

# Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 共掺磷酸盐钇玻璃 转镜调 Q 激光性质研究

柳祝平<sup>†</sup> 唐景平 胡丽丽 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2004 年 11 月 3 日收到, 2005 年 1 月 10 日收到修改稿)

研究了 Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 共掺磷酸盐钇玻璃转镜调 Q 激光性质. 三种 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的激光实验结果表明, 在 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 名义掺杂浓度为 0.5wt% 时, 玻璃的综合激光性质最好. 重复频率为 0.1Hz 时, 它的激光阈值功率为 14.5mJ, 最大输出能量为 9.6mJ, 斜率效率为 0.55%. 在同种实验条件下, 比较了 Cr14 和 Kigre 公司生产的 QE-7S 激光性质参数, 实验表明, 前者激光阈值功率稍低, 而后的斜率效率和最大输出功率略高.

关键词: Cr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> 共掺, 磷酸盐玻璃, 光谱性质, 激光性质

PACC: 7855, 4255R, 7840

## 1. 引 言

用于 LD 抽运的钇共掺磷酸盐激光玻璃在国内外都已有充分的研究<sup>[1-3]</sup>. 但到目前为止, 用于氙灯抽运的 Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 共掺磷酸盐玻璃在军用激光测距方面仍占主导地位. 研究闪光灯抽运的低阈值, 高激光输出功率的 Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 共掺磷酸盐玻璃仍具有重要意义. 美国的 Kigre 公司已成功研制了商品化的 QE-7S 磷酸盐钇玻璃<sup>[4]</sup>, 俄罗斯“IREPOLUS”公司也有类似产品. 在国内, 1991 年祁长鸿等报道了三掺的 Li-Al 磷酸盐玻璃的实验结果. 其激光阈值为 220J, 当输入 1kJ 电抽运能量时, 获得 3J 的 1.54 $\mu$ m 激光输出<sup>[5]</sup>. 此外, 西南技术物理研究所依托俄罗斯引进专利也进行了相关玻璃的开发工作, 但国内至今未见到低阈值高激光输出三掺钇玻璃的公开报道.

本文研究了用于氙灯抽运 Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 三掺磷酸盐钇玻璃的光谱性质. 探讨了玻璃中 Ce<sup>3+</sup> 离子浓度, Cr<sup>3+</sup> 浓度对玻璃中稀土离子光谱性质的影响. 计算了掺 Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 磷酸盐激光玻璃的吸收截面和受激发射截面, 测定了 Er<sup>3+</sup> 离子荧光寿命, 并对结果进行了讨论.

在对铬钇共掺磷酸盐钇玻璃的成分和光谱性质的研究基础上<sup>[6,7]</sup>, 优化了掺钇磷酸盐玻璃的成分和制备工艺, 初步探讨了 Cr<sup>3+</sup> 离子和 Ce<sup>3+</sup> 离子对玻璃激光性质的影响. 最后, 选择三种不同钇离子掺杂浓度的三掺磷酸盐钇玻璃, 研究了它们的光谱性质, 制备了光学性质好的玻璃样品, 用氙灯作为抽运源对上述三种玻璃激光性质进行研究, 以期探明钇离子掺杂浓度对激光性质的影响.

## 2. 实验材料和装置

本工作所选用的铬钇共掺磷酸盐玻璃主要组成为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, BaO, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 玻璃熔制所用原料均为分析纯, 为保证光学均匀性, 激光实验用玻璃是用铂金坩埚熔制的. 玻璃熔制温度为 1200 $^{\circ}$ C. 激光实验所用的材料包括 Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 双掺、编号为 Cr14M 的磷酸盐玻璃以及三种 Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 共掺磷酸盐玻璃. 根据 Er<sup>3+</sup> 含量从低到高将玻璃样品编号为 Cr14, Cr15 和 Cr16; 玻璃中 Er<sup>3+</sup> 的名义掺杂浓度分别为 0.13wt% (Cr14M, Cr14), 0.26wt% (Cr15) 和 0.48wt% (Cr16). 四种玻璃 Yb<sup>3+</sup> 的掺杂浓度均约为 15.8wt%. Cr14M 和 Cr14 的其他成分相同, 但是不含 Ce<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup>. 样品中实际 Er<sup>3+</sup> 和

<sup>†</sup>E-mail: liuzp121@citiz.net

Yb<sup>3+</sup> 离子浓度用美国热电公司的 ICP( IRIS-Advantage 型 ) 仪器测定. 作为比较, 也将 Kigre 公司的 QE-7S 在同等条件下进行了实验.

用 PERKIN-ELMER UV/VIS/NIR LAMDA 9 分光光谱仪测试三种玻璃样品( 尺寸 10mm × 15mm × 5mm ) 在 974nm 和 1532nm 附近的吸收光谱. 用发光波长为 974nm、输出功率为 500mW 的半导体激光器作光源, 测量 Er<sup>3+</sup> 离子在 1.4 $\mu$ m 到 1.7 $\mu$ m 范围的荧光光谱和荧光寿命. 抽运光从端面入射, 荧光信号从样品侧面发出, 与抽运光成直角. 荧光信号经过一个截止波长为 1.2 $\mu$ m 的滤波片、PbS 探测器、单色仪和锁相放大器后, 传递到记录仪记录荧光光谱. 荧光信号经 PbS 探测器传递到示波器上, 以测定荧光寿命. 将经过特定工艺路线制备的光学均匀性好的钇玻璃加工成 3mm × 30mm 大小的样品, 二大面抛光后镀膜. 样品镀膜参数为: 在 1530nm 高反( 大于 99.8% ), 以用作激光谐振腔的全反镜, 另一面在 1530nm 增透( > 99.8% ). 激光器装置如图 1 所示. 整个激光器由氙灯抽运源, 一个全反棱镜、钇玻璃样品和输出耦合镜组成. 输出耦合镜为一凹透镜, 曲率半径 3mm, 对抽运光的反射率为 85%.

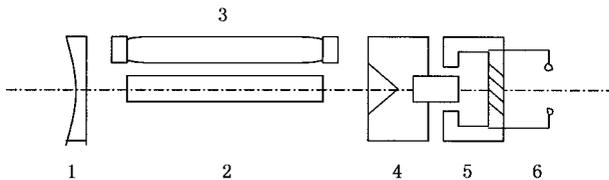


图 1 用氙灯抽运钇玻璃共掺磷酸盐钇玻璃的激光器 1 为输出耦合镜 2 为钇玻璃样品 3 为氙灯 4 为全反棱镜 5 和 6 为控制转速的装置

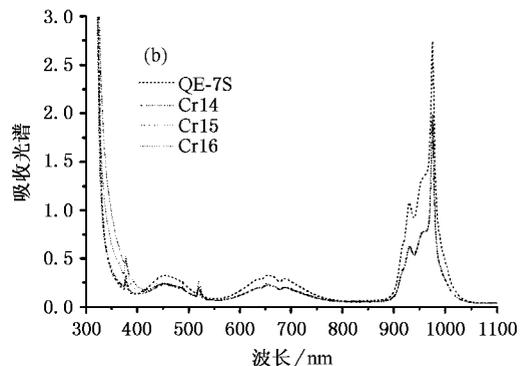
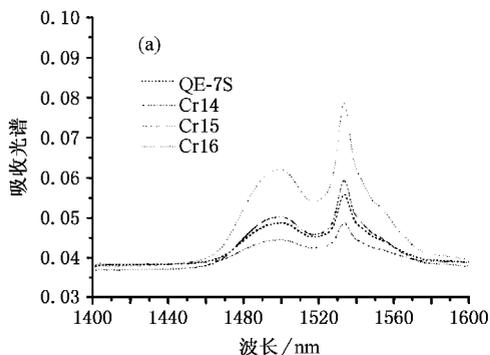


图 2 四种玻璃在 300—1100nm 及 1400—1600nm 的吸收光谱

上述激光器的调 Q 工作原理如下: 当氙灯点燃后, 由于棱镜与腔轴不垂直, 此时腔的 Q 值很低, 所以不能形成激光振荡. 在这段时间内, 亚稳态粒子大量积累. 在亚稳态粒子积累的同时, 棱镜逐渐转到接近腔轴垂直位置, Q 值升高, 到一定时刻就会形成激光振荡, 输出一个强的激光脉冲.

氙灯电源电流为 75A, 其脉冲宽度可以改变以控制输出能量. 调整 Q 开关的延时长短, 以获得最佳激光输出. 能量的测量取十个脉冲能量的平均值.

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. 光谱性质

图 2 为 Cr14, Cr15 和 Cr16 三种玻璃在 300—1100nm 及 1400—1600nm 的吸收光谱. 作为对比, 图中列出了 QE-7S 的吸收光谱. 从图 2 可以看出, 玻璃在 300—1100nm 的吸收光谱差别不大. 其中 QE-7S 的吸收相对要强一些, 这主要是因为其样品厚度要比其他三种大.

比较而言, 四种玻璃在 1400—1600nm 范围的吸收差别较大. Cr14, Cr15 和 Cr16 三种样品吸收强度随 Er<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度增大而显著增强. 而 QE-7S 的吸收强度仅比 Cr14 稍强而弱于 Cr15 和 Cr16.

图 3 为几种玻璃在 1400—1700nm 范围的荧光光谱. 从图中可以看出, QE-7S 的荧光要强, 这可能是由于其厚度较厚的缘故, 也可能因为其荧光寿命较高.

表 1 列出了三样品的实测 Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 的离子浓度和 Er<sup>3+</sup> 离子的峰值吸收系数(  $\alpha_{1532nm}$  ) 吸收截面

(  $\sigma_{1532nm}^{abs}$  ) 以及 Er<sup>3+</sup> 在荧光峰位置( 1532nm ) 的受激发射截面(  $\sigma_{1532nm}^{em}$  ) 和 Er<sup>3+</sup> 离子的荧光寿命(  $\tau_f$  ) 以及荧

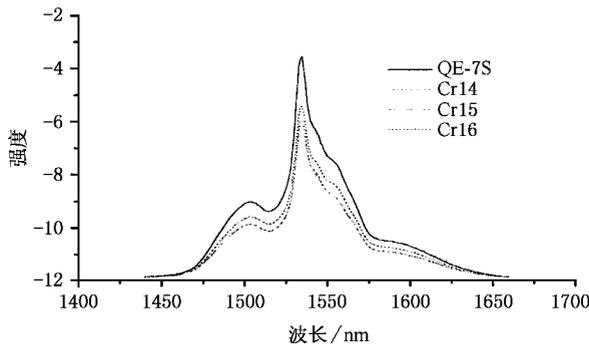


图3 四种玻璃在 1400—1700nm 范围的荧光光谱

光半高宽.表中受激发射截面是由 McCumber 公式从吸收截面计算而得<sup>[6]</sup>,计算公式如下:

$$\sigma_{\text{emi}}(\nu) = \sigma_{\text{abs}}(\nu) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT], \quad (1)$$

式中  $\sigma_{\text{abs}}$  和  $\sigma_{\text{emi}}$  分别是吸收和受激发射截面,  $\nu$  是光子频率,  $h$  是 Planck 常数,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $\epsilon$  是与温度有关的激发能量,其物理含义是在温度  $T$  时从低能级向高能级激发时的势阱自由能(net free

energy),在  $\text{Er}^{3+}$  离子中它对应于 $^4I_{13/2}$ 与 $^4I_{15/2}$  Stark 能态之间的最低迁移能.  $\epsilon$  的具体计算方法如下:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp(\epsilon/kT), \quad (2)$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{1 + \sum_{j=2}^8 \exp(-E_{1j}/kT)}{\exp(-E_0/kT) [1 + \sum_{j=2}^7 \exp(-E_{2j}/kT)]} \quad (3)$$

式中  $N_1$  和  $N_2$  分别为处于激光下能级和上能级的粒子数,  $E_0$  为激光上能级和基态能级之间的最低 Stark 能态能级之差.其值等于吸收光谱峰值频率对应的能量.作为一种简化,假定每个 Stark 分裂能级间隔相等,则(3)式中的参数可由 14 个减少到 3 个,最终计算的  $\epsilon$  值误差并不大<sup>[8]</sup>.

吸收截面可以直接从测量的吸收光谱计算得到

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NL}, \quad (4)$$

式中  $\log(I_0/I)$  是吸收率,  $N$  为稀土离子浓度.

表1 三种铈共掺磷酸盐玻璃及 QE-7S 的稀土离子浓度和光谱性质

	$\text{Yb}^{3+}/10^{20} \text{cm}^{-3}$	$\text{Er}^{3+}/10^{20} \text{cm}^{-3}$	$\alpha_{1532}/\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{1532\text{nm}}^{\text{abs}}/\text{pm}^2$	$\sigma_{1532\text{nm}}^{\text{em}}/\text{pm}^2$	$\tau_f/\text{ms}$	FWHM/nm
QE-7S			0.0481	0.80		8.0	28.2
Cr14	1.51	1.2	0.0525	0.69	0.76	7.6	27.9
Cr15	1.55	2.4	0.0961	0.63	0.70	7.8	28.5
Cr16	1.57	1.8	0.184	0.65	0.72	7.8	31.4

从表 1 可知铈玻璃荧光寿命已经达到 7.6—7.8ms,铈离子在 1532nm 的峰值受激发射截面均在  $0.7 \times 10^{-20} \text{cm}^2$  以上.  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收系数随铈离子掺杂浓度的增加几乎线性增加,玻璃在 974nm 有较强吸收.以前的研究结果表明<sup>[6,7]</sup>,当  $\text{Yb}^{3+}$  浓度大于 15wt% 时,从  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  的能量转移率在 95% 以上.较高的  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度保证了  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  的高效能量转移.

### 3.2. 激光性质

#### 3.2.1. $\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 离子对激光性质的影响

图 4 为 Cr14M 和 Cr14 在同种抽运条件下重复频率为 0.1Hz 时的激光输出曲线.由图可以看出, Cr14 的阈值能量和斜率效率都远远高于 Cr14M. Jing 等人<sup>[4]</sup>的研究表明,在玻璃中加入合适的  $\text{Cr}^{3+}$  离子,激光输出的阈值能量可以降低 20%,斜率效率可以增加 100%.对图 4 的计算结果表明,从 Cr14M 到

Cr14, 阈值能量由 20.3J 降低至 14.5J,斜率效率由 0.55% 降低至 0.19%.可见  $\text{Cr}^{3+}$  离子和  $\text{Ce}^{3+}$  离子的加入对激光性能的改进是明显的.

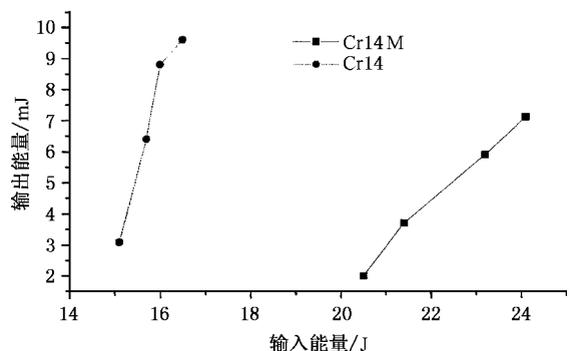


图4 氙灯抽运的 Cr14M 和 Cr14 两种材料激光输出

#### 3.2.2. $\text{Er}^{3+}$ 离子浓度对激光性质的影响

用氙灯作为抽运源对三种样品进行激光实验,发现在室温下,样品均有激光输出.作为对比,图 5

中列出了 Kigre 公司的 QE-7S 玻璃在同种条件下的激光输出, 重复频率为 0.1Hz. 从图 5 得出的各样品斜率效率和激光阈值见表 2.

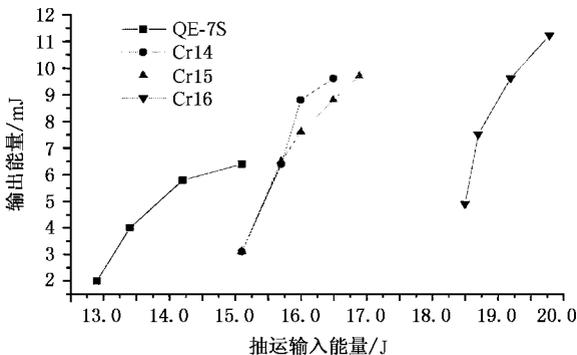


图 5 用氙灯抽运源对三种样品进行抽运所得激光输出, 重复频率为 0.1Hz

表 2 重复频率为 0.1Hz 时三掺磷酸盐钕玻璃的激光输出性质和激光阈值

样品	$E_{th}/J$	$E_{out}^{max}/mJ$	$\eta/\%$
QE-7S	12.5	6.4	0.4
Cr14	14.5	9.6	0.55
Cr15	14.5	9.6	0.55
Cr16	18	18	1.3

从图 5 和表 2 可以看出, Cr14, Cr15, Cr16 的激光阈值能量普遍比 QE-7S 要高, 但同时斜率效率也高, 尤其是 Cr16 达到了 1.3%, 这主要是 Cr16 玻璃中的  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度高导致的. 一般来讲, 在同等条件下, Cr15 的阈值应该比 Cr14 的高, 因为  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度高, 在 1400—1600nm 范围的吸收增加, 从而需要更高的抽运能量才能得到相同能量的激光输出. 图 5 中两种玻璃阈值基本相同, 这可能是由于 Cr15 荧光寿命较长的缘故.

对于 Cr14, Cr15 进行了进一步试验, 抽运条件不变, 重复频率为 0.3Hz. 试验结果如图 6. 计算所得的阈值能量、斜率效率和最大输出能量如表 3.

表 3 重复频率为 0.3Hz 时玻璃的激光输出特性

样品	$E_{th}/J$	$E_{out}^{max}/mJ$	$\eta/\%$
QE-7S	14.4	6.5	0.3
Cr14	14.8	7.8	0.37
Cr15	15.8	8.1	0.34

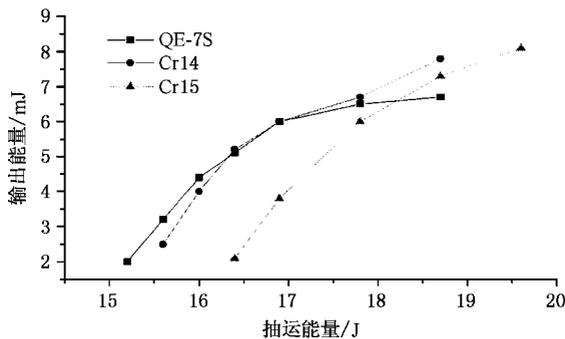


图 6 氙灯抽运的三种三掺磷酸盐钕玻璃激光输出, 重复频率为 0.3Hz

比较图 5 和图 6, 可以看出, 重复频率增加, 则阈值增高, 斜率效率降低. 这和以前的研究结果是相一致的<sup>[9]</sup>.

### 3.2.3. 调 $Q$ 开关的延时性与最大输出能量的关系

要使转镜调  $Q$  激光器获得稳定的最大功率输出, 一个很关键的问题, 就是准确地控制延迟时间. 即是要求在氙灯点燃后, 需要经过一定地延迟时间以保证反转粒子数达到极大值(饱和值), 此时恰好等于棱镜转到成腔位置(两反射镜相平行的位置)所需要的时间, 使之形成激光振荡, 才能获得最大激光功率输出. 因此, 过早或过迟地产生激光振荡都是不理想的. 图 7 说明了 QE-7S 和 Cr14 两种玻璃最大输出能量与延时大小的关系. 由图 7 可知, QE-7S 最佳延时为  $500\mu\text{s}$ , 而 Cr14 的最佳延时则为  $300\mu\text{s}$ .

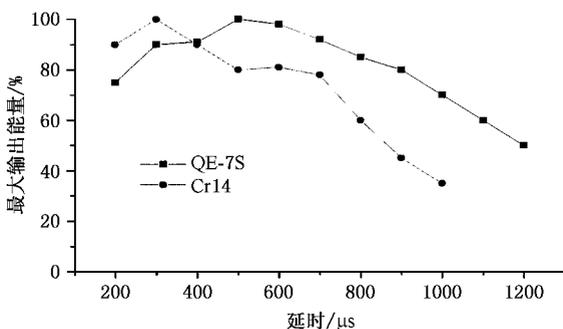


图 7 QE-7S 和 Cr14 两种玻璃最大输出能量与延时大小的关系

## 4. 结 论

用闪光灯作为抽运源成功地在室温下实现了铬镜钕三掺磷酸盐钕玻璃  $1.53\mu\text{m}$  的转镜调  $Q$  激光输出. 三种  $\text{Er}_2\text{O}_3$  掺杂浓度的激光实验结果表明, 在  $\text{Er}_2\text{O}_3$  名义掺杂浓度为 0.13wt% 时, 玻璃的综合激光

性质最好,重复频率为 0.1Hz 时,它的激光阈值功率为 14.5mJ,最大输出能量为 9.6mJ,斜率效率为 0.55%,重复频率达到 0.3Hz 时,它的激光阈值功率为 14.8mJ,最大输出能量为 7.8mJ,斜率效率为

0.37%。由于荧光寿命和钇离子浓度等的影响,实验测得的钇玻璃激光阈值都比 QE-7S 偏高,通过提高玻璃荧光寿命和优化玻璃成分参数,可以进一步提高激光效率和降低激光阈值。

- [ 1 ] Liu Z P , Qi C H , Dai S X , Jiang Y S and Hu L L 2003 *Optical Materials* **21** 789
- [ 2 ] Liu Z P , Hu L L , Zhang D B , Dai S X , Qi C H and Jiang Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2629 ( in Chinese ) [ 柳祝平、胡丽丽、张德宝、戴世勋、祁长鸿、姜中宏 2002 物理学报 **51** 2629 ]
- [ 3 ] Laporta P , Taccheo S , Longhi S , Svelto O , Svelto C and Sorbello G 1998 *SPIE* **3682** 24
- [ 4 ] Shibin Jiang , John Myers , Dan Rhonehouse , Michael Myers and Rona Belford 1994 *SPIE* **2138** 166
- [ 5 ] Qi C H , Zhang X R and Jiang Y S 1991 *Chinese Journal of Lasers* **18** 16 ( in Chinese ) [ 祁长鸿、张秀荣、蒋亚丝 1991 中国激光 **18** 16 ]
- [ 6 ] Wetenkamp L , West G F and Tobben H 1992 *J. Non-Cryst. Solids* **140** 1
- [ 7 ] Robinson C C 1974 *J. Non-Cryst. Solids* **15** 1
- [ 8 ] Miniscalco W J and Quimby R S 1991 *Optics Letters* **16** 258
- [ 9 ] Sverchkov S E , Denker B I , Osiko V V and Sverchkov Y E 1992 *SPIE* **1627** 41

## Laser properties of rotating prism Q-switched $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ phosphate glasses

Liu Zhu-Ping   Tang Jing-Ping   Hu Li-Li   Jiang Zhong-Hong  
( Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of  
Sciences , Shanghai 201800 , China )

( Received 3 November 2004 ; revised manuscript received 10 January 2005 )

### Abstract

The laser properties of Q-switched  $\text{Cr}^{3+}$  ,  $\text{Yb}^{3+}$  ,  $\text{Er}^{3+}$  phosphate glasses have been studied in this work. Rotating prism Q-switched laser at  $1.53\mu\text{m}$  was obtained at room temperature in this erbium glass pumped by flash lamp. The best laser properties are realized in the glass with 0.5wt%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  concentration. The properties include 14.5mJ threshold energy , 9.6mJ maximum laser output and 0.55% slope efficiency. The laser properties of Cr14 was compared with QE-7S produced by Kigre under the same experimental condition. It is deduced from experimental results that the former has a higher threshold energy , maximum laser output and slope efficiency.

**Keywords** :  $\text{Cr}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  -  $\text{Er}^{3+}$  Co-doped , phosphate glass , spectroscopic properties , laser properties

**PACC** : 7855 , 4255R , 7840