

文章编号: 0258-7025(2006)09-1165-12

用于激光核聚变的玻璃

姜中宏^{1,2}

¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800
² 华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广东 广州 510640

摘要 介绍并对比了用于高功率激光核聚变的硅酸盐、磷酸盐、氟磷酸盐掺钕玻璃;介绍了玻璃成分与光谱及激光参数的关系,以及非线性折射率和钕离子 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 能级对不同玻璃成分中的受激发射截面、荧光寿命的影响;此外还对大型激光玻璃的特殊工艺——磷酸盐激光玻璃的连续熔炼工艺、除水工艺和除铂工艺原理作了讨论。

关键词 材料;激光玻璃;惯性约束聚变

中图分类号 TQ 171.73⁺⁵ **文献标识码** A

ICF Laser Glasses

JIANG Zhong-hong^{1,2}

¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² Key Laboratory of Special Functional Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract The composition and properties of neodymium-doped silicate, phosphate and fluorophosphates glasses used for inertial confinement fusion (ICF) research-simultaneous high energy and high peak power ($10^{11} \sim 10^{15}$ W) are reviewed. Optical and spectroscopic properties of different glasses for ICF laser application are compared, the parameters considered include linear and nonlinear refractive indices, stimulated emission cross section, fluorescent lifetime of neodymium ion in ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition. Some special technologies include continuous melting process of phosphate laser glass, dehydroxylation, elimination of platinum inclusion on the large scale laser glasses are discussed.

Key words materials; laser glass; ICF

1 引言

1960 年 Maiman 发明了用铬红宝石制成的固体激光器,1961 年底美国光学公司(A. O.)Snitzer 利用掺氧化钕的钾钡硅酸盐玻璃制成了世界上第一个玻璃激光器^[1]。掺铬红宝石是三能级系统,钕离子是四能级系统。因四能级系统的激光发射优于三能级系统,我国于 1962 年初开展稀土玻璃光谱及激光玻璃研究,于 1963 年 4 月首次获得掺钕激光玻璃输出,于 1964 年 9 月以两根 0.5 m 长的 N31 型掺钕玻璃串接得到 114 J 的输出,接着以 $\phi 30$ mm \times 500 mm 棒串接于同年 12 月取得 1000 J 的输出。钕

玻璃遂代替红宝石成为大能量、大功率固体激光材料。早期的强激光目的是研究激光武器,美国最大能量达到 7000 J^[2],我国的最高能量达到 10^5 J 数量级。但是因为激光工作物质的方向性和自破坏,限制激光输出亮度的进一步提高而停止。与此同时,强激光在核聚变方面的研究取得了突破,使钕玻璃的用途随之改变。早期使用的钕玻璃为硅酸盐玻璃系统,现在使用的为磷酸盐玻璃系统。各国特种玻璃研制单位几乎都曾投入大量经费进行研究,如美国的 Corning,光学公司(A. O.),Owens-Illioin (O-I),Kodak, Kigre 等公司,日本的大阪工试所,

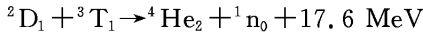
收稿日期:2006-05-10

作者简介:姜中宏(1930—),男,中国科学院院士,中国科学院上海光学精密机械研究所研究员,华南理工大学兼职教授。1962 年开始进行激光玻璃及实用化研究,所研究的掺钕硅酸盐激光玻璃用于 20 世纪 70 年代的星光系列,获得上海市科技进步二等奖、国家科技进步二等奖。20 世纪 80 年代为神光装置玻璃系统负责人,领导研制神光 II 号大功率磷酸盐激光玻璃,获得科学院科技进步一等奖、国家科技进步二等奖。20 世纪 90 年代为神光装置升级研制的、为除白金工艺使用的第三代无白金掺钕磷酸盐激光玻璃(及除铂工艺)获得 2000 年上海市科技进步一等奖。

Hoya, Asahi 公司, 德国的 Schott 公司, 前苏联和东德的科研机构也进行了大量工作。在国内, 以中国科学院上海光学精密机械研究所(SIOM)为主一直进行激光玻璃的研究和生产, 国内几家大型光学玻璃厂也曾参与该项工作。目前在世界上走在前列的为日本 Hoya, 德国的 Schott, 我国的中国科学院上海光学精密机械研究所和美国的 Kigre, 而在前头指路的则是美国的 LLNL。

2 激光核聚变

我国激光核聚变原理是由王淦昌院士提出, 而大型激光聚变装置是由邓锡铭院士筹备组建的。核聚变是利用多束强激光聚焦在装有重氢(氘、氚)的玻璃靶球上, 引发核聚变反应



其中⁴He₂ 产生了 3.5 MeV, ¹n₀ 产生了 14.1 MeV, 式中 D 为氘, T 为氚, 都是氢的同位素, He 为氦核, n 为中子。

海水中重氢与氢的比例约为 1/5000, 如用作核聚变能源可以说是用之不尽的能源库。再加上核聚变也可用于某些军事目的, 受到各国的重视, 投入了上亿甚至数十亿美元的研究费用。从 20 世纪 70 年代开始美国建立了 Janus (0.2 TW), Cyclops (1 TW), Argus (2~10 TW), Shiva (20~30 TW), 日本的金刚(Gekko), 前苏联的海豚(Долфин), 以及中国的星光系列。这些装置都使用了未经除白金工艺熔制的高度均匀的硅酸盐掺钕激光玻璃。

20 世纪 80 年代, 由于激光功率进一步提高, 激光元件的内部出现自破坏, 人们开始用磷酸盐激光玻璃取代硅酸盐玻璃。这一时期建成的有 LLNL 的 NOVA, Novette, Rochester 大学的 Omega, 日本大阪大学的金刚-Ⅷ(Gekko-Ⅷ), 中国的神光装置。这些都使用了除白金工艺生产的磷酸盐激光玻璃, 具有更好的激光性能。进入 21 世纪, 为实现点火(Ignition), 美国和法国投资建造了 LLNL 的国家点火装置(NIF)(2008 年建成)、法国的 LMJ(Laser Mega Joule)装置^[3], 使用的磷酸盐掺钕激光玻璃分别由设厂于美国的 Hoya 公司和德国的 Schott 公司, 用连续熔炼方法制成。英、日、俄和我国的大型激光聚变装置神光也作了进一步升级的科研工作。图 1 为美国不同年代激光聚变装置使用的激光玻璃及其尺寸^[4], 表 1 为目前西方国家使用及计划用于惯性约束聚变(ICF)的激光玻璃规格及掺钕浓度^[5]。

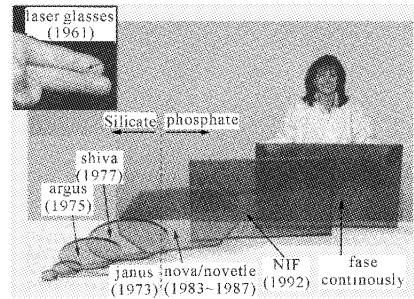


图 1 美国不同年代激光聚变装置使用的激光玻璃及其尺寸

Fig. 1 ICF laser glasses of different age ICF setups in US

表 1 国外使用及计划使用于 ICF 的激光玻璃规格及钕离子浓度

Table 1 Size and concentration of Nd³⁺ of ICF laser glasses used or to be used by foreign

Laser setup	Glasses	Size /cm ³	Volume /L	Concentration of Nd ³⁺ /($\times 10^{20}$ /cm ³)	
Nova	LG-750	62.9×34.2×4.3	7	2.0	
	LHG-8	48×45.4×4.3	7	3.0	
	Q-88	30.9×16.4×3	1.2	2.0	
Beamlet	LG-750	78.8×44.8×4	2.0	3.0	
Omega	LHG-8	44.8×27.6×3	2.0	3.0	
Builded	Updated	LHG-8	φ9.0×37.0	2.3	2.0
	Phebus	LG-750	63×34×4.3	7	2.0
		LHG-8	48×45.4×4.3	7	3.0
	Q-88	30.9×16.4×3	1.2	2.0	
Gekko Ⅷ	LHG-80&-8	40.0×21.4×3.2		3.0	
	LHG-80&-8	φ50.0×37	0.7	0.6	
Osaka Petawatt	LHG-80	69.4×38×4.5		3.0	
To be	LIL(2002)	LG-70+LHG-8	80.2×45.7×4.1	15.0	3.6~4.0
builted	NIF(2003)	LG-70+LHG-8	80.2×45.7×4.1	15.0	3.6~4.0
	LMJ(2008)	LG-770+LHG-8	80.2×45.7×4.1	15.0	3.6~4.0

3 激光玻璃原理

在常温时光介质中的粒子是按玻尔兹曼分布的,大部分处于基态。当受到光照(光泵抽运),一部分粒子上升到高能级,然后分别以无辐射(高能级离子与晶格碰撞以热能方式返回下能级)和光辐射(荧光、激光)返回下能级。激光产生必须要求上能级有较长寿命,粒子数量高于下能级,形成粒子数反转产生激光。图 2 是掺钕激光玻璃激光产生的示意图。图 2(a)为磷酸盐玻璃中 Nd³⁺ 的能级分裂以及氙灯和激光二极管抽运源的发射光谱^[6];图 2(b)为硅酸盐玻璃中 Nd³⁺ 的能级结构以及吸收光谱和荧光光谱图^[7]。当钕玻璃吸收激发光到达上能级 ⁴I_{11/2},以辐射或无辐射跃迁回到基态。利用调 Q 技术和多次放大,使激光达到很高的能量输出水平。目前用于大型激光聚变的装置都使用掺钕玻璃,其原因是工作物质规模很大(见表 2)^[8]、玻璃价格相对便宜(仅为晶体价格的 1/10~1/20,而通常玻璃的费用约占整个装置的 1/6~1/8)、容易制备高度均匀性大尺寸玻璃器件以及除白金工艺相当成熟,并且玻璃的热光系数、非线性折射率远优于晶体。不论使用氙灯或半导体激光作抽运源,玻璃的吸收光谱比晶体宽约 2 个数量级,吸收效率远高于晶体。

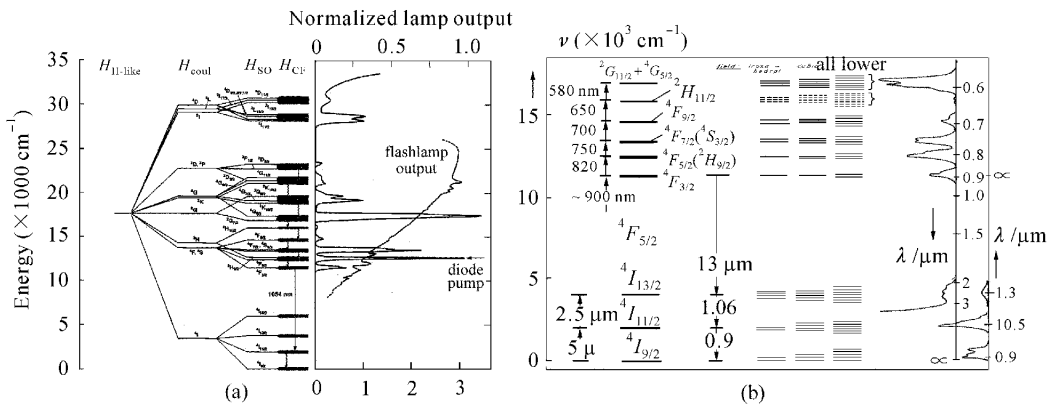


图 2 掺钕激光玻璃激光产生的示意图

Fig. 2 Produce of laser from neodymium-doped laser glasses

表 2 LLNL 用于或将用于 ICF 的激光玻璃概况

Table 2 Laser glasses used or to be used in ICF of LLNL

Laser /Year	Total No. disks or slabs (all sizes) *	No. of sizes	Maximum finished disk or slab size /cm **			Maximum disk volume /L	Total glass volume mass /L (tons)	
			<i>l</i>	<i>w</i>	<i>t</i>			
Janus/1975	48	2	18.5	10.0	2.2	0.33	12.6	0.04
Augus/1978	60	2	39.8	21.0	2.6	1.7	55.2	0.17
Shiva/1980	500	3	41.8	22.3	3.2	2.3	400	1.26
Nova/1985	510	5	62.9	34.2	4.3	7.0	2130	6.3
Beamlet/1994	16	1	78.8	44.8	4.0	14.1	226.0	0.7
NIT/2003	3072	1	80.0	45.7	4.1	15.0	46000	145

* Installed on laser (not including spares); ** *l, w, t* = length, width, thickness

4 激光玻璃参数

激光产生对激光玻璃(或激光工作物质)的性质有特殊要求,如受激发射截面、非线性折射率、荧光性质参数等。其定义及与其他抽运参数的关系简介如下。

4.1 激光发生的阈值条件

$$R_1 R_2 \exp(\beta - \alpha) 2L > 1, \quad (1)$$

式中 R_1, R_2 为谐振腔两端面的反射率, α 为损耗系

数, L 为激光工作物质长度, β 为增益系数

$$\beta = \sigma_p \cdot \Delta N = \sigma_p N_0 P \tau, \quad (2)$$

式中 σ_p 为峰值受激发射截面, ΔN 为离子粒子反转密度, N_0 为激活离子浓度, P 为抽运光强度, τ 为荧光寿命, 其中 σ_p 通常用简化乍得-奥菲尔特(J-O)模型计算得到

$$\sigma_p = \frac{1}{8\pi c} \frac{\lambda^4}{n^2} \frac{A}{\Delta\lambda}, \quad (3)$$

式中, A 为自发辐射爱因斯坦(Einstein)系数(可通

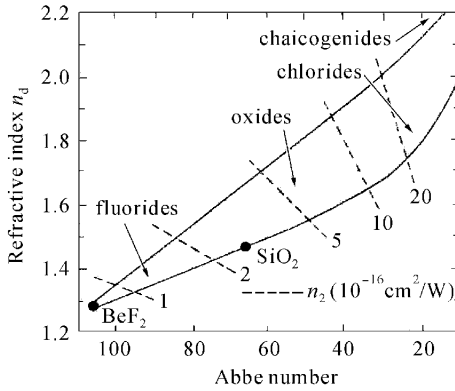


图 3 n_2 与 n_d-v 的关系

Fig. 3 Relation of n_2 and n_d-v

玻璃的 n_2 与 n_d-v 的关系图如图 3 所示,玻璃 n_2 变化范围约在 $0.5 \times 10^{-13} \sim 25 \times 10^{-13}$ esu。Schott 公司的 LG-770 就是为获得低二阶非线性系数而开发的。

4.3 热光稳定性

热光稳定性是决定激光作用下引起输出表面热畸变的特征系数,通常用 W 表示

$$W = \frac{dn}{dT} + \gamma(n - 1), \quad (8)$$

式中 dn/dT (也有用 β 表示)为温度改变时引起的折射率变化值, γ 为材料的线膨胀系数。

日本保谷公司的泉谷彻郎利用磷酸盐激光玻璃 LHG-8 的两个系数互相抵消而提出热畸变为零的玻璃^[11],其实这一概念并不正确。因为激光过程非常短,在 $10^{-6} \sim 10^{-12}$ s 之间,而 α 的响应时间是以分、秒计算的,并且介质受热引起的折射率改变也是比较慢的。但是受激光引起的极化率改变导致的折射率改变则非常快,因此认为不能将响应时间不同的变化加和抵消。表 3 是各国商业激光玻璃牌号及其参数。

5 激光玻璃成分与性质

以激光聚变为目的的研究中激光玻璃系统包括硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和氟化物玻璃。

第一块激光玻璃是美国 A. O. 公司 Snitzer 制成的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃,而用于大型装置的硅酸盐激光玻璃是由美国 O-I 公司研制的 ED-2,为 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃。后来日本 Hoya 公司也研制出同一类型的 LSG-91H 玻璃。我国星光系列装置使用的玻璃为 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系统。有关硅酸盐系列玻璃的成分与激光参数见表 4。硅酸盐激光玻璃的相关性质,可以通过加和法,从玻璃成分计算得到,计算参数见表 5^[12]。

表 4 典型硅酸盐激光玻璃组分及其激光性能

Table 4 Components and laser properties of typical silicate laser glasses

Components	Glass 1		Glass 2		Glass 3		Glass 4	
	wt.-%	mol%	wt.-%	mol%	wt.-%	mol%	wt.-%	mol%
SiO_2	66.3	60.0	68.1	58.9	71	71.7	72	78.3
Al_2O_3	4.7	2.5	4.0	2.0	1	0.6	2	1.3
Li_2O	15.1	27.5	15.8	27.6			1	2.2
Na_2O							8	8.4
K_2O					15	14.7	11	7.7
MgO			8.9	11.5				
CaO	10.3	10.0			12	13.0		
BaO							5	2.1
Nd_2O_3	3.1	0.5	3.2	0.5	(+)	(+)	(+)	(+)
CeO_2	0.5	0.16						
Sb_2O_3					1	0.2	1	0.2
σ_P / pm^2	2.9		2.5		—		1.44	
$\tau_r / \mu\text{s}$	339		380		—		—	
$\tau / \mu\text{s}$	300		300		500		620	
$\Delta\lambda_{\text{eff}} / \text{nm}$	34.8		35.1		—		—	
$\rho / (\text{g}/\text{cm}^3)$	2.555		2.495		2.584		2.59	
n_d	1.571		1.558		1.529		1.514	
v	57.5		58.6		(58)		58.6	
$n_2 / (10^{-13} \text{ esu})$	1.60		1.49		1.39		1.30	
$\alpha / (10^{-7} / ^\circ\text{C})$	103		—		99		107	

表 5 硅酸盐激光玻璃性质计算参数

Table 5 Properties and parameters of silicate laser glass

Components	σ_p / pm^2	$\tau_r / \mu\text{s}$	$\tau / \mu\text{s}$	$\Delta\lambda_{\text{eff}} / \text{nm}$	$\rho / (\text{g}/\text{cm}^3)$	n_d	v	$n_2 / (10^{-13} \text{ esu})$	Range / (mol%)
SiO ₂	0.01346	6.897	5.491	0.3828	0.02240	0.01469	0.6666	0.00893	40.0~95.0
Al ₂ O ₃	0.17634	2.393	4.939	-0.4626	0.03867	0.01885	0.9303	0.00660	0~2.5
Li ₂ O	0.04461	-1.648	-0.633	0.2991	0.02778	0.01703	0.3462	0.02837	0~33.0
Na ₂ O	0.02542	3.915	5.954	0.2829	0.03121	0.01605	0.4471	0.02182	0~35.0
K ₂ O	0.001191	13.676	11.076	0.3573	0.02962	0.01597	0.3375	0.02336	0~33.0
MgO	0.02169	-1.892	-0.500	0.5900	0.02878	0.01586	0.9489	0.00661	0~32.0
CaO	0.03335	0.102	-0.105	0.3937	0.03482	0.01753	0.4666	0.03123	0~40.0
SrO	0.03036	-1.623	1.398	0.3796	0.05102	0.01768	0.6253	0.03123	0~20.0
BaO	0.02554	1.610	3.784	0.3129	0.06830	0.01837	0.4813	0.02931	0~25.0
B ₂ O ₃	-0.0058	17.073	-3.843	0.4401	0.04002	0.01725	0.8686	0.01316	0~9.0
TiO ₂	0.02225	-0.512	-4.817	0.5069	0.03891	0.02038	-0.421	0.1593	0~35.0

因为第一代的硅酸盐激光玻璃在高功率装置中经常出现一种像气泡状的破坏,引起大家的关注并提出不同的解释和解决途径。我国科学家王之江院士通过计算提出了这种破坏是金属在强激光作用下瞬间气化造成爆炸的结果。他的这种判断后来在美国空军研究所 Farrington 发表的文章得到证实,该文明确提出了强激光引起的玻璃内部破坏是由铂颗粒气化导致的。当时解决玻璃内的白金途径有两个:一是使用全陶瓷熔炼工艺,在 200~300 IL 规模熔制激光玻璃,在德国 Schott 公司和我国都曾进行;另一为在白金坩埚中用还原气氛如 CO, N₂, H₂O 等,企图使铂不被氧化以达到消除白金颗粒的目的。但前者光学质量、光吸收及成品率都不能满足要求,后一方案亦无明显效果。

磷酸盐玻璃主要优点为 σ_p 大, n_2 小,熔炼温度低,玻璃内白金颗粒较少。磷酸盐玻璃的热光系数小,而且可以进一步降低激光输出的热畸变现象。所以在 20 世纪 70 年代后各国都投入了大量工作研究了不同系统的磷酸盐激光玻璃,见图 4 和表 6^[12]。比较有使用价值的系统为 R₂O-BaO-Al₂O₃-P₂O₅。磷酸盐玻璃成分对 σ_p, τ 的影响大体上与硅酸盐玻璃相同,其规律为

$$\begin{aligned} \sigma_p & \quad \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}, \text{K} > \text{Na} > \text{Li} \\ \tau & \quad \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}, \text{K} > \text{Na} > \text{Li} \end{aligned}$$

图 5 是泉谷彻郎发表的研究结果^[11]。干福熹院士曾对硅酸盐、磷酸盐玻璃成分的各种性质开展了研究并发表了多篇文章与专著,表 7 是前苏联对磷酸盐玻璃成分及热光性质的计算参数^[13]。

随着激光聚变功率的提高,目前的一些大型装置使用的磷酸盐玻璃都是通过除铂工艺生产的。通过

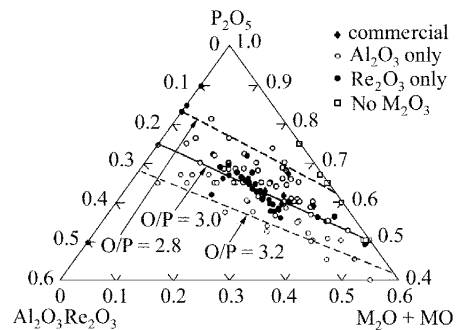


图 4 掺钕磷酸盐玻璃组分

Fig. 4 Components of neodymium-doped phosphate glass

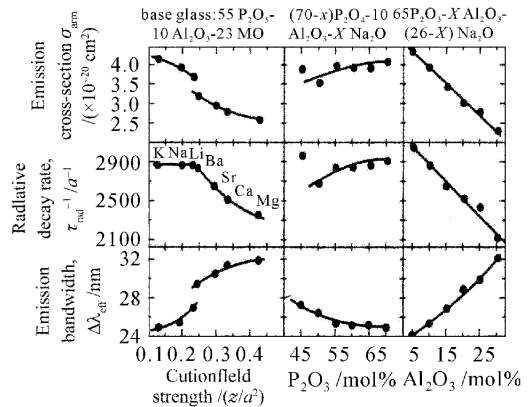


图 5 磷酸盐玻璃的光谱性能参数与玻璃成分之间的关系

Fig. 5 Spectrum propertical parameters as function of components phosphate glass

除铂工艺,每升玻璃体积中含铂粒子低于 0.2 个。有关磷酸盐玻璃除铂工艺将在后面讨论。

氟磷酸盐玻璃是指玻璃成分中 85% 以上为氟化物的偏磷酸盐玻璃。这类玻璃因为有很低的 n_2 值,曾被一些人认为可取代磷酸盐玻璃,受到很大的重

表 6 掺钕磷酸盐玻璃组分
Table 6 Components of neodymium-doped phosphate glass

Composition space	Fixed components	Varied compositions
$P_2O_5-Al_2O_3-M_xO$	—	P, Al, Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb
$P_2O_5-Al_2O_3-M_xO$	Al	P, Na, Li, K, Cs, Mg, Ca, Ba
$P_2O_5-Al_2O_3-M_2O-MO$	Al	P, Na, Li, K, Ba
$P_2O_5-Al_2O_3-M_2O-MO$	—	P, Al, Li, Na, Ba, Ca
$P_2O_5-B_2O_3-M_2O-MO$	—	P, B, K, Na, Li, Ba, Sr, La
$P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$	—	P, Al, Si
$P_2O_5-Nd_2O_3-SiO_2$	—	P, Nd, Si
$P_2O_5-SiO_2-Li_2O-Al_2O_3$	—	P, Al, Si, Li
$P_2O_5-Al_2O_3-M_2O-MO$	P, Al	Li, Na, K, Mg, Ca, Ba
$P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-MO$	P, Al	Na, Mg, Ca, Ba
$P_2O_5-Al_2O_3-Ln_2O_3-M_2O$	—	Li, K, Nd, La, P, Al
$P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-MO$	P, Na	Al, Mg, Ba, Ca
$P_2O_5-Al_2O_3-MO-M_2O$	—	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb
$P_2O_5-Al_2O_3-M_2O$	P	Li, Na, K, Rb, Cs
$P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2-K_2O$	P, K	Si, Al
$P_2O_5-Al_2O_3-M_2O-MO$	—	Al, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Li, Na, K, Rb
$P_2O_5-Sr_2O-K_2O$	Sr	P, K
$P_2O_5-K_2O-B_2O_3-MO$	K, Ln	Sr, Ba, B, P
$P_2O_5-K_2O-Ln_2O_3-Y_2O_3$	K, Ln, Y	P

表 7 前苏联对磷酸盐玻璃成分及热光性质的计算参数
Table 7 Thermal optical properties and components of phosphate glasses in USSA

Oxide	S_0	n_d	$(n_r - n_e) \times 10^3$	$\alpha_0 \times 10^7 K^{-1}$ $t = 70 \text{ } ^\circ C$	$W_0 \times 10^7 K^{-1}$ $\lambda = 508 \text{ nm}$	Oxide conc. Limits /%
P_2O_5	63	1.505	715	100	25	33~80
Li_2O	30	1.52	870	190	20	6(17) in glasses without PbO 6 in glasses with PbO
	30	1.70	1670	190	20	
Na_2O	62	1.45	950	400	-160	7(30)
K_2O	94	1.42	620	490	-350	28(40)
Rb_2O	187	1.44	800	430	-350	21(57)
Cs_2O	282	1.49	850	500	-500	25
CaO	198	1.85	1650	70	140	10(28)
SrO	246	1.83	1500	210	-85	10(42)
BaO	295	1.94	1825	295	-230	36(51)
CdO	270	2.10	2800	25	425	20(47)
PbO	223	2.23	4950	215	-30	56(60)
Sc_2O_3	77	1.85	2500	-85	255	10
Y_2O_3	226	1.85	2500	-300	400	12(33)
La_2O_3	171	1.89	2085	-90	230	7(45)
CeO_2	172					
Nd_2O_3	176					
B_2O_3	43	1.59	750	-20	140	12
Al_2O_3	102	1.65	900	-205	400	17(23)
Ga_2O_3	102	1.75	1500	-40	375	10(31)
In_2O_3	147	1.78	2000	-55	270	10(40)
SiO_2	60	1.49	635	-70	70	3
GeO_2	104	1.80	1800	-100	530	20
Nb_2O_5	125	2.05	6380	-185	370	10
Sb_2O_3	154	2.29	5500	130	280	20
Bi_2O_3	241	2.42	6900	100	280	20(52)

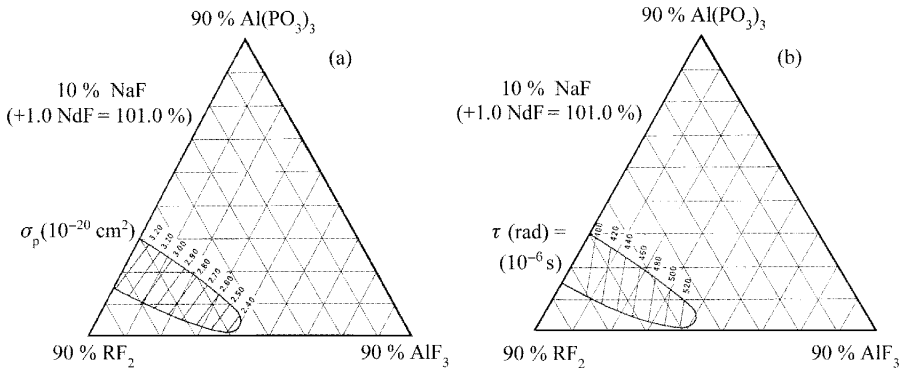


图 6 氟磷酸盐玻璃 NaF-RF₂-AlF₃-Al(PO₃)₃成分与 σ_p (a), τ (b)的关系图

Fig. 6 Relation between σ_p (a), τ (b) and components of fluorophosphate glass (NaF-RF₂-AlF₃-Al(PO₃)₃)

表 8 氟磷酸盐玻璃光谱性能计算参数

Table 8 Spectrum propertial parameters of fluorophosphate glass

Component	$\Delta\lambda / \text{nm}$	$\Delta\lambda_{\text{eff}} / \text{nm}$	σ_p / pm^2	$\tau_r / \mu\text{s}$	λ_p / nm	n_d
Al(PO ₃) ₃	2.37575	2.83958	0.034620	4.98872	10.4741	0.02052862
AlF ₃	2.91427	3.31689	0.011232	8.01871	10.4255	0.013831
LiF } NaF }	2.27903	2.70888	0.036671	3.45923	10.5571	0.013987 0.013429
MgF ₂ } CaF ₂ } SrF ₂ } BaF ₂ }	2.58884	3.08944	0.031073	3.45031	10.5588	0.013911 0.014414 0.014494 0.014817
KF						0.013590
RbF						0.014032
CdF ₂						0.015680
YF ₃	0.99727	1.57824	0.034034	6.45257	10.4043	0.01608
NdF ₃						0.01608

表 9 Weber 等总结的不同成分掺钕激光玻璃的激光参数范围

Table 9 Laser parameters summarized by Weber of different component neodymium-doped laser glasses

Glass	n_d	Cross section σ / pm^2	Wavelength λ_p / nm	Line width $\Delta\lambda_{\text{eff}} / \text{nm}$	Lifetime $\tau_R / \mu\text{s}$
Oxides					
Silicate	1.46~1.75	0.9~3.6	1057~1088	34~55	170~1090
Germinate	1.61~1.71	1.7~2.5	1060~1063	36~43	300~460
Tellurite	2.0~2.1	3.0~5.1	1056~1063	26~31	140~240
Phosphate	1.49~1.63	2.0~4.8	1052~1057	22~35	280~530
Borate	1.51~1.69	2.1~3.2	1054~1062	34~38	270~450
Halides					
Fluoroberyllate	1.28~1.38	1.6~4.0	1046~1050	19~29	460~1030
Fluorozirconate	1.52~1.56	2.9~3.0	1049	26~27	430~450
Fluorohafnate	1.51	2.6	1048	26	520
Fluoroaluminate	1.41~1.48	2.2~2.9	1049~1051	30~33	420~570
Chloride	1.67~1.91	6.0~6.3	1062~1064	19~20	180~220
Oxyhalides					
Fluorophosphate	1.41~1.56	2.2~4.3	1049~1056	27~34	310~570
Chlorophosphate	1.51~1.55	5.2~5.4	1055	22~23	290~300

视。但因为这类玻璃的工艺、成本和除白金难度都大大超过磷酸盐玻璃,最终未能进入实用性玻璃行列。氟磷酸盐玻璃虽然 n_2 小,可达到 $0.5 \times 10^{-13} \sim 0.6 \times 10^{-13}$ esu,但 σ_p 也较小。因为 σ_p 及 n_2 对激光玻璃所作的贡献是等值的,综合各项参数,氟磷酸盐玻璃反而不及磷酸盐玻璃。图 6 是氟磷酸盐玻璃 $\text{NaF-RF}_2\text{-AlF}_3\text{-Al(PO}_3\text{)}$ 玻璃的成分与 σ_p, τ 的关系图^[12],表 8 是氟磷酸盐玻璃光谱性能计算参数^[13],表 9 是 Weber 总结的不同成分掺钕激光玻璃的激光参数范围^[12]。图 7 是不同成分掺钕激光玻璃 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 能级(1.05~1.07 μm)的荧光寿命、峰值受激发射截面和荧光光谱的半高宽的范围图^[14]。

6 激光聚变用磷酸盐玻璃的特殊工艺

LLNL 对磷酸盐玻璃的要求要比商用光学玻璃高很多,原料中杂质要求比光学玻璃高两个数量级,见表 10^[15]。大规格磷酸盐玻璃要达到光学均匀性为 2×10^{-6} 。在熔炼工艺、退火工艺和玻璃冷加工工艺方面必须同时作出相应的改进才能达到要求。除此之外还有如下的一些特别要求。

表 10 激光玻璃使用原料的杂质要求

Table 10 Needed component in materials of laser glasses

Element (as oxide)	Purity level / $\times 10^{-6}$	
	Specified (maximum)	Measured (typical)
Transition metals		
CuO	1	0.25
Fe ₂ O ₃	2	1.3
CoO	1	0.05
NiO	1	0.44
V ₂ O ₅	1	0.03
Cr ₂ O ₃	1	0.42
Rare earths		
Pr ₆ O ₁₁	100	18
La ₂ O ₃	100	27
Sm ₂ O ₃	30	0.9
CeO ₂	30	1.4
Dy ₂ O ₃	10	<0.5
Other rare earths	10	<10

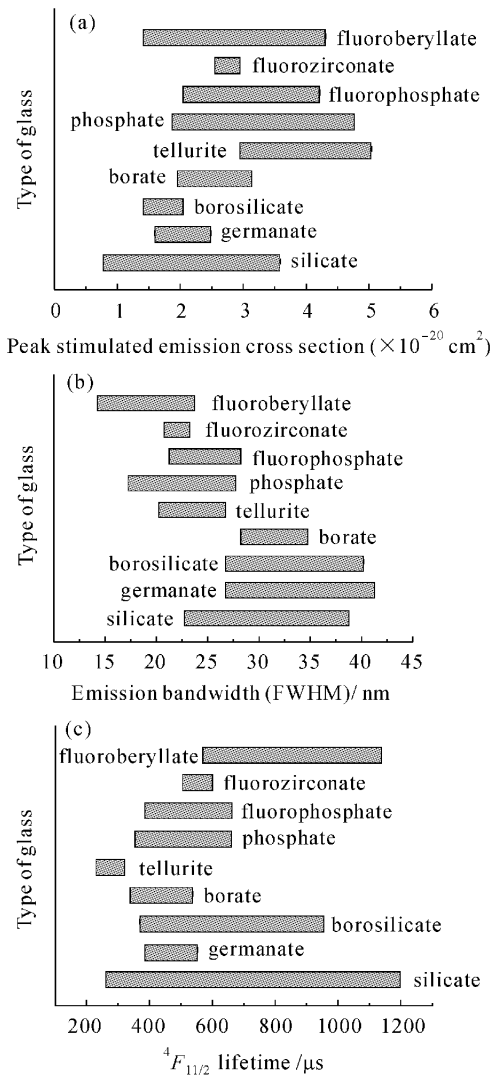
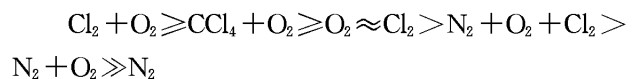


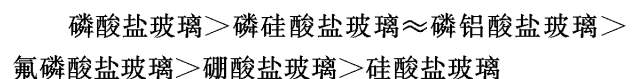
图 7 不同成分掺钕激光玻璃 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 能级的峰值受激发射截面(a), 荧光半峰全宽的范围(b)和荧光寿命(c)
Fig. 7 Peak stimulated emission cross section (a), emission bandwidth (FWHM) (b) and lifetime of $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ in different neodymium-doped laser glasses

6.1 除白金

上面已经论及玻璃中由白金引起的内破坏,其机制是白金在高温时(900℃以上)会产生气化生成 PtO₂ 气体,在玻璃表面被还原成 Pt,当玻璃搅拌时进入玻璃内形成 Pt 颗粒。曾经做过实验,在同一电炉内放置互不接触的两个坩埚,一为刚玉,一为白金。加入相同的硅酸盐钕玻璃原料,在刚玉坩埚玻璃内可以测得 Pt 颗粒存在,说明高温时 PtO₂ 可以挥发到刚玉坩埚玻璃内。因此除去白金颗粒的唯一有效途径是使 Pt 变成离子状态溶入玻璃中,不吸收激光。综合激光玻璃除铂的实验结果,通入的气体对除铂的次序为:



而玻璃中对白金颗粒溶解的速度是:



通过其他抽运途径研究除铂工作的还有姜中宏

等,用反应热力学计算得出磷酸盐玻璃中的 OH 根对用 Cl₂ 除铂是有利的。日本通过离心分离方法,分离出玻璃中的铂粒量,得出磷酸盐玻璃易溶解铂、硅酸盐玻璃溶解铂的能力很差的结论。

6.2 除水

水是引起激光玻璃中钕离子无辐射迁移的主要原因之一,使玻璃的荧光寿命大幅度下降。但通常在除铂过程通入的氯气可以与玻璃中水的 OH 作用,达到除水的目的。除水的机制大体上可以分为化学反应除水与物理除水,即利用其他抽运气体在玻璃中分压的增加达到除水的目的。前者如加入氯化物、氟化物或其气体,生成 HCl, HF 气体排除,后者如通入 O₂, N₂ 等也可除去玻璃中的水,但前者效果远优于后

者。玻璃中的水残余量与吸收系数成正比,如图 8 所示^[16]。

7 21 世纪的激光聚变新进展

核聚变可以使用两种途径,一种为磁约束聚变(MFE),另一种为激光核聚变(IFE)。美国希望能够在 2020 年前判断出 MFE 和 IFE 对发电及军事用途的优劣,并对二种途径作出取舍。在 IFE 方面,美国首先要进行激光点火装置(NIF)的建立和实验,其中规模最大的有美国 LLNL 的 NIF(National Ignition Facility)和法国规模相同的 LMJ(Laser Mega Joule),它们的能量为 1.8 MJ,在 3.5 ns 脉冲内得到峰值功率为 5.0×10^{14} W。其次为日本大阪大学的 FIREX 和美国 Rochester 大学的 EP 点火驱动装置。其中美国 LLNL 曾较详细地报道了 NIF 的进展情况,使用的玻璃牌号为 Hoya 的 LHG-8 和 Schott 的 LG-770,在美国用连续熔炼工艺生产。图 9^[16]是 NIF 和 LMJ 连续熔炼掺钕磷酸盐激光玻璃(LHG-8, LG-770)的生产流程:1) 使用杂质含量极低的原料,均匀配合后加料;2) 原料熔化并均化;3) 脱水;4) 澄清、除气泡;5) 用搅拌器充分均化;6) 无条纹玻璃流出成型;7) 进入退火炉退火。NIF 放大器由 192 路钕玻璃放大链组成,每路为 18 片钕玻璃,如图 10 所示。

NIF 使用的二种钕玻璃配方范围及连续熔炼钕玻璃的性能见表 11 和 12^[16]。因为连续熔炼工艺生产能力极高,不到半年已完成所需玻璃数量及多年的备品,并关闭了激光玻璃生产专用线。

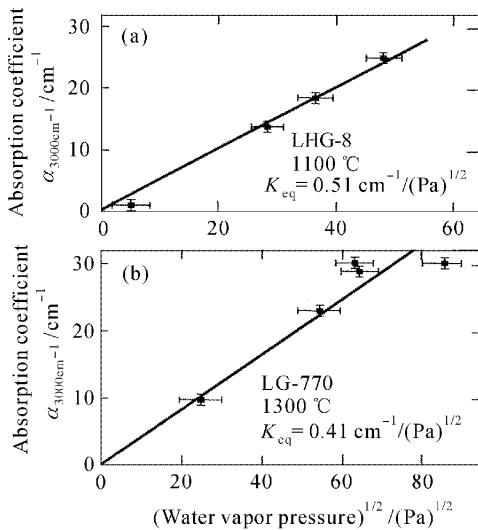


图 8 玻璃的吸收系数与其中残余羟基含量的关系
Fig. 8 Absorption coefficient and remnant hydroxy of glass

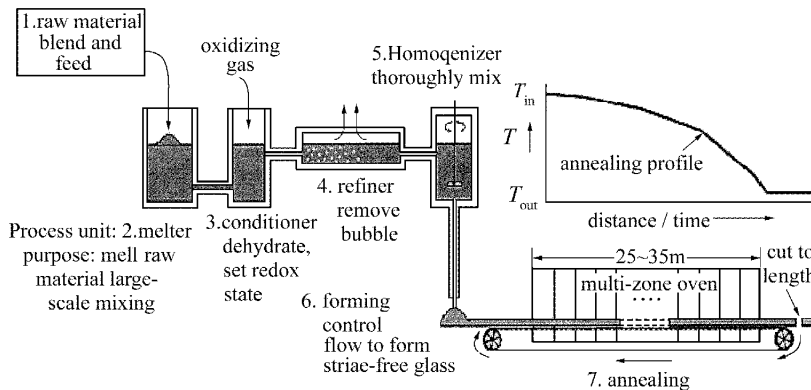


图 9 NIF 和 LMJ 用钕玻璃连熔工艺流程
Fig. 9 Procedure of farse continuously of neodymium-doped glass in NIF and LMJ

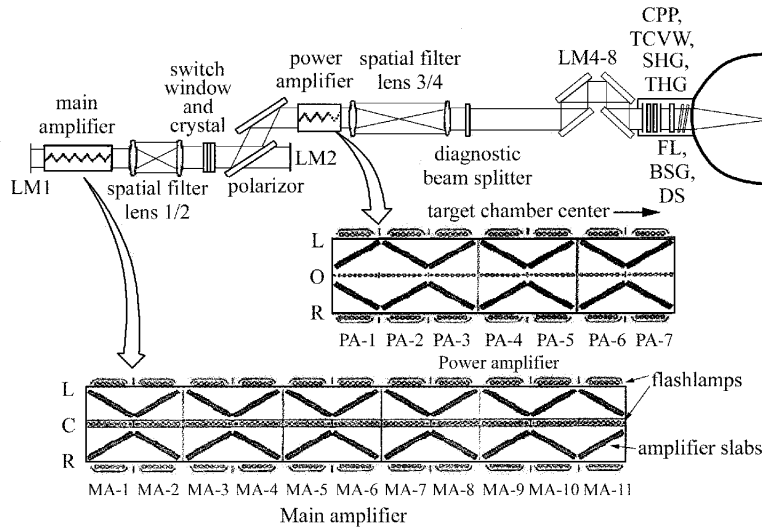


图 10 NIF 放大器的结构(MA 为主放大, 四程; PA 为功率放大, 双程)

Fig. 10 Amplifier configuration of NIF (MA is main amplifier, 4 process; PA is power amplifier, double process)

表 11 NIF 使用的掺钕磷酸盐玻璃配方范围及部分性能

Table 11 Component range and some properties of neodymium-doped phosphate glass in NIF

Components /mol%	LHG-8, Hoya	LG-770, Schott
P ₂ O ₅	56~60	58~62
Al ₂ O ₃	8~12	6~10
K ₂ O	13~17	20~25
BaO	10~15	/
MgO	/	5~10
Nd ₂ O ₃	0~2	0~2
O/P(±0.1)	3	3
Others	<2	<2
Stimulated emission cross section (×10 ⁻²⁰ cm ² ±0.2)	3.6	3.9
Fluorescence life (without Nd) /μs (±3)	365	372
Thermal expansion coefficient 20~300(±3) (×10 ⁻⁷ °C/K)	127	134
T _g (±5 °C)	485	460
Density /(±0.01 g/cm ³)	2.83	2.59

表 12 NIF 使用的钕玻璃要求达到的指标和实际达到的指标

Table 12 Target obtained or to be obtained of neodymium-doped glass in NIF

Property	LG-770	LHG-8	NIF Specification
	Average (St. Dev)	Average (St. Dev)	
Nd doping /(10 ²⁰ ions/cm ³)	4.19±4%	4.23±1%	4.22±0.1
Absorption at 400 nm /cm ⁻¹	0.224±10%	0.079±10%	≤0.25
Absorption at 1053 nm /cm ⁻¹	1.1×10 ⁻³ ±9%	0.7×10 ⁻³ ±24%	≤1.9×10 ⁻³
Absorption at 3333 nm /cm ⁻¹	1.49±19%	1.46±29%	≤2.0
Refractive index at 1053 nm	1.497±0.01%	1.522±0.02%	1.499±0.003 (LG-770) 1.520±0.003 (LHG-8)
Finished thickness /mm	40.88±1%	40.91±1%	40(+1~0)
Transmitted wavefront (PV) (waves at 633 nm ⁻¹)	0.21±39%	0.22±38%	≤0.333
Transmitted wavefront (Gradient) (waves at 633 nm/cm ²)	0.010±(-30%~1%)	0.010±(-52%~1%)	≤0.0111
PSDI ³ /nm	1.29±16%	1.42±15%	1.8

参 考 文 献

- 1 E. Snitzer. Optical maser action of Nd^{3+} in a barium crown glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**:441~444
- 2 E. Snitzer, D. G. Young. Glass Lasers, in Lasers [M]. Vol. 2, Levine, A. K., Ed., Marcel Dekker, New York, 1968. 192~256
- 3 J. H. Campbell, T. I. Suratwala *et al.*. Continuous melting of phosphate laser glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263 & 264**:342~357
- 4 Lawrence Livermore National Laboratory. The National Ignition Facility Comes to Life [R]. UCRL-52000-03-9, Commentary by George Miller, 2003
- 5 J. H. Campbell. 26 Years of Laser Glass Development Leading to a 1.8 MJ 500 TW Laser for Fusion Ignition [R]. UCRL-JC-129507, 1998
- 6 J. H. Campbell, T. I. Suratwala. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263 & 264**:318~341
- 7 K. Patek. Glass Laser [M]. Butterworth co. (publishers) Ltd., 1970. 14
- 8 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**:511~520
- 9 N. L. Boling, A. J. Glass, A. Owyong. Empirical relationships for predicting non-linear refractive index changes in optical solids [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1978, **QE-14**:601~618
- 10 Jiang Zhonghong, Song Xiuyu, Zhang Junzhou. Phosphate laser glasses [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1981, **9**:1~6
姜中宏,宋修玉,张俊洲. 磷酸盐激光玻璃[J]. *硅酸盐学报*, 1981, **9**:1~6
- 11 泉谷徹郎. 光学玻璃与激光玻璃开发[M]. 北京:兵器工业出版社, 1996. 148,154
- 12 M. J. Weber *et al.*. Laser Glass: Part III [M]. Handbook of Laser Science and Technology, CRC Press Inc., 2000
- 13 O. S. Shchavelev, V. N. Bobkina. A system for calculating optical and thermo-optical properties of phosphate glasses from their chemical composition [J]. *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, 1977, **3**:475
- 14 Michel J. F. Dignonnet. Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers [M]. Marcel Dekker Inc., 1993. 52~63
- 15 J. Shelby. Handbook of Gas Diffusion in Solid and Melts [M]. ASM Intern, 1996. 217
- 16 M. J. Weber, Wissenschaftliche Zeitschrift, Der Friedrich-Schiller-Universität, Oxide and halide laser glasses [C]. 2nd International OTTO-Schott-Kolloquium, 1983. 246,344,346