
N ₀₄₁₂ SiO ₂ -K ₂ O-CaO	41	45	14	477	524	163	1159	680	312	79	260	370	0.26	1.05
N ₀₆₁₂ SiO ₂ -B ₂ O ₃ - NaO-K ₂ O	45	47	9	405	424	81	904	680	567	62	260	360	0.22	0.87
N ₀₇₁₂ SiO ₂ -NaO-K ₂ O	46	46	8	330	330	57	725	890	399	65	250	335	0.19	0.73
N_{0812} SiO ₂ -BaO-K ₂ O	37	52	11	426	600	127	1156	760	160	88	270	400	0.23	1.11
N ₀₉₁₂ SiO ₂ -CaO-K ₂ O	42	48	9	405	460	87	959	750	374	72	250	360	0.23	0.95
N ₁₀₂₄ SiO ₂ -CaO-N ₂ O	35	54	12	470	725	161	1355	510	606	69	240	370	0.29	1.45

5. 激光性质

				the state of the s	15
	型号	1.06 微米 光吸收系数 (%厘米-1)	φ16×500 毫米棒的 激光效率* (%)	激光中心 波 长 (Å)	激光谱线 宽 度 (Å)
-	21177	D103.1	- NT-88	- 60000	
	N ₀₁₁₂	0.2	2.4	1 80000 O	1.51768
	N ₀₂₁₂	0.1	3.0		00125-4
	N_{0012}	0.1	4.0	10624.53	94
	N_{0412}	0.16	3.8	10613.21	90
	N_{0612}	0.29	2.2	10604.27	124
	N_{0712}	0.12	3.5	10584.14	62
	N_{0812}	0.27	2.7	10597.89	112
	N ₀₉₁₂	0.10	3.8	10608.61	109
	N_{1024}	0.22	3.5	10611.39	91
		The Harry one	West To	A STATE OF THE PARTY OF	

^{*} 端面反射率 100% 与 50%,发光时间 3 毫秒,输入 能量 1×10^4 焦耳。

参考文献

- [1] 干福熹; "光量子放大器无机玻璃工作物质探索研究",中国科学院光学精密研究所集刊,第一集, 105~115页(1963).
- [2] E. Snitzer; Phys. Rev. Lett., 1961, 7, 444.
- [3] 干福熹,姜中宏,蔡英时;《科学通报》, 1964, No. 1, 54.
- [4] 干福熹等; 《科学通报》, 1965, No. 11, 1012.
- [5] 蔡英时,李锡善,干福熹;《科学通报》,1964, No. 12,1112.
- [6] 上海光机所研究报告集(一), 钕玻璃激光器, 第37页。
- [7] 王贵生;《激光》, 1981, 8, No. 10, 64.
- [8] 干福熹等;光学玻璃,科学出版社,1964.
- [9] 姜中宏,宋修玉,张俊洲;《硅酸盐》,1980,3, No. 3, 1.

- [10] 卓敦水,许文娟,蒋亚丝;《中国激光》,1983,10, No. 10,726.
- [11] 钕玻璃坩埚会战组; «玻璃与搪瓷», 1974, No. 4, 1
- [12] 吴正亮, 蒋亚丝, 钱正英; 《光学材料》, 1980, No. 4, 84.
- [13] 潘光镛, 蒋亚丝; 《玻璃与搪瓷》, 1983, No. 4, 13.
- [14] 杨佩红等; 《光学材料》, 1979, No. 3, 1.
- [15] 肖炳荣, 茅森; 《光学材料》, 1980, No. 1, 29.
- [16] 毛锡贵, 陆伯祥, 齐根福; 《光学材料》, 1979, No. 3, 42.
- [17] 孙洪维, 蒋亚丝, 胡新元; 《硅酸盐学报》, 1979, 7, No. 3, 255.
- [18] 茅森, 李捷: 《光学材料》, 1982, No. 2~3, 66.
- [19] 张俊洲, 蒋亚丝; 《硅酸盐通报》, 1983, 3, No. 3,1.
- [20] 茅森,宋修玉;《光学料材》,1981, No. 1, 15.
- [21] 姜中宏,宋修玉, 荠森; 《光学材料》, 1982, No. 2~3,
- [22] 陈述春, 祁长鸿, 戴凤妹; 《物理学报》, 1980, 29, No. 1, 54.
- [23] 钕玻璃热畸变组; 《物理学报》, 1978, 27, No. 1, 22.
- [24] 黄国松,陈世正;《光学学报》,1982, 2, No. 4, 380.
- [25] 陈泽兴,李仲伢;《中国激光》,1983,10, No. 2,832.
- [26] 邓和,张梅珍,郑桂珍;《激光》,1979, 6, No. 1, 13.
- [27] 张梅珍,邓和,李成富;《激光》,1981, 8, No. 4, 22.
- [28] 邓和,张梅珍,李成富;《激光》,1981,8, No. 11, 18.
- [29] 傅文标,郑桂珍;《激光》,1981, 8, No. 4, 48.
- [30] 李锡善, 蒋安民, 夏青生; 《硅酸盐学报》, 1978, 6, No. 3, 149.
- [31] 李锡善,蒋安民,夏青生;《硅酸盐学报》,1980,8, No. 3, 289.
- [32] 李锡善, 蒋安民, 夏青生; 《激光》, 1980, 7, No. 10, 42.
- [33] 蒋安民,夏青生,李锡善;《硅酸盐学报》,1979,7, No. 4,388;《光学材料》,1980,2, No. 3,32.

已能年长 6 25~30 警束凸界面无散 牡蛎 粒

- [34] 干福熹,林凤英, 高文燕; 《硅酸盐学报》, 1978, 6, No. 4, 256.
- [35] 干福熹; 《中国科学》, 1974, No. 4, 351.
- [36] 干福熹,姜中宏,蔡英时;《科学通报》, 1963, No. 9, 50; 1963, No. 12, 41; 1964, No. 1, 52.
- [37] 干福嘉;《硅酸盐学报》, 1978, 6, No. 1-2, 40.
- [38] 干福熹; 《河北大学学报》, 1982, 2, No. 2, 68; 《光学机械》, 1982, No. 3, 1.
- [39] 干福熹; 《科学通报》, 1978, No. 12, 723; 1979, No. 2, 59.
- [40] 干福熹,陈述春,胡和方;《中国科学》, 1981, No. 3, 289.
- [41] 陈述春, 戴凤妹; 《中国激光》, 1981, 30, No. 5, 624.
- [42] 陈述春,宋修玉,戴凤妹; 《中国激光》,1983,10, No. 6,366.
- [48] 干福熹,刘慧民,邓和; 《物理学报》, 1982, 31, No. 3, 410; 1982, 31, No. 3, 404.
- [44] 刘慧民, 干福熹; 《光学学报》, 1982, 2, No. 5, 393; 1982, 2, No. 6, 541.
- [45] 干福熹, 刘慧民; 《硅酸盐学报》, 1983, 11, No. 1,
- [46] 祁长鸿, 干福熹; 《发光与显示》, 1983, No. 3, 1.
- [47] 邓和, 干福熹;"激光引起的光学材料破坏",81年会议文集, NBS, No 638, p. 568—578.
- 「48] 干福熹, 林凤英; 《激光》, 1979, 6, No. 4, 12.
- [49] 干福熹,林凤英; 《光学学报》, 1981, 1, No. 1, 75.
- [50] 邓和,李成富;《光学学报》,1983, 3, No. 8, 766.
- [51] C. Yamanaka; Proc. Japan-U. S. Seminar"Laser Interaction with Matter", 1972, Sep.
- [52] Е. И. Галант и др.; ОМП, 1969, №8, 33.
- [53] 陈述春,干福熹,戴风妹;《光学学报》,1984,4, No. 2,107.

ROBET - ALE DAY BULL TO