

用于高功率激光系统的氟磷玻璃

蒋亚丝 张俊洲 许文娟

毛涵芬 应雄信

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文在研究各组分对玻璃光谱及物理性质影响的基础上,制定了实用玻璃组成及工艺。结果表明,氟磷玻璃具有良好的激光和物化性能。唯一遗留的问题是玻璃中的夹杂物,正努力解决。

关键词: 钕; 激光; 氟磷玻璃; 高功率激光系统; 受激发射截面。

一、引 言

高功率激光系统对玻璃激光工作物质的要求促使玻璃科技的发展。氟磷光学玻璃的研究始于四十年代,1961年出现氟磷光学玻璃牌号^[1]。激光玻璃发展初期,在寻找新的激活离子和合适的基质、或以后的研究中^[2,3],都就 Nd^{3+} 在氟磷玻璃中的性质进行过研究,也在氟化铍玻璃中得到受激发射^[4]。当时并没有就氟磷玻璃作为实用激光玻璃基质进行考虑。

氟磷激光玻璃的发展是随着高功率激光而提出的。由于非线性效应,自聚焦限制了激光器功率密度的提高,降低 n_2 成为高功率激光系统对玻璃材料的主要要求之一。激光系统中所用的玻璃元件,包括透过和激活元件的光学品质因数表示于表1。就品质因素而言,氟磷玻璃作为透过元件(透镜、窗口材料、偏光膜基板)和激活元件(激光工作物质)、甚至法拉第磁光隔离器的介质都是合适的。

Table 1 Relative figures of merit for the optical glasses

component	Fig. of merit	silicate glass	phosphate glass	fluoro-phosphate glass	fluoro-beryllate glass
laser disk (at brewster's angle)	n^2/n_2	1.0	1.4	2.3	3.1
Window	n/n_2	1.0	1.4	2.3	3.6
lens	$n(n-1)n_2$	1.0	1.3	2.0	2.2

作为放大器的放大介质,增益与受激发射截面 σ 有关,最合适的 σ 值与激光系统的操作相关,短脉冲、增益未饱和的激光放大器要求高 σ 值材料,以获得最大的增益。过高的 σ 值将使大口径片状放大器的寄生振荡增加而破坏其放大特性,应根据每一激光系统的特性合

理地选择不同的玻璃介质。

1977 年以后出现掺钕氟磷激光玻璃的报道和产品目录^[5~11]。可以看出各种氟磷玻璃性质差别不大,而且从性能测试到工艺指标都很不完整,有待完善。1976 年以前,劳伦斯·利弗莫尔(Lawrence Livermore)国家实验室对发展磷酸盐玻璃或氟磷玻璃,作为新建造的激光系统的工作物质,保留进一步选择的态度^[12]。几年以后,认为磷酸盐玻璃用于大口径片状放大器有局限性,故优先考虑选择氟磷玻璃作为输出功率 200~300 TW 的 NOVA 装置的工作物质^[13]。

上海光机所从 1977 年开始,在原氟磷光学玻璃的基础上开始研究氟磷激光玻璃,在原料合成、玻璃物化性能、玻璃组成、特殊熔炼技术、三废处理、激光性能测试等方面进行工作。并于 1981 年在氟磷玻璃中实现激光^[14]。本文总结了作者们在玻璃组成及玻璃品种方面的工作。

二、氟磷激光玻璃组分对性质的影响

氟磷玻璃中除阳离子的变化外,还存在着阴离子氧和氟的影响。

一组的组成为:

$18\text{MgF}_2 \cdot 18\text{CaF}_2 \cdot 8\text{SrF}_2 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 22.5\text{AlF}_3 \cdot 13.5\text{NaPO}_3$ (mol%) 的玻璃中,外加 10 mol% 各种氟化物或偏磷酸盐,维持 Nd^{3+} 浓度为 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。测定玻璃的物理性质和与激光有关的性质的变化,分别示于图 1~6。

从图中可以看出,各阳离子对玻璃性质的影响与硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃相似。分子体积随阳离子半径的增加而增大。弹性模量 E 和热膨胀系数取决于阳离子对阴离子的吸引力,用 Z/a^2 表示。 Z 为阳离子价数、 a 为阳离子与氟离子之间的距离。折射率随阳离子半

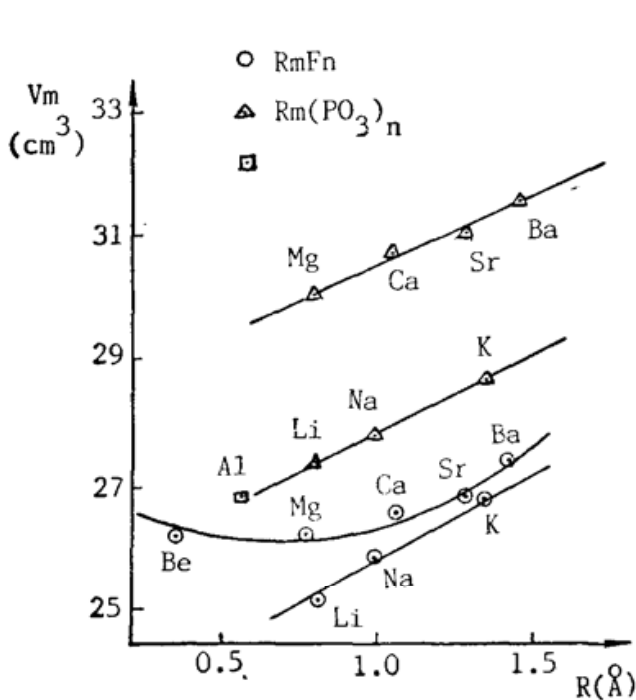


Fig. 1 Molecular volume V_m vs cation radius

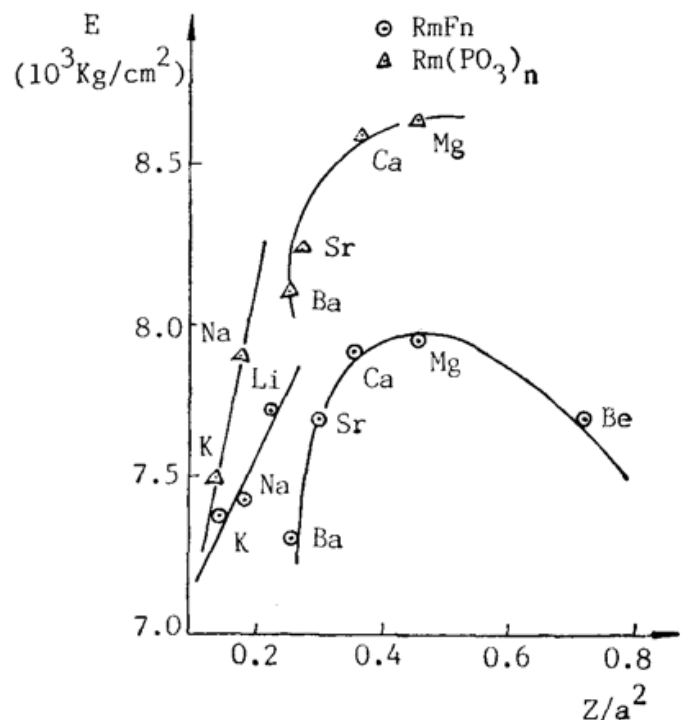


Fig. 2 Young's modulus E vs Z/a^2

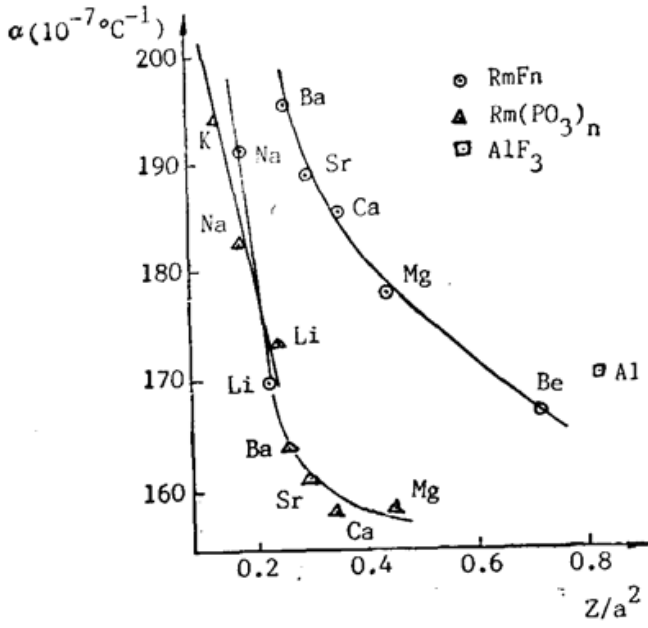


Fig. 3 Linear thermal expansion coefficient vs Z/a^2

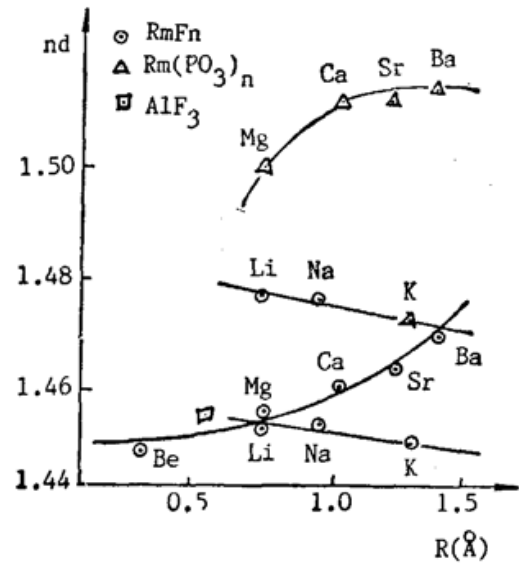


Fig. 4 Refractive index vs cation radius R

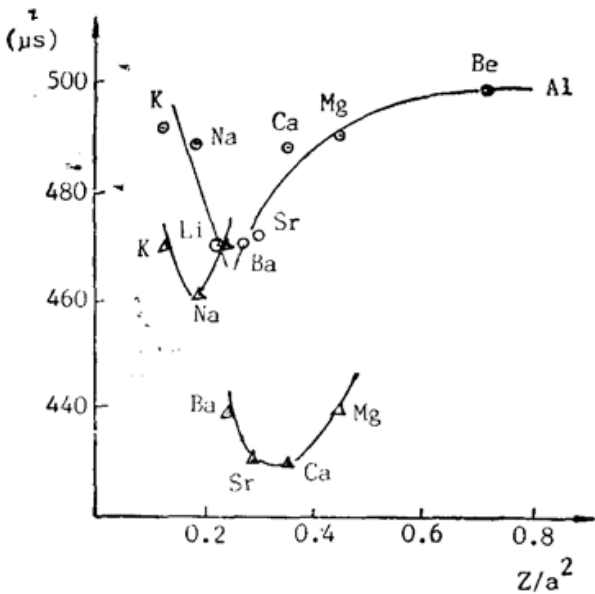


Fig. 5 Fluorescence lifetime of Nd^{3+} vs Z/a^2

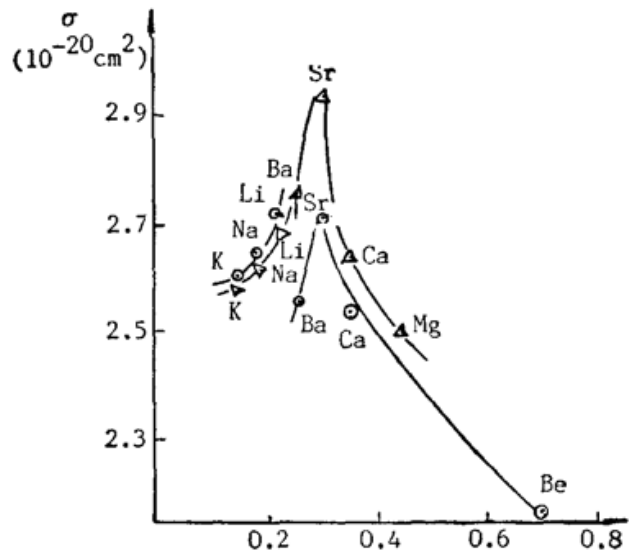


Fig. 6 Stimulated emission cross section of Nd^{3+} at $1.05 \mu m$ vs Z/a^2

径的增加而变化的一般规律，也与磷酸盐或硅酸盐玻璃相似。但比较加入等 mol 偏磷酸盐和氟化物的玻璃可以看出，氟化物的引入使玻璃结构松懈，引起分子体积增大、弹性模量下降、热膨胀系数增加。Be²⁺ 由于其离子半径及与阴离子的半径比值所定，在氟磷玻璃中易于形成 [BeF₄]²⁻ 四面体基团，参与氟磷玻璃中磷氧氟、铝氧氟四面体所形成的玻璃网络。与晶体矿物中出现的现象相似，结构空隙的增加使分子体积增大，而配位数的减小引起弹性模量的降低。Mg²⁺ 由于其离子半径较小，也可看出类似的倾向。

氟磷玻璃中 Nd³⁺ 的荧光线宽较大，以已有激光玻璃产品为例，日本 HOYA 的磷酸盐激光玻璃 LHG₅、LHG₇、LHG₈ 室温下 1.05 μm 荧光半宽度为 18.0~20.1 nm、氟磷玻璃 LHG₁₀ 的相应值为 24.1 nm^[11]。在本实验中也看到氟磷玻璃中 Nd³⁺ 的荧光加宽现象，其起因可归结于 Nd³⁺ 的不同发光中心。与硅酸盐和磷酸盐玻璃等氧化物玻璃不同，氟磷玻璃中

同时含氟、氧阴离子,本研究系统中 F^- 比 O^{2-} 大致为 4:1。 Nd^{3+} 可配位于氧多面体、氟氧多面体或氟多面体中。所研究玻璃系统中除出现荧光加宽外,还发现荧光峰值波长 λ_p 明显地分为峰值在 $1.052 \mu m$ 和 $1.055 \mu m$ 。

二组为:

$$\lambda_p = 1.052 \mu m, LiF, BeF_2, MgF_2, CaF_2, AlF_3;$$

$$\lambda_p = 1.055 \mu m, NaF, KF, SrF_2, Rm(PO_3)_n.$$

可以认为, $\lambda_p = 1.055 \mu m$ 为 Nd^{3+} 在氧配位体中的发光、峰值波长与磷酸盐中相同; $\lambda = 1.052 \mu m$ 是氟氧配位 Nd^{3+} 发光中心。偏磷酸盐含量的增加,使发光中心趋向氧配位形式。离子半径小或在玻璃中形成网络骨架的氟化物的引入,利于使 Nd^{3+} 处于氟氧配位中心。各种 Nd^{3+} 发光中心均有自己的荧光寿命和荧光线宽,测量值是它们的综合结果。 Nd^{3+} 在 $1.052 \sim 1.055 \mu m$ 的受激发射截面取决于各中心的吸收截面及荧光线宽,使分析工作变得困难,图 5、6 为荧光寿命及受激发射截面的测量结果。

三、氟磷激光玻璃品种

选择玻璃组成时,必须同时考虑各种氟化物对受激发射截面、荧光寿命、 n_2 及其它光学物理性质。与氟磷光学玻璃一样,氟磷激光玻璃按引入的偏磷酸盐分为 $Al(PO_3)_3$ 、

Table 2 Properties of fluorophosphate laser glass

Nd ₂ O ₃ (wt%)	2.0
stimulated emission cross section (10^{-20} cm^2)	2.84
fluorescence lifetime (us)	405
principle fluorescence peak (nm)	1053
principle fluorescence peak line width (FWHM) (nm)	26.2
attenuation coefficient at lasing wavelength (cm^{-1})	<3
n_D	1.480
Abbe value	83.9
non-linear refractive index $n_2(10^{-13} \text{ esu})$	0.686
temperature coefficient of refractive index $dn/dt (10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	-79
coefficient of linear thermal expansion ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	157
temperature coefficient of optical path length ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	-10
transformation temperature $T_g(^\circ\text{C})$	420
softening point $T_s(^\circ\text{C})$	465
density (g/cm^3)	3.52
Young's modulus $E (10^3 \text{ N/mm}^2)$	80.9
poisson's ratio μ	0.28

Ba(PO₃)₂、NaPO₃ 三个系统。最近几年发展的氟磷光学玻璃,较多地采用 Al(PO₃)₃ 系统,以得到玻璃形成体含量少、折射率低、阿贝数大的玻璃^[15~17]。鉴于过去在 NaPO₃ 系统氟磷

光学玻璃组成和工艺方面的研究,我们仍采用 NaPO₃ 系统玻璃。

表 2 列出所研制氟磷激光玻璃的光谱、光学和其它物理性质,绝大部分数据由美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室测定。与 Hoya 的 LHG₁₀、肖特(Schott)、美国光学公司 LG₈₁₀ 的结果比较,本工作研制玻璃具有较大的受激发射截面、热光稳定、光程的温度系数小。图 7 为 Nd³⁺ 荧光寿命的浓度淬灭曲线, Nd₂O₃ 掺杂量大于 3(wt)% 时,出现荧光寿命降低。在干燥气体保护下,用铂坩埚焙制激光玻璃,经退火后磨制 $\phi 6 \times 100$ mm 激光棒,激光测试结果表明具有比硅酸盐钕玻璃高的增益和激光效率。

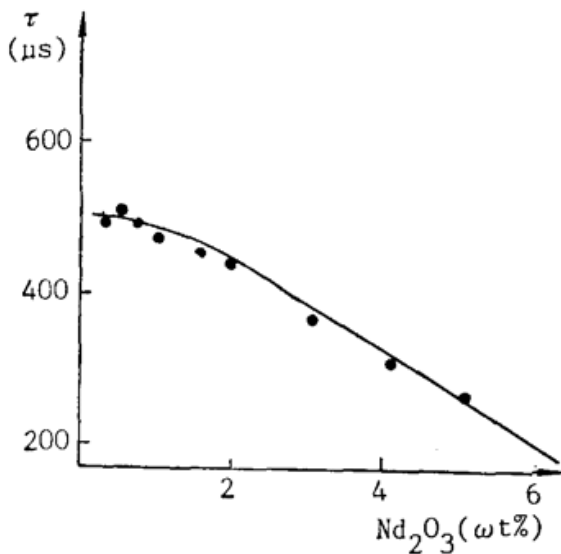


Fig. 7 Concentration quenching of Nd³⁺-fluorescence in fluorophosphate glass

四、氟磷激光玻璃的激光损伤

早就观察到氟磷光学玻璃中存在着固体夹杂物,作为光学成像系统材料使用时并没有出现问题。氟磷激光玻璃出现后即观察到在 4J/cm²(1ns)激光作用下的损伤现象,同时估算固体夹杂物的数量为 10⁶~10⁷ piece/cm³^[13]。

曾对氟磷玻璃中的固体夹杂物作光学显微镜、扫描电子显微镜分析,并采用 X 线分光光谱仪、电子探针、微量和超微量化学分析等方法测定夹杂物的组成^[18]。分析了不同工艺条件下制造的氟磷玻璃样品的铂含量。一般熔炼条件下的铂含量约在 10⁻⁸ 左右。玻璃中散射点的电子探针微区分析也没有探测出铂的特征 X 线谱。X 线能谱仪和扫描电子显微镜联用,对杂质进行微区分析,发现过渡元素和硅杂质的沉积现象。在偏光显微镜下观察国内、外制造的氟磷光学玻璃或激光玻璃时,均发现固体夹杂物的数量为 10⁵~10⁶ piece/cm³。以偏磷酸盐或氟化物为主体的多晶微粒、玻璃的分相产物、氟化物氧化水解而形成的折射率较高的氧化物、重金属元素沉积等形式存在。我们认为这些夹杂物构成破坏中心。

用脉宽 20 ns、波长 1.06 μm 单模聚焦激光束测定若干氟磷玻璃的激光功率损伤阈值,大致为 5 × 10⁹ W/cm²,仅为硅酸盐钕玻璃损伤阈值的四分之一,与文献报道相似^[19]。各国均在减少杂质颗粒、提高损伤阈值方面进行研究,使之有所提高。但一般仍在 10 J/cm²(1ns) 以下。

五、结 论

本研究工作所得到的氟磷玻璃具有 n₂ 小、品质因素大、有适当的受激发射值和荧光寿

命,无论作为激光器的激活介质,或激光系统中的透过材料、磁光玻璃基质等,都十分合适。氟磷玻璃中 Nd^{3+} 的激光波长与磷酸盐玻璃中相差很少,有可能使二者混合使用。氟磷玻璃用做大口径放大器的工作物质,能使整个系统获得最大的增益。氟磷激光玻璃中唯一遗留的问题是激光损伤,经几年努力,仍未最后解决,各实验室及制造厂仍在努力之中。

作者们感谢美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室 M.J. Weber 博士在玻璃性质测试方面的帮助。

参 考 文 献

- [1] W. Jahn; *Glastech. Ber.* 1961, **34**, No. 1 (Jan), 197.
- [2] 干福熹等;《科学通报》,1963, No. 9 (Sep), 50; 1963, No. 12(Dec), 41。
- [3] B. П. Колесников; *Физ. хим. стекла*; 1977, **5**, №. 3 (Март), 249.
- [4] G. T. Petrovski *et al.*; *Opt. Spectrosc.* 1960, **21**, No. 1 (Jan), 72.
- [5] O. Doutschbein; *Appl. Optics*, 1978, **17**, No. 14 (Jul), 2228~2232.
- [6] "Schott Information"(3/77, Jener Glasswerk, 1977).
- [7] *Laser Focus*, 1977, **13**, No. 8 (Aug), 54.
- [8] 吉田国雄;《し—研究》,1977, **5**, No.3 (Dec),209~216。
- [9] "Schott Catalogue", (7510e, 1977).
- [10] "Owens-Illionis Catalogue", 1977.
- [11] "Hoya glasses for high-power laswe system", 1982.
- [12] D. Milam, M. J. Weber; *IEEE. J. Quant. Elect.*, 1976, **QE-12**, No. 8 (Aug), 512~513; 2-147~153.
- [13] "Laser Programm Annual Report", (UCRL-50021-79, LLNL, 1980), 2-74~76.
- [14] 蒋亚丝等;《第一届全国光学玻璃学术报告会》,(广西桂林,中国,1981)。
- [15] Gan Fuxi *et al.*; *J. Non-Crys. Solids*, 1982, **52**, No. 1~3 (Dec), 263~273
- [16] Jiang Yasi *et al.*; *J. de Physique*, 1982, No. C9 (Dec), 315.
- [17] S. E. Stokowski *et al.*; *J. Non-Crys. Solids*, 1980, **40**, No. 1~3 (Jul), 481~487.
- [18] 卓效水等;《中国激光》,1983, **10**, No.10 (Oct), 726~729。
- [19] T. Izimitani, Y. Asahara; *Electro-Opt/Laser Intl.*, (UK, 1980), 172~179.

Fluorophosphate glass for high-power laser system

JIANG YASI, ZHANG JUNZHOU, XU WENJUAN, MAO HANFEN AND YING XIONGXIN

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

(Received 23 January 1989; revised 5 January 1990)

Abstract

Glass lasers can output the most powerful laser at present for laser fusion and laser-plasma interaction research. The great attention was paid to the Nd: doped fluorophosphate glass because of its low nonlinear refractive index n_2 and suitable stimulated emission cross-section. Based on the composition effect of spectral properties and other physical properties of glass the practical glass composition and technology of fluorophosphate glass were determined. The results indicated that the glass has good physical properties and laser performances. The only problem remained is solid inclusions which are being attacked.

Key words: neodymium; laser; fluorophosphate glass; high-power laser system; stimulated emission cross section