

文章编号: 1001-5078 (2006) 08-0648-03

铬铽铒共掺磷酸盐玻璃光谱和激光性质研究

陈力, 李顺光, 温磊, 徐永春, 胡丽丽, 王标, 陈伟
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 测定了 Cr14 - 05 铬铽铒共掺磷酸盐玻璃的主要热光参数, 并测试了吸收、荧光光谱和激光性能等。结果表明该玻璃具有较好的光谱和热光性质, 其激光输出性能可满足人眼安全激光测距光源应用的要求。

关键词: 光谱; 铬铽铒共掺; 磷酸盐玻璃; 人眼安全激光测距

中图分类号: TN244 **文献标识码:** A

Research on Spectroscopy and Laser Properties of Cr, Yb, Er Co-doped Phosphate Glasses

CHEN Li, LI Shun-guang, WEN Lei, XU Yong-chun, HU Li-li, WANG Biao, CHEN Wei
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The main thermo-optical parameters of Cr14-05 Cr, Yb, Er co-doped phosphate glasses are measured. The spectroscopy and laser properties are also tested. The results show the glass has good spectroscopy and thermo-optical characteristics. The laser properties are appropriate for the application of eye-safe laser range light source.

Key words: spectroscopy; Cr, Yb, Er co-doped; phosphate glasses; eye-safe laser ranging

1 引言

铽激光玻璃工作于人眼安全波段和大气红外窗口, 并匹配于石英光纤 1550nm 通讯窗口, 在激光测距、医疗、光通信等领域有着广泛的应用^[1]。室温下 Er³⁺ 离子 1540nm 激光发射首先在硅酸盐玻璃中实现^[2]。上世纪 80 年代, Gapontsev 等确认了磷酸盐玻璃为铽激光玻璃最佳基质^[3]。大量研究表明, Yb³⁺ 对 Er³⁺ 离子具有较好的敏化效果, 并且其吸收带匹配 InGaAs 等 LD 的发射光谱。但到目前为止, 用于氙灯抽运的铬铽铒共掺磷酸盐玻璃在军用人眼安全激光测距方面仍占主导地位, 研究具有优良的光谱和激光性能的铬铽铒共掺磷酸盐玻璃仍具有重要意义^[4]。美国 Kigre 公司已研制了 QE - 7S 和 QX/Er 铬铽铒共掺磷酸盐玻璃^[5]。俄罗斯科学院 RE 也开发了 LGS - kh 铬铽铒共掺磷酸盐玻璃^[4]。

本文研究了用于氙灯抽运的 Cr14 - 05 铬铽铒共掺磷酸盐玻璃的光谱和激光性质。计算了 Er³⁺ 离子的受激发射截面, 测定了 Er³⁺ 离子的荧光寿命和玻璃的热光参数等, 并对结果进行了讨论。

2 实验

选取 65P₂O₅ - 12.5K₂O - 10Al₂O₃ - 5La₂O₃ - 2.4CeO₂ - 0.05Cr₂O₃ - 5Yb₂O₃ - 0.05Er₂O₃ 磷酸盐

玻璃为研究对象, 玻璃熔制所用原料均为分析纯。按配方称取 60g 左右的玻璃料, 混合均匀, 倒入石英坩埚中, 再将石英坩埚置于温度约 1300 的硅碳棒电炉中熔化 30min, 用 O₂ + CCl₄ 除水后澄清 15min, 将玻璃液浇注在铁模上, 移到预先升温的马弗炉中退火, 待玻璃完全冷却至室温后取出。将玻璃加工成 13mm × 24mm × 5mm 三面抛光 (两大面、一端面) 用于测量吸收光谱和荧光光谱的样品, 以及 3 × 50mm 两端面镀 1530 ~ 1560nm 增透膜用于测试激光性质的样品。

折射率采用最小偏向法测试。密度采用排水失重法测量。热膨胀系数用德国 NETZSCH 公司生产的 DL 402PC 型热膨胀仪测试。采用 PERKIN - ELMER LAMBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测量吸收光谱。室温下以 500mW 的 974nm LD 为激发光源测试 Er³⁺ 离子的荧光光谱和寿命。激光实验使用单椭圆镀银聚光腔, 有效反射体长度为 75mm。抽运的氙灯内径为 3mm, 极间距为 50mm。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 50572110); 上海青年科技启明星项目 (No. 04QMX1448)。

作者简介: 陈力 (1981 -), 男, 硕士研究生, 主要从事掺杂稀土玻璃光谱和激光性质的研究。E-mail: leon@mail.siom.ac.cn

收稿日期: 2006-01-17

采用平平谐振腔,后腔镜和输出腔镜分别为 1530 ~ 1560nm 间反射率 $R = 99.5\%$ 及 $R = 85\%$ 的平面镜,腔长 230mm。聚光腔、激光棒和氙灯采用 20 循环水冷却。氙灯仿真线放电脉宽为 2.3ms。采用相干公司 EPM - 2000 双通道测量仪装配热电能量探头测量激光输出能量。输出激光经 InGaAs 探测器接收后,由 Tektronic IDS3052 型数字示波器记录波形。

3 结果与讨论

3.1 吸收和荧光光谱

图 1 为 Cr14 - 05 玻璃在 300 ~ 1700nm 间的吸收光谱,并示出了 Cr^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 离子对应的吸收带。从图中可以看出 Er^{3+} 的吸收带基本为弱窄带。玻璃中 Yb^{3+} 浓度为 $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 在 900 ~ 1030nm 间 Yb^{3+} 的吸收很强,峰值吸收系数为 12.5 cm^{-1} 。450nm 和 660nm 附近两个宽带吸收带分别对应 Cr^{3+} 离子 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 与 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 的吸收跃迁,因而可以有效吸收抽运氙灯可见光波段的能量。磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 的发射谱在 750 ~ 1100nm 间,与 Yb^{3+} 的吸收谱存在较好的交叠^[6]。室温下 $\text{Cr}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 的能量转移效率在 45% ~ 70% 间,适量 Cr^{3+} 可以使钨激光玻璃的激光阈值降低 20%,斜率效率提高 50% ~ 100%^[5]。 Cr 在玻璃中不仅以 Cr^{3+} 价态存在,还可表现为 Cr^{2+} 价态^[6]。磷酸盐玻璃中 Cr^{2+} 在 400 ~ 1500nm 间存在峰值波长为 700nm 左右的宽带吸收带,与 Yb^{3+} 发射谱存在交叠,是导致 $\text{Yb} - \text{Cr}$ 反向能量转移的主要因素。 Cr^{2+} 含量增加将使该反向转移率增大,因而需降低玻璃中 Cr^{2+} 含量。吸收光谱 1000 ~ 1500nm 间 Cr^{2+} 吸收带内吸收系数很小,表明玻璃中 Cr^{2+} 含量较低。

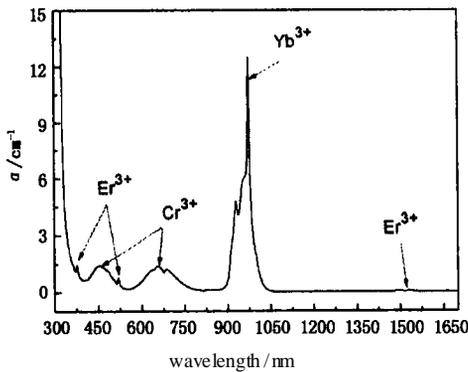


图 1 Cr14 - 05 玻璃在 300 ~ 1700nm 间的吸收光谱
Fig 1 absorption spectra of Cr14 - 05 glass between 300nm and 1700nm

图 2 为 Cr14 - 05 玻璃在 1400 ~ 1700nm 间的吸收和荧光光谱,峰值均在 1532nm 左右。测量荧光光谱时激光二极管激发光源的发射波长 974nm 对应 Yb^{3+} 的吸收峰,并且玻璃中 Yb^{3+} 浓度是 Er^{3+} 的两个数量级,保证了 $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ 的高效能量转移,因而测得的荧光很强。

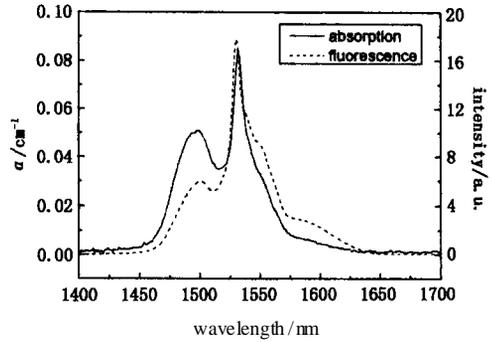


图 2 Cr14 - 05 玻璃在 1400nm - 1700nm 间的吸收和荧光光谱
Fig 2 absorption and fluorescence spectra of Cr14 - 05 glass between 1400nm and 1700nm

Er^{3+} 离子在波长 λ 处的吸收截面根据以下公式计算:

$$abs(\lambda) = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{Nl} \tag{1}$$

式中, $\lg(I_0/I)$ 为光密度; N 为单位体积激活离子浓度; l 为样品厚度。根据 McCumber 公式^[7], 可由吸收截面 $abs(\lambda)$ 推导出 Er^{3+} 离子在波长 λ 处的受激发射截面 $ami(\lambda)$:

$$ami(\lambda) = abs(\lambda) \exp\left(\frac{-hc/\lambda}{kT}\right) \tag{2}$$

可由下式求得:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) \tag{3}$$

式中, N_1 、 N_2 分别为室温下无外界光抽运条件下处于上能级 ${}^4I_{3/2}$ 与下能级 ${}^4I_{5/2}$ 的粒子数。根据近似计算^[8], 在磷酸盐玻璃中:

$$\exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) = 1.1 \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) \tag{4}$$

式中, E_0 为 Er^{3+} 离子 ${}^4I_{3/2}$ 与 ${}^4I_{5/2}$ 最低 Stark 能级间的能隙。Cr14 - 05 玻璃的峰值受激光激发截面在表 1 中列出。

3.2 主要参数

表 1 铬钨共掺磷酸盐玻璃主要参数比较

Table 1 Comparison of main characteristics of some Cr, Yb, Er co-doped phosphate glasses

玻璃名称	Cr14 - 05	LGS-kM ^[4]	QX/Er ^[5]
折射率温度梯度系数 (20 - 100 °C) ($10^{-7} / \text{°C}$)	- 50		- 10
密度 (g/cm^3)	3.11	3.01	2.90
折射率 (n_d)	1.540	1.543	1.533
折射率 (1532nm)	1.529	1.532	1.521
热膨胀系数 (20 - 100 °C) ($10^{-7} / \text{°C}$)	100	87 (20 ~ 40 °C)	94
光程长温度系数 ($10^{-7} / \text{°C}$)	2.9		33
受激发射截面 ($\times 10^{-21} \text{ cm}^2$)	7.4	7.5	8.0
荧光寿命 (ms)	8.2	8.5	7.9

表 1 列出了 Cr14 - 05 玻璃的主要参数,并与 QX/Er 和 LGS - km 进行比较。激光玻璃吸收抽运辐射后产生热,引起光学畸变,其中光程长改变使焦点变化导致光束质量下降。光程长温度系数由 $(n - 1) + dn/dT$ 确定,其中 n 为折射率, dn/dT 为热膨胀系数, dn/dT 为折射率温度梯度系数,激光玻璃要求光程长温度系数尽可能小^[9]。Cr14 - 05 玻璃该参数为 2.9×10^{-7} ,比 QX/Er 铬镜钇共掺磷酸盐玻璃低一数量级,这是因为其较大负值的折射率温度梯度系数,很大程度补偿了温度升高时热膨胀导致的光程长增加。从表中可以看出 Cr14 - 05 的其他主要参数与 QX/Er 和 LGS - km 相当。

3.3 激光性质

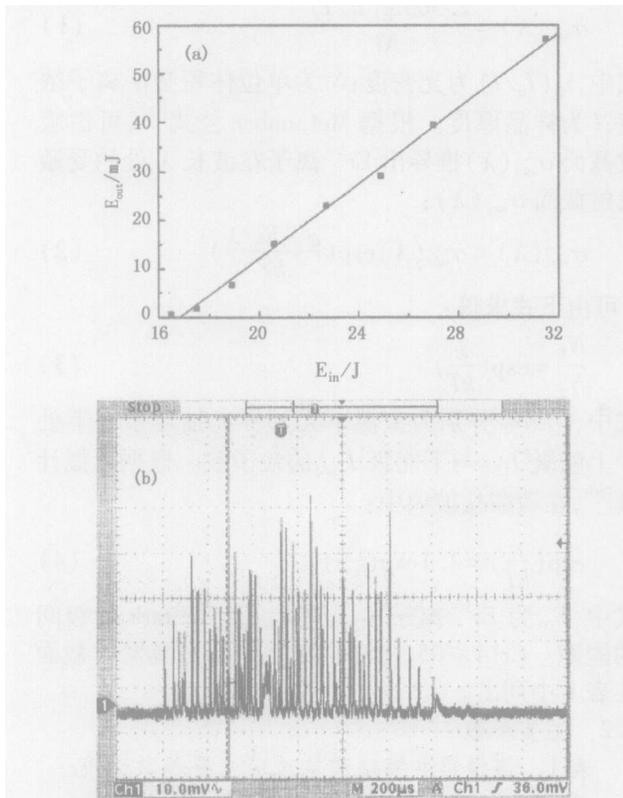


图 3 (a) 1Hz 自由运转下的输出 - 输入关系和 (b) 激光输出波形图

Fig 3 (a) dependence of the output energy on the pump energy at 1Hz repetition rate under free running condition and (b) the laser waveform

图 3 为 1Hz 自由运转下输出 - 输入关系和激光输出波形,线性拟合得到阈值为 16.9J。输入能量为 16J 时由上转换片仍可观察到激光输出。其阈值与文献 [10, 11] 中相同尺寸的铬镜钇共掺磷酸盐玻璃棒接近。输出激光由一系列尖峰脉冲构成,脉宽约为 1.2ms。对于最大测程 10km 的激光测距机,单脉冲测距情况下,激光脉宽为几十纳秒,单脉冲能量约 6~8mJ,重复频率每分钟 6~10 次即可,并且此

输出量级可确保激光测距机对人眼绝对安全(即无视距安全)^[11]。对于掺钇磷酸盐激光玻璃,若自由运行条件下可获得 35mJ 的激光输出,即可利用受抑全内反射 (frustrated total internal reflection, FTR) 或 BBO (BaB_2O_4) 等调 Q 方式在相同泵浦条件下获得脉宽几十纳秒,单脉冲能量 20mJ 的激光输出^[4, 12]。Cr14 - 05 玻璃调 Q 后的激光输出性能可以满足人眼安全激光测距光源的要求。改进测试条件,使用重水冷却液^[4],优化聚光腔和谐振腔参数等将获得更理想的激光输出性能。

4 结论

Cr14 - 05 玻璃的光谱性质和主要热光参数等与美国 Kigre 公司 QX - Er 和俄罗斯科学院 LGS - km 铬镜钇共掺磷酸盐玻璃相当,光程长温度系数为 2.9×10^{-7} ,优于 QX/Er 玻璃。氙灯抽运条件下,在 $3 \times 50\text{mm}$ 激光棒上获得了阈值为 16.9J,重复频率为 1Hz,脉宽为 1.2ms 的激光输出。Cr14 - 05 玻璃调 Q 后的激光输出性能可以满足人眼安全激光测距光源的要求。

参考文献:

- [1] 霍玉晶,杨成伟,陈千颂. 脉冲激光测距光源进展 [J]. 激光与红外, 2002, 32(3): 131 - 134.
- [2] E Snitzer, R Woodcock. $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ glass laser [J]. Appl Phys Lett, 1965, 6(3): 45 - 46.
- [3] V P Gapontsev, SM Matitsin, A A Izyneev, et al. Erbium glass lasers and their applications [J]. Opt & Laser Technol, 1982, 14(8): 189 - 196.
- [4] A A Izyneev, P I Sadovski. New highly efficient LGS - km erbium-doped glass for uncooled miniature lasers with a high pulse repetition rate [J]. Quantum Electron, 1997, 27(9): 771 - 775.
- [5] Shilin Jiang, M Myers, N Peyghambarian. Er^{3+} doped phosphate glasses and lasers [J]. J. Non-Cryst Solids, 1998, 239: 143 - 148.
- [6] L O Byshevskaya-konopko, A A Izyneev, Yu S Pavlov, et al. On the role of cerium in a chromium-ytterbium-erbium phosphate glass [J]. Quantum Electron, 2000, 30(9): 767 - 770.
- [7] D E McCumber. Theory of phonon-terminated optical lasers [J]. Phys Rev, 1964, 134: A299 - A306.
- [8] W J Miniscalco, R S Quimby. General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections [J]. Opt Lett, 1991, 16(4): 258 - 260.
- [9] 戴世勋,胡丽丽,姜中宏,等. 掺铈硼酸盐和磷酸盐激光玻璃的研究 [J]. 中国激光, 2002, 29(1): 82 - 86.
- [10] V P Gapontsev, A K Gromov, A A Izyneev et al. Low-threshold erbium glass mini-laser [J]. Sov. J. Quantum Electron, 1989, 19(4): 447 - 448.
- [11] B I Denker, G V Maksimova, V V Osiko, et al. Investigation of the lasing capabilities of new erbium glasses [J]. Sov. J. Quantum Electron, 1991, 21(9): 964 - 966.
- [12] Ruikun Wu, J D Myers, S J Hanlin. Diode-pumped Er-glass lasers Q-switched by BBO E/O Q-switch and FTR methods [A]. Proc. SPIE, 1998, 3380: 58 - 62.