

文章编号: 0253-2239(2009)11-3157-06

高性能大口径顺磁旋光玻璃

蒋亚丝¹ 周蓓明² 王 标¹ 胡丽丽¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(² 美国 Kigre 公司, Hilton Head South Carolina 29926)

摘要 旋光玻璃广泛用于激光的调制、偏转、开关和高功率激光系统的隔离器。旋光玻璃的主要性质为费尔德常数。含高顺磁离子的旋光玻璃具有大的费尔德常数,可见区高透过等优点。具有较大磁矩和较低 $f-d$ 跃迁能隙的顺磁离子铽应具有大的费尔德常数。本工作以高 Tb_2O_3 含量的 $Tb_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 为基本系统。研究玻璃的形成;测定了不同 Tb^{3+} 离子浓度时的费尔德常数,符合线性关系;调整玻璃组成以避免析晶,发展了波长 632 nm 的费尔德常数为 75.1~116.4 rad/(T·m) 的 TG20, TG28, TG32 旋光玻璃系列。建立了 10 升规模铂坩埚高温熔炉,成形和退火设备。形成口径 30 cm 旋光玻璃的生产能力。产品的 1054 nm 光吸收小于 0.008 cm^{-1} , 1 ns 的激光破坏阈值大于 8 J/cm^2 , 透过波前畸变小于一分之一波长。所制造的旋光玻璃已用于美国 Lawrence Livermore 国家实验室,中国“神光II”升级,英国 Rutherford 实验室的 Vulcan Laser System 和 CNRS CEA Luli 等高功率激光系统。

关键词 光学材料; 光学玻璃; 费尔德常数; 旋光玻璃; 顺磁离子; 氧化铽

中图分类号 TQ171.73 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092911.3157

High Performance Large Aperture Paramagnetic Faraday Rotatory Glass

Jiang Yasi¹ Zhou Peiming² Wang Biao¹ Hu Lili¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
(² Kigre Inc., Hilton Head South Carolina 29926, USA)

Abstract Faraday rotatory glass has been used for modulating, deflecting of laser, optical switch and isolator. The main property of Faraday rotatory glass is the Verdet constant. Faraday rotatory glass containing high paramagnetic ion concentration is of the large Verdet constant, transparency in the visible region of light. Terbium ion with larger magnetic moment and lower $f-d$ transition energy gap should possess the large Verdet constant. Based on the $Tb_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system with high terbium oxide content, the glass formation region was determined and a linear relation between Tb^{3+} concentration and the Verdet constant was established. Faraday rotatory glass series of TG20, TG28 and TG32 with the Verdet constant of 75.1-116.4 rad/(T·m) was developed by modifying the glass composition to avoid devitrification. A melting furnace of 10 liters platinum crucible, forming apparatus and fine annealing skin were built up to produce 30 cm aperture Faraday rotatory glass. The glass is provided with an optical absorption coefficient of less than 0.008 cm^{-1} at 1054 nm, a laser damage threshold of larger than 8 J/cm^2 at 1 ns pulse width, a transmitted wavefront distortion of less than $\lambda/5$ at 632 nm. The glass has been used for high power systems of LLNL in US, upgraded “Shengguang II” in China, Vulcan laser system of Rutherford Lab. In UK and Luli Laser System of CNRS, CEA in France.

Key words optical material; optical glass; Verdet constant; Faraday rotator glass; paramagnetic ion; terbium oxide

1 法拉第旋光玻璃

线偏振光沿着磁力线方向通过置于磁场中的旋光玻璃时偏振面将发生旋转。法拉第效应所产生的

偏振面旋转响应时间小于 1 ns。法拉第效应的应用包括理论和实用两个方面。在实际应用方面,旋光材料可制成快速光学开关、磁光调制器和只使光线

收稿日期: 2008-10-20; 收到修改稿日期: 2008-11-16

作者简介: 蒋亚丝(1937—), 研究员, 主要从事光学玻璃、激光玻璃和光电子学玻璃等方面的研究。

E-mail: yasijiang@online.sh.cn

向一个方向传播的磁光隔离器。这种隔离器已广泛应用于高功率激光惯性聚变系统中。旋光材料还用作与磁场有关的传感器。

引起旋光效应的离子包括逆磁离子、顺磁离子和铁磁离子。实用旋光介质可以是晶体材料或玻璃材料。旋光玻璃包括逆磁旋光玻璃和顺磁旋光玻璃。顺磁旋光玻璃具有较大的偏振面旋转能力、优良的物理化学性质而在光学上得到广泛应用。

2 顺磁离子的磁光性质

2.1 费尔德 (Verdet) 常数

旋光玻璃在磁场下出现的偏振面旋转用左旋和右旋圆偏振光线传播速度不同来解释。由于塞曼效应,基态或激发态能级在磁场下出现分裂,左旋和右旋偏振光各自在磁场分裂后的不同能级之间跃迁。材料的折射率随着波长变化,色散曲线取决于紫外和红外本征吸收的波长和吸收强度。当左旋偏振光和右旋偏振光在磁场分裂后的不同能级间跃迁时,因本征吸收的差异,具有不同的折射率 n_+ 和 n_- ,由此产生合成偏振面的旋转。旋转角 θ 为

$$\theta = \frac{\pi}{\lambda}(n_+ - n_-)l, \quad (1)$$

式中 n_+ 为右旋偏振光的折射率, n_- 为左旋偏振光的折射率, λ 为光的波长, l 为介质厚度。在实际应用中,光束传播方向平行于磁场时,法拉第旋转角 θ 表示为

$$\theta = VHl, \quad (2)$$

式中 H 为磁感应强度 (T), l 为材料厚度或光程 (m), V 为费尔德常数 [$\text{rad}/(\text{T}\cdot\text{m})$]。

2.2 顺磁离子的能级及旋光性质

有关顺磁离子吸收、能级、跃迁和法拉第效应, Weber^[1] 曾做过详细地讨论和分析。含顺磁离子的玻璃的费尔德常数 V 常用经典的 Van Vleck 公式表达:

$$V = \frac{4\pi^2\nu^2\chi}{g\mu_0ch} \sum_{a,b} \frac{C_{ab}}{\nu^2 - \nu_{ab}^2}, \quad (3)$$

式中 ν 为光的频率, c 为光速, h 为普朗克常数, g 为朗德因子, μ_0 为波尔磁子, χ 为磁化率, C_{ab} 为表征电子跃迁几率的量, ν_{ab} 为顺磁离子电子跃迁频率。

$$g = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (4)$$

式中 S 为自旋量子数, L 为角量子数, J 为内量子数。

$$\chi = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_0^2}{3kT}, \quad (5)$$

式中 N 为单位体积中顺磁离子数。

$$\mu_0 = eh/4\pi mc, \quad (6)$$

从(3)式~(5)式可得出

$$V = \frac{4\pi^2\mu_0}{3ch} \frac{NgJ(J+1)}{kT} \sum \frac{C_{ab}}{\lambda_{ab}^2 - \lambda^2}, \quad (7)$$

式中 λ_{ab} 为顺磁离子电子跃迁波长, λ 为光的波长。

若引入局部场校正项 $(n^2 + 2)^2/n$, 并取对费尔德常数起主导作用中的一个电子跃迁波长 λ_i , (7)式可简化为更加实用的表达式:

$$V = \frac{A}{T} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{N}{\lambda_i^2 - \lambda^2}. \quad (8)$$

顺磁离子的磁矩 μ_m 为

$$\mu_m = g \sqrt{J(J+1)}\mu_0. \quad (9)$$

(7)式中 $gJ(J+1)$ 表征了顺磁离子磁矩对费尔德常数的贡献。徐光宪^[2] 研究了三价稀土离子的电子排布

$$\dots (5s^2)(5p^6)(4f^{n-14})(5d^0)(6s^0)$$

按照保里原理和洪特规律,按(9)式计算了稀土元素离子的磁矩,结果如图 1 所示。图中实线为实验值,虚线为计算值。可以预计, Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂玻璃有可能得到较大的费尔德常数。

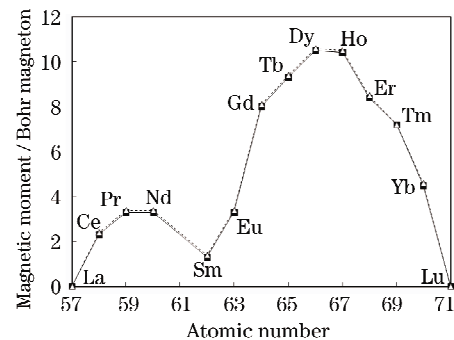


图 1 三价稀土离子的磁矩

Fig. 1 Magnetic moment of trivalent rare-earth ions

从(7)式和(8)式可以看出, C_{ab} 和 ν_{ab} 或 λ_i 都影响费尔德常数。对三价顺磁稀土离子, C_{ab} 、 ν_{ab} 和 λ_i 分别为从基态 $4f$ 到 $4f^{n-1}5d$ 激发态电偶极跃迁的跃迁几率、跃迁频率和波长。根据 Dieke 稀土自由离子的能级和 Heaps 等有关三价稀土离子在 LaF_3 晶体中的实验数据, Weber^[1] 总结了三价离子的能级图 2。图中横线为 $4f^n$ 能级; 灰色区域为密集分布的 $4f^n$ 能级; 黑色区域为 Dieke 报导的自由离子 $4f^{n-1}5d$ 能级; 白色区域为 Heaps 的实验值。可以看出, 大部分 $4f^{n-1}5d$ 能级都处在紫外区或可见区的短波区域。具有较小的 $4f^n$ 到 $4f^{n-1}5d$ 能隙也就是较大的 λ_{ab} 或 λ_i 的稀土离子将具有较大的费尔德常数。这些离子包括 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 等。

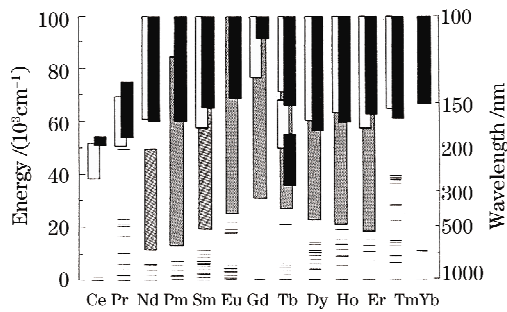


图 2 三价稀土离子的能级

Fig. 2 Energy levels of trivalent rare-earth ions

从(7)式和(8)式可以看出, 费尔德常数与顺磁离子的离子浓度成正比。为得到高费尔德常数的玻璃, 必须增加顺磁离子的浓度。从(7)式, (8)式还可以看出, 费尔德常数随温度的升高而降低。费尔德常数与绝对温度成反比的关系是居里定律的一种表现形式。

在考虑增加费尔德常数的同时, 还需考虑稀土离子的吸收光谱。要求在所使用的波段不存在吸收。从这个要求出发, 具有 $4f^1$ 电子的 Ce^{3+} 、 $4f^7$ 的 Gd^{3+} 、 $4f^{13}$ 的 Yb^{3+} 在紫外和可见区均不存在吸收。但由于 Gd^{3+} 、 Yb^{3+} 的 $4f^{r-1}5d$ 能级很高, λ_{ab} 或 λ_t 很小, 费尔德常数不高。曾有 $4f^{r-1}5d$ 能级较低的 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Dy^{3+} 掺杂的旋光材料研究, 也可获得较大的费尔德常数, 但可见区的吸收限制了这些材料的应用。到目前, 真正获得实际应用的法拉第旋光材料为晶体铽石榴石 ($Tb_4Ga_5O_{12}$)、铽铝石榴石 ($Tb_4Al_5O_{12}$), 玻璃材料为含高浓度铽和铽的旋光玻璃。

3 Tb_2O_3 旋光玻璃

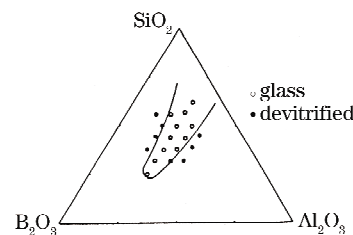
Tb^{3+} 具有大的离子磁矩、 $4f-5d$ 跃迁能级较低、本征吸收波长较长、可见区吸收少, 是一种最好的顺磁旋光离子。从 20 世纪 80 年代之后, 实用旋光玻璃都采用高 Tb_2O_3 含量的玻璃。硅酸盐玻璃物理性质优良、制造工艺成熟, 加上稀土氧化物硅酸盐系统有一定的玻璃形成范围, 基础研究和实用玻璃发展都集中于硅酸盐玻璃。为避免高 Tb_2O_3 含量玻璃的失透, 多引入较多的 Al_2O_3 ; 为降低玻璃的熔化温度, 常引入 B_2O_3 。现用 Tb_2O_3 旋光玻璃多为铝硅酸盐玻璃或硼铝硅酸盐玻璃。

蒋亚丝系统地研究了 Tb_2O_3 系统旋光玻璃的玻璃形成和析晶、总结了 Tb^{3+} 浓度与费尔德常数的关系, 发展了高 Tb_2O_3 含量、高费尔德常数的实用玻璃, 对典型的旋光玻璃的各种性质进行测定, 并与

理论预测值进行比较^[3~6]。

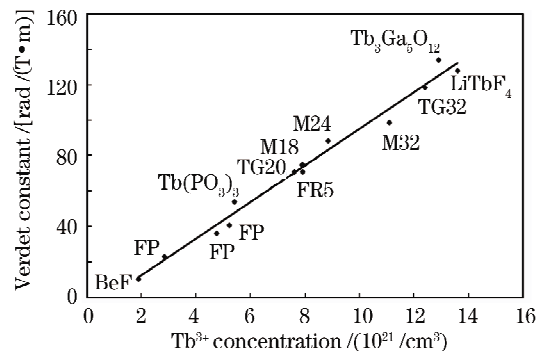
3.1 玻璃形成区

图 3 为 $Tb_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系统、 Tb_2O_3 摩尔分数为 20% 时的玻璃形成区域图。以 Al_2O_3 摩尔分数 20% 为中心, 存在着一定的玻璃形成区域。增加 Tb_2O_3 含量时, 实验所得的玻璃形成区域与之相似。高 SiO_2 、高 Al_2O_3 玻璃熔化困难且易于析晶; 引入 B_2O_3 后在降低熔化温度和增加玻璃形成稳定性方面都有好处, 低 Al_2O_3 、高 B_2O_3 玻璃倾向于分相^[3]。

图 3 Tb_2O_3 摩尔分数为 20% 时的玻璃形成区域Fig. 3 Glass formation region for mole fraction of $Tb_2O_3 = 20\%$

3.2 费尔德常数与 Tb^{3+} 浓度的关系

图 4 和图 5 总结了大部分已有的实验 Tb_2O_3 玻璃和 Tb_2O_3 旋光玻璃产品的费尔德常数和 Tb^{3+} 离子浓度的关系。 Tb^{3+} 浓度以每 cm^3 中的 Tb^{3+} 数表示。

图 4 632 nm 的费尔德常数与 Tb^{3+} 浓度的关系Fig. 4 Verdet constant at 632 nm as a function of Tb^{3+} concentration

图中 BeF 为氟化铍玻璃, FP 为氟化物或氟磷酸盐玻璃, $Tb(PO_3)_3$ 为偏磷酸铽玻璃, FR5 为日本 Hoya 公司的旋光玻璃产品, M18、M24 和 M32 为作者在美国 Kigre 公司发展的旋光玻璃产品^[3,4], TG20 和 TG32 为作者在中科院上海光机所发展的旋光玻璃产品^[5,6]。图中同时列出可见区和近红外区最常用的旋光晶体材料铽石榴石 $Tb_3Ga_5O_{12}$ (TGG) 和氟化铽锂 $LiTbF_4$ 。从图 4 和图 5 可以看出, 组成差异很大的玻璃系统和晶体, 在不同波长下

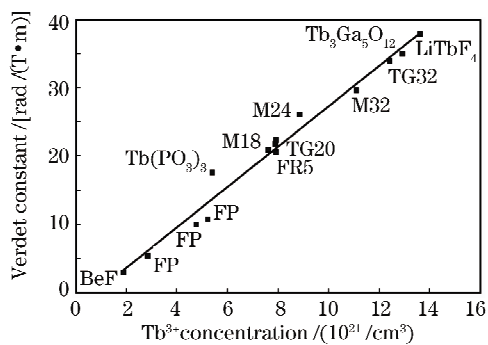


图 5 1060 nm 的费尔德常数与 Tb³⁺ 浓度的关系
Fig. 5 Verdet constant at 1064 nm as a function of Tb³⁺ concentration

都保持着费尔德常数与 Tb³⁺ 浓度的良好线性关系, 与(7)式和(8)式中费尔德常数与 *N* 的线性关系一致。这是由于外层电子对 Tb³⁺ 中 4*f* 电子的屏蔽、配位场对 Tb³⁺ 能级的影响较小的缘故。

3.3 费尔德常数与波长的关系

图 6 为测量的 TG20 玻璃费尔德常数与波长的关系。若按费尔德常数的倒数与波长的平方作图(图 7), 呈现出良好的线性关系, 与(7)式和(8)式一致。

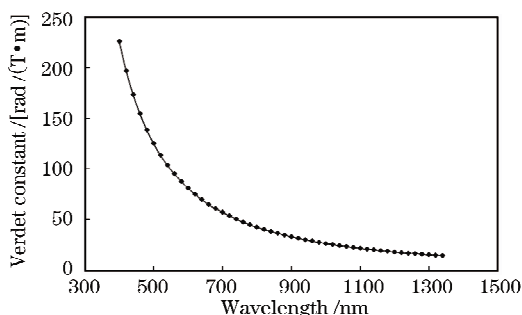


图 6 TG20 玻璃费尔德常数与波长的关系
Fig. 6 Wavelength dependence of the Verdet constant

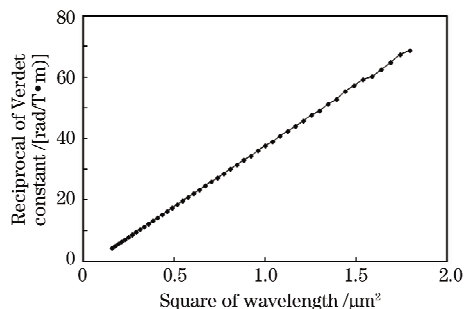


图 7 TG20 玻璃费尔德常数的倒数与波长平方的关系
Fig. 7 Wavelength dependence of the reciprocal Verdet constant as a function of square wavelength

3.4 费尔德常数与温度的关系

图 8 为 TG20 玻璃费尔德常数与温度(K)的关系。虚线为实验数据, 实线为拟合的结果。若按费尔德常数与温度的倒数作图, 如图 9, 可看到良好的

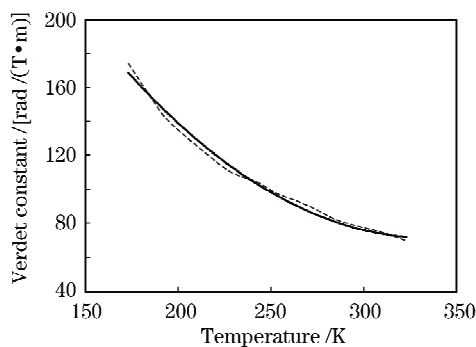


图 8 TG20 玻璃费尔德常数与温度的关系
Fig. 8 Temperature dependence of the Verdet constant

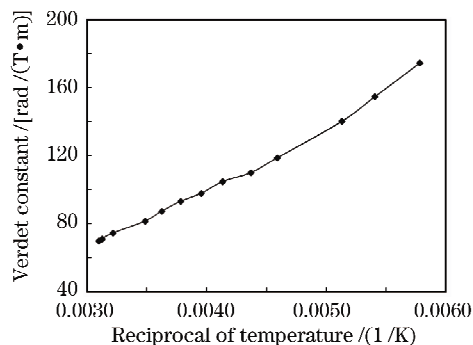


图 9 TG20 玻璃费尔德常数与温度的倒数的关系
Fig. 9 Temperature dependence of the Verdet constant plotted as a function of the reciprocal temperature

线性关系, 与(7)式, (8)式一致。

3.5 Tb₂O₃ 玻璃的透射光谱

图 10 为 TG20 玻璃 5 mm 厚度时的透射光谱。380 nm 的截止吸收应为 Tb³⁺ 4*f*-5*d* 跃迁向可见区的延伸, 484 nm 的吸收为 4*f* 电子跃迁。400 nm~470 nm 有一透过带, 500 nm 到 1420 nm 有很宽的透过窗口。

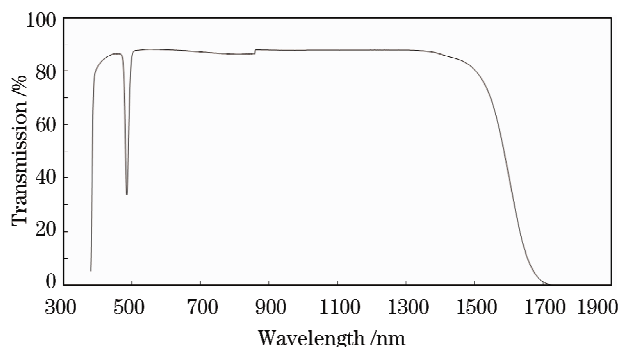


图 10 TG20 旋光玻璃的透射光谱
Fig. 10 Transmission spectra of TG20 glass

4 旋光玻璃制造和质量

4.1 旋光玻璃制造

大尺寸高质量旋光玻璃使用大体积铂坩埚, 按

激光玻璃工艺要求制造^[7,8]。建立了一套 10 升铂坩埚的玻璃熔炉、浇注成型装置和精密退火炉等设备。熔化旋光玻璃的铂坩埚形状与熔化激光玻璃相同^[7]。玻璃熔化、澄清、搅拌、均化后,从底部的流料管流出浇注成大块毛坯。按光学元件尺寸切割加工后进行精密退火,以消除残余内应力,达到折射率均匀。已用这一套 10 升铂坩埚的玻璃熔炉制造口径 30 cm 的 TG20 旋光玻璃,达到批量生产高度光学均匀的产品。

4.2 旋光玻璃质量

作为旋光材料,首先是费尔德常数。作为大口径旋光玻璃光学元件,尤其是用于高功率激光系统隔离器的玻璃,必须具有与激光玻璃相同的光学质量,并有一些与激光相关的要求。大口径 TG20 旋光玻璃已达到按国际通用标准规定的指标:100 cm³ 玻璃中气泡横截面积小于 0.04 mm²;用刀口法或阴影法测量,无可见条纹;残余应力双折射小于

2 nm/cm;激光波长(1054 nm)的光吸收系数小于 0.005 cm⁻¹;1 ns 脉冲的激光破坏阈值大于 8 J/cm²;光学均匀性小于 2×10^{-6} 或光学元件 1054 nm 透过波前畸变小于 $\lambda/4$ 。

5 高 Tb₂O₃ 旋光玻璃产品

表 1 列出主要旋光玻璃制造者、玻璃牌号、玻璃的费尔德常数和其它物理性质。FR5 为日本 Hoya 公司产品。M18、M24 和 M32 为作者在美国 Kigre 公司发展的产品^[3,4]。TG20、TG28 和 TG32 为作者在上海光机所发展的产品^[5,6]。TG20、M18 和 FR5 性质相似,是国际上通用、可互换的旋光玻璃。与常用晶体旋光材料 TGG 的费尔德常数比较 [$V_{632\text{ nm}} = -134 \text{ rad}/(\text{T} \cdot \text{m})$, $V_{1060\text{ nm}} = -35 \text{ rad}/(\text{T} \cdot \text{m})$], TG32 旋光玻璃的费尔德常数已接近 TGG 的数值。

表 1 高 Tb₂O₃ 旋光玻璃产品

Table 1 High Tb₂O₃ content Faraday rotatory glass products

Manufacturer Glass code	SIOM			Kigre			Hoya
	TG20	TG28	TG32	M18	M24	M32	FR5
Verdet constant / [rad / (T·m)]							
@632nm	-75.1	-104.7	-116.4	-74.8	-88.2	-98.4	-70.4
@1060nm	-21.8	-30.8	-34.4	-20.5	-26.1	-29.0	-20.7
Refractive index n_d	1.6887	1.7500	1.7741	1.6818	1.7009	1.7275	1.6883
Dispersion coefficient	53.14	50.98	48.47	48.81	52.23	51.37	53.56
Nonlinear refractive index $n_2/10^{-13} \text{ e. s. u}$	2.64	2.42	2.7	2.7	2.6	2.9	2.45
Density / (g / cm ³)	4.32	4.99	5.23	4.33	4.45	4.85	4.28
Thermal expansion coefficient / (10 ⁻⁷ / °C)	51.3	69.0	60.0	56.3	55.9	60.0	50.0
Transition temperature T_g / °C	760	759	752	757	775	774	756
Softening temperature T_s / °C	800	800	816	799	810	810	801

6 应用与存在问题

口径 4 英寸(10.16 cm)和 8 英寸(20.32 cm)的 M18 玻璃从 20 世纪 90 年代开始一直用于美国 Lawrence Livermore 国家实验室(LLNL)高功率激光系统的建造。两块 22 cm 口径 TG20 旋光玻璃已用于英国 Rutherford 实验室 Vulcan 高功率激光装置;14 cm 口径 TG20 玻璃已用于法国 CNRS、CEA 的 Luli 激光装置;21 cm 口径 TG20 玻璃已用于中国“神光 II”升级激光系统。

大口径光学系统对光学元件的光学均匀性要求特别严格。光学均匀性的最终体现为透过波前畸变。图 11 为 21 cm 口径旋光玻璃 Zygo 干涉仪测量的干涉图。632 nm 透过波前的 P-V 值为 $\lambda/5$,

1054 nm 的 P-V 值将小于 $\lambda/8$ 。

高激光破坏阈值对高能流密度的激光系统特别重要。LLNL 测定了 M18、M24、M32 玻璃 10 ns 脉宽时的破坏阈值,分别为 43.0 J/cm²、38.8 J/cm² 和 28.1 J/cm²。LLNL 同时比较测定了 M18 玻璃和 TGG 晶体不同脉宽下的激光破坏阈值,结果示于图 12。玻璃旋光材料的破坏阈值大约是晶体材料的 3 倍。上海光机所测定的 TG20 玻璃在 1 ns 脉宽下的破坏阈值为 8 J/cm²,约为 M18 的三分之一,与 TGG 的破坏阈值相近。TG20 和 TGG 的低破坏阈值均起因于制造工艺上的差异。国产旋光玻璃必须在提高破坏阈值方面进行改进,以适应中国高功率激光系统的发展需要。

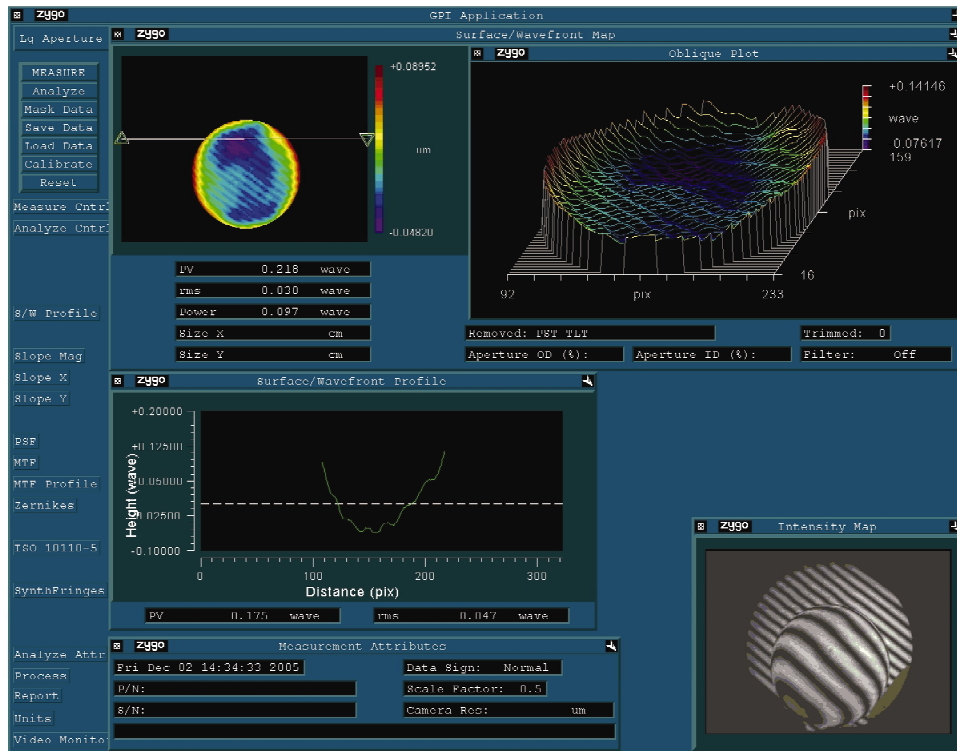


图 11 口径 22 cm TG20 玻璃元件的透过波前畸变

Fig. 11 Transmitted wavefront distortion of a 22 cm aperture TG20 glass disk

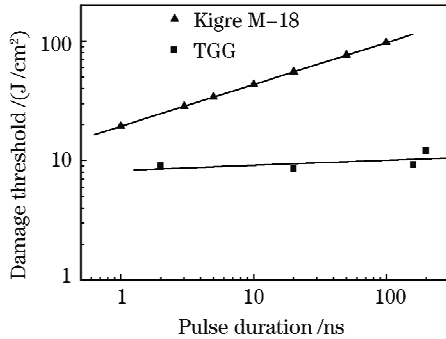


图 12 不同脉宽下 M-18 和 TGG 的激光破坏阈值
Fig. 12 Laser damage threshold of M-18 and TGG at various pulse widths

参 考 文 献

1 H. J. Webber. Faraday rotator materials for laser systems[C]. *SPIE*, 1986, **631**: 75~80

2 Xu Guangxian. Matter Structure(Vol. 1)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1958. 178
徐光宪. 物质结构(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1958. 178

3 Jiang Yasi, M. J. Myers, D. Rhonehouse. High verdet constant faraday rotator glasses[C]. *SPIE*, 1992, **1761**: 268~272

4 Jiang Yasi, M. J. Myers, D. Rhonehouse. Magneto-optical properties of terbium glass[J]. *Chinese J. Lasers*, 1992, **B1(6)**: 513~518

5 Jiang Yasi, Mao Hanfen, Zhou Peiming *et al.*. High verdet constant Tb-faraday rotator glass [C]. *Proceedings of XVII International Congress on Glass, Chinese Building Industry Press*, 1995, **5**: 457~461

6 Zhou Peiming, Wang Biao, Mao Hanfen *et al.*. TG28 Faraday rotator glass[J]. *Chinese J. Lasers*, 1996, **A23(9)**: 857~860
周蓓明, 王 标, 毛涵芬 等. TG28 磁光玻璃[J]. *中国激光*, 1996, **A23(9)**: 857~860

7 Jiang Yasi, J. Zhang, W. Xu *et al.*. Phosphate laser glasses[J]. *J. Non-Crystalline Solid States*, 1986, **80**: 623~629

8 Jiang Yasi, Zhang Junzhou, Xu Wenjiun *et al.*. Preparation techniques for phosphate laser glasses[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 1984, **12(4)**: 494~498
蒋亚丝, 张俊洲, 许文娟 等. 磷酸盐激光玻璃制造技术[J]. *硅酸盐学报*, 1984, **12(4)**: 494~498