

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

(内部资料)

083

69

1974

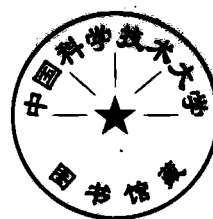
中国科学院上海光学精密机械研究所

研 究 报 告 集

第 二 集

激 光 钕 玻 璃

(内 部 资 料)



1 9 7 4

毛主席语录

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我国人民应该有一个远大的规划，要在几十年内，努力改变我国在经济上和科学文化上的落后状况，迅速达到世界上的先进水平。

前 言

遵照毛主席“人类总得不断地总结经验”的教导，我们编辑了这本研究工作报告集，主要收集了自无产阶级文化大革命以来有关钽玻璃方面的研究报告，共32篇。“革命就是解放生产力”，批判了修正主义科研路线，广大工人和科研人员遵循毛主席的无产阶级革命路线，使钽玻璃的研制工作在深度和广度上都有了一定的发展，本集选编的报告反映了这段时期钽玻璃研制工作的历史概貌和成果。《代绪论》扼要地介绍了本报告集的主要内容，概括了我国钽玻璃研制工作的近况，简单地综合了国外钽玻璃的研究动向，分析了钽玻璃发展中的一些问题，提出了展望。希望能帮助读者在阅读本报告集时，对钽玻璃的研制先有一个简要的全面认识。按照报告的内容，全集大致可分为三大部分：第一部份是有关钽玻璃品种的发展，共4篇；第二部份是有关钽玻璃的性能测试和研究，共18篇；第三部份是有关钽玻璃制造工艺方面的改进，共9篇。在附录中列出了几种激光钽玻璃的物理和化学性质。本集中不少报告是前几年的工作总结（每篇末都注明了工作时间），有些是阶段试验总结，它反映了我们工作发展的历史过程。当前钽玻璃激光器中暴露出来的不少有关工作物质方面的问题，急待我们去解决。我们编辑这本报告集的主要目的就是总结经验，以利再战，以便能尽快地赶超国际先进水平。

随着无产阶级文化大革命斗、批、改的深入发展，不少科研人员到工厂，与工人相结合，组织钽玻璃会战，因此本报告中很多研究报告是参加协作和会战各单位的集体研究成果。在编写过程中还有很多不完整和欠妥的地方，希望各协作单位提出意见。由于编者水平有限，有错误和不当之处，欢迎读者批评和指正。

编 者

一九七三年

目 录

激光钕玻璃研究的近况和展望(代绪论)	(1)
N ₀₃ 型激光钕玻璃定型试制总结	钕玻璃试制组(14)
N ₀₇ 型激光钕玻璃定型试制总结	钕玻璃试制组(24)
低热膨胀激光钕玻璃的研制	钕玻璃试制组(32)
重复频率器件钕玻璃的研制	钕玻璃试制组(40)
掺钕高二氧化硅玻璃的荧光和激光	钕玻璃试制组(51)
掺钕磷酸盐玻璃的荧光和激光	蒋亚丝(57)
掺钕硼酸盐玻璃的钕光和激光	胡和方(60)
无机玻璃基质对 Nd ³⁺ 离子光谱和发光特性的影响	干福熹 姜中宏 肖浩延(63)
钕离子在硅酸盐玻璃中的能级和受激发射截面	陈述春(72)
钕玻璃的发光寿命	光检测测试组(80)
掺钕硅酸盐玻璃的发光寿命变化规律及其计算方法	干福熹(87)
钕玻璃增益系数的测量	检测测试组(94)
钕玻璃的紫外辐照着色	李锡善 黄国松(101)
钕玻璃的劣化	检测测试组(109)
钕玻璃辐照效应的顺磁共振研究	邓 和(117)
钕玻璃的热光性质	检测测试组(123)
钕玻璃激光棒动态光学畸变的观察	检测测试组(128)
光泵感生热应力及其对激光束散的影响	陈世正 黄国松(134)
钕玻璃的激光破坏	检测测试组(142)
钕玻璃在高功率激光作用下的破坏	检测测试组(154)
钕玻璃的光学质量对激光输出特性的影响	戴凤妹 李仲伢(159)
大尺寸钕玻璃棒的光学质量检验及其与激光输出特性的关系	李锡善 蒋安民 夏青生(167)
钕玻璃质量的改进	钕玻璃会战组(182)

几年来熔制钹玻璃的耐火材料工作	钹玻璃坍塌会战组(195)
含钛刚玉叶浆的制造	刚玉叶浆会战组(201)
高纯莫来石的合成	钹玻璃坍塌会战组(206)
低铁高岭土坍塌	钹玻璃坍塌会战组(214)
钹玻璃中消除条纹的试验	钹玻璃会战组(220)
钹玻璃中的结石	姜中宏 潘光镛 蒋亚丝(229)
钹玻璃中微量铁的分光光度法测定	化学分析组(239)
氯化亚锡分光光度法测定钹玻璃中的微量铂	化学分析组(249)
附录 几种定型钹玻璃的物理和化学性质	钹玻璃试制组(252)

激光钕玻璃研究的近况和展望

(代绪论)

激光是六十年代初迅速发展起来的一门新兴科学技术。激光新技术的兴起带动了激光材料的蓬勃发展,激光材料的不断出现和完善又为激光技术的迅速发展创造了良好的条件。在种类繁多的激光材料中,激光玻璃是发展最快而且应用规模最大的固体材料,已广泛应用于各类型固体激光器中,并成为高功率和高能量激光器的主要激光材料。出现较晚的激光玻璃能够比激光晶体发展得更快的主要原因在于:

(1) 易于制备。应用制备光学玻璃的工艺技术并加以改进,可以获得高度透明而光学均匀的玻璃,较容易制得大尺寸的工作物质。材料成本低,大体积和含有高密度的激活粒子数是用于高功率和高能激光器的有利条件。

(2) 基质玻璃易于改变。基质玻璃的成份和性质变动范围大,加入的激活剂的种类和数量也不太受限制,因此较容易发展成具有各种特色的激光玻璃品种系列。

(3) 容易成型加工。利用光学玻璃热成型和冷加工的工艺,激光玻璃易于直接成型为各种形状,如棒、片、丝等和研磨成高精度的光学面,以适应多种器件结构发展的需要。

(4) 基于玻璃结构的特点,即近程有序和远程无序,玻璃中结构缺陷对玻璃性质的影响小并且易于消除,所以容易获得各向同性、大体积上性质均匀一致的工作物质。

钕玻璃由于能在室温产生激光,温度猝灭效应小,光泵吸收效率和发光的量子效率高,目前是最主要的激光玻璃。

自从1961年钕玻璃产生激光以来^[1],钕玻璃激光器一直发展很快,国外到1967年就有输出能量为5000焦耳的自由振荡多脉冲器件^[2]和输出功率为万兆瓦的调Q高功率器件的商品^[3]。近几年来,钕玻璃大功率激光器的发展更为迅速,峰值功率几乎每年增长一个数量级,输出能量也稳步上升,已达兆兆瓦和千焦耳量级^[4]。锁模的超短脉冲技术的出现,更使钕玻璃器件的峰值功率有新的跃进,目前亚毫微秒的峰值功率已达 10^{14} 瓦^[5]。不久可望出现万焦耳以上的巨脉冲器件^[6]。目前钕玻璃器件已被公认为是实现激光核聚变最有希望的装置。自由振荡多脉冲钕玻璃器件这几年虽未见更新的能量输出报导,但有关的基本研究工作仍在进行,激光亮度有很大的提高,方向性改善了近两个数量级^[7]。表1列举了钕玻璃器件近年来的进展和目前各类激光器(包括气体和固体)的输出特性。显而易见,从输出激光的脉冲功率和能量亮度(瓦/厘米²·立体角)和能量密度(焦耳/毫升)等几个方面,钕玻璃激光器还是居于首位。同时连续和高重复频率钕玻璃激光器也有新的发展,采用片状钕玻璃和面光泵,在每秒6次工作条件下,尖峰功率达几百兆瓦,而平均功率为几百瓦^[8],为钕玻璃激光器应用于测距、雷达、打孔等方面打开了新局面。

表1 国内外各类激光器的发展

器件名称	国家	工作方式	输出能量 (焦耳)	脉冲宽度 (秒)	发散角 (毫弧度)	发射面积 (厘米 ²)	能量密度 (焦耳/厘米 ²)	能量亮度 (焦耳/厘米 ² ·秒)	功率亮度 (瓦/厘米 ² ·秒)	效率 (%)	发表时间 (年)	参考 资料
钕玻璃器件	我国	多脉冲	1500	3×10^{-3}	8	7.2	2.7	3.5×10^3	1×10^9	1.7	1965	[9]
	我国	多脉冲(扭镜)	9000	10^{-2}	0.5	112	—	4×10^3	4×10^{10}	~1	1972	[10]
	美国	多脉冲	5000	3×10^{-3}	15	7.2	7.5	3.5×10^6	1×10^9	5.4	1966	[2]
	苏联	多脉冲	1300	1×10^{-3}	0.58(50%)	16	1.4	1.5×10^8	1.5×10^{11}	3	1968	[28]
	苏联	多脉冲	1000	1×10^{-3}	0.2(50%)	16	1.0	1×10^9	1×10^{12}	2	1973	[7]
	我国	单脉冲(调Q)	50	2×10^{-9}	1	13	—	4.9×10^6	2.5×10^5	—	1972	
	法国	单脉冲(调Q)	250	5×10^{-9}	2	30	—	2.5×10^6	5×10^{14}	—	1967	[3]
	苏联	单脉冲(调Q)	110	8×10^{-9}	0.3	16	—	1×10^8	1.2×10^{16}	—	1972	[11]
	苏联	单脉冲(锁模)	330	5×10^{-11}	0.1	30	—	1.4×10^6	3×10^{19}	—	1973	[5]
红宝石	美国	单脉冲(调Q)	5	2.5×10^{-9}	0.7	3.2	—	2.5×10^6	10^{15}	—	1971	[14]
CO ₂ 高气压	加拿大	单脉冲	300	2×10^{-7}	1	65	0.009	5.8×10^6	3×10^{13}	10	1973	[12]
	美国	单脉冲	220	1×10^{-7}	—	25.8	0.015	5×10^6	5×10^{13}	10	1973	[13]
CO ₂ 连续	美国	连续, 气动	3×10^4	1	~0.1	900	—	4×10^6	4×10^9	1	1970	[15]

一、国外钕玻璃的研究动向

钕玻璃激光器的发展在很大程度上取决于钕玻璃研制工作的进展。不少国家都投入了很大的力量从事钕玻璃的研究。至今已有 $\phi 40 \sim 70 \times 2000$ 毫米尺寸的钕玻璃棒出售^[17],钕玻璃的非激活吸收近十年来几乎下降了一个数量级(从 1×10^{-2} 厘米⁻¹降至 1×10^{-3} 厘米⁻¹)^[17],最高输出效率达7~8%(电能-激光能量转换)^[18]。钕玻璃的制造工艺从开始时单一的铂坩埚熔炼,目前已发展为多种熔炼工艺(陶瓷坩埚、气氛和连续熔炼等)^[19]。几个主要国家生产的钕玻璃品种已逐渐形成系列,表2列举了几个国家生产的钕玻璃常用品种的性能。各国都建立了研究钕玻璃的专门机构(所、室)。

但是,国外钕玻璃研究工作的发展也不是一直顺利的,也经过曲折。以美国为例,它是首先建立钕玻璃激光器件的国家,由于开始对钕玻璃的光谱和激光性质注意较多而忽视了对钕玻璃的工艺和性质的研究,因此直到六十年代末期还从西德和法国进口钕玻璃,严重影响到器件工作的发展。六十年代末美国重视了材料的研究,除历史较久的美国光学公司外,将钕玻璃的研究重点放在康宁和欧文-伊利诺斯这两个玻璃托拉斯,建立了专门的实验室,使钕玻璃研究迅速开展,并取得了较大进展。美国钕玻璃的研制,大致包括三个方面。第一是关于钕玻璃的基础研究。在广泛研究各种系统玻璃的光谱和激光特性的基础上,发展了一系列钕玻璃品种,为解决强激光作用下材料暴露的若干矛盾(例如光畸变、破坏等),深入研究了玻璃的热光、声光、介电及物化等性质,为玻璃组分的调整、激光性能的提高和工艺改进提供了理论依据。例如对玻璃的激光破坏问题,就有20多个公司、学校及研究部门进行研究。从1969年起,美国材料试验协会、空军武器实验室和欧文-伊利诺斯公司联合主持每年召开激光材料破坏讨论会,研究破坏机理、实验和测试方法^[20]。第二是超纯工艺的研究。在基础研究基础上,美国在超纯玻璃原料、高纯度人工合成坩埚材料(即所谓全陶瓷熔炼系统)、熔制工艺和设备改进上作了大量研究,初步建立了一套不同于一般光学玻璃工艺的激光玻璃生产工艺^[19]。例如采用了除铂工艺后,可使铂坩埚熔炼的钕玻璃破坏阈值提高到40焦耳/厘米²(40~50毫微秒)^[21],采用特殊工艺,经过精选后的破坏阈值高达200焦耳/厘米²^[22]。最近,为研制光吸收系数小于 10^{-4} 厘米⁻¹的低损耗玻璃,美国在康宁公司投资百万美元。第三是检验测试研究。为了建立系统的激光玻璃检验标准,美国国家标准局建立了专门的实验室,研究检验方法,提出各种性能数据并建立激光钕玻璃质量标准^[19, 23]。当前,激光钕玻璃的研究已形成一门比较完整的新的科学技术领域。

苏修对激光钕玻璃的研制是十分重视的,不少以往从事光学玻璃研究和生产的单位和主要科研人员转向钕玻璃的研究和生产,如国立光学研究所、列宁格勒和雷脱卡林光学玻璃工厂等。也有一些新的单位如无线电和电子学研究所、无机化学研究所和列别捷夫物理所等。从最初的K100型号到J10C型号,已有几十个钕玻璃品种,是国外发展钕玻璃品种最俱全的,但对玻璃组成和工艺的研究极其保密。苏修在钕玻璃的基础研究方面的力量较强,有不少研究成果。目前苏修大功率和高能激光器的水平是比较高的^[24]。

其它一些资本主义国家如英、法、西德、日本等也都在研制和生产钕玻璃。西德肖特厂的钕玻璃生产规模达400立升(68年)^[25],法国和英国发展了钕玻璃的池炉熔制工艺,使成品率大

表2 各国钕玻璃典型品种

国名	公司名称	玻璃牌号	Nd_2O_3 (重量%)	热膨胀 系数 ($\times 10^{-7}$)	热传导系数 (毫瓦/厘米 $\cdot$ 厘米 $\cdot$ °C $^{-1}$)	弹性模数 (公斤/毫米 2)	折射率 n_D	折射率 $n_{1.06}$	折 射 率 温 度 系 数 ($\times 10^7$)	发光寿命 (微秒)	1.06微米 萤光线宽 (埃)	密 度 (克/厘米 3)	玻璃系统
美国	光学公司	AO1838	2	109	8.37	7000	1.514	1.503	-12	680	217	2.60	钡 冕
美国	光学公司	AO3885	5	103	8.37	6800	1.519	1.509	-22	570	250	2.65	钡 冕
美国	康宁公司	CGW-0580	4.7	99	9.28	—	1.5334	1.523	—	320	277	2.63	钠 钙 硅
美国	柯达克公司	EKND-11	1~6	108	12.3	7438	1.592	1.580	—	360	—	3.09	锂 钠 硅
美国	欧文斯公司	EID-2	3	103	17.7	9140	—	1.5559	29	300	260	2.547	锂 钙 铝 硅
西德	肖特公司	LG-55	5.0	91	9.3	6323	1.5226	1.5117	-21	600	210	2.62	钡 冕
西德	肖特公司	LG-630	3.0	97	9.3	6182	1.5199	1.5091	-22	640	220	2.59	钡 冕
日本	保谷公司	LCG-11	3.5	106	—	6650	1.5548	1.5458	—	575	290	3.03	钡 冕
日本	保谷公司	LSG-91	3.0	—	—	—	—	—	—	310	260	—	锂 钙 硅
英国	铁斯公司	LN-2	2	85	—	—	1.5434	—	—	620	290	2.91	钡 冕
苏联	—	KITC-3	2	102	—	6500	1.544	1.534	-28	800	200	2.92	硅 酸 盐
苏联	—	ITC-41	3	110	—	—	—	1.502	-50	—	—	—	磷 酸 盐
法国	索维列耳公司	915	3	96	8.4	6560	1.517	1.5067	—	700	—	2.6	硅 酸 盐

大提高^[20]。日本在除铂工艺上近来有新的进展,使大功率器件中钹玻璃的供应立足于本国^[20]。

二、我国钹玻璃的研制概况

我国钹玻璃的研制工作是从 1962 年开始的。十余年来,在毛主席革命路线指引下,独立自主,自力更生,共同协作,使研制工作取得了较快的发展。在广泛研究各种稀土氧化物在无机玻璃中的光学及光谱性质,探索各种激活离子在玻璃中产生激光可能性的基础上,1963 年首先在掺钹硅酸盐玻璃中获得了激光输出。研究了基质玻璃的光学质量对输出激光特性的影响,不断地改进玻璃成份和性质,在此基础上试制成我国第一种激光钹玻璃,即 I 型(N_{01})。在与新沪玻璃厂共同努力下,改善与扩大了铂坩埚熔制钹玻璃的工艺,制成了 1 米以上的钹玻璃棒。初期有关钹玻璃研究工作的成果见参考资料[27]。至 1965 年我国钹玻璃器件的输出能量为几千焦耳^[9],输出功率为几百兆瓦,接近于国外先进水平。

“革命就是解放生产力,革命就是促进生产力的发展”。无产阶级文化大革命以来,钹玻璃的研制工作又有了新的发展。在研究钹玻璃成份和性质关系的基础上,逐步扩大了钹玻璃品种,在研制过的十余种钹玻璃中,已有四种处于试制生产阶段。在与新沪玻璃厂等兄弟单位的共同协作努力下,试制生产的规模也不断扩大,从几立升扩展到生产规模,可提供大尺寸的钹玻璃制品。根据强激光发展中钹玻璃暴露出来的一些问题,进行了基础研究,提高了认识,作了一些改进。目前试制的钹玻璃已应用于输出达万焦耳的能量器件和万兆瓦的功率器件及每秒 5 次的高重复频率器件中^[10]。综合过去作过的工作,大致可以分下列几个方面:

(1) 激光钹玻璃品种的发展

早期激光钹玻璃的成份都是根据 Snitzer 所报导的^[11]。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份,改善了玻璃的物化性能,在此基础上试制了我国第一种激光钹玻璃,即 I 型(N_{01}),它满足了 1966 年以前我国钹玻璃激光器的发展要求。但 I 型玻璃具有熔炼温度高、热膨胀系数大等缺点。为此,我们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了掺钹试验,选定了一种硬冕玻璃为基质的钹玻璃品种,即 III 型(N_{03})钹玻璃(详见本集 14 页)。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。由于受激发射截面大,III 型钹玻璃的激光输出效率高。经过扩大试验后,已成为我国现有钹玻璃品种中最为成熟的,在铂坩埚中已可制成大尺寸和高质量的制品。

我们曾广泛寻找基质玻璃系统,相继在掺钹硼酸盐和磷酸盐玻璃中产生了激光(见本集 57 和 60 页)。由于基质玻璃的物化性能较差和当时工艺上遇到的困难,没有深入研究,未形成钹玻璃的新品种。

随着高功率巨脉冲激光器和多级行波放大器的不断发展,同时鉴于氙灯发光时间较长,要求适用于这类器件的工作物质有较长的荧光寿命,使亚稳态能积贮较多的激活粒子数。我们在研究玻璃组成与激活离子荧光寿命的关系的基础上,试制成 VII 型(N_{07})钹玻璃(详见本集 24 页)。此种玻璃的荧光寿命可达 900 微秒,在激光器中超辐射(荧光)小,输出方向性较好。因为受激发射截面较小,用于多脉冲振荡器件中,效率较低。 N_{07} 型钹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钹玻璃棒。

为了提高铈玻璃的抗激光破坏强度,曾在调整玻璃成份、改进玻璃性质(诸如降低热膨胀系数、提高弹性模数和机械强度以及热稳定性)等方面,进行过一系列研究。我们曾在高二氧化硅区域硅酸盐玻璃中选择成份,研究过 IV 型(N_{04})铈玻璃($SiO_2 > 80\%$)和掺铈高二氧化硅玻璃($SiO_2 > 90\%$)的各种性质(详见本集 32 和 51 页)。也在硼硅酸盐玻璃($R_2O-B_2O-SiO_2$)中选取铈玻璃成份即 VI 型(N_{06})铈玻璃。这些玻璃具有较高的抗激光破坏强度,但要克服工艺上的困难,如高温熔制设备和高耐火度的坩埚材料,且不易获得光学质量高的制品,因而皆未扩大试验,有待于进一步解决熔炼工艺。

铈玻璃棒在光泵过程中,由于棒内的温度不均匀而产生热畸变,进而导致光程畸变,使激光输出方向性恶化。实验指出,降低玻璃的折射率温度系数 β 和热光系数 W 、 P 、 Q ,将减轻这种畸变(见本集 123 和 128 页)。我们在研究玻璃的热光性质与成份的关系的基础上,改进了 I 型与 III 型铈玻璃的成份,试制并定型了 VIII 型(N_{08})与 IX 型(N_{09})铈玻璃,显著地降低了热光常数。为了更大幅度地降低玻璃的热光系数,已着手研制掺铈磷酸盐玻璃,其 W 和 P 值接近于零。但这类玻璃的组成选择还不成熟,工艺难度较大,欲获得实用的铈玻璃,还需做大量的研究工作。

铈玻璃用于高重复频率器件的一个突出问题就是容易产生热炸裂。为提高其抗热炸强度,我们研制定型了 X 型(N_{10})铈玻璃(详见本集 40 页)。将此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,能初步适应每秒数次的重复频率器件的需要。

我们已经试验过近十种铈玻璃的光谱、激光、物理和物化性质,见附录(本集 252 页)。其中五种铈玻璃(N_{03} 、 N_{07} 、 N_{08} 、 N_{09} 、 N_{010})皆已扩大至 100 立升以上规模进行试制,逐步提供大尺寸的制品。这几种玻璃基本上包括了目前国际上商品铈玻璃的主要品种。

(2) 铈玻璃制造工艺的改进

与光学玻璃相比,铈玻璃要求具有更高的纯度和光学均匀性,这些要求必须在铈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。为此,我们从 1964 年以来即与新沪玻璃厂等单位一起开展了铈玻璃熔制工艺的研究,几年来的努力,使铈玻璃的质量有所提高(详见本集 182 页)。

最先发展的是用铂坩埚在电炉中熔制铈玻璃。在光学玻璃工艺基础上,经过改进,使熔制工艺渐趋稳定,并扩大至生产规模,可以提供大尺寸高质量的制品,随着铈玻璃激光器输出水平的迅速提高,玻璃工作物质出现了破坏。研究表明,玻璃中铂颗粒是引起玻璃破坏的主要内因,不含铂的铈玻璃,其抗激光破坏强度有成倍的提高(见本集 142 页)。我们从以下两个方面的工艺改进,制得不含铂颗粒的玻璃。

第一条途径是在上海市有关部门的组织领导下,开展了陶瓷坩埚熔制铈玻璃的会战。寻找用作熔制铈玻璃的耐火材料(包括坩埚和搅拌叶桨)是关键技术问题,1966 年后首先组织了会战。这些材料要求有害杂质(如铁)含量要低(应低于 0.1%),抗化学侵蚀能力要强,并应具有足够的高温荷重能力等。我们进行了各种类型的坩埚材料的熔制试验,摸索了耐火材料对于各种铈玻璃的适应性的某些规律,同时进行了在天然粘土矿物原料中酸处理除铁的试验并寻找了某些新的高纯原料。目前,经过精细选取,原料含铁量可低至 0.1%,添加某些助熔剂后用捣打法成型的 100 立升以上坩埚已用于铈玻璃熔制(见本集 195 和 214 页)。

但是,天然原料在降低杂质含量方面是有限的,不能适应铈玻璃的光损耗进一步降低的

需要。为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。目前,合成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(见本集 201 页)。将合成莫来石材料用作坩埚衬里涂层的试验也获得较好的结果,但用人工合成材料制作大型坩埚的试验尚不成熟,需继续研究(见本集 206 页)。

用全陶瓷系统熔制钹玻璃,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。几年来我们研究过钹玻璃中结石的来源和玻璃液在搅拌时条纹的消除过程(见本集 229 和 220 页)。经过几年的试验摸索,我们认为适当降低钹玻璃的熔炼温度,采用低温、低速搅拌等工艺,是行之有效的。目前用全陶瓷系统熔制的钹玻璃质量正在逐步提高。

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。国外此种工艺已大力开展,但极为保密。近年来我们开展了这方面的工艺试验,摸索到铂氧化过程的某些规律性,去铂的钹玻璃抗激光破坏强度有所提高,目前正在研究玻璃液中除铂的规律性。

目前,用铂坩埚熔化的钹玻璃,铁含量约为十万分之一,1.06 微米的光损耗为 0.1% 厘米⁻¹左右,φ16×500 毫米棒的激光效率已接近 6% (N₀₃₃₀),用陶瓷坩埚熔制的钹玻璃,铁含量约为十万分之二,光损耗为 0.2% 厘米⁻¹左右,φ16×500 毫米棒的激光效率可达 4%。表 3 比较了国产钹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。随着激光器件的发展,对钹玻璃提出了更高要求,还要进一步改革钹玻璃的制作工艺。

(3) 激光钹玻璃的测试和性质的研究

在发展钹玻璃品种和工艺的同时,必须对钹玻璃的基本性质,诸如光谱、发光、光学、物理及物化等性质进行测量和研究。这几年来我们比较系统地研究了钹离子在无机玻璃态物质中光谱能级和发光特性(见本集 63 和 72 页),对钹玻璃的发光寿命和成份、结构之间的关系摸清了一些规律,特别在硅酸盐玻璃中建立了玻璃发光寿命和成份之间定量计算方法,对指导钹玻璃新品种的发展有一定的意义(见本集 80 和 87 页)。研究了钹玻璃在多次光泵作用下劣化和辐照着色效应,与国外同时发现了在光泵的紫外线作用下玻璃中杂质离子的价态变化,提出了某些防止钹玻璃劣化的途径(见本集 101 和 109 页),关于钹玻璃在多次工作后保持激光输出特性的稳定性问题,还有待进一步研究。近年来我们注意了钹玻璃在光泵下的热畸变问题,求得了钹玻璃的热畸变和一些热光系数,如 β 、 P 、 Q 、 W 等之间的关系,并且从理论上作了推导,实验上得到证明(见本集 123 和 128 页),这对从改进钹玻璃的成份和性质来消除或减轻热畸变提供了依据。

在强激光作用下钹玻璃的破坏问题,已成为当前钹玻璃发展中的主要矛盾。几年来我们着重研究了多脉冲高能激光(毫秒级)对钹玻璃的破坏效应,这方面国外直接的实验结果是不多的。建立了测试方法,测定了各类钹玻璃的破坏阈值,观察到特殊的破坏现象(详见本集 142 页),为改进钹玻璃的工艺、提高质量提供了重要数据。我们在大功率巨脉冲激光对钹玻璃的破坏效应方面也进行了一些工作(详见本集 154 页)。

建立激光钹玻璃光学质量的检验方法,研究钹玻璃的光学质量对输出激光特性的影响,对钹玻璃的使用和试制生产的改进极为重要。几年来我们进行了经常的大量的检验工作,

表 3 国内外钽玻璃质量和性能比较

国 名	玻 璃 型 号	制 造 方 式	光吸收系数 %厘米 ⁻¹	光学均匀性 Δn (ϕ 毫米)	抗激光破坏强度 焦耳/厘米 ² (30毫微秒)	激 光 性 能				资料来源,日期
						玻璃棒尺寸 (毫米)	输出端反 射率 %	效率 %	斜 率 %	
中 国	N ₀₃₃₀	铂 坩 埚	0.1~0.2			$\phi 8 \times 81$	40	1.2	4	自己测定,1973
美 国	ED-2	除铂工艺	0.3		40(每升含5个破坏点)	$\phi 6 \times 75$	70	0.9	—	[26], 1972
日 本	LSG-91	除铂工艺	0.1		28	$\phi 6 \times 75$	70	1.0	—	[26], 1972
西 德	LG-55	陶瓷坩埚	0.5			$\phi 8 \times 79$	40	0.7	1.2	自己测定,1973
苏 联	KTC-46	—	0.15			$\phi 8 \times 80$	—	0.7~0.8	—	[29], 1969
中 国	N ₀₃₃₀	铂 坩 埚	0.2	$<1 \times 10^{-6}(\phi 50)$		$\phi 14 \times 180$	30	2.0	—	自己测定,1968
日 本	LOG-11	除铂工艺	0.1~0.2	$\pm 5 \times 10^{-6}(\phi 50)$	28	$\phi 10 \times 160$	60	1.1	1.52	产品目录,1971
日 本	LSG-91	除铂工艺	0.1		28	$\phi 10 \times 160$	60	—	2.0	[26], 1972
西 德	LG-630	铂 坩 埚	0.1~0.2	$\pm 2 \times 10^{-6}(\phi 50)$	—	$\phi 12 \times 170$	65	1.5	—	产品目录,1970
苏 联	JTC-28-2	—	0.1		20	$\phi 10 \times 130$	—	1.2	—	展品说明书,1971
苏 联	JTC-41	—	0.14		—	$\phi 10 \times 130$	—	2.0	—	展品说明书,1971
英 国	LN-6	陶瓷,池炉	>1		—	$\phi 12 \times 165$	30	0.9	—	自己测定,1965
中 国	N ₀₃₃₀	铂 坩 埚	0.1			$\phi 16 \times 500$	20	5~5.5	—	自己测定,1972
中 国	N ₀₇₃₀	陶瓷坩埚	0.2	$5 \times 10^{-6}(\phi 50)$		$\phi 16 \times 500$	20	4.5	—	自己测定,1972
美 国	ED-2	除铂工艺	0.3		40	$\phi 19 \times 510$	—	5.5	—	产品目录,1971

积累了不少资料(见本集 159 和 167 页)。从实验中首次总结出玻璃中亚铁离子的含量与光吸收系数和激光效率之间的依赖关系,对这几年来提高钕玻璃质量和器件效率起了一定作用。对大尺寸钕玻璃棒的光学质量和激光性质的测试还注意得不够,近来正在积极开展。我们进行了钕玻璃中微量铁和钼的分析检验工作(见本集 239 和 249 页)。

通过几年来的努力,我们建立了必要的测试装置,逐步形成了从材料的物化性质、工艺性质、光谱性质到激光性能的测试系统。但是我们对检验测试的新技术注意不够,测试方法不够完善。一般的检验结果还不能充分反映钕玻璃在大型激光器中的使用性质。我们还没有建立我国自己的钕玻璃品种系列和质量标准。

三、激光钕玻璃发展中的问题及展望

激光钕玻璃的发展过程,也是一个不断地暴露矛盾、解决矛盾的过程。我们对钕玻璃的认识也经历了一个反复实践、不断深化的过程。随着钕玻璃激光器件的输出能量、功率和亮度水平的迅速提高,以及使用的要求越来越严格,钕玻璃不断地暴露出新的问题。概括来说,当前钕玻璃激光器件的激光效率比较低,在提高激光输出能量时方向性恶化,在高功率和高能量密度时,激光钕玻璃产生破坏。这些问题的解决,涉及材料的许多新的性质,例如某些新的光谱性质,光—热性质,热—机械性质,电—光和声—光性质,以及与杂质效应相关的物化性质等。也涉及钕玻璃制造工艺的根本改革。国内外都进行一些工作,但是工作的深度和广度都还不够,离比较清楚地说明问题和有效地解决问题还有一段距离,不过已有一些资料可以提供给我们去分析问题和作若干展望。

(1) 关于激光效率

从表 1 的对比中可知,与气体器件相比,光泵固体器件存在着激光效率低的明显缺点。这主要由于能量经过多次转换所致,我们在[30]中讨论过钕玻璃激光器在各次能量转换过程中产生的损耗,其中钕玻璃本身对激光器效率的影响约占 $1/3$ 左右。对钕玻璃来说,提高激光效率主要指两个方面:即提高对光泵辐射的利用率和降低钕玻璃的损耗系数。

几年来我们围绕着控制钕玻璃中杂质离子的含量,降低静态光吸收系数,提高钕玻璃的激光效率方面取得了一定的进展。钕玻璃棒长大于半米时,静态光吸收系数的下降和激光效率的升高几乎是线性的,从 1965 年至 1972 年我国钕玻璃光吸收系数下降近七倍,而激光效率(指 $\phi 16 \times 500$ 毫米棒)提高五倍多(见本集 159 页)。今后进一步地降低钕玻璃的光吸收系数,还是提高钕玻璃激光效率的重要途径之一。因此必须制备超纯玻璃原料(有害杂质的含量控制在 1×10^{-6} 以下);改革现有的古老的玻璃熔炼方式,例如废除外热式熔炼,采用内热式(高频介质)熔炼;研制高纯度而抗玻璃液侵蚀的熔炼玻璃容器等。国外已小规模地研制出光吸收系数达 1×10^{-4} 厘米⁻¹ 以下的高纯玻璃^[31],我们认为使钕玻璃的光吸收系数再下降一个数量级(达 1×10^{-4} 厘米⁻¹)是可能的。

随着钕玻璃光吸收进一步的下降,其它一些损耗因素就显得重要起来。玻璃的瑞利散射系数(R_{90} 厘米⁻¹) 在 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 之间^[32],因此对低损耗玻璃就应该考虑到亚分相等产生散射诸因素,选择散射小的玻璃系统。其次玻璃中 OH^- 振动的二、三次谐波在波长为 1 微米左右的吸收也值得注意,颗粒直径小于 1 微米的钼吸收也成为重要的因素^[33]。引起钕玻璃在激光腔内另一类型的损耗是动态光吸收和散射。已知的动态色心^[34]和激发态吸收^[35]等

就是属于这类损耗。应该指出,在强激光作用下引起的玻璃瞬时结构和缺陷的变化而带来的损耗,目前还是很不清楚的,有待于作深入的研究和测量。

提高铽玻璃激光效率的另一方面是提高铽玻璃的量子效率和改善铽玻璃吸收光谱和氙灯发射光谱之间的匹配。我们研究过的无机玻璃基质中,某些掺铽氟化物和磷酸盐玻璃的发光量子效率比目前的掺铽硅酸盐玻璃高(见本集 63 页)。克服制备工艺上的一系列困难后,将成为今后新品种铽玻璃发展的主要方向。当前改进铽玻璃与氙灯的光谱匹配的主要途径是采用“敏化发光”的机构,即除 Nd^{3+} 外,同时掺入其它稀土或过渡元素离子,增加对光泵的发射光谱区域(主要为紫外和近紫外区域)的吸收,国外曾进行了不少系统的研究工作^[36~38],但在提高激光效率方面的报导较少^[39]。分析其原因可以认为,敏化中心与激活中心的能量传递一般为无辐射共振转移,在光泵抽运过程中要求该能量转移的速率要快,至少要短于激活中心的亚稳态寿命,不然只利于连续操作而不利脉冲操作的激光效率的提高, $\text{Cr}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ 的敏化就是这样的例子^[40]。此外,敏化离子和激活离子的各能级截距之间相互产生能量交换,使敏化过程更为复杂。选择对激活中心作用比较小的玻璃基质,诸如氟化物和磷酸盐玻璃,是有益于敏化发光的。今后应该继续进行这方面的研究工作。

提高铽玻璃的激光效率的另一重要途径就是选择合适的光泵光源,采用高亮度的单色光源改变目前氙灯的光谱能量分布(即提高近红外部分的光谱能量),目前以黑体辐射的氙灯光谱,在铽玻璃吸收带内的能量只占 11% (6000°K)。我们估计,采用以上一些措施,使铽玻璃激光器的激光效率达到 10% 或更高的前景还是广阔的。

(2) 关于激光输出的方向性

铽玻璃激光器件的输出方向性由于改进了谐振腔结构和采用选模技术等措施得到了改善,近年来激光亮度有数量级的提高。但是采用这些措施来改进方向性,往往是以降低输出能量和激光效率为前提的。工作物质在强光(光泵和激光)作用下产生质量的劣化是造成输出激光发散角增大的重要因素。欲改进固体激光器的激光输出方向性,应该研究工作物质在强光作用下结构和性质变化的规律,摸索改进的途径。

铽玻璃的静态光学质量还是比较好的,一般玻璃棒的折射率差 Δn 在 10^{-6} 左右,吸收系数为 $1\sim 2\times 10^{-3}$ 厘米⁻¹,散射系数为 $10^{-4}\sim 10^{-5}$ 之间,且各向同性,应该认为是比较均匀的光学介质。铽玻璃的静态光学质量对激光输出特性的影响,经过几年的研究是比较清楚了(见本集 159 和 167 页),进一步改进铽玻璃的静态光学质量的关键是铽玻璃的制备工艺问题,当然还有不少工作有待于我们去研究。铽玻璃在强光作用下产生的瞬时变化,对激光输出发散角有严重影响的有两方面因素:由于光泵引起铽玻璃的动态热畸变和由于激光引起的动态弥散和局部畸变等效应。由于铽玻璃棒的动态畸变,还影响到激光频率,腔的 Q 值和空间模式的分布。

国内外对铽玻璃棒在光泵过程中产生的热畸变研究的比较多^[41, 42],产生的原因主要由于沿棒的各处光泵不均匀,首先引起铽离子处于激发态的粒子数不同而产生折射率变化,同时由于铽玻璃的无辐射跃迁损耗,玻璃基质的紫外和红外的非激活吸收而产生不均匀的温度场,由此引起热应力,折射率的温度效应和棒的几何形变等。由热畸变引起的折射率变化约为 10^{-6} 左右,比静态光学均匀性引起的折射率变高一个数量级。这种热畸变受激光的影响甚小。由于光泵过程中玻璃棒的温度场是不规则的(特别对粗棒)和变化着的,所以在激光器中采用补偿的方法收效很差^[43]。从根本上应该改变铽玻璃的物理性质,以适应消除热

畸变的要求。我们初步研究了玻璃的三个热光系数,即不包含热应力时的热光系数 $W[(n-1)\alpha+\beta]$ 、应力热光系数 $P\left[-\frac{\alpha E}{2(1-\mu)}(c_1+3c_2)\right]$ 和应力双折射热光系数 $Q\left[-\frac{\alpha E}{2(1-\mu)}(c_1-c_2)\right]$ (其中 α 为热膨胀系数, n 为折射率, β 为折射率温度系数, E 为弹性模数, μ 为泊松比, c_1 、 c_2 为应力光学系数)。理论分析和实验证明, W 、 P 、 Q 值越低,玻璃的热畸变越小(见本集 123 和 128 页)。这些热光系数都与玻璃化学成份密切相关。这就为调整玻璃组成获得低热畸变的钎玻璃提供了依据。我们估计有可能研制成功无热畸变的激光钎玻璃,为改善激光方向性提供有利条件。

强激光与钎玻璃互相作用下产生一系列弥散、畸变和散射等物理效应,近来已引起国内外的注意^[44~46]。这种物理效应是由于在强激光作用下钎玻璃内部产生瞬时动态的结构,缺陷和性质的变化所致,目前还是十分不清楚的^[47]。深入研究其变化规律及其原因,有助于进一步改进激光输出方向性。激光与钎玻璃相互作用,特别是对强激光,它对方向性的影响可能超过热畸变。强激光作用下,使局部区域玻璃性质产生非线性变化,形成自聚焦,破坏玻璃静态光学均匀性是一种因素,搞清其起因后,有可能用调整玻璃的物理性质来克服。在强光和强电磁场作用下,玻璃的微观结构和亚微观缺陷产生变化,已有所发现^[48,49],但还是不清楚的,特别是瞬时动态的变化过程还有待我们作深入细致的研究。摸清影响激光输出方向性的诸因素,联系钎玻璃的性质和结构进行研究和改进,将会使钎玻璃激光器的性能有新的突破。

(3) 关于抗激光破坏问题

随着钎玻璃激光器的输出功率和能量的不断提高,钎玻璃在强激光作用下产生破坏的问题,已引起广泛注意,被认为是发展高能钎玻璃器件的主要障碍。国外进行了不少系统研究工作,逐步弄清了破坏的起因,改进了使用条件^[20,21]。国外对钎玻璃破坏方面工作大都用巨脉冲大功率激光器,脉冲时间为毫微秒。我们用高能量多脉冲激光(脉冲时间为毫秒)对钎玻璃破坏方面进行了一些研究,获得了一些新的实验结果(见本集 142 页)。

强光作用下(不论是单脉冲或多脉冲)钎玻璃产生破坏首先是由于杂质中心的存在,特别是金属杂质颗粒,如铂或铂的化合物等,由于强烈吸收激光能量,局部熔融或汽化而形成很大的内应力导致玻璃局部炸裂,所以在一般钎玻璃中形成点状或片状破裂。含铂的钎玻璃的抗激光破坏强度是很低的,约为 0.5~1 焦耳/毫米²·毫秒和 1~2 焦耳/厘米² (30~50 毫微秒)。我们在激光破坏点用电子探针、电子衍射和光谱分析等方法分析出铂或铂的化合物。改进了钎玻璃的熔制工艺,如采用全陶瓷系统,消除了铂金属杂质,从而使钎玻璃的抗激光破坏强度有大幅度的提高,分别达 5~10 焦耳/毫米²·毫秒和 20~50 焦耳/厘米² (30~50 毫微秒),在陶瓷坩埚中熔炼出来的钎玻璃还依然存在着杂质,肉眼可见的杂质颗粒(如结石)在制备过程中还很难避免(见本集 229 页)。根据热弹性理论进行分析^[49],认为颗粒为 1 微米左右的非金属颗粒,诸如玻璃中常遇到的 Al_2O_3 、 Sb 、 As 等极为有害。由此可见,进一步消除玻璃中的杂质和吸收中心,研究其破坏机理,还是今后提高钎玻璃中的抗激光破坏强度的主要途径。

强激光与钎玻璃相互作用时,由于局部区域玻璃性质产生非线性变化而形成光自聚焦^[50]。在自聚焦区域激光的强度要高好几倍,容易出现杂质破坏。激光产生自聚焦的理论日趋完整^[51],而一些实验现象还不能讲得很清楚。对于不同的激光脉冲形成自聚焦的起因是不同的,大致可以分为三类:毫秒级激光,热自聚焦可能为主要的,毫微秒级激光,克尔效