

新型非晶态激光工作物质

——合成五磷酸镧钕(LNPP)激光材料

刘言滨 陈登金 曾梅珍 赵素节 李加季

(国家建筑材料工业局人工晶体研究所)

合成 LNPP 激光玻璃是一种化学计量的非晶态物质,它兼有晶体与玻璃介质的某些特性,是高储能、高增益、高重复率的新型玻璃激光工作物质,它有利于激光器件小型化。本文叙述了 LNPP 玻璃的主要制备工艺及其基本特性。

目前国内外已经实现激光振荡的固体物质达 100 余种,然而真正具有实际应用价值的材料却只有有限的几种。因为材料的实际价值,不仅取决于它的物理和化学性质,而且还取决于制备这种材料的技术水平,以及许多其它的因素。Kristall 曾列出了评价材料优劣的 14 项指标,其中前四项指标是:制备大块材料的可能性,激光波长的损耗系数,热导率和光学均匀性。根据这些指标得出的目前最好的固体材料还是 Nd:YAG 和玻璃。

众所周知,以 Nd^{3+} 离子掺杂型的激光晶体,如 Nd:YAG 已经成为一种重要的激光工作物质,得到了广泛的重视和应用。然而, Nd^{3+} 离子本身对泵浦光的吸收截面较小,其掺杂浓度较低,一般不超过重量的 1—2%,否则由相邻的 Nd^{3+} 离子产生的多极矩相互作用,会导致荧光猝灭、寿命缩短和谱线加宽。此外, Nd^{3+} 离子的半径较大,如掺杂量高,将会破坏材料结构和均匀性。

70 年代,Denielmezer 和 Weber^[1] 研制出了一种新型的稀土五磷酸盐激光晶体。与 Nd:YAG 不同的是,在这种材料中,稀土离子不是作为杂质存在于晶体中,而是按照化学配比存在于化合物的晶体中。此后,人们对各种稀土五磷酸盐进行了一系列的研究,其中尤以 $Nd_{1-x}La_xP_5O_{14}$ (简称 NLPP 晶体)的研究比较突出^[2]。在这类晶体中, Nd^{3+} 的浓度可达 30

倍于 Nd:YAG 中的 Nd^{3+} 浓度,而不致于引起明显的荧光猝灭,其吸收截面和发射截面与 Nd:YAG 晶体基本相似^[1]。因此,人们曾期望 NLPP 晶体获得比 Nd:YAG 更高的增益密度,以适应小型激光器的需要。

后来,人们发现,虽然 NLPP 晶体具有优异的激光性能,但是很难得到象 Nd:YAG 那样可供应用的光学质量较好的大块晶体,这意味着 NLPP 晶体只能用于微型激光器。然而,用 NLPP 晶体制作的微型激光器的转换效率又不如半导体激光器高,所以它的应用前景渺茫。此外,NLPP 晶体极易开裂,抗热冲击和抗机械冲击性能都很差,发光强度随温度的升高而单调下降^[3]。所有这些缺点都大大地限制了 NLPP 晶体的应用范围。

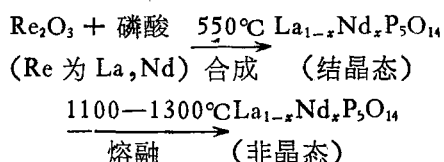
如何制备一种新型的激光工作物质,使得它既具有 NLPP 晶体的优异性能,又可以克服 NLPP 晶体的缺点,自然成为值得研究的课题。合成玻璃(由同组分合成化合物转化而成的玻璃)这一技术给了我们很大的启发。玻璃激光基质的尺寸大,均匀性好,也是当前最重要的激光工作物质之一。因此,我们研制了 $La_{1-x}Nd_xP_5O_{14}$ (简称 LNPP)非晶态激光工作物质。

一、合成 LNPP 的制备

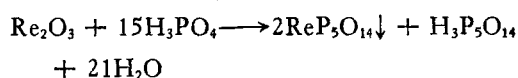
磷酸盐是一类复杂的化合物,种类很多,性

能各异。由于结晶态 LNPP 在高温下易分解，同时高温下 LNPP 有很强的腐蚀性，因此合成 LNPP 在制备时，必须采取防分解、防腐蚀的特殊工艺。

采用密闭坩埚法进行制备，其主要工艺流程如下：



其中，合成 LNPP 的化学反应是：



由同组分 LNPP 晶体转化而成的 LNPP，其化学组分的最大误差不超过 0.5%。因此 LNPP 与其晶体属于同一化合物，可以用结晶态的化学式来表示： $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ （其中 Nd 为激活离子）。为了改善它的某些特性，允许用其它阳离子等价地替换部分 La 离子。x 值可由 0 至 1，它是通过 La_{1-x} 进行调节的。Nd³⁺ 浓度高，有利于提高增益和储能，但是随着浓度的提高，不仅自吸收强度会随之增大，而且使纯 Ndpp 玻璃的热光性能也变差。所以，Nd³⁺ 的浓度必须适当，一般为 $7 \times 10^{20} - 12 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。试验表明，加铈有利于抗紫外辐射，并有一定的敏化作用，但若过量，则影响光学均匀性；铬既有明显的敏化作用，同时也会严重影响材料的热光性能^[4]。

二、合成非晶态 LNPP 的特性

1. 非晶态 LNPP 的性质

(1) 化学组成 (见表 1)

化学式	$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$
Nd ₂ O ₃ (wt. %)	11.2
Nd ³⁺ ($10^{20}/\text{cm}^3$)	12

(2) 荧光特性 (见表 2)

表 2

中心波长	$\Delta\lambda(\text{nm})$	1053
半宽	$\Delta\lambda_{\text{FWHN}}(\text{\AA})$	205
有效半宽	$\Delta\lambda_{\text{eff}}(\text{\AA})$	248
寿命	$\tau(\mu\text{s})$	150
发射截面	$\sigma(10^{-20}\text{cm}^2)$	4.2
1053 μm 量子效率	$\eta(\%)$	43.1
辐射跃迁几率 $A(\text{s}^{-1})$ 及分支比 β	$4F_{3/2}-4I_{9/2}$ A_1/B_1	1134.6 0.371
	$4F_{3/2}-4I_{11/2}$ A_2/B_2	1581.8 0.517
	$4F_{3/2}-4I_{13/2}$ A_3/B_3	325.4 0.106
	$4F_{3/2}-4I_{15/2}$ A_4/B_4	15.9 0.0052

(3) 激光性能 (见表 3)

表 3

转换效率	斜效率(%)	2.8($\phi 6 \times 100$)
	总体效率(%)	2.2($\phi 6 \times 100$)
最高重复频率 (Hz)		20($\phi 5 \times 70$)
最大输出能量 (J/cm^2)		5.5
最高平均输出功率 (W/cm^2)		14.5
增益 (10^{-2}cm^{-1})		5.9
阈值能量 (J/cm^2)		4.3
破坏阈值	平均泵浦功率(W) 平均功率密度(MW/cm^2)	≥ 2000 ($\phi 5 \times 70$) 550
动静比		0.7
调 Q 脉宽	电光 (ns)	10
	转镜 (ns)	13
	染料 (μs)	22

(4) 光学性能 (见表 4)

表 4

非线性折射率 $n_2(10^{-13}\text{esu})$		1.12(计算值)
折 射 率	n (峰值)	1.54
	n_0	1.56
$dn/dt(10^{-6}/^\circ\text{C})(20-40^\circ\text{C})$		0
线膨胀系数($10^{-6}/^\circ\text{C})(20-40^\circ\text{C})$		7
光程长度温度系数($10^{-6}/^\circ\text{C})(20-40^\circ\text{C})$		3.78

(5) 热性能及其他 (见表 5)

表 5

软化温度($^\circ\text{C}$)	550
转变温度($^\circ\text{C}$)	514
热导率 ($\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)	0.0024
比重 (g/cm^3)	3.02
杨氏模量 (kgf/mm^2)	5400
泊松比 (kgf/mm^2)	0.2
努普硬度 (kgf/mm^2)	381
耐水性 ($10^{-7}\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$)	7.44

2. 合成非晶态 LNPP 与其他激光工作物质性质对比 (见表 6)

非晶态 LNPP 的特点是高能量输出,这反映了 LNPP 的高增益特性.这一特点与增益系数的计算结果基本一致 (见表 7). 激光增益 $g \propto \sigma \Delta N$. 非晶态 LNPP 是高 Nd^{3+} 浓度的激光材料,最高可达 30wt.%, 发射截面为 $4.2 \times 10^{-20}\text{cm}$, 虽不及 YAG:Nd 和 LNPP 晶体,但在玻璃基质中是相当高的 (见表 6).

LNPP 玻璃的输出特性不仅明显地优于钕玻璃,而且当泵浦能量大于 50J 时,也明显优于 YAG:Nd.

优质 YAG:Nd ($\phi 6 \times 100$) 在低泵浦条件下具有很高的斜效率,但是当 E_{in} 大于 50J 之后,效率很快趋于饱和.因此, LNPP 玻璃有利于高能量输出,而钕玻璃则无论输出能量

或效率都远不及 LNPP.

四能级的阈值反转粒子数为

$$n_{3l} \approx \Delta n_l = \frac{8\pi\nu_0^2\tau\delta}{\nu^2 l} \delta\nu = \frac{\delta}{\sigma 32l}$$

可见, Δn_l 愈高,需要的有效泵浦能量就愈大,振荡阈值就愈高;反之,亦然. YAG:Nd 的 Δn_l 最小,阈值应该最低, LNPP 与钕玻璃的 Δn_l 数值相等,阈值应该相近.实测阈值与 Δn_l 的计算结果基本吻合 (见表 8).

由于 LNPP 玻璃的 $dn/dT = 0$, 所以介质的热光性能得到很大改善,在良好的强制冷却系统中,它能够承受较高的热负载,可以在较高的泵浦条件下或重复率下工作.例如, $\phi 5 \times 70\text{mm}$ 圆棒的最大平均泵浦功率高达 2000W,当输入能量为 100J/脉冲时,平均输出功率为 20W,相当于 $14.5\text{W}/\text{cm}^3$. 最高单次输出能量

类型		硅酸盐玻璃	磷酸盐玻璃			
牌 号		LG670(ED ₂)	LHG-5	LHG-7	LHG-8	Q100
公 司		Schott	HOYA	HOYA	HOYA	Kiger
浓度	N_d (wt.%) $N_d(10^{20}/\text{cm}^3)$	1.54 1.4	3.31 3.04	3.38 3.17	3.03 3.07	9 10.3
荧光	中心波长(nm) 半宽(Å) 寿命(μs) 发射截面(10^{-20}cm^2)	1061 278 330 2.7	1054 190 290 3.9	1054 200 305 3.8	1054 201 315 4.2	1054 242 185 3.8
激光	斜效率(%) 最大输出能量(J/cm ²) 最高重复率(Hz)		1.83 (φ10 × 160)	1.82 (φ10 × 160)	1.83 (φ10 × 160) 30(φ4 × 70)	
	非线性折射率 $n_2(10^{-13}\text{esu})$ 折射率 n (峰值) n_d $dn/dT(10^{-6}/^\circ\text{C})(20-40^\circ\text{C})$ 线膨胀系数($10^{-6}/^\circ\text{C})(20-40^\circ\text{C})$ 光程长度温度系数($10^{-6}/^\circ\text{C})$ (20-40°C)	1.14 8.0	1.13 1.53 1.54 0.1 9.8 4.6	0.95 1.50 1.51 -2.8 11.2 2.3	1.02 1.52 1.52 -5.3 12.7 0.6	1.30 1.55 -4.6 9.6 0±5
	软化温度(°C) 转变温度(°C) 热导率(kcal/m·h·°C)		486 455 0.85	543 510 0.74	520 485	
	比重(g/cm ³) 杨氏模量(kgf/mm ²) 泊松比(kgf/mm ²) 奴普硬度		2.68 6249 0.184 497	2.6 5635 0.238 367	2.8 5109 0.258 321	3.2

表 7

介 质	LNPP 玻璃	YAG:Nd	钽玻璃
增益(10^{-2}cm^{-1})	5.9	1.5	3.7

表 8

工作物质	LNPP 玻璃	YAG:Nd	钽玻璃
$\Delta n_1(\text{cm}^{-1})$	1.4×10^{19}	1.8×10^{16}	1.4×10^{18}
阈值(J/cm ² , 实测)	4.3	2.6	4.5

为 $5.5\text{J}/\text{cm}^{2\text{[5]}}$ 。因此, LNPP 是已知的单位体积输出能量和平均功率最大的固体激光工作物质。

非晶态 LNPP 可以采用电光、转镜以及染料进行调 Q 调出。动静比为 0.7, 优于 YAG:

Nd(0.5) 及钽玻璃 (0.5), 调 Q 脉宽接近于 YAG:Nd, 优于钽玻璃(见表 9)。

因此, 非晶态 LNPP 玻璃既可用于能量器件, 亦可作为功率器件使用, 是有广泛用途的新材料。

氟磷酸盐玻璃		晶 体				合成玻璃
LHG-10	LG810	红宝石 Al ₂ O ₃ :Cr	YAG:Nd Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Nd	五磷酸铈 NdP ₅ O ₁₄	金绿宝石 BeAl ₂ O ₄ :Cr	非晶态 LNPP
HOYA	Schott					人工晶体 研究所
2.4 3.13	1.2 1.4	Cr ³⁺ 0.05 0.158	0.73 1.38	40	Cr ³⁺ 0.06	11.2 12
1051 241 384 2.6	1051 261 470 2.6	694 53 3000 2.5	1064 20 200 40--88	1051 120 18	680 700—815 1500	1053 205 150 4.2
						2.8 (φ6 × 100) 5.5 20(φ5 × 70)
0.61 +1.6	0.52 -1.4	1.1 13	3.2 12.8		0.8 15	1.12 (计算值) 1.54 1.56 0 7 3.78
						550 514 0.0024cal/ cm · s · K
						3.02 5400 0.2 381

表 9

调Q方式	电 光 (KDP)	转 镜			染 料
		YAG:Nd	LNPP 玻璃	钽玻璃	
脉 宽	10ns	11ns	13ns	30ns	22μs

综上所述,不难看出我们研制的非晶态 La_{1-x}Nd_xP₅O₁₄(简称 LNPP)激光工作物质,不仅克服了 LNPP 晶体的上述缺点,而且避免了纯 NdPP 晶体激活离子浓度过高、自吸收过强、热光性能差等缺点。由于 LNPP 的尺寸大,光学质量高,综合性能优越,可广泛地应用于常规脉冲激光器件,从而扩大了五磷酸盐激光材料的应用范围,成为可与已知固体激光介质相媲美的新型激光工作物质。

参加本项研究的工作人员还有杨春和、齐家宝,特此致谢。

- [1] H. G. Danielmezer and H. P. Weber, *J. Quan. Electr.* **QE-8** (1972), 805.
- [2] T. C. Damen et al., *Appl. Phys. Lett.*, **23**(1973), 519.
- [3] 马玉蓉等, *发光学报*, **9**(1988), 137.
- [4] 刘言滨等, *硅酸盐学报*, **16**(1988), 376.
- [5] 刘言滨等, *人工晶体*, **16**(1988)1.