

文章编号 : 0258-7025(2002)01-0082-05

掺镱硼酸盐和磷酸盐激光玻璃的研究

戴世勋, 胡丽丽, 姜中宏, 黄国松, 陈伟, 邓佩珍

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提要 制备了掺 Yb:硼酸盐和 Yb:磷酸盐玻璃,并研究了它们的玻璃物理性质和光谱性质。掺 Yb:磷酸盐玻璃的热机械性质优于掺 Yb:硼酸盐玻璃。掺 Yb:硼酸盐玻璃的受激发射截面和荧光寿命分别为 $0.53 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 0.85 ms。掺 Yb:磷酸盐玻璃的受激发射截面和荧光寿命分别为 $0.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 1.8 ms。作为激光材料,掺 Yb:磷酸盐玻璃的综合性能优于掺 Yb:硼酸盐玻璃。用钛宝石激光器抽运 Yb:硼酸盐玻璃实现 8 mW 准连续激光输出。用波长为 976 nm 6 W 的 LD 抽运 Yb:磷酸盐玻璃获得了 62 mW 的连续激光输出,其斜率效率为 4.4%。

关键词 掺镱激光玻璃,硼酸盐玻璃,磷酸盐玻璃,光谱和激光

中图分类号 TN 244 ;TQ 171.73+5 文献标识码 A

Study of Ytterbium-doped Phosphate and Borate Laser Glasses

DAI Shi-xun, HU Li-li, JIANG Zhong-hong,

HUANG Guo-song, CHEN Wei, DENG Pei-zhen

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Physical, spectral and laser properties of ytterbium borate and phosphate laser glasses were researched. Assessing from thermal mechanical property, nonlinear property, glass transition temperature and spectroscopic properties of both glasses, it is found that as a laser medium ytterbium phosphate glass is a better candidate than ytterbium borate glass. Pumped by a 6 W, 974 nm laser diode, tunable cw laser with 62 mW maximum output power and 4.4% slope efficiency was achieved in the ytterbium phosphate glass. In ytterbium borate glass, pumped by 1 W, 940 nm Ti:sapphire laser 8 mW quasi-cw laser output of 8 mW was obtained. The laser performance of ytterbium phosphate glass is confirmed to be better than that of ytterbium borate glass.

Key words ytterbium laser glass, borate glasses, phosphate glasses, spectroscopy and laser

1 引言

Yb³⁺ 激光材料能级简单,储量效率高,荧光寿命长,加之它在 970 nm 附近有一强吸收峰,能与 InGaAs 二极管抽运波长(900~1100 nm)有效地耦合^[1],抽运波长与振荡波长相近,量子效率高,这些优点使它在半导体阵列抽运的高功率激光装置上具有应用前景。近年来,国内外开展了许多 Yb 激光材料的研究^[2~5],因为掺 Yb 激光材料被认为是下一代的 ICF 装置的激光材料^[6]。掺 Yb 双包层光纤由于其高效率、能量大、体

积小,已经成为固体激光器强有力的竞争者^[7]。Er 和 Yb 共掺平面光波导是宽带通讯系统中极有前景的应用材料^[8]。Weber^[9]通过对氧化物为基质的 Yb³⁺ 玻璃的研究发现,硼酸盐玻璃的受激发射截面 σ 较大。但荧光寿命较磷酸盐系统短。本工作选取硼酸盐和磷酸盐玻璃系统为研究对象,研究了它们在相同 Yb₂O₃ 的浓度下($\cong 16 \text{ wt-}\%$)的光谱性质,测试了它们的热稳定性、热机械性质和其他物理性质,计算了其光谱参数,并对结果进行了综合比较和分析。最后分别用钛宝石激光器和半导体激光器作为抽运源对掺 Yb 硼酸盐玻

收稿日期 2000-10-08;收到修改稿日期 2000-12-20

基金项目 国家自然科学基金(编号 69988006)和国家 863 青年基金(98-14)资助项目。

作者简介 戴世勋(1974.10—),男,湖北宜城人,助研,博士研究生。主要从事稀土掺杂激光玻璃研究。E-mail:dsx@

璃和掺 Yb 磷酸盐玻璃进行了激光实验,验证了二种玻璃的激光性能差异。

2 实 验

二种玻璃的成分见表 1。采用激光玻璃专用高纯原料进行玻璃熔制。其中 H_3BO_3 , P_2O_5 , $BaCO_3$, $Ba(H_2PO_4)_2$, KH_2PO_4 , $Al(OH)_3$, La_2O_3 , Nb_2O_5 纯度 $\geq 99.9\%$, Yb_2O_3 纯度 $\geq 99.99\%$ 。用坩埚熔炼法在 $1200^\circ C$ 制备两种掺镱玻璃。浇注成型后在玻璃转变点附近退火。将玻璃样品切割加工成二大面抛光,尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的样品用于测定吸收光谱和荧光光谱、荧光寿命。玻璃的吸收光谱用 PERKIN-ELMER LAMBDA 9 型分光光度仪测得,荧光光谱用波长为 $0.97\text{ }\mu\text{m}$ 输出功率为 500 mW 的 InGaAs 半导体二极管作为抽运光源测试。荧光信号经单色仪和红外波段的光电倍增管放大后,分别传递到记录仪和示波器,以记录荧光光谱和测定荧光寿命。用排水法测其比重,采用 CRY-2 高温差热分析仪测定玻璃热分析曲线,ICP 方法测定玻璃中 Yb_2O_3 重量比。玻璃折射率 n_d , n_f 和 n_c 用 V 棱镜折光仪测定。玻璃热膨胀系数和折射率温度系数由自行研制的设备测量。

表 1 Yb-硼酸盐和 Yb-磷酸盐成分 (mol-%)

Table 1 Composition of Yb-doped borate and phosphate glasses (mol-%)

	Yb ³⁺ doped borate glass	Yb ³⁺ doped phosphate glass
P ₂ O ₅	-	60 ~ 65
B ₂ O ₃	55 ~ 65	4 ~ 8
Al ₂ O ₃	0 ~ 5	5 ~ 10
K ₂ O	0 ~ 5	10 ~ 15
BaO	20 ~ 30	5 ~ 10
La ₂ O ₃	0 ~ 5	0 ~ 2
Nb ₂ O ₅	0 ~ 5	0 ~ 2
Yb ₂ O ₃	4 ~ 8	4 ~ 8

3 结果与讨论

3.1 理论基础

Yb^{3+} 离子的电子构型为 $4f^{13}$, 它仅有二个能级状态, 上能级 $^2F_{5/2}$ 和下能级 $^2F_{7/2}$ 。由于玻璃的低对称性结构, $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 能级只有 Kramers 简并, Yb^{3+} 玻璃的光谱特性由下能级 $^2F_{7/2}$ 的四个子能级

和上能级 $^2F_{5/2}$ 的三个子能级之间的迁移所决定, Yb^{3+} 玻璃的能级图见图 1。

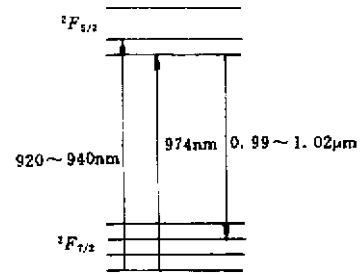


图 1 掺镱玻璃的能级图

Fig. 1 Energy level diagram of Yb-doped glass

已有研究结果表明 Yb^{3+} 玻璃受激发射截面主要取决于积分吸收截面^[3]。玻璃的积分吸收截面越大, 相应的受激发射截面就越大。积分吸收截面 Σ_{abs} 定义如下^[3]

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303I_0(I/I)}{NI} \quad (1)$$

$$\Sigma_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \int \frac{2.303I_0(I/I)}{NI} d\lambda \quad (2)$$

式中 σ_{abs} 为吸收截面, $I_0(I/I)$ 为玻璃吸收光密度, N 为玻璃单位体积中 Yb^{3+} 离子浓度, l 为样品的厚度。

对于具有简单二能级的 Yb^{3+} 玻璃, Judd-Oflet 理论不能用于计算它的受激发射截面。倒易法 (Reciprocity Method) 是利用玻璃吸收光谱来计算受激发射截面的方法, 它适合于计算能级简单、荧光光谱较弥散的稀土离子如 Yb^{3+} 的受激发射截面, 其计算公式如下^[9]

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right) \quad (3)$$

式中 Z_l/Z_u 为配分函数, 对 Yb 玻璃来说可近似取 1.0。 E_{zl} 为零线能量, 对应 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的最低 Stark 能态能量差, 也即 $^2F_{5/2}(1)$ 和 $^2F_{7/2}(1)$ 的能量差, 相当于 $hc\lambda_p^{-1}$ 。由倒易法确定的受激发射截面是波长的函数, 仅取决于吸收光谱, 与荧光光谱测试结果无关, 从而避免了荧光光谱测试中再吸收引起的误差, 利用公式 (1) 和 (3) 就可以计算出不同波长下不同的吸收截面及发射截面。如果采用 Fuchtbauer-Ladenburg 公式计算受激发射截面^[2,4], 这种误差会影响计算结果。

3.2 Yb^{3+} : 硼酸盐和磷酸盐玻璃的基本性质

表 2 给出了两种玻璃的 n_d , $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 折射率, 非线性折射率, 非线性折射率系数, 阿贝数, 折射率温度系数, 光程长温度系数等数据。由于掺 Yb 硼酸盐中 BaO 的含量较高和硼酸盐玻璃结构较磷酸盐

玻璃致密,掺 Yb 硼酸盐的密度和折射率明显高于掺 Yb 磷酸盐。

表 2 掺镱硼酸盐和磷酸盐玻璃的物理性质

Table 2 Physical properties of Yb-doped borate and phosphate glasses

Properties	Symbol	Yb ³⁺ doped borate glass	Yb ³⁺ doped phosphate glass
Density/g·cm ⁻³	ρ	3.99	2.98
Refractive index	n_d	1.6649	1.5325
Index at 1.06 μm	N	1.6450	1.5234
Abbe value	ν_D	58.42	65.64
Non-linear refractive index coefficient/ $\times 10^{-13}$ esu	n_2	1.96	1.15
Temperature coefficient of index/ $10^{-6}/^\circ\text{C}$	dn/dT	-0.8	-3.6
Thermal coefficient of optical path length/ $10^{-6}/^\circ\text{C}$	δ	3.5	1.458
Transformation temperature/ $^\circ\text{C}$	T_g	617	501
Coefficient of linear thermal expansion/ $10^{-6}/^\circ\text{C}$	α_e	6.5	9.5

非线性折射率 n_2 是用于高功率激光装置的激光玻璃的重要参数之一, n_2 和二阶非线性系数 γ ^[11] 定义如下

$$n_2 = \frac{cn_d\gamma}{40\pi} \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{K(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2}{n_d[1.52 + (n_d^2 + 2)(n_d + 1)\nu/6n_d]^{1/2}} \quad (5)$$

式中 K 为经验常数, 等于 $2.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, c 为光速。在强激光光学系统应用中, 激光玻璃的非线性折射率系数大会造成透镜效果而使光在玻璃中集束, 引起自聚焦丝状破坏。为了避免该现象必须使非线性折射率系数变小。现在商品化的掺镱激光玻璃(LHG-8, LG-770)的二阶非线性系数 γ 一般都低于或等于 $3.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ 。从表 2 可以看出 Yb-硼酸盐的二阶非线性系数明显高于 Yb-磷酸盐的二阶非线性系数。Yb³⁺-磷酸盐的二阶非线性系数大小较为适宜。

由于激光玻璃在被抽运的过程中内部会有残存热量, 它会改变光程长而造成焦点变化, 从而导致光束质量下降。光程长温度系数如果为零, 光程长度不随温度变化。激光玻璃中要求光程长系数越小越好。光程长温度系数 δ ^[10] 定义如下

$$\delta = (n - 1)\alpha + dn/dt \quad (6)$$

其中 α 为线性膨胀系数, dn/dt 为折射率温度系数。

从表 2 可以看出, 掺 Yb 硼酸盐玻璃的光程长温度系数 δ 较掺 Yb 磷酸盐玻璃光程长温度系数大, 后者为 $1.458 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。从这一性质出发, 作为激光介质, 掺 Yb 磷酸盐玻璃优于掺 Yb 硼酸盐玻璃。

图 2 给出了两种 Yb: 玻璃的差热曲线。可以看出两条曲线很平缓, 没有明显的波峰, 即析晶峰不明显,

表明两玻璃的热稳定性好。一般在差热曲线中, 吸收峰越明显, 表明该玻璃有明显的相转变, 玻璃在熔制过程中越容易析晶。掺 Yb 磷酸盐玻璃的玻璃转变温度低于掺 Yb 硼酸盐的玻璃转变温度。通过上述基本性质的比较, 可以得出掺 Yb 磷酸盐玻璃的综合性质优于掺 Yb 硼酸盐玻璃的结论。

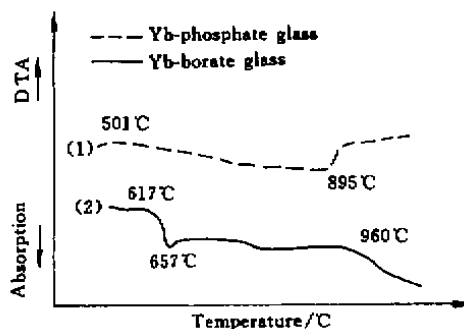


图 2 掺镱硼酸盐和磷酸盐玻璃的差热曲线

Fig.2 DTA curves of Yb-borate and phosphate glasses

3.3 Yb³⁺: 硼酸盐和磷酸盐玻璃的光谱性质

图 3 为 1 mm 厚度的 Yb: 硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃样品的吸收光谱。两者的主吸收峰都位于 974 nm 附近, 在 920 ~ 940 nm 范围有一较弥散的吸收次峰。974 nm 的吸收峰对应 Yb³⁺ 离子 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两能级的最低斯托克(Stock)能态之间的跃迁。这与 Yb:YAG 晶体主、次吸收峰位置恰恰相反。与 Yb:YAG 晶体的 Yb³⁺ 光谱相比, Yb: 玻璃吸收光谱曲线相当平滑^[11], 表明 Yb 玻璃对 LD 抽运源的波长范围要求不高。从图中还可以看出, 对应于同一波长, Yb: 硼酸盐玻璃样品的吸收强度比 Yb: 磷酸盐玻璃样品的吸收强度大出许多。

原因之一是前者的 Yb^{3+} 离子浓度比后者高,另一原因是 Yb^{3+} 离子吸收强度取决于其周围环境的不对称性作用的影响,不对称性越大,吸收越大。硼酸盐系统中 $[\text{BO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 分布在 $[\text{YbO}_6]$ 八面体周围,增加了 $[\text{YbO}_6]$ 八面体的不对称性^[3]。

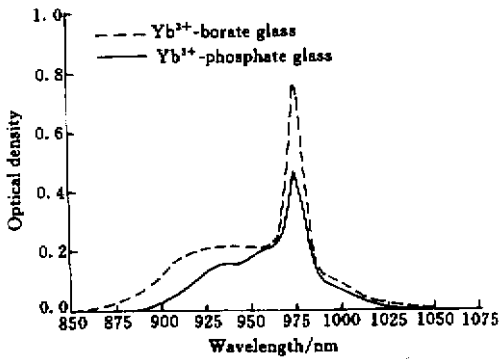


图 3 Yb:硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃的吸收光谱
Fig.3 Absorption spectra of Yb-doped borate and phosphate glasses

图 4 是实验测定的掺镱硼酸盐玻璃的荧光光

谱,与掺镱磷酸盐玻璃的荧光光谱相似。荧光光谱的主峰在 974 nm 附近,次峰在 1.0 μm 附近。根据倒易法计算出的 Yb^{3+} :硼酸盐和 Yb^{3+} :磷酸盐玻璃在次峰处的受激发射截面分别为 $0.53 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。掺镱硼酸盐玻璃的受激发射截面大于掺镱磷酸盐玻璃。实验测得 Yb^{3+} :硼酸盐和 Yb^{3+} :磷酸盐玻璃的荧光寿命分别为 0.85 ms 和 1.8 ms。激光玻璃的增益大小与 $\sigma_p \times \tau$ 相关,一般可以用 $\sigma_p \times \tau$ 来评价激光玻璃增益性能。 Yb^{3+} :硼酸盐玻璃 $\sigma_p \times \tau$ 为 0.45, Yb^{3+} :磷酸盐玻璃为 0.81,几乎是前者的二倍,所以 Yb:磷酸盐玻璃激光性能将优于 Yb:硼酸盐玻璃。二种 Yb 玻璃的基本光谱参数见表 3。从表 3 可见, Yb 玻璃用 974 nm 波长进行抽运较好。

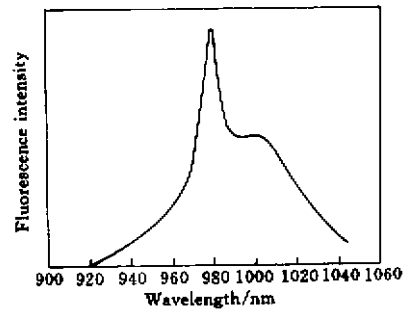


图 4 Yb:硼酸盐玻璃的荧光光谱
Fig.4 Emission spectrum of Yb-doped borate glass

表 3 Yb:硼酸盐和 Yb:磷酸盐玻璃的光谱性质

Table 3 Spectroscopic characteristics of Yb-doped borate and phosphate glasses

Properties	Symbol	Yb^{3+} doped borate glass	Yb^{3+} doped phosphate glass
Yb_2O_3 (wt-%) (mean concentration)	wt-%	15.9	15.9
Yb_2O_3 (wt-%) (measured by ICP)	wt-%	13.75	15.48
Yb^{3+} concentration/ $\times 10^{20}$ ions/ cm^3	N	16.8	14.42
Fluorescence half-line width/nm	$\Delta\lambda_h$	51.88	50.60
Fluorescent time/ μs	τ	0.85	1.8
Stimulated emission cross section	Σ_{abs}	3.96	3.34
Emission cross section at 940 nm	σ_p	0.53	0.45
Peak wavelength of absorption	λ_p	974.4	974.2
$\sigma_p \times \tau$		0.45	0.81
Coefficient of absorption at 940 nm	α	5.80	4.145
Coefficient of absorption at 974 nm	α	20.89	12.82

3.4 实验

采用钛宝石激光器抽运 Yb:硼酸盐玻璃实现了激光输出。用氩离子抽运的钛宝石激光器作为抽运源,抽

运光波长为 940 nm,功率为 1 W,采用轴向抽运方式,抽运光经透镜聚焦到玻璃薄片上。玻璃薄片表面镀膜形成激光共振腔。输入膜对 940 nm 抽运光高透,在

1030 nm 高反射,输出膜在 940 ~ 1060 nm 范围全反射。样品贴在铜片表面用循环水冷却。经测定获得的激光中心波长为 1.053 μm ,线宽为 3.64 nm,激光光谱见图 5。激光阈值为 10 kW/cm²。由于输出耦合率几乎为零,光路未调到最好状态,冷却系统效果不好,加之钛宝石在 940 nm 的输出功率不高,只测得 8 mW 准连续激光输出,未能测出激光输出斜率效率。

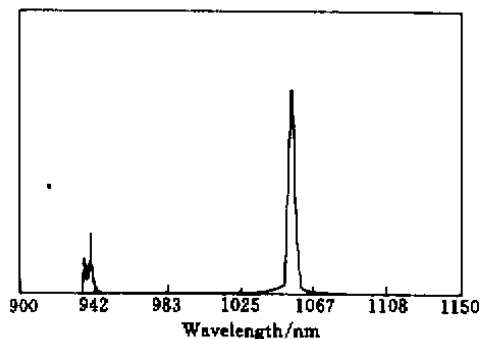


图 5 钛宝石激光器抽运 Yb:硼酸盐玻璃的激光光谱

Fig.5 Spectrum of output for Yb-doped borate glass pumped by Ti:sapphire laser

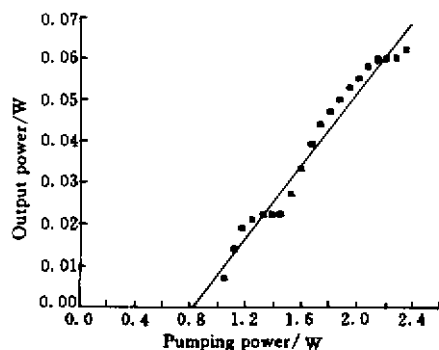


图 6 Yb-磷酸盐玻璃激光输出功率随抽运功率的变化关系

Fig.6 Output power versus pumping power for Yb-phosphate glass

采用功率为 6 W,工作波长为 976 nm 的 LD 为磷酸盐玻璃激光实验的抽运源,所用材料是 ϕ 20 mm \times 1.5 mm 的 Yb:磷酸盐玻璃片。玻璃表面镀膜,输入膜对 970 ~ 980 nm 抽运光高透,在 1030 ~ 1060 nm 高反射。输出膜对 940 ~ 1050 nm 增透,实验中采用 1% 的输出耦合镜,获得了 62 mW 的连续激光输出,中心波长位于 1.053 μm 。图 6 给出了在输出耦合率为 1% 的情况下激光器输出功率随抽运功率的变化曲线,激光斜率效率为 4.4%,阈值为 810 mW。在同样镀膜和实

验条件下掺 Yb 硼酸盐玻璃中未能实现激光输出。

4 结 论

本工作通过对掺 Yb 硼酸盐玻璃和掺 Yb 磷酸盐玻璃热稳定性、热机械性质、非线性折射率等基本性质和光谱性质的比较发现,作为激光玻璃,掺 Yb 磷酸盐玻璃综合性能优于掺 Yb 硼酸盐玻璃。对二种玻璃的激光实验证实掺 Yb 磷酸盐玻璃在 LD 抽运下可实现 62 mW,斜率效率为 4.4% 的连续激光输出,而对掺 Yb 硼酸盐玻璃只能在光束质量较好的钛宝石激光器抽运下实现 8 mW 准连续激光输出。

致谢 本工作用 LD 抽运磷酸盐玻璃的激光实验是由以色列本·古里安大学的 Y. Kalisky 教授指导完成的,在此作者对 Y. Kalisky 教授的帮助表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 D. W. Hughes, J. R. M. Bar. Laser diode pumped solid-state lasers [J]. *J. Phys. (D)*, 1992, **25** (4) 563 ~ 586
- 2 T. Izumitani, Lili Hu, Shixun Dai. Yb³⁺ borate laser glasses containing high valency cations [C]. *SPIE*, 1998, **3492**: 767 ~ 776
- 3 H. Takebe, T. Murata, K. Morinaga. Compositional dependence of absorption and fluorescence of Yb³⁺ in oxide glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 681 ~ 687
- 4 Xuelu Zou, Hisayoshi Toratani. Evaluation of spectroscopic properties of Yb³⁺-doped glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52** (22): 15889 ~ 15897
- 5 Dai Shixun, Hu Lili, Jiang Zhonghong et al.. The spectroscopic characteristics of ytterbium borate laser glasses [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20** (7) 995 ~ 999 (in Chinese)
- 6 Laura D. Deloach, Stephen A. Payne, L. L. Chase et al.. Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser applications [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **29** (4): 1179 ~ 1191
- 7 M. Muendel. High-power fiber laser studies at polaroid corporation [C]. *SPIE*, 1998, **3264**: 21 ~ 27
- 8 David L. Veasey. Yb/Er-codoped and Yb-doped waveguide lasers in phosphate glass [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2000, **263&264**: 369 ~ 381
- 9 M. J. Weber, J. E. Lynch, D. H. Blackburn et al.. Dependence of the stimulated emission cross section of Yb³⁺ on host glass composition [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1983, **QE-19**: 1600 ~ 1608
- 10 J. H. Cambell, T. I. Suratwala. Nd-doped phosphate glass for high-energy/high-peak-power laser [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2000, **263&264**: 318 ~ 341
- 11 Yin Hongbin, Deng Peizeng, Zhang Junzhou et al.. Growth of Yb:YAG crystal and its spectral properties [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1997, **17** (2) 227 ~ 230 (in Chinese)