

Fe 对掺钕磷酸盐激光玻璃激光性能的影响*

徐永春, 李顺光, 温 磊, 陈 伟, 胡丽丽

(中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: 在理论分析的基础上, 具体讨论了 Fe 质量分数小于 10^{-4} 对 1 053 nm 处光吸收损耗和 Nd^{3+} 无辐射跃迁几率的影响规律, 发现 Fe 在 1 053 nm 处的光吸收损耗和 Nd^{3+} 无辐射跃迁能量转移都与 Fe 质量分数成平方关系增长, Fe 对 1 053 nm 光吸收的影响较大而 Fe 与 Nd^{3+} 之间的能量转移不足 50 Hz。这对生产过程中 Fe 含量的控制有重要指导意义。

关键词: 掺钕磷酸盐激光玻璃; 过渡金属杂质; 光吸收损耗; 无辐射跃迁能量转移

中图分类号: TQ171.735 **文献标识码:** A

掺钕磷酸盐激光玻璃具有储能高, 受激发截面大, 荧光寿命长等特点, 并且容易制备成大尺寸且光学均匀性好的玻璃。因此在美国、欧洲和亚洲的一些高功率激光系统中都被广泛用作放大器工作物质^[1-2]。现今在国内神光 II、神光 III 高功率激光系统中, 大量使用的是 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃。由于激光波长上的吸收损耗直接影响放大器增益特性, 这些钕玻璃在 1 053 nm 处光吸收损耗均有严格要求, 而杂质是影响 1 053 nm 处光吸收损耗的重要因素。尽管在玻璃熔炼过程中对杂质进行严格控制, 但玻璃中还是普遍存在微量有害杂质。美国利弗莫尔实验室在近几年的报告中, 对杂质对钕玻璃激光性能指标的影响有过详尽的研究, 发现过渡金属杂质、羟基杂质和稀土杂质, 都对掺钕磷酸盐激光玻璃的激光性能产生重要影响^[1-6]。

在国内杂质对掺钕磷酸盐激光玻璃激光性能的影响至今没有系统的报道。本文重点研究过渡金属杂质 Fe 对 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃激光性能的影响。因为 Fe 普遍存在于原料及其生产设备中, 在钕玻璃生产过程中也会带入一定量的 Fe。研究结果发现在 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃中, Fe 不但在激光波段 1 053 nm 处有吸收, 降低激光效率, 而且在 Fe 含量大到一定程度后, 会使 Nd^{3+} 在激发态能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 产生无辐射跃迁能量转移, 从而降低储能, 严重影响了 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃的激光性能。本文仔细讨论了低 Fe 含量下(质量分数小于等于 10^{-4}), Fe 在 1 053 nm 处光吸收损耗和 Nd^{3+} 无辐射跃迁能量转移的变化规律, 对钕玻璃在 1 053 nm 处光吸收损耗的控制有很大指导意义。

1 理论分析

1.1 光吸收损耗

在 1 053 nm 处的光吸收损耗使掺钕磷酸盐激光玻璃的增益降低^[2-5], 掺钕磷酸盐激光玻璃光吸收总损耗表示为^[2-3]

$$\alpha = \alpha_{\text{Nd}} + \alpha_s + \alpha_{\text{Fe}} + \sum_{i=1}^n \alpha_i \quad (1)$$

式中: α_{Nd} 是 Nd^{3+} 离子的吸收损耗; α_s 是散射损耗, 主要是由于玻璃中的缺陷和颗粒(如气泡和 Pt 颗粒)引起的; α_{Fe} 是杂质 Fe 的光吸收损耗; $\sum_{i=1}^n \alpha_i$ 是其它过渡金属和稀土杂质的光吸收损耗。由于玻璃样品都经过精密抛光, 并且缺陷及颗粒含量很少, 所引起的散射损耗一般低于 10^{-5} cm^{-1} ^[2-3]。因此, 掺钕磷酸盐激光玻璃光学总损耗主要是由 Nd^{3+} 离子吸收损耗和杂质光吸收损耗引起。 Nd^{3+} 在 1 053 nm 处的吸收损耗可以用以下经验公式表达^[2-3]

$$\alpha_{\text{Nd}}(T) = 1.03 \times 10^{-20} C_{\text{Nd}^{3+}} \exp\left(\frac{-2576}{T}\right) \quad (2)$$

式中: $C_{\text{Nd}^{3+}}$ 是 Nd^{3+} 粒子数密度(cm^{-3}); T 是温度(K)。在本实验设计中, N31 型玻璃基质中掺入相同质量分数

* 收稿日期: 2005-09-27; 修订日期: 2006-04-25

基金项目: 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 徐永春(1978—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光玻璃物化性能方面的研究; xuyongchun@siom.ac.cn。

的 Nd_2O_3 , 但改变 Fe 的掺杂量。由于玻璃样品 Nd^{3+} 质量分数保持不变, 而且光吸收损耗测试时又同时保持在室温条件下, 因此 Nd^{3+} 的光吸收损耗保持不变。未掺 Fe 的玻璃样品在 1 053 nm 处的光吸收损耗是由 Nd^{3+} 和其它过渡金属及稀土杂质共同引起的, 在熔制玻璃样品时, 使用的都是同一批特纯原料, 因此在本文中其它过渡金属及稀土杂质引起的光吸收损耗可以认为保持不变。在扣除 Nd^{3+} 的光吸收损耗和其它过渡金属及稀土杂质引起光吸收损耗的情况下, 可以测量出掺 Fe 玻璃样品中 Fe 引起 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃在 1 053 nm 处光吸收损耗变化。

1.2 Nd^{3+} 无辐射跃迁能量转移

Fe 能使 Nd^{3+} 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^[2-5]。 Nd^{3+} 与 Fe 之间的能量迁移可用偶极子间相互作用模型来描述^[2-5]。本文中 Nd^{3+} 是“施主”(D), Fe 是“受主”(A)。能量迁移(K_{DA})表示为^[3-5]

$$K_{\text{DA}} = \eta R_{\text{DA}}^{-6} \int \frac{G_{\text{D}}(\nu) K_{\text{A}}(\nu)}{k^4} d\nu \quad (3)$$

式中: η 是常数, 基于玻璃的本身性质决定; R_{DA} 是 Nd^{3+} 与 Fe 之间的距离; k 是波数; 积分表示 Nd^{3+} 辐射光谱与 Fe 吸收光谱的重叠。因此 Fe 在 Nd^{3+} 激光波段(1 053 nm)处的吸收, 直接导致 Nd^{3+} 在激发态能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 发生无辐射跃迁能量转移。

在实验中无辐射跃迁能量迁移率(K_{DA})的值可以通过测定 Nd^{3+} 荧光寿命的变化得到, 即

$$K_{\text{DA}} = \tau^{-1} - \tau_0^{-1} \quad (4)$$

式中: τ 是含 Fe 样品 Nd^{3+} 的荧光寿命; τ_0 是未含 Fe 样品 Nd^{3+} 的荧光寿命。在掺钕磷酸盐激光玻璃中, Nd^{3+} 产生无辐射跃迁能量迁移主要是由羟基杂质引起, 从而严重影响 Nd^{3+} 的荧光寿命。因此在熔制玻璃样品时, 采用除水工艺, 羟基杂质已经被很好控制。玻璃样品中羟基含量可以通过 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收系数确定^[4,6], 在本文中通过除水 OH 基的吸收系数小于 1.5 cm^{-1} , 羟基杂质对 Nd^{3+} 的荧光寿命的影响可以忽略不计。在低 Fe 含量情况下(质量分数小于等于 10^{-4}), Fe 对 Nd^{3+} 的荧光寿命影响很小, 因此很难测定其无辐射跃迁能量迁移率。然而对 F-D 理论进一步推导, 可以得到以下 Nd^{3+} 无辐射能量转移率为^[3]

$$K_{\text{DA}} = \beta \alpha_{\text{A}} \quad (5)$$

式中: α_{A} 是 Fe 引起的光吸收损耗(cm^{-1}); β 是常数, 由玻璃组分和 Nd^{3+} 质量分数决定。在本次实验中, β 值是要求在单位 Fe 质量分数下光吸收损耗(10^6 cm^{-1})达到极限时测得^[3]。根据利弗莫尔实验室的报道^[3], 在 Fe 的质量分数达到 10^{-3} 时, 单位 Fe 质量分数下光吸收损耗(10^6 cm^{-1})将保持不变。

2 实验内容

2.1 玻璃样品的制备

N31 型玻璃样品是以特纯的混合物粉末原料按以下配比熔制而成(质量分数): (60%~70%) P_2O_5 , (9%~10%) Al_2O_3 , (7%~8%) K_2O , (11%~12%) BaO , (3%) Nd_2O_3 。外加不同含量的 Fe_3O_4 。外加 Fe 质量分数控制在 10^{-5} ~ 10^{-3} 之间。

把 N31 型激光玻璃粉末原料置于石英坩锅内, 在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 进行熔融, 通 CCl_4 除水。在铂坩锅内进行搅拌, 除条纹、气泡。浇注后放入退火炉在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 退火, 最终得到均匀性好、含有不同 Fe 质量分数的钕玻璃。

2.2 玻璃样品的性质测量

玻璃样品中 Nd^{3+} 质量分数和 Fe 质量分数用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试。把粉末样品经过酸洗, 然后用氢氟酸(HF)和高氯酸(HClO_4)溶解成液体进行测试。测试 Nd^{3+} 质量分数的相对偏差小于 0.5%, Fe 质量分数能够精确至 2×10^{-5} , 相对偏差小于 5%。

玻璃样品的静态损耗用自制装置测试。样品加工成 $\phi 8\text{ mm} \times 190\text{ mm}$ 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。静态损耗的测量误差不大于 $\pm 1 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ 。

玻璃样品荧光寿命是用 Jobin-Yvon TRLAX550 光谱仪测试, 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不大于 $\pm 5\text{ }\mu\text{s}$ 。

玻璃样品红外透过光谱是用 Thermo Nicolet NEXUS FT-IR 仪器测试, 测量羟基杂质所引起的共振吸收带 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收系数, 本实验中玻璃样品的吸收系数小于 1.5 cm^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 Fe 的光吸收损耗

利用静态损耗测量装置可以准确测量玻璃样品在 1 053 nm 处的光吸收总损耗,测量结果见表 1。

表 1 Fe 对光吸收损耗和 Nd³⁺ 荧光寿命的影响

Table 1 Optical loss at 1 053 nm and Nd³⁺ fluorescence lifetimes corresponding to various Fe concentrations

glass sample	Fe doping /10 ⁻⁶	total optical loss α/10 ⁻² cm ⁻¹	Fe optical loss α _{Fe} /10 ⁻² cm ⁻¹	fluorescence lifetime τ/μs
1	0	0.13	0	330
2	38	0.19	0.06	332
3	58	0.30	0.17	328
4	67	0.33	0.20	328
5	73	0.37	0.24	328
6	94	0.55	0.42	326
7	972	7.37	7.24	272

在本次实验中,样品 1 中未掺 Fe,认为其光吸收总损耗主要是由 Nd³⁺ 和其它过渡金属及稀土杂质引起,其中 Fe 的光吸收损耗可以忽略不计。因此在不同 Fe 含量条件下的光吸收总损耗扣除样品 1 光吸收总损耗,可以得到 Fe 的光吸收损耗。从表 1 可以看出,随着 Fe 含量的不断增加,Fe 在 1 053 nm 处的光吸收损耗也在不断增加。在国内高功率激光系统中,含 3%Nd₂O₃ 的 N31 型玻璃的静态光吸收损耗要求小于等于 1.5 × 10⁻³ cm⁻¹。在钕玻璃的熔制过程中发现,工艺中的 Fe 污染可能导致 N31 型玻璃静态光吸收损耗达不到使用标准,因此 Fe 的光吸收损耗成为影响光吸收总损耗的关键因素之一,特别是在低 Fe 含量条件下,Fe 的光吸收损耗变化规律显得尤为重要,对钕玻璃生产中 Fe 含量的控制具有指导性意义。根据表 1 数据,可以得出图 1 所示 Fe 含量与 Fe 的光吸收损耗变化规律,并拟合出以下实用关系式

$$\alpha_{Fe} = 5.0 \times 10^{-5} (C_{Fe})^2 \tag{6}$$

式中:α_{Fe}是 Fe 的光吸收损耗(10⁻² cm⁻¹);C_{Fe}是 Fe 的质量分数(单位 10⁻⁶)。

从图 1 中可以发现,在 Fe 质量分数小于 10⁻⁴ 情况下,Fe 的光吸收损耗与 Fe 质量分数成平方关系增长,Fe 显著影响 N31 型玻璃光吸收总损耗,进而引起激光增益降低,严重影响 N31 型玻璃的激光性能。在本次实验中样品 1 的光吸收总损耗是 1.3 × 10⁻³ cm⁻¹,因此根据方程(6),N31 型玻璃中 Fe 质量分数不能超过 2 × 10⁻⁵。这种特殊的变化规律是由于玻璃中随着 Fe 含量的增加,Fe²⁺/Fe³⁺ 比率发生了变化^[3,5,7]。在玻璃中 Fe 是以 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 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。而 Fe 的光吸收损耗是由 Fe²⁺ 所致^[3,5],因此以 Fe²⁺ 状态存在于玻璃中的浓度变化直接决定了 Fe 的光吸收损耗变化。根据相关报道^[3]在低 Fe 含量情况下,随着 Fe 含量的增加,Fe²⁺/Fe³⁺ 比率不断增长,而当 Fe 质量分数大于 3 × 10⁻⁴ 时,Fe²⁺/Fe³⁺ 比率将基本维持不变。因此可以看出,如果 Fe²⁺/Fe³⁺ 比率保持不变,则 Fe 的光吸收损耗与 Fe 质量分数将成线性关系增长。因此在本实验中,图 1 所示的变化规律表明在低 Fe 范围,Fe²⁺/Fe³⁺ 比率随 Fe 增加在不断增加。

3.2 Fe 对 Nd³⁺ 无辐射跃迁能量转移的影响

Fe 与 Nd³⁺ 之间的能量转移率可根据方程(4)来测量,由表 1 数据可见在 Fe 的质量分数低(≤10⁻⁴) 情况下,Fe 与 Nd³⁺ 之间的能量转移率很小。根据方程(5)可以发现,Fe 引起 Nd³⁺ 无辐射跃迁能量转移率与 Fe 的光吸收损耗成正比关系。在本次实验中根据方程(4)和(5),以及 Fe 质量分数为 9.72 × 10⁻⁴ 时测得 Nd³⁺ 离子的荧光寿命,可以计算得 β=8.9 kHz/cm⁻¹。当 Fe 质量分数达到 10⁻³ 时,Nd³⁺ 的无辐射跃迁能量转移主要由 Fe 引起,而羟基杂质对 Nd³⁺ 的无辐射跃迁能量转移影响可以忽略不计,并且此时单位 Fe 质量分数下光吸收

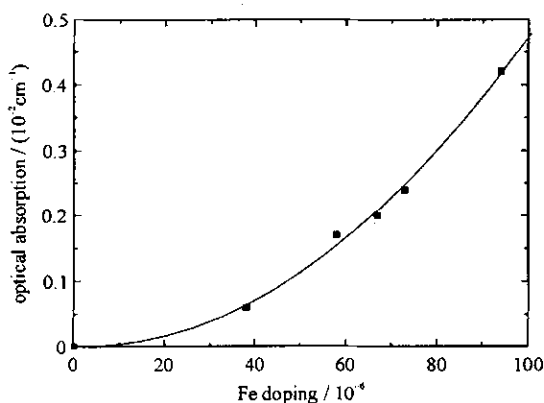


Fig. 1 Optical absorption at 1 053 nm caused by Fe as a function of Fe concentration

图 1 Fe 浓度与 Fe 在 1 053 nm 处光吸收损耗之间的关系

损耗(10^{-6} cm^{-1})已经达到极限^[3]。结合方程(5)和方程(6)可以推导出 Fe 质量分数低($\leq 10^{-4}$)情况下, Fe 与 Nd^{3+} 之间能量转移的实用关系式

$$K_{\text{DA}} = 4.45 \times 10^{-3} (C_{\text{Fe}})^2 \quad (7)$$

式中: K_{DA} 是 Fe 与 Nd^{3+} 之间的能量转移(Hz)。从上式可以发现,在 Fe 的质量分数低($\leq 10^{-4}$)情况下, Fe 与 Nd^{3+} 之间的能量转移率小于 50 Hz,因此在低 Fe 含量下,羟基杂质是影响 Nd^{3+} 无辐射跃迁能量转移的最主要因素。只有当 Fe 质量分数很高的条件下, Fe 才会引起 Nd^{3+} 在激发态能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 发生无辐射跃迁,导致 Nd^{3+} 的荧光衰减,从而降低储能,严重影响了 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃激光性能。

4 结 论

通过本文的研究,得出以下结论:在 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃中,在 Fe 质量分数低的条件下($\leq 10^{-4}$), Fe 在 1 053 nm 处的光吸收损耗和 Nd^{3+} 无辐射跃迁能量转移都与 Fe 的质量分数成平方关系增长,但是 Fe 对 1 053 nm 光吸收的影响远大于对 Nd^{3+} 离子无辐射跃迁的影响。只有在 Fe 的质量分数很高时(10^{-3}), Fe 才会使 Nd^{3+} 离子在激发态能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 产生无辐射跃迁能量转移,导致 Nd^{3+} 荧光衰减,降低储能。因此,钕玻璃生产过程中控制 Fe 主要是控制其对 N31 型玻璃在 1 053 nm 处的光吸收损耗的影响。通过本研究得出的关系式,可以利用对玻璃中 Fe 含量的测试推导出钕玻璃在 1 053 nm 处的光吸收损耗。

参考文献:

- [1] Suratwala T I, Campbell J H, Miller P E, et al. Phosphate laser glass for NIF: production status, slab selection and recent technical advances[R]. LLNL Report, UCRL-CONF-155626, 2003.
- [2] Campbell J H, Suratwala T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers[J]. *J Non-cryst Solids*, 2000; 318-341.
- [3] 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]. *J Non-cryst Solids*, 2000; 251-262-264.
- [4] Ehrmann P R, Carlson K, Campbell J H, et al. Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate laser glasses[J]. *J Non-cryst Solids*, 2004, **349**: 105-114.
- [5] Ehrmann P R, Campbell J H. Nonradiative energy loss and radiative trapping in neodymium-doped phosphate laser glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, **85**(5): 1061-1069.
- [6] Sapak D, Ward J. Impurity absorption coefficient measurements in phosphate glass melted under oxide conditions[C]//Proc of SPIE. 1988, **970**: 107-112.
- [7] Amal P. Oxidation-reduction equilibrium in glass[J]. *J Non-cryst Solids*, 1990, **123**(3): 354-362.

Influence of Fe on laser performance in Nd^{3+} phosphate glasses

XU Yong-chun, LI Shun-guang, WEN Lei, CHEN Wei, HU Li-li

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

P. O. Box 800-211, Shanghai 201800, China)

Abstract: Based on theoretic analysis on experimental data, the changes of the optical absorption and Nd^{3+} non-radiative transition probability caused by Fe concentration in N31 glass are discussed in detail. The optical loss at 1 053 nm and Nd^{3+} non-radiative energy losses increase quadratically with Fe concentration below 10^{-4} . It is found that the optical absorption loss at 1 053 nm increases rapidly with increasing Fe concentration. However, Nd^{3+} non-radiative energy losses are less than 50 Hz. It is an important way to improve the laser performance by decreasing Fe concentration in melting process.

Key words: Nd-doped phosphate laser glass; Optical absorption; Non-radiative energy losses