

目 录

前 言	(1)
国外激光晶体生长技术发展概况	(2)
各种激光基质材料应用前景的展望	(11)
晶体激光器氧化物材料的制备和性质	(19)
对引上法中支配晶体生长的传递函数的分析	(23)
引上法生长中弯月面的形状和稳定性及其解析近似式的比较	(31)
引上法中的坩埚旋转和晶体生长	(44)
氧化物晶体恰克拉斯基生长的流动转变和界面形状	(49)
提拉生长石榴石过程中的界面转变	(51)
由熔体中生长氧化物晶体的固液界面形状	(54)
坩埚固定情况下受晶体转速影响的提拉法生长模拟	(62)
Y_2O_3 — Al_2O_3 系统相稳定性研究	(69)
钇铝石榴石单晶位错的研究	(79)
掺稀土离子的YAG晶体中 O^- 心的形成	(83)
掺铁族离子的YAG晶体中 O^- 心的形成	(87)
掺钼YAG晶体的吸收光谱	(91)
钇铝石榴石晶体的光吸收和色心	(95)
Nd:YAG晶体的激光特性和Nd浓度的关系	(107)
Nd:YAG激光器的阈值能与钕浓度的函数关系	(112)
钇铝石榴石单晶中 Nd^{3+} 离子的分配系数与结晶条件的关系	(114)
Nd:YAG量子效率的新证明	(116)
具有改进 $^4F_{3/2}$ 态荧光寿命的Nd掺杂钇铝石榴石	(118)
石榴石结构晶体的光谱学研究	(122)
浸渍法液相外延生长 Nd^{3+} 掺杂YAG层	(126)
$YAlO_3$ 晶体结构的精化, 一种有希望的激光材料	(130)
正铝酸钇单晶中的位错	(134)

正铝酸钇单晶中的开裂现象.....	(138)
用定向结晶法培养铝酸钇单晶.....	(143)
固态激光单晶体的制备方法.....	(144)
Ho^{3+} 掺杂的 $\text{Y}_x\text{Er}_{1-x}\text{LiF}_4$ 的Stockbarger晶体生长、光学鉴定和激光性能.....	(145)
区熔 LiRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Er}$)的差热分析研究.....	(150)
反应气氛中碱土氯化物的晶体生长.....	(159)
激光用氟化钇锂的制备和晶体生长.....	(163)
铍酸镧——一种新的稀土离子激光基质.....	(168)
掺杂铜酸铍晶体.....	(171)
正矾酸钇的熔化行为.....	(177)
五磷酸钆激光器评述.....	(179)
优质 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 激光晶体的生长.....	(189)
五磷酸钆的光学性质——一种高钆浓度的激光材料.....	(194)
$\text{NdLiP}_4\text{O}_{12}$ 的晶体结构.....	(199)
$\text{NdNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 激光材料的晶体结构和荧光寿命.....	(204)
$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 的晶体结构和荧光寿命.....	(208)
局部位置对称对高Nd浓度激光材料中荧光寿命的影响.....	(211)
正分稀土激光材料的效率和荧光猝灭.....	(218)

前言

固体激光器从激光器产生以来一直是世界上产量最大的一种激光器,因而世界各国对激光晶体材料的研究一直是十分重视的。有关国外激光晶体生长的概况,本专集的第一篇文章已有详细综述。但就我们接触到的文献来看,应着重向大家推荐的有钇铝石榴石(YAG)、铝酸钇(YAlO_3)、氟化钇锂(LiYF_4)、铍酸镧($\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$)和过磷酸盐类。

钇铝石榴石是当前最主要的激光晶体材料,国内已有许多单位正在进行研究和生产。当前的趋势似着重研制出一套高质量、稳定化生产的工艺流程,同时也在改进晶体光学质量和降低成本方面下功夫。对晶体性能也展开了一些较深入的研究工作。为此,我们在本专集中对YAG的相图、位错、色心、 Nd^{3+} 离子浓度、生长界面、浓度猝灭等几个方面重点地选了一些文章,供大家参考。国外已开展了一些关于 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 薄膜的工作,我们也选了一篇。

国内有些单位认为 YAlO_3 并不具备优于YAG的特性,但从国外的研制情况看(目前已有 YAlO_3 的商品出售),在长脉冲、脉冲Q开关和连续多模输出方面,b轴的 YAlO_3 棒确优于YAG。因而,它仍不失为一种有价值的晶体材料。当前的主要问题是克服孪晶、开裂和色心等影响晶体质量的因素。因而,我们刊出了有关 YAlO_3 结构、位错、孪晶、开裂以及生长工艺等方面的文章。

关于新材料问题,值得向大家推荐的,有 LiYF_4 和 $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ 。 Er^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Nd^{3+} 等掺杂的 LiYF_4 ,可开拓出新的波段,国外已有商品出售。 LiYF_4 激光器有高峰值输出,适中的重复频率,不用频率转换元

件即可在几个波段(例如, $\text{Er}:\text{LiYF}_4$ 可在8.50微米、1.22微米、1.73微米上)上工作。2微米左右对人的眼睛是安全的,所以这类激光器可广泛用于激光测距、激光目标指示,水下传输、眼科治疗等各个方面。因此,我们选了四篇有关 LiYF_4 晶体的文章。晶体的反应气氛生长方法(RAP法)是近几年发展起来的一种新工艺,它可明显地改善晶体的机械强度,光谱特性等,因而我们选了一篇与激光晶体生长有关的碱土氟化物反应气氛晶体生长的文章,以简略介绍这种方法。 LiYF_4 采用RAP方法的具体实验本专集也有介绍。

$\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ 作为高储能晶体是大有希望的(国外也有商品出售),晶体可在1.07微米和1.08微米两个波段上提供偏振输出,斜率效率优于最好的YAG棒。X轴Q开关的最大能量输出是同样尺寸YAG棒的三倍。因而有条件的单位展开对 $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ 的试制工作是必要的。

过磷酸盐类无疑是国际上研究得最多的一种激光工作物质。这是一类崭新的晶体材料。激活离子就是基质的一部分,掺杂浓度为可YAG:Nd的30倍,而不发生荧光猝灭现象,效率很高。这一特性从结构上分析,是Nd的多面体之间彼此隔离得很好,没有共用的氧原子。从结构上去阐明激光晶体的激光发射特性,似乎是目前激光晶体研究工作的一个新动向,因而,我们只是从这个角度选择了几篇有关的文章。要详细介绍过磷酸盐类在篇幅上是不允许的。

由于我们编辑者水平不高,本专集涉及的面又相当广泛,所以在选题、翻译和校审过程中一定有许多错误和不妥之处。望读者

批评指正。凡本专集收集的译文,已在其他杂志上刊载过的,我们就自己的能力所及,尽量作了订正,有不当之处,也望原译、校者提出批评。

本专集的编辑过程中,得到1411所、五

机部209所、山东大学光学系、中国科学院物理研究所以及中国科学院福建物质结构研究所等单位的大力支持,特此致谢。

本刊编辑组

1978年4月10日

国外激光晶体生长技术发展概况

· 张英 学身 ·

一 前 言

目前国外已经实现激光振荡的晶体工作物质已达百余种^[1-7]。按结构分类有刚玉型、石榴石型、钙钛矿型、白钨矿型、氟萤石型、金红石型、钇萤石型、磷灰石型等十几种类型;遍及立方、六方、四方、三方、斜方和单斜等晶系。按化学组成分类有单氧化物、复合氧化物、单氟化物、复合氟化物及各种盐类等。此外还有多晶陶瓷和薄膜晶体激光器等。

晶体激光器的发射波长从0.31微米一直扩展到3.02微米^[7]。工作方式有连续、准连续、高重复频率和不同脉宽的单脉冲等。由于晶体激光器具有结构紧凑、单位体积输出能量或功率大、性能稳定等优点,很受应用单位欢迎。晶体激光器已广泛用于测距、激光雷达、通信、信息处理、全息照相、水下显示、彩色电视、微型加工、打孔和焊接以及医疗等技术中。目前国外市场上已大量出售各种性能较稳定的晶体激光器^[8,9]。红宝石激光器的脉冲能量达1500焦耳^[10],峰值输出功率已达千兆瓦级^[11]。掺钕钇铝石榴石激光器脉冲输出功率已达150兆瓦^[8,9],连续多模输出功率8级串联已达1100瓦^[12],单模输出功率为30瓦左右。0.532微米倍频输出已达2.2瓦^[53]。掺镱氟化钙

激光器,液氮冷却下连续输出达150瓦,脉冲输出达3兆瓦,重复频率为500次/秒^[6]。掺钕氟磷酸钙的效率达8%^[6]。掺钕复合氧化物石榴石连续输出效率达5%^[13]。五磷酸铈激光器效率已达18%^[14],而阈值只有4毫瓦,通过改进有可能降低到1毫瓦^[15]。

随着激光技术在军事、科学研究及工农业生产中的推广应用,对激光晶体提出越来越多的要求。为此,近年来国外不论是工艺方面,还是在材料的探索方面均有较大进展。例如在新材料探索方面出现的高增益材料有硫氧化钬、五磷酸铈、铝酸钇、钆钆铝石榴石等;高贮能材料有氟化铈、硅酸氧灰石、钇铝镓混合石榴石、锗酸铈钡等;另外苏修对于复合氟化物一直比较重视。下面就近年来国外报导较多并引人注意的一些新激光晶体作一扼要介绍。

二 国外激光晶体材料

1. 单氧化物 除红宝石外,还有氧化钇(Y_2O_3)、氧化钬(La_2O_3)、氧化钆(Gd_2O_3)、氧化铒(Er_2O_3)和氧化镱(Yb_2O_3)等稀土氧化物均实现了激光振荡。这类倍半氧化物具有强度大、熔点高、化学性质稳定(La_2O_3 除外)适合于三价稀土离子掺入等特点。其中 $Er_2O_3: Tm^{3+}$ 还

有基质敏化作用, 基质晶格中的 Er^{3+} 离子能把它吸收的能量转移给激活离子 Tm^{3+} , 从而增强后者的发光, 更好地吸收利用泵浦输入。因此, 可能得到较低的阈值和较高的工作效率。但这类氧化物的熔点都很高, 一般是用焰熔法生长, 晶体光学质量不高, 所以近年研究进展不大。如果能在生长方法上加以改进, 这类氧化物晶体还是有发展前途的。近年来出现的硫氧化钬颇引人注目。掺钕硫氧化钬在空气中稳定, 不溶于水, 稀土激活离子在硫氧化钬中的发光效率比在氧化钬中要高。据报道^[16], 当这种晶体的光学质量达到YAG时, 其斜率效率要比YAG高8~12倍。这种晶体是挥发性的, 熔点也较高, 在空气中加热到600℃以上就要氧化, 在真空或惰性气氛中加热到2000℃左右分解析出硫, 所以要在密封坩埚内加压生长。这就给观察和控制带来困难。据报道^[17], 美国原子能委员会支持对这一材料的研究, 1973年已用引上法生长直径6×长8毫米光学质量较好的掺钕硫氧化钬单晶, 但硫挥发问题尚未解决。

除硫氧化钬外, 国外还生长了硫氧化钇。硫氧化钇的熔点比硫氧化钬高, 而且硬度和热导率也大, 可能硫氧化钇比硫氧化钬更好。目前这种晶体还长不大, 生长技术尚待进一步研究。

2. 复合氧化物 有稀土铝石榴石, 如钇铝石榴石、镨铝石榴石^[17, 18]、钆钆铝石榴石^[19]、钇钆铝石榴石^[20]、钇铬铝石榴石^[21]、钇钆铝石榴石、钇钆铈铝石榴石等。其次是稀土镱石榴石, 如钇镱石榴石和钆镱石榴石等。最近又出现一种稀土铝镱混合石榴石, 如钇铝镱混合石榴石^[22, 24]。这类复合氧化物晶体具有硬度大、机械和导热性能优良、化学性质稳定等优点。

钇铝石榴石是1964年研制成功的, 经过十几年来不断改进, 目前该晶体已能稳定大批生产。该晶体今后的发展趋向是进一步改进晶体光学质量、提高效率、降低成本、

拉粗的大晶体, 如直径40×长200毫米的大晶体1971年已有报道^[25]。当前YAG仍居激光晶体的首位^[26]。

钆钆铝石榴石是1974年才见报道的一种新晶体。其物化性能与YAG近似, 但其激活离子的分凝系数比YAG高。提拉法生长 Nd^{3+} 在YAG中的分凝系数约为0.18, 而钆钆铝石榴石中 Nd^{3+} 的分凝系数为0.61, 故生长速率快, 一般拉速为2毫米/小时。初期报道这种晶体的品质因数比YAG: Nd^{3+} 低, 约为后者的0.81倍。目前其光损耗比较大, 阈值较高, 斜率效率也比YAG: Nd^{3+} 低。据称光损耗通过改进还有可能降低。

1972年以来, 国外报道了一种钇铝镱混合石榴石, 是一种中等增益的高贮能激光晶体。其物化性能与YAG相同, 但吸收谱线约增宽4倍, 使与泵浦源的重迭增多, 因而效率有可能提高, 也是一种高贮能晶体。

3. 单氟化物 这类晶体需要在低温下工作, 使用不方便, 而且质地较软, 因此应用受到限制。

4. 复合氟化物 据报道, 它是无序结构的固溶体, 其特点是晶体内有大量(几百个)激活中心。振荡时激活离子之间能产生能量自共振转移。因此, 在掺入激活离子浓度较高的情况下不会发生浓度猝灭。另一优点是在高温下振荡, 特性不变坏。如掺钕氟钇钙晶体, 直到1000K尚能工作, 在450K下仍保持相当高的效率。

值得指出的是, 氟化钇最近几年国外报道较多^[27, 30], 认为是一种有发展前途的中等增益高贮能激光晶体。其特点是荧光寿命长, 约500微秒, 为YAG: Nd^{3+} 寿命的2.5倍、激光跃迁截面大, 约为 3.2×10^{-19} 厘米², 光学强度高, 不怕曝光过久, 用短的紫外光富集的脉冲泵浦晶体不损坏。但效率没有YAG: Nd^{3+} 好。在同样条件下实验, YAG: Nd^{3+} 的效率为1.5%, 而 YLF_4 的效率只有0.82%。据报道, 用 Cr^{3+} 对 Nd^{3+} 荧光敏化和改进晶体光学质量, 该晶体的效率

还有可能提高^[27]。

资料〔57〕报道了一种室温工作0.5445微米的激光材料 $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 。多年来用于水下显示、眼科治疗等需要的绿光激光器,都是将1.06微米激光器经倍频技术转换而成。由于倍频效率低、器件较复杂,给这方面的应用带来困难。 $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 的出现,可以不经倍频,直接提供0.5445微米的绿光激光器,这是很值得重视的。近来又在积极研究 $\text{Li}(\text{Y},\text{Er})\text{F}_4:\text{Tm}^{3+};\text{Ho}^{3+}$ ^[58-62],这种掺 Ho^{3+} 的激光晶体输出波长为2.0654微米,也可以在室温下工作。大气传输研究表明,2微米激光在大气中的散射只有1微米散射的一半,在能见度5公里的雾中2微米传输达67%,比同样条件下1.06微米的传输也稍好一些。对各种典型军事装备目标材料(如:铝、钛合金,水泥等)的反射率研究,特别是这些目标的背景为草地或森林时,2微米波长比1.06微米显示了对比度强的优越性。正在研究的 HgCdTe 红外探测器,通过选择组分($\text{Hg}_{0.53}\text{Cd}_{0.47}\text{Te}$)使光谱响应峰值波长正好落在2.06微米,为这种激光提供了良好的接收器件。此外,2微米波段对于人的眼睛无损伤作用。因此 $(\text{Y},\text{Er})\text{F}_4:\text{Tm}^{3+};\text{Ho}^{3+}$ 的研究成功为激光测距仪和激光目标指示器等提供了一种室温工作、高效率的2.06微米中红外波长的新型激光工作物质。

LiYF_4 属于四方晶系,晶格常数 $a=5.17$ 埃、 $c=10.8$ 埃,密度5克/厘米³,克氏硬度260—350,热导率 15×10^{-3} 卡/厘米·秒·度,热膨胀系数 11.5×10^{-6} /度,熔点830℃。已采用改进了的引上法(TSSG籽晶头部溶液生长法)和温度梯度炉坩埚下降法生长出 $\phi 13-20\times$ 长度70—100毫米的质量较好的晶体。

5.各种盐类 有铝酸、磷酸、锗酸、钒酸、钨酸、钼酸和铌酸等盐类。

1) 铝酸盐系 有铝酸钇、铝酸钪^[31]、铝酸钙^[32,33]、铝酸镧^[34,35]和铝酸铽^[36]

等。这类酸盐系的特点是硬度大、机械性能良好和导热性良好,具有代表性的是铝酸钇。

铝酸钇的物化性能与YAG相近,但由于它是一种正交晶系结构,具有各向异性,因而较之YAG又有一些独特的优异性能。例如,1)增益随棒轴取向而变,因而其增益可调;2)分凝系数理想接近于1,因而能掺入较高浓度的钕或其它稀土掺杂剂,转换效率较高;3)连续激光输出是偏振光,可减少在调制Q开关或倍频器件中的插入损耗;4)晶体生长速度YAG比快,成本低,易拉出掺杂均匀的大型晶体。

资料〔63〕对掺钕铝酸钇和钕铝石榴石在几种激光工作情况下的性能对比评价如下:

- ①长脉冲:在高功率下,b或c轴Nd:YAlO₃棒的性能等于或优于Nd:YAG。
- ②脉冲Q开关:b轴Nd:YAlO₃棒的性能等于Nd:YAG。5×50毫米的c轴Nd:YAlO₃棒输出脉冲~200毫焦耳,对比同样条件的Nd:YAG棒输出脉冲~100毫焦耳。
- ③连续多模:b轴Nd:YAlO₃棒超过Nd:YAG。输出波长为1.0795微米,至少在130瓦以内保持线性偏振。
- ④连续TEM₀₀模:b轴Nd:YAlO₃棒超过Nd:YAG。 $\phi 6.25\times 75$ 毫米的b轴Nd:YAlO₃附加一个热双折射补偿器,可以产生13瓦TEM₀₀模激光,峰间稳定度~2%。

此外,铝酸钇的双折射现象可以减少热光畸变。但是YAP的阈值较YAG高,连续激光输出还不够稳定,破坏阈值较低,这些都需要进一步研究加以克服。

目前YAP: Nd³⁺连续多模输出为100瓦,效率为2%^[37]。另外YAlO₃: Tm³⁺是中红外波长唯一室温工作的激光晶体^[38]。

掺铬铝酸钪是一种高贮能激光晶体。掺入Cr³⁺离子浓度可达1%(原子)而不会引

起浓度猝灭。而红宝石中 Cr^{3+} 离子浓度只有0.05~0.1% (原子), 超过0.1% (原子) 时, 由于 Cr^{3+} 离子之间的相互作用引起浓度猝灭, 从而使荧光时间变短。另外, 在这种晶体内掺 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 作激活离子均已实现激光振荡。

2) 磷酸盐系 掺钕氟磷酸钙的阈值低、增益大、效率高(达8%)和成本低。其致命缺点是基质脆, 加工时容易破碎, 热导率和热弹性模量低, 致使在连续输出功率大于几瓦时晶体就会破坏。因此这种晶体的发展受到很大限制。目前已被硅酸氧灰石晶体所取代。

五磷酸钕(NdPP)是美国贝尔电话实验室1972年首先报道的一种新晶体^[39]。目前美国麻省理工学林肯实验室^[40]和西德马克斯普朗克研究所^[41]等单位已在开展这种晶体研究。其特点 Nd^{3+} 本身既是基质的一部份, 又是激活离子。大家知道, 在晶体基质中激活离子的取代百分比只能在1~2% (原子) 左右, 超过一定浓度就会发生浓度猝灭。因此, 直接用激活离子作为基质的一部分, 不另加“杂质”激活离子, 一般是观察不到荧光的。但五磷酸钕则是一个例外, 人们在这种晶体中不但观察到了荧光, 而且实现了受激发射。NdPP晶体中 Nd^{3+} 浓度约为 $4 \times 10^{21}/\text{厘米}^3$, 比YAG: Nd^{3+} 的最高掺杂量(~1%)高出约60倍*。尽管 Nd^{3+} 浓度很高, 激活离子间的隔离很好, 离子对的相互作用很小, 所以主跃迁的线宽和截面与YAG: Nd的很相似。估计单位长度内NdPP的增益比YAG: Nd^{3+} 要高约60倍*。

晶体的制备是, 将 Nd_2O_3 溶解在 H_3PO_4 中, 然后把溶液放入金坩埚于500℃下加热一周, 获得厚0.1毫米, 边长2~5毫米的棱形晶片。NdPP的性能为: 化学式 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, 空群Pmna, 密度为3.57克/厘米³, $z=4$, Nd浓度为 $3.9 \times 10^{21}/\text{厘米}^3$, 莫氏硬

度为6~7。不溶于所有溶剂, 在空气中直到1000℃仍是惰性的, 在1400℃左右失去 P_2O_5 , 熔融成玻璃。

目前已生长 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 、 $(\text{Nd}, \text{Y})\text{P}_5\text{O}_{14}$ 、 $(\text{Sc}, \text{Nd})\text{P}_5\text{O}_{14}$ 、 $(\text{La}, \text{Nd})\text{P}_5\text{O}_{14}$ 等晶体。这些晶体的另一优点是阈值低, 由掺少量Sc的 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 晶体做成的激光器, 用氩激光器泵浦, 室温下获得连续振荡, 在损耗小的同轴腔中连续振荡阈值只有4毫瓦。据报道, 在理想的泵浦条件下, 阈值还可以降低到1毫瓦**。激光器的效率约为18%。对小型激光器和集成光学来说, 这种晶体是很有应用前途的。

将激活离子以特定的计量比构成基质晶体自身的组分, 基质材料包含有激活离子掺杂剂, 这是人工生长激光晶体的富有希望的新途径。看来可能引起一股研究热潮。新近又有钨酸钠钕($\text{NdNa}_5(\text{WO}_4)_4$)^[54]钛铝石榴石($\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)^[55]及硼酸铝钕($\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$)^[56]等的报导。这方面的动向值得重视。

3) 硅酸盐类 硅酸氧灰石是美国西屋电气公司在氟磷酸钙基础上发展起来的一种新晶体。它在结构上与氟磷酸钙相同, 因此保持有FAP钕值低, 效率高的优点, 但硬度、抗畸变和抗破坏能力都有了较大提高。目前曾对硅酸氧钪钙、硅酸氧镧钙和硅酸氧镧铈等晶体进行了实验研究。发现硅酸氧镧钙(熔点2170℃)是一种比较有前途的激光晶体。据报道, 这种晶体单位体积的贮能容量约比YAG: Nd^{3+} 高5倍。硅酸氧灰石为测距和照明提供了平均功率高的激光晶体。

1973年苏修报道了一种掺钕硅酸镧激光晶体^[42]。这种晶体是按1:1的 Y_2O_3 : SiO_2 系统生长成的, 其熔点为 $1980 \pm 30^\circ\text{C}$ 。透光波段0.18~4.9微米。在室温和77K下 Nd^{3+} 在这种晶体内有两族跃迁谱线, 其一 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 主跃迁谱线波长为1.075微米。其次是 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁, 波长为1.36微米。此外,

* 一般为30倍——编者注 **有0.45毫瓦的报导——编者注

还生长了掺 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 的硅酸钪晶体。

4) 铈酸盐 有铈酸锂, 铈酸钙, 铈酸钙钡和铈酸镧等。这种晶体兼有激光和非线性倍频两种性能, 用这种晶体作成的激光器称为自倍频激光器。近年来国外对这种晶体给予注意。已制成的掺铈铈酸锂激光器, 发射波长为1.0846微米, 室温下脉冲阈值为3.5焦耳, 荧光寿命为85微秒。掺铈铈酸锂77K下脉冲阈值为220焦耳, 波长1.8532微米, 二次谐波波长为0.9266微米。

5) 铍酸盐 美国阿利德化学公司材料研究中心近来报道了一种新的激光晶体铍酸镧 ($\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$)^[65, 66]。它属于单斜晶系(空间群C2/c), 其结构由畸变的角均分 BeO_4 四面体的三维网络构成。在 BeO_4 四面体中嵌鸟笼形非对称 La^{3+} 格点(点群 C_1)并由10个氧原子不规则地配位。 La^{3+} 的离子半径大, 可做为稀土掺杂格位, 而在 $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ 中, La^{3+} 的大原子量被 Be^{2+} 的小原子量和高克分子含量所抵消, 因此提供了一种机械性能和热传导性能优良、且易于掺杂和生长的基质晶体。初步研究表明掺铈铍酸镧可以在室温下连续工作, 并在长脉冲和Q开关工作方式下显示了高效率和高能量贮存, 输出为线性偏振, 接近TEM₀₀模。

铍酸镧的优良性能为探索轻金属盐类做为激光基质材料提供了有希望的前景。

6. 多晶陶瓷^[43, 44] 这种多晶陶瓷激光材料是用传统的陶瓷烧结方法制成的。材料组份为氧化钇89%克分子、氧化钪10%克分子和氧化铈1%克分子。这是一种有发展前途的中等增益的激光材料, 可用于高贮能Q开关激光器。其优点是工艺简便、价廉, 能掺高浓度的稀土杂质, 据称可达10%。热导率比铈玻璃高5倍, 但只有YAG: Nd^{3+} 的一半。用 $\phi 6 \times 76$ 毫米的掺铈多晶陶瓷棒测量, 效率为0.1%, 激光阈值在28~60焦耳之间。这种材料还可用作高功率激光器的窗口材

料。

散射损耗大(每厘米约2%)是这种材料的主要问题。据报道通过工艺上的改进, 这种散射损耗有可能减小每厘米为0.2%。

7. 薄膜激光器^[45, 46] 最近美国贝尔电话实验室用液相外延技术在YAG晶体衬底上生长出掺铈铝石榴石和掺铈钪铝石榴石单晶薄膜。在YAG: Nd^{3+} 单晶薄膜中, 77和300K下观察到 Nd^{3+} 相应于 $^4F_3/2 \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁, 波长1.08微米, 荧光寿命150微秒。用银镀膜反射镜时, 长7.2毫米和厚153微米的薄膜激光器300K下脉冲阈值为34焦耳。在YAG: Ho^{3+} 单晶薄膜中, 77K下观察到 Ho^{3+} 相应于 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁的脉冲和连续振荡波长为2.1微米。用银反射镜时, 这种激光器的阈值为70焦耳。这种薄膜激光器是最近一个发展动向。

资料[67]通过对现有激光晶体材料的综合质量评价认为, 周期表中第Ⅲ族元素的简单或复合氧化物材料的特性证明是目前现有材料中最有希望的。这些化合物是指: YAlO_3 , GdAlO_3 , LaAlO_3 , LaScO_3 , YScO_3 和 LaGaO_3 等。从它们中选择最好的一个还待进一步研究。对于探索新材料, 注意到研究一系列其他的化合物, 它们中寄予很大希望的是由稀土离子和I、II、IV族的不变价元素组合成的化合物, 再加上考虑介于晶体中置换离子与化合物中相对应于铈的晶格位置关系的要求, 由周期表中初步分析可给出下列组合:

第I族: LiRE^*O_2 。

第II族: BaY_2O_4 , BaLa_2O_4 , ScY_2O_4 , ScGd_2O_4 , SrLa_2O_4 。

第IV族: $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 。

资料[68]除了认为铝酸钇可能成为YAG的潜在的代替者以外, 对 YVO_4 寄予很大重视。因为 $(\text{VO}_4)^{3-}$ 离子能吸收并转移能量给 Nd^{3+} , 是一种引人注目的基质敏化材

*RE代表稀土元素。

料。但这种材料的化学分解引起的不稳定性问题尚待进一步研究改进。该资料作者对于探索1.06微米以外的新的频段的固体激光工作物质给以高度重视。

三 国外激光晶体生长技术的进展

作为激光工作物质要求晶体材料应具有优良的光学均匀性和大尺寸,这是许多激光晶体存在的重大技术难关。激光技术的发展促使对晶体生长技术进行深入的研究和改进,这期间晶体生长技术获得较大进展,今后将有更大的发展,以适应激光技术的需要。兹将发展动态概述如下:

1. 已报道的激光晶体绝大多数采用引上法生长。用引上法生长激光晶体有一系列工艺上的改进,值得注意的有以下几点:

1) 普遍采用感应加热、铌坩埚生长系统。调节温场的手段有改变坩埚形状、屏蔽器结构和采用后热器。对于倍频晶体则采用生长和退火一体化的生长退火系统。

2) 坩埚多为平底结构,报导的壁厚一般较薄(1~2毫米),用铌坩埚(熔点2450℃)已能生长熔点高达2180℃的晶体(硅酸氧铌)。

3) 感应加热源多采用10千赫和405千赫的感应加热设备。据报道采用10千赫设备除自动控制比较方便外,对减小熔体液面径向温度梯度和延长坩埚寿命有好处^[17]。

4) 生长自动控制技术方法很多,对于光学晶体的生长,比较突出的报道是自动控制直径^[47]。

目前在生产和研究晶体的自动控径技术中采用较多的有称重法(用电子秤称量坩埚和熔料重量,或称量晶体和拉晶杆重量)和激光控径法。这些方法都已实际应用,称重法应用较多。采用自动控径技术后,不仅大大减轻了人工控制生长晶体的劳动强度,而且使晶体的成品率和晶体质量都有显著提

高,例如资料[64]报道,采用称重法控径技术生长钽铝石榴石,适当地控制晶体直径的变化,可以改变生长界面,从而消除小晶面形成的核心。

2. 生长高熔点晶体的无坩埚方法颇受重视。由于对高熔点激光晶体的探索很吸引人,促使研究无坩埚浮区法生长技术。用浮区法生长高熔点晶体的关键问题是加热源的选择,已有报道的电子束、空心阴极、氙灯或卤化物灯光聚焦、电弧等离子体、火焰以及用二氧化碳气体激光加热熔区。为了保证良好的晶体质量和减少主加热源的困难,一些报道中注意采用适宜的辅助加热源。目前生长高熔点晶体的直径仍然受到限制(一般5毫米左右)。这种生长方法尚处于实验室研究阶段。

值得注意的是取引上法与浮区法之所长发展了一种新的生长方法,叫做基座法(Pedestal技术)。这种方法是用电子束加热一直径较大的多晶棒基座,使基座顶部产生一熔融区,在此熔区引晶提拉单晶。国外已用此法生长直径40×长900毫米的大尺寸、电阻率均匀、无氧和碳污染的优质硅单晶成功^[48]。这种方法如能选择适宜的加热源,有可能用于研究高熔点激光晶体。

3. 熔盐法在六十年代末期针对生长大尺寸的石榴石晶体曾有一系列工艺技术改进的报道。近来这种方法用来探索新的光学晶体报道较多。

4. 温度梯度和坩埚下降法虽属比较老的晶体生长方法,仍然值得重视。硫氧化钬最初就是用这种方法生长的。这种方法有可能用来生长大直径晶体。1971年美国某陆军研究中心用这种方法生长出直径150×高68毫米,重达4.5公斤光学质量良好的白宝石单晶^[49]。

最近报导^[50],这个研究中心又用降温法研究直径3吋的不掺杂YAG单晶成功。正在研究掺钕的YAG,以便为常规武器装备提供廉价激光工作物质。其途径就是用降温

法生长大直径晶体,可以加工多根激光棒,从而降低成本。据报导所用的方法是在真空石墨加热器的温度梯度炉中,把材料放在带有锥形底的钼坩埚内,加热到 $\sim 2100^{\circ}\text{C}$,精密控制降温。生长速率约为1.5毫米/小时,初步实验认为生长掺钕YAG“非常有希望”。

5. 用外延技术生长激光晶体,六十年代中期曾有用气相法生长优质红宝石的报导,但生长速率慢,用它生长大尺寸晶体不适宜。随着微小型激光器和集成光学的发展,外延技术又受到重视。近来国外已用液相外延技术在YAG衬底上生长出掺钕和钕的钇铝石榴石薄膜激光器。

6. 对于非固液同成分晶体,一向认为人工生长有困难,近来已有突破。用引上法,坩埚下降法和浮区法生长非固液同成分晶体,在理论和实践上都已获得解决^[51]。

引上法生长固液同成分晶体,是在生长界面保持恒定条件下进行的。欲生长非固液同成分晶体(例如包晶),则生长界面的温度可按所生长材料相图的析出线降温,使所生长的材料维持稳定的液相过饱和。在与析出量相适应的生长速率下,即可由液相提拉出包晶单晶。依同样原理也可用坩埚下降法生长非固液同成分晶体。

据报道^[52],根据相图的杠杆定律,用浮区法不仅能生长非固液同成分晶体,还能生长控制组份的,少量掺杂的固溶体,此外浮区法还可以在低温下生长出高熔点晶体。

这些新的晶体生长方法的建立,将给探索新的激光晶体提供有利的条件。

四 结 语

综上所述,展望国外激光晶体生长技术的发展动向可大体归纳如下:

1. 钕铝石榴石目前仍然是最好的激光晶体。它已经基本上达到成熟阶段,许多科研单位已不再对这一晶体投入研究力量,一些

公司已大批生产。前一阶段YAG的研究动向是:1)通过双掺杂离子,借助体积补偿、晶格点阵扩展以及杂质敏化作用以提高晶体的激光效率。多掺杂研究对提高效率确有一定效果,但也可能带来一些热导率下降,线宽增大的不利因素;2)改进晶体生长的工艺条件以求提高YAG晶体的光学均匀性,使之产生高功率TEM₀₀模基频(1.064微米)和倍频(通过二次谐波发生器变为0.53微米)连续输出,以便为全息照相技术等应用提供连续倍频单模光源^[53];3)研究生长优质大尺寸(大直径)晶体以提高产量,降低成本。这方面的努力不限于引上法,而且正在探索用温度梯度炉降温法生长大直径的掺钕YAG单晶。

2. 钆酸钇是目前除YAG以外最受重视的激光晶体。初期曾以重大突破的姿态出现,但一度受到生长困难(生长时容易产生孪晶和开裂)的挫折,这一困难现已克服。这一晶体由于其各向异性所带来的某些独特性能仍需进一步深入研究。有可能在发掘它的特点中逐步在某些应用方面部分替代YAG。

3. 探索新材料的努力是不遗余力进行着,但至今尚无重大突破。探索的主要目标大体上有以下四个方面:

1) 高增益激光晶体,要求这类材料的跃迁截面大、增益高,在连续工作时阈值低、效率高。比较受到重视的有硫酸钬、五磷酸钆和钆铈铝石榴石等,目前都处于生长研究阶段;

2) 高储能激光晶体,对这类材料要求荧光寿命长、荧光线宽大、抗光功率破坏阈值高、饱和功率高、适于高功率脉冲调Q高储能工作。正在研究的有硅酸氧灰石、钇镱铝混合石榴石、氟化钇锂和铍酸钬以及多晶陶瓷等,这些材料还不能与钨玻璃相比。

3) 开拓激光新波段,随着非线性光学的发展,多次倍频和参量振荡技术使激光波长范围扩大,希望有更多波长的激光晶体。目前是利用已有基质晶体掺入其它激活离

子,报道较多的是 Tb^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 等。这些激活离子多数工作在低温,只有少数晶体适于室温工作,例如: $LiYF_4$: Gd^{3+} : Tb^{3+} (0.5445微米)、 $LiYF_4$: Er^{3+} (0.85微米)、 $YAlO_3$: Er^{3+} (0.851,1.663微米)、 $Li(Y,Er)F_4$: Tm^{3+} : Ho^{3+} (2.0654微米)、 $YAlO_3$: Cr^{3+} : Tm^{3+} (2.348微米)等。这些新波段的实际应用已逐渐开展起来,为固体激光器扩大应用领域打开了新的前景。

4) 特种激光器用晶体,如微小型激光器和薄膜激光器用晶体以及能在高温下工作的激光晶体,还有像铌酸锂所具有的自倍频晶体等,随着基础研究的深入,具有新颖性能和用途的激光晶体将会出现。

4. 近来对晶体生长方法的研究与发展很活跃。这是由于一方面希望对现有晶体进一步提高质量、增加产量和降低成本,另一方面也是为了努力探索新材料提供更有效的手

段。值得注意的动向是: 1) 用温度梯度炉降温法生长大直径的红宝石、YAP、YAG或做大规模集成电路基片用的镁铝尖晶石等有可能投入大批生产,以大大提高产量降低成本; 2) 用比较满意的加热方式(必须附有适宜的辅助加热)以浮区法或基座法研究高熔点激光晶体可能有所突破; 3) 随着集成光学的发展,在外延光学薄膜技术和生长微小型激光工作物质方面有可能掀起热潮。

十几年来,国外在激光晶体生长技术方面的研究活动一直是比较活跃和发展较快的。我们遵照毛主席关于“认真学习外国的好经验,也一定研究外国的坏经验——引以为戒”的伟大教导,收集和评述了有关的一部分国外资料,供有关同志们参考。由于我们的思想和业务水平很低,错误和不妥之处一定不少,请予批评指正。

参 考 资 料

- [1] А.А. Каминский и др, Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, Т.6, №4, 629-696, 1970.
- [2] А.А. Каминский и др, Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, Т.3, №3, 417-463, 1967.
- [3] А.А. Каминский и др, Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, Т.1, №12, 2049-2087, 1965.
- [4] J.R. Thornton et al, Applied Optics, Vol.8, №6, 1087-1102, 1969.
- [5] Editor, Robert J. Pressley, Handbook of lasers with selected data on optical technology, 371-417, 1971.
- [6] Ю.К. Воронько и др., Спектроскопия лазерных кристаллов с ионной структурой, Т.60, 3-30, 1972.
- [7] 激光与红外, 第七期, 17~31, 1971.
- [8] Electro-Optical System Design №9, pp. 26, 1972.
- [9] Electro-Optical System Design, №12, pp.27, 1973.
- [10] 国外激光, 第三期, 1~16, 1973.
- [11] 国外激光, 第三期, 1~6, 1974.
- [12] 激光与红外, 第十一期, 1~10, 1973.
- [13] L. J. Johnson et al., Appl. Phys. Letters, V. 8, №8, 200-202, 1966.
- [14] H. R. Weber et al., Appl. Phys. Letters, V. 22, №10, 534-536 1973.

- [15] W.W. Kruhler et al., Appl. Phys. V.2, №6, 335-338, 1973.
- [16] R.V. Alves et al., J. of Appl. Phys. V.42, №8, 3043-3048, 1971.
- [17] З.Г. Азаматов и др., Кристаллография, Т.15, №4, 827-828, 1970; Mater. Res. Bull. Vol.8, №12, 1421-1426, 1973.
- [18] А.А. Каминский и др., Письма в ЖЭТФ, Т.16, Вып.10, 548-551, 1972.
- [19] C.D. Brandle et al., IEEE J. of Quant. Elect., QE-10, №1, 67-71, 1974, (见激光与红外, 第九期, 13-17, 1974.)
- [20] С.А. Недилько и др., Изв. АН СССР, Неорган. Матер. Т.10, №5, 940, 1974.
- [21] А.М. Голуб и др., Изв. АН СССР, Неорган. Матер. Т.10, №3, 493-495, 1974.
- [22] L.A. Riseberg et al., Appl. Phys. Letters, V.23, №3, 127-129, 1973.
- [23] W.C. Holton et al., J. of Appl. Phys. V.45, №2, 873-881, 1974.
- [24] AD-783, 842 (1973).
- [25] P.F. Reft et al., J. of Crystal Growth, V.13/14, №5, 268-271, 1972.
- [26] Laser Focus, №7, 36-38, 1972.
- [27] E.J. Sharp et al., J. of Appl. Phys. V.44, №12, 5399-5401, 1973.
- [28] AD-729, 301
- [29] AD-726, 360
- [30] AD-731, 742.
- [31] USP 3,550,033
- [32] BP 1,136,476
- [33] А.М. Кеворков и др., Изв. АН СССР, Неорган. Матер. Т.9, №1, 161, 1973.
- [34] X.C. Багдасаров и др., Кристаллография, Т.17, №2, 415-417, 1972. (见激光与红外, 第七期, 8-9, 1972).
- [35] C. Delalande et al., Opt. Commun. V.7, №1, 10-12, 1973.
- [36] А.А. Каминский и др., Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, Т.9, №10, 1839-1840, 1973.
- [37] P.F. Moulton, NEREM 73 Record Part 3, Infrared, pp. 11-20 1973.
- [38] L.G. Deshazer, Electro-Opt. System Design, V.6, №1, 27-29, 1974.
- [39] H.G. Danielmeyer et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-8, №10, 805, 1972.
- [40] H.Y-P Hong et al., Mat. Res. Bull. V.9, №2, 179-189, 1974.
- [41] K.R. Albrand et al., Mat. Res. Bull. V.9, №2, 129-140, 1974.
- [42] X.C. Багдасаров и др., ДАН СССР, Т.212, №6, 1326-1327, 1973.
- [43] Laser Focus, №7, 36-38, 1972.
- [44] C. Grškovish et al., J. of Appl. Phys. V.44, №10, 4599-4606, 1973.
- [45] J.P. Van Der Ziel et al., Appl. Phys. Letters, V.22, №12, 656-657, 1973, (见激光与红外, 第一期, 28-30, 1974).
- [46] W.A. Bonner, J. Electron. Mat. V.3, №1, 193-208, 1974.
- [47] Electronics, №3, 29, 1973.

Bell Lab. Record, No.1, 1973.

[48] T.F. Ciszek, J. Crystal Growth, V.12, 281-287, 1972.

[49] D. Viechnicki et al., J. Crystal Growth, V.11, 345-347, 1971.

[50] Army Research and Development 9-10, p.10, 1974.

[51] R. Leckebusch et al., J. Crystal Growth, 16(1972)10-16.

[52] T.Y. Tien et al., J. Crystal Growth 16(1972)177-180.

[53] Ken-Ichi Hori et al., Fujitsu Scientific and Technical Journal 12, 105-122, 1973.

[54] H. Y-P. Hong et al., Mat. Res. Bull., V9, No.4, 775-780, 1974.

[55] А.О.Иванов и др., Квантовая Электроника, т.2, No1, 186-188, 1975.

[56] H. Y-P. Hong et al., Mat. Res. Bull. V. 9, No.12, 1661-1666, 1974.

[57] H.P. Jenssen et al. Digest of technical papers CLEA-1973 IE-

EE/OSA, Washington, May-June 1973, P.47.

[58] E. P. Chikels et al., IEEE QE-8, 1972, 225.

[59] D.A. Jones et al., J. Crystal Growth, 30, No.1, 1975, 21-26.

[60] R. Urin, ACCG III, Stanford University July, 1975.

[61] D. P. Dever, IEEE QE-11, 1975, 13D.

[62] AD 726360, AD 729301, AD755530, AD785669.

[63] AD746032

[64] G. Zydzik, Mat. Res. Bull., Vol. 10, 1975, 701-708.

[65] USP 3866142

[66] R. C. Morris et al., Appl. Phys. Letters, 1975, Vol. 27, No. 8, 444-445.

[67] P.A. Arsenve et al., Kristall und Technik, 10 6, 1975, 643-655.

[68] R.R. Monchamp J. Solid State Chemistry, Vol. 12, No. 3-4, 1975, 201-206.

各种激光基质材料应用前景的展望

P.A. Arsenev, E.I. Kamensky, A.V. Potyemkin

摘要：本文讨论了用来做量子放大器激活元件的各种不同材料的应用前途。对技术上用的激光器所用到的各种激光介质晶体，作了评价。讨论了材料性质对其应用前途的影响，并对计算结果进行了分析。

1. 引言

量子电子学的发展，促进了探索新型激光材料的研制工作。为了估价这种或那种材

料的应用前途，必须做一些通常费时又费钱的研究工作。而且，这类研究工作常常不能提供关于某种材料实用价值的可靠答案。材料的实际价值，即材料的“质量”，不仅取

决于它的物理化学性质,而且也取决于制备该材料的工艺技术水平,以及许多其它因素。对于那些用来制备预定用途激活元件的各种材料,若能得到明确的综合质量指标,就会使寻找新装置和新器件最佳方案的工作大大简化;而且在制造和掌握这些装置和器件时,既省时间,又降低成本。

为综合评价现有的及未来的激光材料的质量,我们采用了前人设计的方法(Artis-tov, Kamensky)。按照附录中所提供的这种方法,根据对任一具体装置所提出的要求,列出了对其激光基质材料的要求。每种材料都用称之为广义质量级别的数值 Q_L 来评价。而 Q_L 则取决于极限要求、客观评价的诸特性以及按照解决一系列问题时应加以考虑的排列次序来决定(详见附录)。

2. 确定激光晶体的质量特性

目前,已知有100多种材料能产生激光振荡(Kaminsky)。大约20种离子可作这些材料的激活剂,有代表性的是过渡金属、稀土元素和锕系元素。

因为不同的应用范围要求激活元件具有不同的、甚至常常是相反的性质,所以需要列出具体的应用的基本要求,以便获得某种激光材料实用价值的正确评价。

本文讨论技术上应用的激光器,或这样一些设备中使用的激光器:在那里,输出功率、能连续或脉冲工作、工作可靠且简便基本考虑。应强调指出,对于任何一种激光应用,只要能足够精确地规定其选择标准,都可采用这种评定方法。

我们首先列出对激活离子的要求(Ra-btsev):

1. 对大多数实际应用,离子能级结构必须能以四能级方式在室温下工作。

2. 激活离子有效吸收截面的最大值应当在所用泵浦源的辐射范围之内。

3. 在制备激活元件的各个工艺阶段以及各种使用条件下,离子的价数都应当保持不变。价数的任何变化都会导致附加的晶格吸收、激活元件发热和效率下降。由于存在价数可变的激活剂离子而造成的点缺陷,也会导致类似结果。

4. 由亚稳能级造成的吸收必须在它的最大值上。

5. 激活剂和被替代的基质离子二者离子半径的关系,必须在哥耳什密特(Goldsc-hmidt)规则所确定的范围之内。

6. 激光振荡波长应满足对任一具体仪器提出的要求。

从上述假定出发,可用作激活剂的离子数目就大大减少。大部份价数可变的铁族元素离子(锰、钒、铁、铜),以及大多数在室温下不能工作的稀土族离子,均可不予考虑。

铬离子 Cr^{3+} 的情况稍有不同,它的特点是离子半径小($0.55 \text{ \AA}$),因此能掺入高热导率的基质,如 Al_2O_3 之中。这种离子的缺点(三能级方式工作、阈值高)现在已由红宝石的良好导热性(使它能大量散发热量)而得到近乎满意的补偿。用铬作低热导率基质的激活离子,大概是没有希望的。

考虑到上述要求,我们可以断定,目前最佳的激活剂是钕离子 Nd^{3+} 。这种离子能以四级能系统在室温下连续或脉冲工作,它只有三价的才稳定。掺钕的激活元件阈值较低,效率很高,并且它的激光振荡波长同大气的透明窗口紧密吻合。

若需把激光用于水中,则Tb和Dy离子就有相当用处,它们在光谱兰色区有很强的辐射线;但此时,离子类型的选择还应根据对特定仪器的一系列更完备的要求来确定。注意,如果有办法能精巧地把钕离子掺入基质,那末掺入Tb和Dy离子就决不会存在任何新的技术困难。

综上所述,我们可以进一步寻找掺钕离子的最佳基质材料,以供选用。

根据上面的假设,编制了下述初步表格,这个表格汇列了待评材料的十四种基本质量特性:1.热导率;2.用人工方法生长大块晶体的可能性;3.热膨胀系数;4.被替代离子和激活剂二者离子半径的关系以及二者价数的关系;5.熔点;6.损耗系数 β ;7.抗腐蚀性媒质的能力;8.原料的利用率和价格;9.光学均匀性;10.折射系数;11.硬度;12.利用能量传递过程的可能性;13.在激活离子吸收线之外的透明度;14.激活离子的折合吸收。任一特性的任何变化都可能使材料质量变好或变坏。根据这个性质,可把它们分成五组(见附录)。每种特性的组别见表2。

在所列举的特性中,有四种属于临界特性,即若它们的数值超出某一规定界限,那末这种材料就无用。

1.对于所研究的激光器,热导率基本上决定了能否得到很大的辐射功率。取玻璃热导率的数值 $\left(0.9 \frac{\text{瓦}}{\text{米} \cdot \text{度}}\right)$ 作为最低许可值(Thornton等)。

2.能否用人工方法生长单晶。目前下列方法被认为是切实可行的:引上法、区熔法和冷坩法(用于简单氧化物)。维尔纳叶(Verneuil)法由于花钱少且有可能得到大单晶,也有某些实际应用。但由于用这种方法生长的晶体质量差,控制过程中出现许多困难,以及其它一些弱点,使它逐步被其它方法所代替。

3.基质中离子的同晶型替代条件由哥耳什密特(Goldschmidt)规则决定。所以,可利用系数

$$\gamma = \frac{15 - |\Delta R|}{15}$$

恰当地估算这一临界特性。式中 ΔR 是离子半径的百分率差值。

价数关系的影响可用下述不连续函数计算:

$$\delta(V_+, V_-) = \begin{cases} 1 & \text{当 } V_+ = V_- \text{ 时} \\ 0 & \text{当 } V_+ \neq V_- \text{ 时} \end{cases}$$

式中, V_+ 是替代离子的价数; V_- 是被替代离子的价数。

4.根据理论计算(Michaelyan等)和现有的实验数据,在激光波长上损耗系数的极限值是 0.1厘米^{-1} 数量级。

光学均匀性指标用气体激光束扩散值来表征(Bass, Weber)。

折合吸收值为

$$F_r = \frac{1}{n_0} \int_{\Delta\lambda} K(\lambda) d\lambda$$

式中, $K(\lambda)$ 是该波长上的吸收系数, n_0 是激活剂浓度。积分在整个抽运带 $\Delta\lambda$ 上进行(Voronko等,1966)。

材料化学稳定性的数值判据用该化合物在水中的溶介度来表示。

其它特性及其数值就无需任何解释和说明了。

3. 激光材料质量级别的计算

为准备计算 Q_L 用的原始材料,将上述特性表分发给研究激光器和激光材料的最主要的研究者,请他们对这些特性作必要的删削和补充,并按它们的重要性排列次序。从25位专家那里得到的经验性评价及其统计处理结果列于表I,表中着重指出了从事激光材料生产和研究的八位资历最高的专家所作的评价。

不难看出,这组激光材料专家与更广泛的一组专家所排列的次序十分接近。从表I显而易见,激光材料学科方面的专家们倾向于强调由材料物化常数决定的特性,而降低取决于生长技术特性的重要性;同样明显的是,激光器方面的专家却倾向于挑选出那些决定激活元件质量的参数。

为计算 Q_L 而选出的必要特性之数值见表2。表中包括了各类最典型激光材料的特

表 1 使用评价者评定的质量特性排列次序

专家	8位专家	25位专家	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次	次序	平均轮次
----	------	-------	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	------

1. 热膨胀系数
2. 热膨胀系数
3. 离子导电性
4. 光学均匀性
5. 长单晶的可能性
6. 折射系数
7. 吸收谱线外的透明度
8. 抗腐蚀性媒质的能力
9. 激活离子的折合吸收
10. 利用能量传递过程的可能性
11. 原料成本
12. 莫氏硬度
13. 熔点
14. 激光波长上的损耗系数 β

表2 一些激光材料的参数

序 号	特性编号		特性组	质 量 特 性											
	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	5	4	2	3	4	5									