

磷酸盐激光玻璃中杂质离子铁和铜对激光效率的影响

徐永春, 陈丹平, 李顺光, 胡丽丽, 唐景平

(中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 实验研究了 Fe 和 Cu 离子对 N31 型激光玻璃在激光波段 1053 nm 激光斜率效率的影响。研究发现, 随着 Fe 离子含量的增加, 激光斜率效率呈 e 指数快速下降, 激光阈值呈二次方程形式快速增加, 并得出 Fe 离子含量与斜率效率和激光阈值之间的经验关系式。同时发现, 在相同掺杂浓度条件下, Cu 离子比 Fe 离子更加严重地降低钕玻璃的激光性能。研究结果对如何提高激光玻璃的增益性能和定量控制原材料的杂质含量具有一定指导意义。

关键词: 掺钕磷酸盐激光玻璃; 光吸收损耗; 荧光寿命; 激光效率

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Effect of Iron and Copper Impurity Ions on Laser Efficiency of Phosphate Laser Glass

XU Yong-Chun, CHEN Dan-Ping, LI Shun-Guang, HU Li-Li, TANG Jing-Ping

(Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The effect of impurity such as Fe and Cu ions on the optical loss and laser performance of N31-type Nd-doped phosphate laser glass was studied. It was found that the laser slope efficiency decreased in accordance with an e exponential function, and the laser threshold increased in quadratic with the increase of Fe concentration. Moreover, the empirical equations between concentration of Fe with laser slope efficiency and laser threshold were obtained. It also showed that laser efficiency was seriously influenced by Cu ion compared with that by Fe ion at the same concentration. The results are useful for improving the gain performance of laser glass and quantitatively control of the impurity in raw materials in the future.

Key words: Nd-doped phosphate laser glass; optical absorption; fluorescent lifetime; laser efficiency

掺钕磷酸盐激光玻璃具有高储能、高增益、低非线性系数和高损伤阈值等特点, 是国际大型高功率激光装置中(美国的 NIF、法国的 LMJ)广泛使用的放大器工作物质^[1,2]。目前, 中国科学院上海光机所自主研发的 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃, 已成功运用于国内神光 II 装置及正在建设中的神光 III 装置中。

随着惯性约束核聚变的深入研究, 发现要实现成功点火, 激光器的能量在现有 1.8 MJ 的基础上,

还需要成倍的提高, 因而激光器的工作介质激光玻璃的增益性能则需要进一步提高。未来高增益激光玻璃的研究内容, 既包括新型激光玻璃的组分和工艺研究, 又需要深入研究影响激光玻璃增益性能的因素, 达到对不利因素的准确控制, 实现激光玻璃的高增益性能。

在掺钕激光玻璃中, 减少钕离子在上能级的非辐射跃迁, 可大大提高钕离子的反转离子数, 进而提高激光玻璃的储能和增益特性^[3-4]。截止目前为止,

收稿日期: 2014-08-11; 收到修改稿日期: 2014-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(51272262) National Natural Science Foundation of China(51272262)

作者简介: 徐永春(1978-), 男, 助理研究员. E-mail: xuyongchun@163.com

通讯作者: 唐景平, 研究员. E-mail: jjp@sjm.ac.cn

羟基对激光玻璃的影响已经得到深入研究,并得到很好控制^[5-6]。但稀土离子或过渡金属离子对激光玻璃的激光性能影响还鲜有研究,而在这些离子中,特别是Fe和Cu离子在激光波长1053 nm处有很强的光吸收,将直接造成钕离子与过渡金属离子之间的偶极能量转移^[7-11],进而严重影响激光玻璃的激光增益能力。

本工作通过制备含有不同浓度Fe和Cu离子的N31型掺钕磷酸盐激光玻璃,采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)技术,测定N31型掺钕磷酸盐激光玻璃中杂质离子Fe和Cu。采用自研设备测试不同杂质含量样品在激光波长1053 nm处光吸收损耗,并根据测试结果,定量分析了不同杂质含量对N31型掺钕磷酸盐激光玻璃激光性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品的制备

N31型玻璃样品以特纯的混合物粉末为原料,按以下配比熔制而成(wt%): (60~70)P₂O₅-(9~10)Al₂O₃-(7~8)K₂O-(11~12)BaO-3Nd₂O₃。为了比较不同含量的Fe和Cu杂质离子对激光效率的影响,添加不同含量的Fe₃O₄和CuO,最终熔制成含有不同Fe和Cu离子浓度的玻璃样品系列,分别命名为N31-Fe1~N31-Fe6, N31-Cu1和N31-Cu2。

把N31型玻璃粉末原料置于石英坩锅内,在1200℃进行熔融,通入O₂和POCl₃,去除玻璃溶液中的羟基(OH)。然后转入铂坩锅内进行搅拌,去除气泡。温度控制在1350℃持续搅拌4 h。最后玻璃液体降温至900℃进行浇注,放入退火炉,500℃开始退火,降温速率为30℃/h,直至室温,最终消除玻璃应力。

1.2 样品的测量

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)测试玻璃样品中Fe和Cu离子浓度。样品粉末先经过酸洗,然后用氢氟酸(HF)和盐酸(HCl)溶解成澄清溶液进行测试。每种样品平行测定5次,测量误差不大于±5%。

采用自制装置测试玻璃样品在激光波长1053 nm处的光吸收损耗。样品加工成φ8 mm×160 mm的圆棒,棒的两端抛光,两端平行度在1"以内,样品要求无条纹气泡,光吸收损耗的测量误差在±1×10⁻⁴ cm⁻¹。

采用法国Jobin-Yvon公司的TRIAX550型光谱仪记录荧光光谱,测量玻璃样品荧光寿命时,将泵

浦源脉冲频率调到25 Hz,示波器上显示荧光衰减曲线,可直接读出荧光寿命,荧光寿命的测量误差在±5 μs。

采用镀银聚光腔测试激光效率,氙灯和钕玻璃棒分别放置在两个焦点上,氙灯内径为φ7 mm,极间距为150 mm,泵浦脉宽为200 μs。聚光腔、钕玻璃棒和氙灯用莱伯泰科公司H100A型恒温循环水冷却装置冷却,水温可在5~45℃间调节,控制精度±0.1℃。采用相干公司EPM-2000型能量计测量激光输出能量。谐振腔采用平平腔设置,后腔镜为1053 nm反射率大于99.5%的平面镜,输出耦合镜为1053 nm反射率为10%的平面镜,谐振腔长600 mm,循环冷却水温度为20℃。本实验均用φ8 mm×160 mm的N31型玻璃圆棒进行激光效率测试。图1为激光效率测试示意图。

2 结果与讨论

N31型玻璃样品的Fe离子和Cu离子含量,荧光寿命和激光阈值的测定结果见表1和表2。

2.1 杂质离子Fe和Cu对激光效率影响分析

激光效率既取决于N31型玻璃本身性质,也与器件总体结构密切相关,因此用激光效率反映玻璃质量的影响因素较多。但是,从玻璃研制角度出发,激光效率又是十分重要的参数。扣除器件设计因素,在N31型玻璃受激发射截面已经确定的情况下,激光输出效率主要受谐振腔中N31型玻璃棒的光吸收损耗和Nd³⁺的无辐射能量转移影响^[8, 11-12]。

掺钕磷酸盐激光玻璃是四能级结构,根据速率方程可以获得激光器在脉冲条件下的光泵阈值和激光输出效率的公式^[13-14]

$$\eta = \sum_p \frac{\lambda_p}{\lambda} \eta_i K_p \Delta \nu_p \left(1 - \frac{2\alpha}{\beta}\right) \quad (1)$$

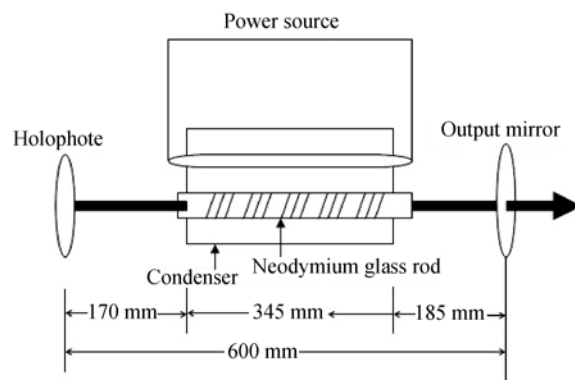


图1 激光效率测试示意图

Fig. 1 Measurement of laser efficiency

表 1 N31 型激光玻璃中 Fe 离子含量、荧光寿命、光吸收损耗、激光效率和激光阈值结果

Sample	Fe ion contents /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fluorescent life- time/ μs	Optical absorption(α_{Fe}) /($\%\cdot\text{cm}^{-1}$)	Laser efficiency/ $\%$	Laser threshold /J
N31-Fe1	67	328	0.21	0.29	16.2
N31-Fe2	73	328	0.25	0.27	16.8
N31-Fe3	94	326	0.43	0.24	18.0
N31-Fe4	264	316	1.58	0.13	43.2
N31-Fe5	520	300	3.40	0.05	83.2
N31-Fe6	747	292	5.33	0.02	148.0

表 2 N31 型激光玻璃中 Cu 离子含量、荧光寿命、光吸收损耗、激光效率和激光阈值结果

Sample	Cu ion contents /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fluorescent lifetime / μs	Optical absorption(α_{Cu}) /($\%\cdot\text{cm}^{-1}$)	Laser efficiency/ $\%$	Laser threshold /J
N31-Cu1	15.5	305	4.6	0.026	105.1
N31-Cu2	20.5	300	5.8	0.016	134.5

$$E_p^0 = 4\pi n^2 (\sigma + \ln \frac{1}{R}) h\nu_p \frac{\Delta\nu_l \tau_0}{\eta \lambda^2 K_p \Delta\nu_p (1 - \phi(K_{DA}))} \quad (2)$$

上述两式中： E_p^0 是光泵浦阈值能量； η 是激光效率； λ_p 、 λ 分别是吸收带的中心波长和激光振荡波长； $\Delta\nu_l$ 、 $\Delta\nu_p$ 分别是荧光带和吸收带的宽度； $\phi(K_{DA})$ 是与 Nd^{3+} 的无辐射能量转移率(K_{DA})的相关函数； K_p 是玻璃对 λ_p 波长的吸收系数； τ_0 是玻璃中稀土离子为零的外推荧光寿命，与玻璃的本征性质有关； η_l 是量子效率； $\sigma = 2l\alpha$ 是光在工作物质中来回一次的损耗， α 是光吸收损耗； R 是输出腔片的反射率； β 是增益系数。

根据方程(1)可以看出，激光输出效率与 N31 型玻璃样品在激光波长 1053 nm 处的光吸收损耗相关，光吸收损耗越大，激光输出效率就越小。从方程(2)可以发现，激光阈值与 N31 型玻璃样品在激光波长 1053 nm 处光吸收损耗和 Nd^{3+} 的无辐射能量转移率相关，当光吸收损耗和 Nd^{3+} 的无辐射能量转移率越大，激光阈值就越高。根据表 1 和表 2 中数据可以发现，随着 Fe 和 Cu 离子含量的增加，激光波段 1053 nm 处的光吸收损耗就越大，荧光寿命不断下降，使斜率效率不断下降，激光阈值不断增大。

2.2 杂质离子 Fe 对激光效率的影响

图 2 给出了不同 Fe 离子含量的 N31 型玻璃样品的输入和输出能量曲线，从图中可以看出，随着 Fe 离子含量的增加，斜率效率不断下降，激光阈值不断增加。在本实验条件，当 Fe 离子含量达到 800 $\mu\text{g/g}$ 时，将不产生激光振荡。从图 2 还可以发

现，当 Fe 离子含量缓慢增加时，斜率效率也将缓慢下降，而激光阈值变化不大；当 Fe 离子含量大量增加时，斜率效率下降得比较快，激光阈值也明显增加，测试数据总结于表 1。

根据方程(1)可以看出，激光输出效率与激光波长 1053 nm 处的光吸收损耗有直接关系，光吸收损耗越大，激光输出效率就越小。玻璃中的 Fe 是以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子状态同时存在，并在玻璃熔制过程中存在氧化还原反应，其平衡常数随着玻璃熔制气氛、熔制温度、玻璃组成以及其它变价离子的存在而变化。 Fe^{3+} 离子的吸收带分布在 240、415、520 和 735 nm，而 Fe^{2+} 离子的强吸收带在 1 μm ^[8]。因此在激光波长 1053 nm 处的光吸收损耗由 Fe^{2+} 所致。随着 Fe 离子总量不断增加， Fe^{2+} 离子含量也不断增加，严重影响光吸收损耗，进而影响激光输出效率。

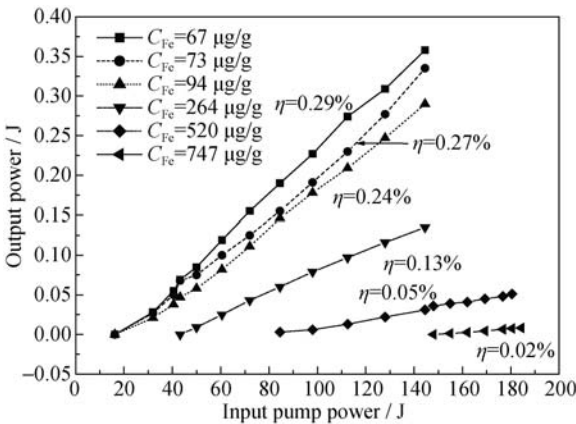


图 2 不同 Fe 离子含量的 N31 型玻璃输入和输出能量的关系
Fig. 2 Input and output energy as a function of Fe ion concentrations in N31 phosphate glasses

根据表1数据,可以得出图3所示Fe离子含量与斜率效率和光吸收损耗之间的变化规律,并拟合出特定实验条件下的经验公式:

$$\eta = A \exp(-C_{\text{Fe}} / B) \quad (3)$$

式中: η 为斜率效率(%); C_{Fe} 为Fe离子含量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); A 和 B 为拟合常数,跟实验条件和玻璃性质有关,本实验中 A 和 B 分别为0.4和201.7。从公式(3)中可以看出,Fe离子含量与斜率效率之间呈e指数衰减关系,显著影响N31型玻璃激光输出效率。从图3可以看出,Fe离子与激光波长1053 nm处的光吸收损耗呈线性关系增长,在本实验中,Fe离子的光吸收损耗系数为 $6 \times 10^{-5} (\text{cm}^{-1}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}))$,严重影响N31型玻璃在激光波段1053 nm处的光吸收损耗,进而影响激光输出效率。

从方程(2)可以发现,当光吸收损耗和 Nd^{3+} 的无辐射能量转移率越大,激光阈值就越高。杂质离子Fe能使 Nd^{3+} 离子在激发态能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 发生无辐射跃迁能量转移,降低掺钕磷酸盐激光玻璃的储能,从而严重影响其激光性能^[7-8]。从表1可以发现,随着Fe离子含量的增加,荧光寿命不断下降,这是由于 Nd^{3+} 离子在亚稳态能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 以无辐射跃迁能量转移的形式,把能量转移至Fe离子,从而减弱了1053 nm的荧光强度。由此可见N31型玻璃中的Fe离子,不但影响N31型玻璃的激光输出效率,而且影响激光阈值,即与玻璃中的Fe离子含量有关。

根据表1的数据,可以得出图4所示Fe离子含量与阈值和光吸收损耗之间的变化规律,并拟合出特定实验条件下的经验关系式:

$$E_{\text{p}}^0 = A + BC_{\text{Fe}} + DC_{\text{Fe}}^2 \quad (4)$$

式中: E_{p}^0 为激光阈值(J); C_{Fe} 为Fe离子含量($\mu\text{g}/\text{g}$); 在本实验中 A 、 B 和 D 为拟合常数,跟实验条件和

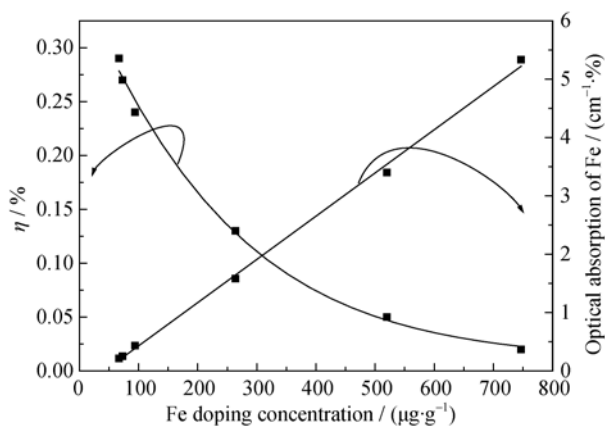


图3 Fe含量与N31型玻璃的斜率效率和光吸收损耗的关系
Fig. 3 Slope efficiency and optical absorption as a function of Fe concentrations in N31 phosphate glasses

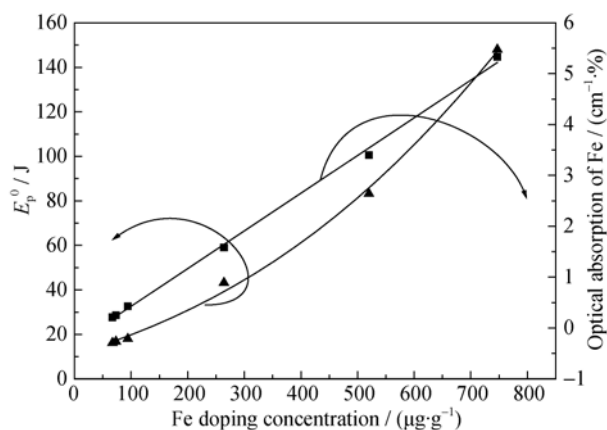


图4 Fe含量与N31型玻璃的激光阈值和光吸收损耗的关系
Fig. 4 Laser threshold and optical absorption as a function of Fe concentrations in N31 phosphate glasses

玻璃性质有关,在本实验中 A 、 B 和 D 分别为11.84、0.061和 1.6×10^{-4} 。从图4和关系式(4)中可以发现,激光阈值与Fe离子含量有直接关系,随着Fe离子含量的增加,激光阈值呈二次指数方程快速上升,当Fe离子含量大于100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,激光阈值增加明显。同时随着Fe离子含量的增加,荧光寿命不断减小,使得 Nd^{3+} 离子的无辐射跃迁能量转移率不断增大,同样会使激光阈值不断增加。由于Fe离子含量在小于800 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的情况下,对 Nd^{3+} 离子的无辐射跃迁能量转移影响比较小,而对光吸收损耗的影响程度比较大,因此在本实验中引起激光阈值不断增加主要是由于 Fe^{2+} 离子在1053 nm激光波段处的光吸收损耗引起, Nd^{3+} 离子的无辐射跃迁能量转移引起的激光阈值的变化则小很多。

2.3 杂质离子Cu对激光效率的影响

图5中两个不同Cu离子含量的N31型玻璃样品的输入和输出能量曲线,在室温下实现了激光振荡和激光输出,随着Cu离子含量增加,斜率效率不断下降,激光阈值不断增加。本实验中,当Cu离子含量大于30 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,在室温下已经不能实现激光振荡。因此,相比于同等浓度的Fe离子下,Cu离子对N31型玻璃的激光特性的影响更显著。

从方程(1)可知,光吸收损耗越大,激光输出效率就越小。从表2可以发现,Cu离子显著影响激光波长1053 nm处的光吸收损耗。在氧气氛下熔制的磷酸盐玻璃中,Cu离子一般以 Cu^{2+} 离子的形式存在于玻璃中, Cu^{2+} 在可见600 nm附近至近红外都有强吸收,并且随着 Cu^{2+} 离子含量的增加,吸收逐渐加强^[8]。因此 Cu^{2+} 离子是影响激光波段1053 nm处光吸收损耗的主要原因。在本实验中, Cu^{2+} 离子的光吸收损耗系数为 $0.0028 (\text{cm}^{-1}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}))$ 。 Cu^{2+} 离子对

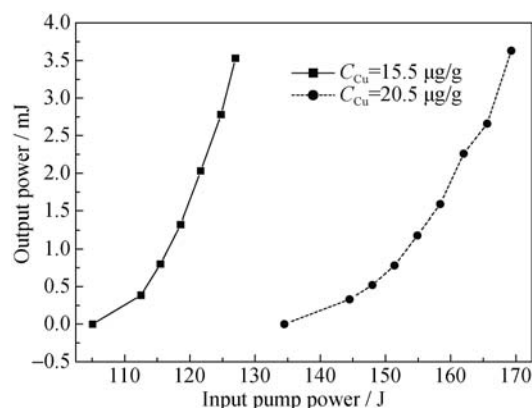


图5 不同Cu含量的N31型玻璃输入和输出能量之间的关系
Fig. 5 Input and output energy as a function of Cu concentrations in N31 phosphate glasses

光吸收损耗影响比 Fe^{2+} 离子更显著, 使 N31 型玻璃的激光效率降低更加明显。

从方程(2)可知, 光吸收损耗和 Nd^{3+} 的无辐射能量转移率越大, 激光阈值就越高。从表 2 可以发现, 随着 Cu^{2+} 离子含量的增加, 荧光寿命明显减弱, 在相同浓度下, 减弱程度比 Fe 离子更加明显。这是由于 Nd^{3+} 离子在亚稳态能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 以无辐射跃迁能量转移的形式, 更容易将能量转移至 Cu^{2+} 离子, 从而严重减弱了 1053 nm 的荧光强度, 严重降低 N31 型玻璃的荧光寿命, 使 Nd^{3+} 离子无辐射跃迁能量转移率大大增加。因此在本实验中, Cu^{2+} 离子对光吸收损耗和 Nd^{3+} 的无辐射能量转移率的影响不断增加共同导致了激光阈值的显著增加。

3 结论

在 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃中, 杂质离子 Fe 和 Cu 在激光波段 1053 nm 处的光吸收损耗显著影响高功率激光系统中激光性能。研究发现, 随着 Fe 离子含量的增加, 激光斜率效率呈 e 指数快速下降, 激光阈值呈二次方程形式快速增加, 并得出 Fe 离子含量与斜率效率和激光阈值之间的经验关系式; 在相同浓度条件下, Cu 离子比 Fe 离子更加严重地影响钕玻璃的激光性能, 在本实验条件下, 只有在 Cu 离子小于 30 $\mu\text{g/g}$ 的条件下才能实现激光输出。因此, 在激光玻璃的研发与生产过程中, 应严格控制原材料和生产工艺中 Fe 和 Cu 离子的污染, 从而实现提高 N31 型玻璃的激光性能和产品性能的一致性。

参考文献:

- [1] CAMPBELL J H, HAYDEN J S, ALEX MARKER. High-power solid-state lasers: a laser glass perspective. *International Journal of Applied Glass Science*, 2011, **2**(1): 3–39.
- [2] LI WEI-WEI, HE DONG-BIN, LI SHUNG-GUANG, *et al.* Investigation on thermal properties of a new Nd-doped phosphate glass. *Ceramics International*, 2014, **40**(8): 13389–13393.
- [3] WEN LEI, YANG JING-XIN, LIU REN-HONG, *et al.* Small signal gain coefficients in Nd doped phosphate glass. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(3): 0302009–1–5.
- [4] DAVIS M J, HAYDEN J S. Performance comparison of SCHOTT laser glasses. *SPIE*, 2011, **8039**: 803910–1–7.
- [5] LI SHUNG-GUANG, HUANG GUO-SONG. The influence of OH groups on laser performance in phosphate glasses. *Chinese Optics Letters*, 2005, **3**(4): 222–224.
- [6] ZHANG LONG, HU HE-FANG. The effect of OH^{-1} on IR emission of Nd^{3+} , Yb^{3+} and Er^{3+} doped tetrakisphosphate glasses. *J. Chem. Phys.*, 2002, **63**(4): 575–579.
- [7] CAMPBELL J H, SURATWALA T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263&264**: 318–341.
- [8] EHRMANN P R, CAMPBELL J H, SURATWALA T I, *et al.* Optical loss and Nd^{3+} non-radiative relaxation by Cu, Fe and several rare earth impurities in phosphate laser glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263&264**: 251–262.
- [9] EHRMANN P R, CAMPBELL J H. Nonradiative energy losses and radiation trapping in neodymium-doped phosphate laser glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(5): 1061–1069.
- [10] TORATANI H, MEISSNER H E, IZUMITZNI T, *et al.* Phosphate laser glass at absorption loss of 10^{-4} cm^{-1} . *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **95&96**: 701–708.
- [11] STOKOWSKI S E, KRASHKEVICH D. Transition-metal Ions in Nd-doped glass: spectra and effects on Nd fluorescence. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1986, **61**: 273–278.
- [12] EBENDORFF-HEIDEPREIM H, SEEGER W, EHRT D. Spectroscopic properties of Nd^{3+} ion in phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **183**(1/2): 191–200.
- [13] EHRT D, SEEGER W. Glass for high performance optics and laser technology. *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **129**(1/2/3): 19–30.
- [14] ZHANG HUA, HUANG GUO-SONG, XU SHI-XIANG, *et al.* The influence of fluorescence lifetime and loss in phosphate laser glass on its gain property. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(9): 1186–1191.