

Новое высокопрочное неодимовое лазерное стекло на фосфатной основе

Б.И.Галаган, И.Н.Глушенко, Б.И.Денкер, Ю.Л.Калачев,
Н.В.Кулешов, В.А.Михайлов, С.Е.Сверчков, И.А.Щербаков

Разработано и синтезировано высокопрочное неодимовое лазерное стекло на алюмоборфосфатной основе – SNLG (Strong Neodymium Laser Glass); проведены его физико-химические, спектрально-люминесцентные и генерационные исследования. Установлено, что химическая устойчивость и термостойкость нового стекла значительно выше, чем у известных лазерных неодимовых фосфатных стекол. Генерационные исследования при продольной диодной накачке показали, что новое стекло за счет более высокой термостойкости позволяет получать вдвое большие выходные мощности, чем промышленное стекло ГЛС22.

Ключевые слова: лазерное стекло, неодим, диодная накачка.

1. Введение

Лазеры на стеклах, активированных ионами неодима, занимают важное место в квантовой электронике. Эти лазеры работают в самых разных режимах – от генерации фемтосекундных импульсов до непрерывной генерации. Наибольшее распространение получили лазерные неодимовые стекла, в которых стеклообразователем является либо оксид фосфора, либо оксид кремния. Основные преимущества фосфатных неодимовых стекол перед силикатными – это большее сечение основного генерационного перехода (в области 1.06 мкм) и возможность генерации на переходе в районе 1.3 мкм. К их недостаткам, по сравнению с силикатными стеклами, относятся низкая термическая прочность, не позволяющая фосфатным стеклам выдерживать большие средние мощности накачки, и невысокая стойкость к атмосферной влаге. Перечисленные недостатки обусловлены слабой химической связностью основных структурных элементов фосфатных стекол (PO_4 -тетраэдров) между собой [1].

Целью настоящей работы являлось создание и исследование активированного неодимом стеклообразного материала, сочетающего высокие спектрально-люминесцентные характеристики фосфатных стекол с повышенными термомеханической прочностью и химической устойчивостью. Следует отметить, что аналогичная задача применительно к иттербий-эрбиевому и иттербиевому лазерным стеклам решалась нами ранее в [2, 3]. В этих работах удалось повысить прочность стекла путем введения в его состав значительных количеств окислов бора и алюминия и формирования таким образом в стекле

прочной трехмерной структуры из чередующихся PO_4 -, BO_4 - и AlO_4 -групп.

2. Выбор состава, синтез стекла и изготовление образцов для исследований

Поиск состава нового высокопрочного неодимового стекла осуществлялся с использованием результатов работ [2, 3]. Типичная концентрация неодима в лазерных стеклах составляет $(1 - 4) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что приблизительно на порядок меньше суммарного содержания редкоземельных ионов в Yb–Er-стекле [2]. Это дало нам возможность, взяв за основу состав стекла [2], увеличить долю оксида алюминия за счет снижения содержания редкоземельных оксидов, что, в свою очередь, должно было еще более повысить химическую стойкость стекла и его прочность. При подборе составов важнейшим технологическим требованием была устойчивость стекла к кристаллизации, позволяющая синтезировать его в объемах более 1 л.

В итоге нами был выбран следующий молярный состав алюмоборфосфатного неодимового лазерного стекла: LiF (16 %), Al_2O_3 (12 %), B_2O_3 (13 %), P_2O_5 (57 %) и $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (2 %). Присутствующий в составе лантан, изоморфно замещая неодим в матрице стекла, позволяет варьировать его концентрацию.

Для лазерных и спектроскопических исследований были изготовлены (в платиновых тиглях с индукционным нагревом) две отливки стекла, объемами 0.5 и 0.05 л, отличающиеся друг от друга концентрацией неодима. В первой отливке его концентрация составила $2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что соответствует обычной концентрации неодима в лазерных материалах. Отливка меньшего объема с концентрацией активатора $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ использовалась только для спектрально-люминесцентных исследований. Визуальный контроль не обнаружил в основном объеме стекол ни газовых, ни кристаллических включений. Неоднородностей показателя преломления (свилей) и сильного светорассеяния также не наблюдалось. Поглощение на длине волны 3.33 мкм составляло $3 - 4 \text{ см}^{-1}$, что говорит о достаточно хорошей обезвоженности син-

Б.И.Галаган, И.Н.Глушенко, Б.И.Денкер, Ю.Л.Калачев, В.А.Михайлов, С.Е.Сверчков, И.А.Щербаков. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: galagan@ran.gpi.ru, dikibill@mail.ru

Н.В.Кулешов. НИИ оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета, Белоруссия, 220013 Минск, просп. Независимости, 65, корп. 17

Поступила в редакцию 21 июля 2009 г., после окончательного оформления – 15 октября 2009 г.

тезированных стекол. Из слитков стекол были изготовлены полированные пластинки диаметром 5 мм и длиной 1.5 мм для спектрально-люминесцентных исследований, различные образцы для физико-химических испытаний, а также активные элементы диаметром 5 мм и длиной 2.5 мм для генерационных исследований.

3. Физико-химические свойства и спектрально-люминесцентные характеристики

Некоторые параметры синтезированного стекла SNLG в сравнении с хорошо известными неодимовыми фосфатными стеклами ГЛС22 (Россия) [4, 5] и QX/Nd (Kigre Inc., США) [6, 7] приведены ниже. Эти характеристики определялись по методикам, описанным в [4–9]. Стойкость к тепловому удару оценивалась по методике [7], согласно которой образцы диаметром 5 мм и длиной 15 мм, нагретые до некоторой последовательно возрастающей в каждом опыте температуры, сбрасывались в воду (при комнатной температуре) и регистрировался перепад температур, при котором образец разрушался. Коэффициент теплового расширения α и температурный коэффициент показателя преломления dn/dT определялись интерференционным методом [8] в интервале температур 30–70 °С.

Эффективная ширина полосы люминесценции $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$) определялась как отношение площади контура люминесценции к интенсивности в максимуме с учетом спектральной квантовой чувствительности приемника. Коэффициент ветвления β определялся как отношение площади контура одной из трех полос люминесценции к сумме площадей контуров всех трех полос. Поперечное сечение генерационного перехода

${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ рассчитывалось по следующей формуле (согласно методике [9]):

$$\sigma = \frac{\lambda_{\text{max}}^4 \beta}{8\pi c n^2 \tau_{\text{rad}} \Delta\lambda_{\text{eff}}},$$

где λ_{max} – положение максимума полосы люминесценции; c – скорость света. В качестве τ_{rad} при расчете σ использовалось время жизни метастабильного состояния неодима в образце с низким ($2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) содержанием активатора.

Из приведенных характеристик видно, что синтезированное стекло SNLG заметно превосходит известные лазерные стекла по химической стойкости: его устойчивость к влажной атмосфере соответствует высшей категории А против низшей Д у ГЛС22, а потери массы в кипящей воде в пять раз меньше, чем у QX/Nd. Что касается стойкости к термоудару, то QX/Nd, одно из известных наиболее термоустойчивых неодимовых фосфатных стекол, уступает по этому параметру стеклу SNLG в два раза. Проведенные физико-химические исследования показали, что такие свойства SNLG, как стойкость к атмосферной влаге, твердость, коэффициент термического расширения, стойкость к тепловым нагрузкам, лежат в диапазоне, характерном для значительно более прочных и химически стойких силикатных стекол. При этом его спектрально-люминесцентные характеристики (положение максимума люминесценции, время жизни метастабильного уровня и сечение лазерного перехода) не уступают соответствующим характеристикам известных лазерных неодимовых фосфатных стекол. Таким образом, можно ожидать, что использование синтезированного стекла позволит превысить среднюю мощность генерации лазеров на фосфатных лазерных стеклах.

	SNLG	ГЛС22	QX/Nd
Показатель преломления n	1.538 ± 0.002	1.596	1.538
Тепловое расширение α (10^{-7} K^{-1})	66	102	72
dn/dT (10^{-7} K^{-1})	58.5	-57	-4
Термооптическая постоянная $W = dn/dT + \alpha(n-1)$ (10^{-7} K^{-1})	94	4	51
Плотность при 20 °С ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$)	2.83	3.52	2.66
Теплопроводность ($\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$)	0.83 ± 0.04	0.395	0.85
Теплоемкость ($\text{Дж}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$)	2.06 ± 0.05	1.99	–
Твердость по Кнупу ($\text{кгс}\cdot\text{мм}^{-2}$)	712 ± 30	360	503
Потеря массы в кипящей воде ($10^{-5} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$)	< 1	–	5
Группа кислотоустойчивости (ГОСТ 13917-82)	1	1	–
Группа устойчивости к влажной атмосфере (ГОСТ 13917-82)	А	Д	–
Температура стеклования (°С)	600	510	506
Температура деформации (°С)	650	550	535
Стойкость к тепловому удару (°С)	165–175	35–38	80–95
Концентрация ионов Nd^{3+} (10^{20} см^{-3})	2	2	–
Длина волны максимума люминесценции λ_{max} (переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$) (мкм)	1.055	1.055	1.054
Эффективная ширина полосы люминесценции $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$) (нм)	27.7	28.6	27.6
Коэффициент ветвления β (%)			
переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	50	51	–
переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$	43	41	–
переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$	7	8	–
Сечение лазерного перехода ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ σ (10^{-20} см^2)	3.2	3.2–3.6	3.34–3.8
Время жизни метастабильного состояния τ (мкс)	280 ± 4	250	–
Радиационное время жизни метастабильного состояния τ_{rad} (мкс)	380 ± 4	350	353
Квантовый выход люминесценции η	0.74	0.73–0.74	–

4. Генерационные исследования

Исследования генерационных характеристик активных элементов (АЭ) из стекол SNLG и ГЛС22 с целью корректного сравнения их лазерных свойств осуществлялись в максимально приближенных друг к другу экспериментальных условиях. Активные элементы изготавливались одинаковых размеров (диаметром 5 мм и длиной 2.5 мм), соответствующие зеркальные покрытия одновременно наносились на торцы элементов за один процесс напыления. Коэффициенты отражения зеркальных покрытий выходного и входного зеркал резонатора на рабочей длине 1.06 мкм составляли 97 % и 99.9 % соответственно. Входное зеркало было просветлено на длину волны излучения накачки (803.5 нм).

В качестве источника излучения накачки использовалась диодная линейка с волоконным выводом излучения и выходной мощностью до 15 Вт (LIMO). Диаметр сердцевин и числовая апертура кварцевого волокна составляли 200 мкм и 0.22. Длина волны излучения накачки при рабочей температуре диода 23 °С была равна 803.5 нм при ширине спектра ~7 нм. При этих параметрах накачки обеспечивалось практически полное перекрытие спектра излучения накачки с полосой поглощения неодима в исследуемых материалах. Излучение накачки фокусировалось в АЭ в пятно диаметром 150 мкм.

Активный элемент зажимался через прокладку из индиевой фольги между двумя теплоотводящими алюминиевыми пластинами с отверстиями диаметром 1.5 мм. Длина резонатора лазера определялась толщиной АЭ. При таком коротком резонаторе удалось обеспечить устойчивую непрерывную генерацию лазеров в довольно широком диапазоне средних мощностей накачки, несмотря на значительные термооптические искажения, индуцируемые накачкой в АЭ.

В лазере с АЭ из SNLG была получена непрерывная генерация с выходной мощностью до 300 мВт при мощности накачки 3.2 Вт, а с АЭ из ГЛС22 – до 160 мВт при мощности накачки 1.4 Вт (рис.1). Дальнейшее увеличение мощности накачки в последнем случае приводило к разрушению АЭ (появлению трещин) в зоне воздействия излучения накачки. Генерационные исследования проводились вплоть до разрушения на сериях из трех лазерных элементов каждого типа. Характеристики лазеров с АЭ на стеклах SNLG и ГЛС22 приведены ниже. Таким образом, экспериментально установлено, что активные элементы из нового стекла SNLG выдерживают без разру-

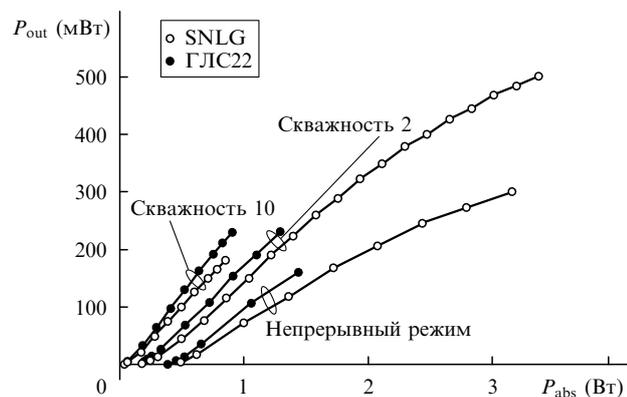


Рис.1. Средние мощности генерации лазеров с АЭ из стекол SNLG и ГЛС22 в зависимости от поглощенной мощности накачки.

SNLG ГЛС22

Доля поглощаемой мощности накачки (%)	68	72
Пороговая мощность накачки (мВт)	490	454
Максимальная достигнутая выходная мощность (мВт)		
импульсная (при скважности импульсов накачки 10)	1800	2290
средняя (при скважности 2)	500	230
в непрерывном режиме генерации	300	160
Дифференциальная эффективность (%)		
при скважности 10	22	26.4
при скважности 2	18	20.8
при непрерывной накачке	13.4	16.25
Расходимость излучения на пороге генерации (мрад)	13.4	13.4
Мощность накачки на пороге разрушения (Вт)	3.2	1.4
Максимум спектра генерации (нм)	1054	1056
Ширина спектра генерации (нм)	7.5	7.5

шения примерно в 2.2 раза большую мощность накачки, что позволяет достигать большей мощности выходного излучения.

При использовании режима импульсно-периодической накачки (длительность импульса накачки 10 мс) эффективность лазерной генерации значительно возрастала для обоих лазеров, поскольку снижалась тепловая нагрузка на АЭ и, следовательно, уменьшались термооптические искажения в АЭ и сопутствующие им внутрирезонаторные потери (см. рис.1). Так, для АЭ из стекла SNLG при скважности 2 дифференциальный КПД возрастал до 18 % при средней мощности выходного излучения ~500 мВт, а при скважности 10 дифференциальный КПД лазера составил 22 % при импульсной мощности выходного излучения 1.8 Вт.

Следует отметить, что эффективность лазера с использованием АЭ из стекла ГЛС22 была несколько выше, чем у лазера на АЭ из SNLG (см. рис.1). Сравнение спектров пропускания этих стекол показало, что на длине волны генерации коэффициент поглощения стекла SNLG (0.02 см^{-1}) заметно больше, чем у стекла ГЛС22 (0.002 см^{-1}). Этим, по-видимому, и объясняется меньшая эффективность лазера при использовании нового стекла.

Расходимость лазерного излучения (рис.2) и его спектральный состав измерялись в режиме непрерывной генерации. При небольших превышениях порога накачки оба лазера генерируют одномодовое излучение с примерно одинаковой расходимостью и с распределением,

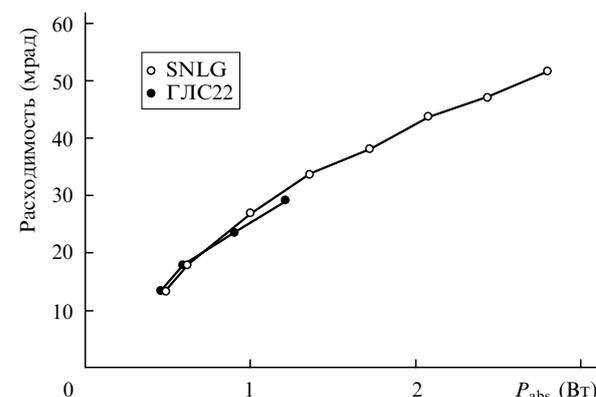


Рис.2. Зависимости расходимости излучения лазеров с АЭ из стекол SNLG и ГЛС22 от поглощенной мощности накачки.

близким к гауссову. С увеличением средних мощностей накачки лазеры переходят в многомодовый режим. В области накачек вблизи порога разрушения стекла ГЛС22 расходимости выходного излучения для обоих лазеров практически совпадают. При увеличении мощности накачки до 3 Вт расходимость выходного излучения лазера на стекле SNLG возрастает до ~ 50 мрад. Длина волны генерации лазера на стекле SNLG составила 1054 нм, а на ГЛС22 – 1056 нм. Для обоих стекол ширина линии генерации была равна ~ 7.5 нм как на пороге генерации, так и при максимальных мощностях накачки.

5. Заключение

Проведены физико-химические, спектрально-люминесцентные и генерационные исследования нового неодимового лазерного стекла на алюмоборофосфатной основе. В ходе исследований установлено, что оно обладает высокими, более характерными для силикатных стекол, химической стойкостью и термической прочностью. При этом его спектрально-люминесцентные характеристики (положение максимума люминесценции, время жизни метастабильного уровня и сечение лазерного перехода) не уступают соответствующим характеристикам известных лазерных неодимовых фосфатных стекол. Синтезирована отливка легированного неодимом с concentra-

цией $2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ стекла лазерного качества объемом 0.5 л, из которой были изготовлены активные элементы. Генерационные исследования при продольной диодной накачке показали, что новый материал выдерживает в 2.2 раза более высокую мощность накачки в сравнении со стеклом ГЛС22, что позволило получить на нем приблизительно вдвое большие средние выходные мощности.

1. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П. *Лазерные фосфатные стекла* (М.: Наука, 1980).
2. Karlsson G., Laurell F., Tellefsen J., Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S. *Appl. Phys. B*, **75**, 41 (2002).
3. Галаган Б.И., Глушенко И.Н., Денкер Б.И., Кисель В.Э., Курильчик С.В., Кулешов Н.В., Сверчков С.Е. *Квантовая электроника*, **39** (10), 891 (2009).
4. *Справочник по лазерам*. Под ред. акад. А.М.Прохорова (М.: Сов. радио, 1978, т. 1).
5. Авакянц Л.И., Бужинский И.М., Корягина Е.И., Суркова В.Ф. *Квантовая электроника*, **5** (4), 725 (1978).
6. www.kigre.com.
7. Jiang Sh., Myers J.D., Wu R., Bishop G.M., Rhonehouse D.L., Myers M.J., Hamlin S.J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2379**, 17 (1995).
8. Сверчков С.Е. *Докт. дисс.* (М., ИОФ РАН, 2005).
9. Дианов Е.М., Карасик А.Я., Корниенко Л.С., Прохоров А.М., Щербаков И.А. *Квантовая электроника*, **2** (8), 1665 (1975).