

doi: 10.3788/gzxb20144306.0616002

掺钕 $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$ 玻璃的 Judd-Ofelt 理论分析与光谱特性

秦忠雪, 袁孝, 熊宝星, 邹快盛, 张翔, 张桂菊

(苏州大学 现代光学技术研究所 江苏省先进光学制造技术重点实验室;
教育部/江苏省现代光学技术重点实验室, 江苏 苏州 215006)

摘要: 采用高温熔融法制备了组分为 $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Cs}_2\text{O-xNd}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.5, 1.0$) (mol%) 的掺钕碲酸盐玻璃, 测试了玻璃样品的折射率、吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命曲线。利用 Judd-Ofelt 理论计算得到光谱强度参数 Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$), Nd^{3+} 从 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 能级到 ${}^4\text{I}_J$ ($J=9/2, 11/2, 13/2, 15/2$) 能级跃迁的荧光有效线宽 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$, ${}^4\text{F}_{3/2}$ 能级跃迁几率 A_J , 荧光分支比 β , 相应的荧光寿命 τ_{rad} 和量子效率 η 及受激发射截面 σ_{emi} 。在该碲酸盐体系中, Nd^{3+} 离子掺杂浓度为 0.5 mol% 时, 样品在 1 060 nm 波长处的 $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_{\text{meas}}$ 为 $6.21 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$, 荧光有效线宽为 31.4 nm, 量子效率达到 89%。光谱特性对比分析结果表明, 该掺钕碲酸盐玻璃是一种性能优良的固体激光材料。

关键词: 激光玻璃; 钕离子; Judd-Ofelt 理论; $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$; 光谱特性

中图分类号: TN244; TN241

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)06-0616002-6

Judd-Ofelt Theory Analysis and Spectroscopic Properties of Nd^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$ Tellurite Glasses

QIN Zhong-xue, YUAN Xiao, XIONG Bao-xing, ZOU Kuai-sheng, ZHANG Xiang, ZHANG Gui-ju
(Institute of Modern Optical Technologies; Key Lab of Advanced Optical Manufacturing Technologies of Jiangsu Province and Key Lab of Modern Optical Technologies of Education Ministry of China, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: A kind of tellurite glasses with the composition of $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Cs}_2\text{O-xNd}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.5, 1.0$) (mol%) were fabricated by the conventional melt-quenching method. The index of refraction of the glass was measured. The absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence decay curves of Nd^{3+} in the glass were recorded. A Judd-Ofelt theory analysis was made based on the absorption spectrum for each Nd^{3+} -doped tellurite glass. The three Judd-Ofelt intensity parameters Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$) for Nd^{3+} in $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$ glass were obtained from the absorptive spectrum and an fluorescence effective line-width $\Delta\lambda_{\text{eff}}$, radiative transition probabilities A_J for emission from ${}^4\text{F}_{3/2}$ to the ${}^4\text{I}_J$ ($J=9/2, 11/2, 13/2, 15/2$) manifolds, luminescence branching ratios β , corresponding radiative lifetime τ_{rad} and quantum efficiency η , the stimulated emission cross section for the ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ transition σ_{emi} as well. The $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$ tellurite glass doped with 0.5mol% Nd^{3+} possesses a good effective line-width of 31.4nm, a high quantum efficiency of 89% and a large value of $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_{\text{meas}}$ up to $6.21 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$ for the transition from ${}^4\text{F}_{3/2}$ to ${}^4\text{I}_{11/2}$. Spectrum analysis results indicate that, the Nd^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$ tellurite glass is a kind of solid laser material with excellent performance.

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 91023009, 61108024)、国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金(Nos. 11176021, 11076021)、江苏省高校自然科学研究项目(Nos. 10KJA140045, 09KJB140008)和江苏省优势学科项目资助。

第一作者: 秦忠雪(1988-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光学工程、光电材料与器件。Email: qinzhongxue1988@sina.com

通讯作者: 邹快盛(1976-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为特种光学材料与光纤技术。Email: zks@suda.edu.cn

导师: 袁孝(1961-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为纳米结构光学器件制备、光电材料与激光技术。Email: xyuan@suda.edu.cn

收稿日期: 2013-09-09; **录用日期:** 2013-11-15

<http://www.photon.ac.cn>

Key words: Laser glass; Nd^{3+} ions; Judd-Oflet theory; $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$; spectroscopic properties

OCIS Codes: 160.4670; 140.3380; 300.6280

0 引言

钕离子掺杂激光材料是迄今为止研究最为深入的激光增益介质,其 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 能级跃迁的激光被广泛应用于科研和工业中^[1-3].钕离子激光器属于四能级系统,具有激光阈值低和易于在常温下实现激光振荡的优点.与晶体材料相比,钕离子在玻璃基质中具有相似但更宽且少精细结构的吸收及发射谱带,这有利于泵浦光的吸收和能量转换效率的提高,同时降低了对LD泵源温控要求;此外,玻璃热成型和光学冷却加工工艺的提高利于制备大尺寸高质量的钕玻璃,推进了大能量固体激光器的发展.在众多钕掺杂氧化物玻璃基质中,硝酸盐玻璃因其独特的性质在过去的数十年中倍受关注^[1-4]:1)与硅酸盐相比,具有更大的稀土离子溶解性,利于制作高掺杂微型激光器^[1];2)具有较高的折射率,通常在1.8~2.3之间,通过折射率校正因子使 Nd^{3+} 离子获得较大的自发辐射跃迁速率,最终产生较大的受激发射截面和较小的 $^4\text{F}_{3/2}$ 辐射能级寿命^[5];3)具有较低的最大声子能量,约为 $600\sim 850\text{ cm}^{-1}$,在室温下 $^4\text{F}_{3/2}$ 与 $^4\text{I}_{11/2}$ 间约为 $5\ 500\text{ cm}^{-1}$ 的能量差对应的多声子弛豫速率可以忽略不计^[2],使 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁具有较高的辐射量子效率^[6];4)良好的热稳定性和成纤特性,利于设计集成化光纤或光波导激光器件^[4-7];5)与铬酸盐玻璃及硅酸盐玻璃相比,具有更宽的透明范围($0.35\sim 5\ \mu\text{m}$),可被用作中红外激光材料;6)与氟化物玻璃相比,具有更良好的抗腐蚀能力;7)具有较高的非线性折射率系数,可用于制备非线性光纤器件,如全光开关等.

近几十年来,国内外学者对钕离子在多种体系硝酸盐玻璃中的光谱特性和激光特性开展了广泛的研究.1981年,Weber M J等人^[8]制备了含有网络修饰体(Li, Na, K, Rb) $_2\text{O}$ 、(Ba, Zn) O 、 Nb_2O_5 的掺钕二元硝酸盐玻璃以及掺钕的 $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃,指明了较大的折射率是掺钕硝酸盐玻璃较其他氧化物玻璃具有较大的受激发射截面($3.1\times 10^{20}\sim 5.1\times 10^{20}\text{ cm}^2$)和较短的辐射寿命($140\sim 240\ \mu\text{s}$)的原因.1996年,Lei, N.等人^[9]首次以蓝宝石激光泵浦掺钕硝酸盐块状玻璃中实现了 $1.06\ \mu\text{m}$ 的激光输出.2001年,Rolli, R等人^[10]研究了 $19\text{ZnO-}80\text{TeO-}1\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu, Er, Nd, Tm}$)的光谱特性.2004年,张军杰等人^[5]讨论了包含硝酸盐玻璃在内的五种氧化物玻璃中 Nd^{3+} 离子的光谱特性和增益特性,指出掺钕硝酸盐玻璃属于高增益材料.同年,张军杰等人^[11]拉制了掺钕 $75\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{NaO}_2\text{-}5\text{Li}_2\text{O}$ 单模光纤,分析了其光谱性质,讨论了掺钕硝酸盐光纤应用于平板波导激光器和光放大器的可能.2007年,

Upendra K K等人^[12]表明在掺钕碲锌玻璃中分别引入氧化磷或氟化锂会增大钕离子的荧光寿命.2009年,Lakshminarayana G等人^[13]制备了 $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{WO}_3\text{-}5\text{TiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}1.0\text{Nd}_2\text{O}_3$ 玻璃,结果表明钕离子在 $1.06\ \mu\text{m}$ 处具有高达50 nm的宽带宽、长达 $500\ \mu\text{s}$ 的荧光寿命和较小的受激发射截面.2010年,厉旭杰等人^[14]制备了 $70\text{TeO}_2\text{-}(30-x)\text{WO}_3\text{-}x\text{Nd}_2\text{O}_3$ 玻璃,分析了钕离子 $1.3\ \mu\text{m}$ 波段放大特性,根据Dexter能量转移理论计算了钕离子在硝酸盐玻璃中的能量转移参数及与相应发生浓度淬灭的临界距离.Cankaya H等人^[15-16]先后于2008年和2010年以蓝宝石激光泵浦掺钕 $80\text{Te}_2\text{O-}20\text{WO}_3$ 块状玻璃,分别实现了 $1.065\ \mu\text{m}$ 和 $1.37\ \mu\text{m}$ 的激光输出.2011年,Bilir G等人^[17]制备了掺钕 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ 和 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-CdO}$ 玻璃,讨论了 WO_3 和CdO的含量对光谱特性参数的影响.2013年,Miguel A等人^[18]制备了掺钕 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-}x\text{ZnF}_2$ 玻璃,首次给出了激光强度随泵浦波长和受激发射波长的分布.

2013年,杨利全等人^[19]提出了一种碲铝铯玻璃体系,制备了 $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Cs}_2\text{O-}x\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($x=0\sim 1.6$)玻璃,利用McCumber理论分析了 Yb^{3+} 的光谱特性,激光性能评价表示 $1\text{mol}\%$ 掺杂的碲铝铯玻璃是实现超短脉冲的候选材料之一.本文在该硝酸盐基质中掺入 Nd_2O_3 ,制备了 $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Cs}_2\text{O-}x\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.5, 1.0$)玻璃,采用Judd-Ofelt理论分析了 Nd^{3+} 的光谱特性,并与近几年提出的掺钕硝酸盐玻璃进行了比较,结果表明该掺钕碲铝铯玻璃是一种性能优良的激光增益材料.

1 实验及测试

该硝酸盐玻璃组成为(以摩尔百分比表示) $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Cs}_2\text{O-}x\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.5, 1.0$),分别标记为TAC00、TAC05、TAC10.将原料 TeO_2 、 Al_2O_3 、 Cs_2CO_3 和 Nd_2O_3 按上述配方进行配比,所有原料的纯度均在99.9%以上.分别精确称取相当于600 g玻璃样品的原料,放入研钵中充分混合.在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 将原料分多次加入铂金坩埚中,在硅碳棒电炉中融化.加料结束后将炉温升高至 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$,然后降温,依次在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 左右用铂金叶浆保温搅拌1 h以进行玻璃的澄清和均化.在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出炉浇铸到预热 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的铜模具中,再将玻璃转入退火炉中,在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 附近保温2 h,最后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速度冷却至室温.选择无气泡无条纹非掺杂的玻璃切割加工成边长为20 mm,厚度为10 mm的三棱柱型样品,用于折射率测量;掺钕玻璃切割加工成平行度为 $15'$,尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 和 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的片状样

品,两大面抛光,其他面细磨,光洁度为 III 级,用于吸收光谱和荧光光谱测试。

吸收光谱采用 Jasco V-570 UV/Vis/NIR spectrophotometer 测定,测量范围为 300~2 500 nm; 荧光光谱采用卓立-汉光公司的 ZLX-PL-I 型光致发光荧光光谱系统,泵浦源是美国相干公司的光纤耦合输出的半导体激光器,功率为 400 mW,工作中心波长为 808 nm;探测器为 TE 制冷型 InGaAs 探测器,响应范围为 800~2 600 nm;荧光信号经过单色仪(Omini-λ3007)、探测器、锁相放大器(SR830 DSP),最后由软件(Zolixscan 4.0.9.16)进行记录与处理.测量荧光寿命时将泵浦源调制成脉冲激光输出,输出脉宽为 10 μs,脉冲宽度为 10ms;荧光信号经过单色仪(Omini-3007)、探测器、ZAMP 跨导放大器最终传递到示波器(美国力科公司,WaveSurfer Xs)上实现荧光强度衰减曲线的记录.所有光谱测试均在室温下完成。

2 结果与讨论

2.1 基质玻璃的物理化学性能

采用 SpectroMaster HR UV-VIS-NIR MOT 型全自动高精度折射率测量仪(Trioptics, Germany)测量基质玻璃在 404.656nm, 435.835 nm, 479.992 nm, 546.075 nm, 643.847 nm 和 768.194nm 六个波长处的折射率.所有掺杂玻璃的密度测定采用阿基米德排水法.通过密度和玻璃组分可以计算出 Nd³⁺ 离子的掺杂浓度.表 1 给出了基质玻璃的折射率测量值,表 2 给出了掺杂玻璃的密度及 Nd³⁺ 离子的掺杂浓度。

表 1 TAC00 玻璃的折射率

Table 1 The refractive indexes of TAC00 glass

Label	Wavelength λ/nm	Measured value of the refractive index <i>n</i>
TAC00	404.656	1.9988
	435.835	1.9753
	479.992	1.9520
	546.075	1.9292
	643.847	1.9094
	768.194	1.8949

表 2 TAC05、TAC10 玻璃的掺钕浓度

Table 2 Concentrations of Nd³⁺ in TAC05 and TAC10 samples

Label	Density ρ/(g·cm ³)	Nd ³⁺ concentration <i>N</i> ₀ / (×10 ²⁰ ions·cm ⁻³)
TAC05	4.973	1.78
TAC10	4.903	3.47

2.2 光谱特性

在 80TeO₂-10Al₂O₃-10Cs₂O 玻璃中,Nd³⁺ 离子在波数 ν 上的吸收系数 $\alpha(\nu)$ 可以表示为

$$\alpha(\nu) = \frac{\ln[T_1(\nu)] - \ln[T_2(\nu)]}{d_2 - d_1} \quad (1)$$

式中, d_i 为样品厚度,单位为 cm; $T_i(\nu)$ 是厚度为 d_i 的样品在波数 ν 处的透过率.吸收截面 $\sigma_{\text{abs}}(\nu)$ 可以表示为

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\alpha(\nu)}{N_0} \quad (2)$$

式中, N_0 为 Nd³⁺ 离子的掺杂浓度,单位为 ions/cm³.

2.2.1 Judd-Ofelt 理论

Krupke William 等人^[20] 根据 Judd-Ofelt 理论^[21] 建立了一种衡量稀土离子在晶体或玻璃中光谱特性的分析模型.稀土离子 $4f^N$ 组态内跃迁的实验振子强度 f_{exp} 与吸收光谱的关系可以表示为

$$f_{\text{exp}} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2} \int_{\text{band}} \sigma_{\text{abs}}(\nu) d\nu \quad (3)$$

式中, m_e , e 分别为电子的质量和电量, c 为真空中的光速。

实验振子强度应该包括了电偶极 f_{ed} 跃迁、磁偶极 f_{md} 跃迁、电四极矩 f_{eq} 跃迁所作的贡献.然而, f_{md} 的数量级约为 10^{-8} , f_{eq} 的数量级约为 10^{-11} , 均远小于 f_{ed} 的数量级(约为 10^{-6}), 因此通常仅考虑电偶极对振子强度的贡献,实验振子强度就等于电偶极振子强度的计算值,可以表示为

$$f_{\text{exp}} = f_{\text{ed}}^{\text{cal}} = \frac{8\pi^2 m_e c \bar{\nu}}{3h(2J+1)} \left\{ \frac{[n(\bar{\nu})^2 + 2]^2}{9n(\bar{\nu})} \right\} S_{JJ}^{\text{ed}} \quad (4)$$

式中上标 cal 表示该物理量为理论计算值, $\bar{\nu}$ 为吸收谱线的中心波数, h 为普朗克常量.非晶态固体的长程无序性导致了稀土离子的吸收谱带和荧光谱带多为非对称宽带,因此,各个谱带的中心波数必须考虑该谱带的波形因子以减小采用 Judd-Ofelt 理论分析玻璃中稀土离子光谱特性的误差,各个谱带的中心波数 $\bar{\nu}$ 可以表示为

$$\bar{\nu} = \frac{\int_{\text{band}} \nu \alpha(\nu) d\nu}{\int_{\text{band}} \alpha(\nu) d\nu} \quad (5)$$

S_{JJ}^{ed} 是从初态 $|4f^N \phi J\rangle$ 到终态 $|4f^N \phi' J'\rangle$ 跃迁的谱线强度,可以表示为

$$S_{JJ}^{\text{ed}} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^N \phi J \| U^{\lambda} \| 4f^N \phi' J' \rangle|^2 \quad (6)$$

式中 $|\langle 4f^N \phi J \| U^{\lambda} \| 4f^N \phi' J' \rangle|^2$ (之后表示成 $U(\lambda)$, $\lambda=2,4,6$) 是两次约化矩阵元. $U(\lambda)$ 对基质材料不敏感,目前所有三价稀土离子的吸收跃迁 $U(\lambda)$ 均已列成了表格形式,Nd³⁺ 离子的辐射跃迁 $U(\lambda)$ 也已列出^[21]. Ω_{λ} ($\lambda=2,4,6$) 为谱线强度参数,单位为 cm², Ω_{λ} 与初态的总角动量子数 J 无关,决定于配位场的性质,所以可作为可调节参量^[22]. 利用式(3)和式(4),通过最小二乘法拟合得到谱线强度参数 Ω_{λ} ($\lambda=2,4,6$),拟合的有效性通过均方根偏差来衡量,均方根偏差 δ_{rms} 可以表示为

$$\delta_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum (f_{\text{exp}} - f_{\text{ed}}^{\text{cal}})^2}{p-3}} \quad (7)$$

式中 p 为参与拟合的谱带数量。

在 $4f^N$ 组态内的跃迁,当仅考虑电偶极跃迁的贡

献时,跃迁几率与跃迁振子强度的关系可以表示为

$$A = A_{JJ'}^{\text{rad}} = \frac{8\pi^2 e^2 \bar{\nu}^2 n^2}{mc} f_{\text{cal}} \approx \frac{8\pi^2 e^2 \bar{\nu}^2 n^2}{mc} f_{\text{cal}}^{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3 n^2}{3h(2J+1)} e^2 \left\{ \frac{[n(\bar{\nu})^2 + 2]^2}{9n(\bar{\nu})} \right\} S_{JJ'}^{\text{ed}} \quad (8)$$

利用跃迁几率和荧光光谱各谱带的中心波数可以得到能级 J 的辐射寿命, 荧光分支比, 受激发射截面. 能级 J 的辐射寿命 τ_{rad} 可以表示为

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{\text{ed}}} \quad (9)$$

其中对 J' 求和表示对能级 J 以下的所有能级求和.

荧光分支比 $\beta_{JJ'}$ 可以表示为

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{\text{ed}}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{\text{ed}}} \quad (10)$$

峰值波长 λ_p 处的受激发射截面可以表示为

$$\sigma_{\text{emi}} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{\text{eff}}} A_{JJ'}^{\text{rad}} \quad (11)$$

式中 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 是荧光有效宽度. 稀土离子在玻璃中的荧光谱带呈现非对称线型, 既非 Lorentz 线型, 亦非 Gaussian 线型, 因此定义了荧光有效线宽 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$, 可以表示为

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{\int_{\text{emi-band}} I(\lambda) d\lambda}{I_p} \quad (12)$$

式中 I_p 是荧光谱带的峰值强度.

2.2.2 吸收光谱和谱线强度参数

从图 1 观察到 Nd^{3+} 在 $80\text{TeO}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Cs}_2\text{O}$ 玻璃中具有十个吸收谱带, 分别对应从基态 $^1\text{I}_{9/2}$ 到激发态 $^2\text{D}_{5/2} + ^2\text{P}_{1/2}$, $^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{15/2}$, $^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$, $^2\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$ 的跃迁, 中心波长如表 3 所示, 谱带的形状与位置和其他掺钕磷酸盐玻璃相似^[10,12,17,22-23]. 在该磷酸盐玻璃中, 随着 Nd^{3+} 的掺杂浓度增加一倍, 各个谱带的中心波长并未发生明显变化, TAC05 和 TAC10 具有近似相等的吸收截面. 其中对应跃迁 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$ 的吸收截面较大, 对应吸收峰值波长的

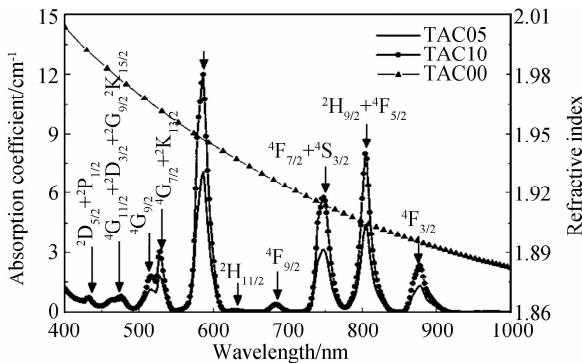


图 1 室温下掺钕磷酸盐玻璃的吸收光谱和基质玻璃 TAC00 的折射率拟合曲线

Fig. 1 The absorption spectra of TAC05 and TAC10 along with the fitted curve of refractive index of TAC00

808 nm 商用半导体激光器是最常用的 Nd^{3+} 激光器泵浦源. Nd^{3+} 被间接泵浦到能级 $^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$ 后, 无辐射跃迁至激光上能级 $^4\text{F}_{3/2}$.

通过图 1 的吸收光谱与拟合得到的折射率曲线, 利用式(3)、(4)计算得到实验振子强度、理论振子强度, 采用最小二乘法拟合得到谱线强度参数及均方偏差, 如表 3. TAC05 和 TAC10 的均方根偏差 δ_{rms} 分别是 3.1×10^{-7} 和 2.8×10^{-7} , 比大多数振子强度小一个数量级, 表明了两次拟合的可靠性. 在三个谱线强度参数中, Ω_2 对稀土离子配位环境的对称性及其与配位负离子之间的共价性最敏感; 其数值越大, 则稀土离子配位环境的对称性越低, 稀土离子与配位离子的共价性越强. Ω_4 和 Ω_6 共同决定了光谱质量因子 χ .

表 3 Nd^{3+} 在 TAC05 和 TAC10 的实验振子强度、理论振子强度、谱线强度参数、拟合偏差及光谱质量因子 χ
Table 3 Experimental f_{exp} and calculated f_{cal} oscillator strengths ($f \times 10^{-6}$), Judd-Ofelt parameters Ω_λ , the root-mean-square derivations δ_{rms} and the spectroscopic quality factors χ for Nd^{3+} ions in glasses TAC05 and TAC10

Transition From $^4\text{I}_{9/2}$	$\lambda_{\text{center}}/\text{nm}$	Oscillator Strengths ($f \times 10^{-6}$)			
		TAC05		TAC10	
		f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}
$^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{15/2}$	471	1.90	1.54	1.86	1.47
$^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$	522	7.43	7.05	7.07	6.63
$^2\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{5/2}$	585	24.95	24.97	22.10	22.10
$^2\text{H}_{11/2}$	630	0.21	0.18	0.16	0.17
$^4\text{F}_{9/2}$	684	0.71	0.61	0.55	0.56
$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	748	7.72	7.91	7.27	7.32
$^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$	806	8.30	8.10	7.64	7.63
$^4\text{F}_{3/2}$	880	2.44	2.80	2.50	2.73
$\Omega_2 / (\times 10^{-20} \text{cm}^2)$		4.41		3.64	
$\Omega_4 / (\times 10^{-20} \text{cm}^2)$		4.43		4.36	
$\Omega_6 / (\times 10^{-20} \text{cm}^2)$		4.19		3.87	
$\chi(a_4/a_6)$		1.06		1.13	
$\delta_{\text{rms}} / (10^{-6})$		0.31		0.28	

2.2.3 荧光光谱、辐射参数及荧光寿命

图 2 给出了室温下 808 nm 泵浦下掺钕磷酸盐玻璃的荧光光谱, 从 850~1500 nm 波段存在三个明显的荧光发射峰, 分别对应从能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 到下能级 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 的跃迁, 相应荧光峰值波长分别为 901 nm、1060 nm、1334 nm/1335 nm, 无序的玻璃态基质环境导致了荧光谱带的非均匀加宽. 因能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 到下能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 荧光发射峰非常微弱, 未在图 2 给出. 通过图 2 的荧光光谱和谱线强度参数, 利用式(8)~(12)计算得到从上能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 到下能级 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的自发辐射跃迁几率、荧光分支比、荧光有效线宽、峰值受激发射截面以及能级 $^4\text{F}_{3/2}$ 的辐射寿命, 计算结果如表 4.

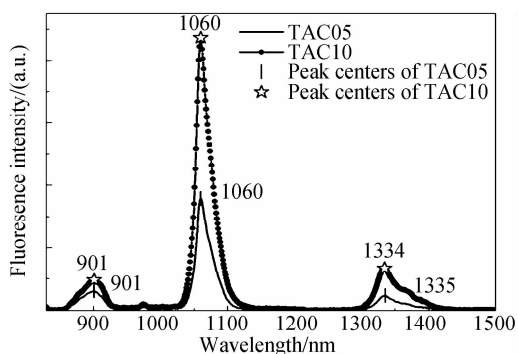


图2 室温下 808 nm 泵浦下掺钕硝酸盐玻璃的荧光光谱
Fig. 2 The fluorescence spectra of the Nd³⁺ doped 80TeO₂-10Al₂O₃-10Cs₂O glasses with excitation at 808nm at room temperature

表4 Nd³⁺ 在该硝酸盐玻璃中的荧光发射峰波长、荧光有效线宽、辐射跃迁几率、荧光分支比、峰值受激发射截面
Table 4 The peak wavelengths, efficient fluorescence line-widths, spontaneous emission transition probability, branching ratios and peak stimulated emission cross sections of Nd³⁺ ions in glasses TAC05 and TAC10

⁴ F _{3/2}	λ _p / nm	Δλ _{eff} / nm	A _{ij} ^{rad} / s ⁻¹	β/ %	σ _{emi} / (×10 ⁻²⁰ cm ²)
TAC05					
⁴ I _{9/2}	901	41.29	2024	44.13	1.20
⁴ I _{11/2}	1060	31.43	2130	46.45	3.21
⁴ I _{13/2}	1335	48.48	407	8.88	1.01
⁴ I _{15/2}	1754	-	25	0.54	-
TAC10					
⁴ I _{9/2}	901	42.59	1956	45.15	1.13
⁴ I _{11/2}	1060	31.07	1977	45.65	3.01
⁴ I _{13/2}	1334	49.25	376	8.68	0.91
⁴ I _{15/2}	1755	-	23	0.52	-

荧光分子比是激光器设计中的一个重要参数,它表征了获取某能级跃迁受激发射的几率^[5];对 Nd³⁺ 离子而言,⁴F_{3/2} 的辐射跃迁 U(2) 为零,荧光分支比完全由光谱质量因子 χ 决定,与 Ω₂ 无关.文献[24]曾指出,当 χ≈1 时,0.9 μm(对应跃迁⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}) 和 1.06 μm(对应跃迁⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}) 处具有相当的荧光分支比,意味着在两个波长处均可能产生激光;当 χ<1 时,1.06 μm 具有最大的荧光分支比,因此较 0.9 μm 更适宜产生激光. TAC05 和 TAC10 的光谱质量因子参数分别为 1.06 和 1.13,说明该掺钕 TeO₂-Al₂O₃-Cs₂O 硝酸盐玻璃在 1.06 μm 或 1.33 μm 处的荧光分支比相当,与表 2 中计算得到的情况一致.

图 3 记录了室温下在 808 nm 泵浦下追踪 TAC05 和 TAC10 中⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 跃迁的荧光衰减曲线.可以观察到,采用双指数拟合曲线能很好描述这两条荧光衰减曲线,双指数拟合曲线可以表示为^[12]

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (13)$$

荧光寿命则可以通过式(14)计算得到.

$$\tau_{\text{meas}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (14)$$

在 TAC05 中,拟合参数 A₁, A₂, τ₁, τ₂ 分别为 0.373 5, 0.616 78, 98.73 μs 和 219.38 μs, 荧光寿命为 194 μs; 在 TAC10 中, A₁, A₂, τ₁, τ₂ 分别为 0.316 11, 0.68, 69.51 μs 和 185.26 μs, 荧光寿命为 168 μs; 进一步可以得到⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 跃迁的量子效率 η^[24], 即实测荧光寿命与辐射寿命的比值,在 TAC05 和 TAC10 中,分别为 89% 和 73%. 可见与 TAC10 相比, TAC05 具有更长的荧光寿命和更高的量子效率. 从表 4 还可以看出,针对⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 跃迁而言, TAC05 较 TAC10 拥有更宽的荧光线宽,更高的荧光分支比和更大的峰值受激发射截面. 因此,在 80TeO₂-10Al₂O₃-10Cs₂O 玻璃中,比较合适的 Nd³⁺ 掺杂浓度是 1.78×10²⁰ ions/cm³.

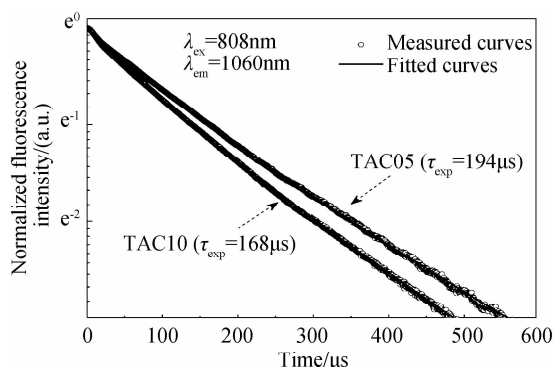


图3 室温下 808 nm 泵浦下掺钕硝酸盐玻璃中对应⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 跃迁的荧光衰减曲线及相应的拟合曲线

Fig. 3 Logarithmic plot of the fluorescence decay curves of TAC05 and TAC10 monitored at 1060 nm with an excitation wavelength of 808 nm at room temperature and their fitted curves

将 TAC05 与近几年提出的掺钕硝酸盐玻璃进行比较,相关参数如表 5. TAC05 的峰值受激发射截面为 3.21×10⁻²⁰ cm², 与 TZNLNd^[25] 相当, 小于其他硝酸盐玻璃; TAC05 的荧光寿命约为 194 μs, 远小于 TZWTN^[13], 但均大于其他硝酸盐玻璃. 对低阈值高增益的固体激光材料而言,增益品质因子 σ_{emi}·τ_{meas} 是一个极其重要的参数. 从表 5 可以看出, TAC05 的 σ_{emi}·τ_{meas} 为 6.21×10⁻²⁴ cm²·s, 大于表中所有掺钕硝酸盐. 因此, TAC05 掺钕 TeO₂-Al₂O₃-Cs₂O 硝酸盐是实现低阈值高增益的固体激光可选材料之一. 此外, TAC05 的量子效率约为 89%, 与 TNZLN^[12] 相当, 大于其他给出该值的硝酸盐玻璃, 满足激光放大器对激光材料高量子效率的要求.

表 5 掺铈碲酸盐玻璃的相关参数比较

Table 5 A comparison among the related parameters of Nd³⁺-doped tellurite glasses

Glass Label	$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{emi}}/(\times 10^{-20}\text{cm}^2)$	$\tau_{\text{meas}}/\mu\text{s}$	$\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_{\text{meas}}/(\times 10^{-24}\text{cm}^2 \cdot \text{s})$	η
TAC05	31.43	3.21	194	6.21	89%
TZWTN ^[13]	50	0.00018	485	0.0089	64%
TZNLNd ^[25]	25.88	3.69	144	5.31	77%
TZNLN ^[12]	28.35	4.27	136	5.81	88%
TZN10 ^[12]	30.9	4.27	104	4.44	68%
TCW1 ^[17]	31.71	4.9	<123	<5.93	-
TZ ^[10]	30.2	4.27	<130	<5.55	-
CLiBT ^[22]	31	3.95	95.2	3.76	73%

3 结论

采用高温熔融法制备了 80TeO₂-10Al₂O₃-10Cs₂O-xNd₂O₃ (x=0.5, 1.0) 碲酸盐玻璃, 利用 Judd-Ofelt 理论对其光谱特性进行了分析, 结果表明随着铈离子的浓度增加, 荧光寿命从 194 μs 减少到了 168 μs, 产生浓度淬灭的原因可能是交叉弛豫过程; Nd³⁺ 掺杂浓度为 0.5 mol% 的样品在 1060 nm 波长处的增益品质因子 $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_{\text{meas}}$ 为 $6.21 \times 10^{-24} \text{cm}^2 \cdot \text{s}$, 荧光有效线宽为 31.4 nm, 荧光寿命为 194 μs, 量子效率达到 89%, 是低阈值高增益固体激光器的候选材料之一。

参考文献

- [1] WANG J S, MACHEWIRTH D P, WU F, *et al.* Neodymium-doped tellurite single-mode fiber laser[J]. *Optics Letters*, 1994, **19**(18): 1448-1449.
- [2] LAYNE C B, LOWDERMILK W H, WEBER M J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses[J]. *Physical Review B*, 1977, **16**(1): 10-20.
- [3] YOO S, WEBB A S, STANDISH R J, *et al.* Q-switched neodymium-doped Y₃Al₅O₁₂-based silica fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2012, **37**(12): 2181-2183.
- [4] JHA A, RICHARDS B D O, JOSE G, *et al.* Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fibre optic and waveguide applications[J]. *International Materials Reviews*, 2012, **57**(6): 357-382.
- [5] ZHANG Jun-jie, DAI Shi-xun, WANG Guo-nan, *et al.* Optical spectroscopy and gain properties of Nd³⁺-doped oxide glasses[J]. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2004, **21**(4): 739-743.
- [6] EL-DEEN L M, SALHI M S A, ELKHOLY M M. IR and UV spectral studies for rare earths-doped tellurite glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **465**(1): 333-339.
- [7] DAI Shi-xun, ZHANG Jun-jie, LI Shun-guang, *et al.* 1.3 μm emission from Nd³⁺-doped Tellurite Glass Fiber[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2004, **20**(6): 668-670.
- [8] WEBER M J, MYERS J D, BLACKBURN D H. Optical properties of Nd³⁺ in tellurite and phosphotellurite glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, **52**(4): 2944-2949.
- [9] LEI NING, XU BING, JIANG ZHONG-HONG. Ti: sapphire laser pumped Nd: tellurite glass laser [J]. *Optics Communications*, 1996, **127**(4): 263-265.
- [10] ROLLI R, GATTERER K, WACHTLER M, *et al.* Optical spectroscopy of lanthanide ions in ZnO - TeO₂ glasses[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2001, **57**(10): 2009-2017.
- [11] ZHANG Jun-jie, DAI Shi-xun, WANG Guo-nan, *et al.* Spectroscopic properties of neodymium-doped tellurite glass fiber[J]. *Chinese Optics Letters*, 2005, **2**(9): 546-548.
- [12] UPENDRA K K, PRATHYUSHA V A, BABU P, *et al.* Fluorescence properties of Nd³⁺-doped tellurite glasses[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **67**(3): 702-708.
- [13] LAKSHMINARAYANA G, YANG Hu-cheng, Qiu Jian-rong. Photoluminescence of Pr³⁺-, Nd³⁺-and Ni²⁺-doped TeO₂-ZnO-WO₃-TiO₂-Na₂O glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **475**(1): 569-576.
- [14] LI Xu-jie, LI Hu-xiong. 1.3 μm emission and concentration quenching in Nd³⁺-doped glass[J]. *Laser Technology*, 2010, **34**(1): 48-52.
- [15] 厉旭杰, 李虎熊. 铈离子 1.3 μm 波段放大特性和浓度猝灭研究[J]. *激光技术*, 2010, **34**(1): 48-52.
- [15] KALAYCIOGLU H, CANKAYA H, OZEN G, *et al.* Lasing at 1065 nm in bulk Nd³⁺-doped tellurite-tungstate glass[J]. *Optics Communications*, 2008, **281**(24): 6056-6060.
- [16] CANKAYA H, SENNAROGLU A. Bulk Nd³⁺-doped tellurite glass laser at 1.37 μm[J]. *Applied Physics B*, 2010, **99**(1-2): 121-125.
- [17] BILIR G, OZEN G. Optical absorption and emission properties of Nd³⁺ in TeO₂-WO₃ and TeO₂-WO₃-CdO glasses[J]. *Physica B-Condensed Matter*, 2011, **406**(21): 4007-4013.
- [18] MIGUEL A, AZKARGORTA J, MOREA R, *et al.* Spectral study of the stimulated emission of Nd³⁺ in fluorotellurite bulk glass[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(8): 9298-9307.
- [19] YANG Li-quan, ZOU Kui-sheng, YUAN Xiao, *et al.* Spectroscopic Properties of Ytterbium-doped TeO₂-Al₂O₃-Cs₂O Glass[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(6): 679-683.
- [20] 杨利全, 邹快盛, 袁孝, 等. 掺铈 TeO₂-Al₂O₃-Cs₂O 玻璃的光谱性质研究[J]. *光子学报*, 2013, **42**(6): 679-683.
- [20] KRUPKE W F. Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1974, **10**(4): 450-457.
- [21] ZOU Kui-sheng, GUO H, LU M, *et al.* Broad-spectrum and long-lifetime emissions of Nd³⁺ ions in lead fluorosilicate glass[J]. *Optics Express*, 2009, **17**(12): 10001-10009.
- [22] BABU S S, RAJESWARI R, JANG Ki-wan, *et al.* Spectroscopic investigations of 1.06 μm emission in Nd³⁺-doped alkali niobium zinc tellurite glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, **130**(6): 1021-1025.
- [23] SONTAKKE A D, ANNAPURNA K. Spectroscopic properties and concentration effects on luminescence behavior of Nd³⁺ doped Zinc - Boro - Bismuthate glasses [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, **137**(3): 916-921.
- [24] JACOBS R R, WEBER M J. Dependence of the ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} induced-emission cross section for Nd³⁺ on glass composition [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1976, **12**(2): 102-111.
- [25] RAJESWARI R, BABU S S, JAYASANKAR C K. Spectroscopic characterization of alkali modified zinc-tellurite glasses doped with neodymium[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010, **77**(1): 135-140.