Nb_2O_5 对 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃光谱性能的影响

蒋晓琦[1,2],孙 焰[1],王亚飞[1],王 欣[1],陈树彬[1],胡丽丽[1],师彦春[3],郭爱民[3]

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所,高功率激光单元技术实验室,上海 201800;2. 上海大学,材料科学与工程学院,上海 201900;3. 中信金属股份有限公司,北京 100004)

摘要:蓝光激光器在彩色激光显示、高密度光储存、海洋资源探测、水下通信以及生物科技等领域具有广泛的应用前景。目前较为成熟的 Yb^{3+} 掺杂光纤激光器倍频后仅能获得 ~490 nm 蓝绿光,因此如何得到接近 450 nm 的纯蓝光激光器是目前急需解决的问题。Nd^{3+}:$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$ 能级跃迁产生的 0.9 μm 光经倍频后可获得 ~450 nm 光,并可应用于蓝光激光器,但该跃迁产生的光所占荧光分支比较低。本文系统研究了 1%(质量分数)Nd_2O_3 掺杂 $50GeO_2$-$(20-x)PbO$-15BaO-15ZnO-xNb_2O_5($x\%=0\%$,2.5%,5%,10%,15%,摩尔分数)玻璃的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命,计算了相应的 Judd-Ofelt 强度参数以及增益带宽。研究发现,Nb_2O_5 的加入会使 Nd^{3+} 在 900 nm 荧光峰的吸收截面、发射截面、有效线宽和荧光分支比增加。当 Nb_2O_5 浓度为 10%(摩尔分数)时,Judd-Ofelt 强度参数 $\Omega_2=5.91\times10^{-20}$ cm^2,光谱质量参数 $\chi=1.01$,荧光分支比为 42.9%。综上所述,Nb_2O_5 能提高 Nd^{3+} 0.9 μm 的荧光分支比,从而倍频获得纯蓝光(450 nm),有利于蓝光激光器的发展及应用。

关键词:Nd^{3+}; Nb_2O_5 浓度; 锗酸盐玻璃; 光谱特性; Judd-Ofelt 强度参数; ~0.9 μm 荧光

中图分类号:TQ171 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-1625(2022)11-3768-09

Effect of Nb_2O_5 on Spectral Properties of Nd^{3+} Doped Germanate Glass

JIANG Xiaoqi[1,2], *SUN Yan*[1], *WANG Yafei*[1], *WANG Xin*[1], *CHEN Shubin*[1], *HU Lili*[1], *SHI Yanchun*[3], *GUO Aimin*[3]

(1. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201900, China; 3. Citic Metal Co., Ltd., Beijing 100004, China)

Abstract: Blue laser has a wide range of application prospects in the fields of color laser display, high-density optical storage, exploration of marine resource, underwater communication and biomedical sciences, etc. However, the relatively mature Yb^{3+} doped fiber laser can only obtain blue green (~490 nm) laser after frequency doubling. Therefore, it is an urgent issue to obtain a pure blue laser close to 450 nm. The 0.9 μm fluorescence generated by the $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$ level transition of Nd^{3+} can obtain the pure blue laser output of ~450 nm after frequency doubling, which has excellent application potential in the field of blue laser. However, the fluorescence generated by this transition occupies a low fluorescence branching raito. In this paper, the absorption spectrum, fluorescence spectrum and fluorescence lifetime of 1% (mass fraction) Nd_2O_3 doped $50GeO_2$-$(20-x)PbO$-15BaO-15ZnO-xNb_2O_5($x\%=0\%$, 2.5%, 5%, 10%, 15%, mole fraction) glass were systematically studied, and the corresponding Judd-Ofelt intensity parameters and gain bandwidth were calculated. It is found that the 900 nm absorption cross section, emission cross section, effective linewidth and fluorescence branching ratio of Nd^{3+} increase with the doping of Nb_2O_5. When the concentration of Nb_2O_5 is 10% (mole fraction), Judd-Ofelt intensity parameter $\Omega_2=5.91\times10^{-20}$ cm^2, the spectral quality parameter $\chi=1.01$, and the fluorescence branching ratio is 42.9%. In summary, 0.9 μm fluorescence branching ratio of Nd^{3+} can be raised by

收稿日期:2022-08-16;**修订日期:**2022-09-20

基金项目:中信铌钢发展奖励基金(2021310034000559)

作者简介:蒋晓琦(1997—),男,硕士研究生。主要从事光学玻璃方面的研究。E-mail:jiangxiaoqi@siom.ac.cn

通信作者:王 欣,博士,高级工程师。E-mail:xinwang@siom.ac.cn

Nb_2O_5, so as to obtain pure blue light (450 nm) by frequency doubling, which is beneficial to the development and application of blue laser.

Key words: Nd^{3+}; Nb_2O_5 concentration; germanate glass; spectral property; Judd-Ofelt intensity parameter; ~0.9 μm fluorescence

0　引　言

蓝光激光器由于具有效率高、光束质量好、稳定性高和紧凑型等优点,在彩色激光显示、高密度光储存、海洋资源探测、水下通信以及激光医疗等领域拥有广泛的应用前景[1-2]。目前,得到蓝光激光的有效途径主要有以下两种:(1)蓝光激光二极管(laser diode, LD);(2)近红外激光倍频[3-4]。蓝光半导体激光器(即 LD)由于具有光束质量差、温漂效应显著等缺点其进一步的应用受到了限制[5];近红外激光倍频获得的蓝光激光具有光束质量好、输出功率高等特点,已在激光加工、激光雷达、激光通信等领域得到应用[6-7]。Nd^{3+}:$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$能级跃迁所产生的~0.9 μm 激光经倍频后可获得~450 nm 的激光输出[8],是一种符合获得纯蓝光波长的增益介质。与此同时,Nd^{3+}在 250~1 000 nm 吸收带较为丰富,吸收强度高,可用商用激光二极管或氙灯进行泵浦[9-10],因此,基于 Nd^{3+}的蓝光激光介质受到了广泛关注。然而,Nd^{3+}:$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$能级跃迁的荧光分支比低且存在自吸收的现象,会对~0.9 μm 激光输出产生不利影响[11]。

本课题组对比了不同基质(锗酸盐、硅酸盐、碲酸盐、硼酸盐、磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物)玻璃中 Nd^{3+}的光谱特性并分析了斯塔克能级劈裂状态,发现 Nd^{3+}在锗酸盐玻璃中拥有较高的荧光分支比(900 nm 荧光分支比达 42.57%)和最大的斯塔克能级劈裂("晶体场强"参数 N_J 为 7 591.8 cm^{-1})。此外,Nd^{3+}在锗酸盐玻璃中的吸收截面和发射截面曲线的交叠面积最小,自吸收效应最弱,因此,Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃是一种优异的~0.9 μm 激光用光学材料[12]。

除玻璃网络形成体外,网络修饰体的离子场强对稀土离子光谱特性也会产生较大影响。Sun 等[13]研究了不同网络修饰体(碱金属和碱土金属氧化物)对 $60SiO_2$-25PbO-5R_2O-1YB_2O_3(R = Li, Na, K)和 $60SiO_2$-25PbO-15RO-1YB_2O_3(R = Mg, Ca, Sr, Ba)玻璃中 Yb^{3+}光谱特性的影响,研究发现,随着网络外体离子场强的增大,Yb^{3+}的斯塔克能级劈裂变强,受激发射截面和"晶体场强"参数 N_J 均增大。Nb_2O_5 具有离子场强大、极化率大等特点,已被广泛应用于高折射率光学玻璃、激光玻璃和微晶玻璃等领域[14-17]。但是,目前关于 Nb_2O_5 对 Nd^{3+}掺杂玻璃光谱特性(~0.9 μm 光谱特性)影响的研究鲜有报道。

本文系统研究了不同 Nb_2O_5 浓度对 Nd^{3+}掺杂锗酸盐($50GeO_2$-(20 − x)PbO-15BaO-15ZnO-$x$$Nb_2O_5$, x% = 0%, 2.5%, 5%, 10%, 15%, 摩尔分数)玻璃光谱性能的影响,测试了玻璃的吸收光谱、发射光谱和荧光寿命,计算了吸收截面、发射截面、Judd-Ofelt 强度参数和增益截面,明确了 Nb_2O_5 对于 Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃光学性能的影响。本研究对蓝光激光器在大气探测、海洋通信和激光显示等领域的应用具有极其重要的作用。

1　实　验

采用高温熔融法制备了 1%(质量分数)Nd_2O_3 掺杂的锗酸盐玻璃,其组分为 $50GeO_2$-(20 − x)PbO-15BaO-15ZnO-$x$$Nb_2O_5$,其中 x% = 0%, 2.5%, 5%, 10%, 15%(摩尔分数),分别记作 GN0, GN2.5, GN5, GN10, GN15。除 BaO 以 $BaCO_3$ 方式引入外,其他原料均以氧化物方式引入,各类原料均为分析纯。按照上述组分称取 70 g 粉末原料,充分混合后加入铂金坩埚中,放入升温至 1 200 ℃的硅钼棒炉中,保温 2 h。最后将熔融玻璃液浇注在石墨模具中,置于 450 ℃马弗炉中退火 4 h,自然冷却至室温。样品切割抛光后,加工成 10 mm × 10 mm × 1 mm 的玻璃薄片进行后续光谱测试。

采用阿基米德法测量所得样品的密度。用分光光度计(PerkinElmer Lambda 900)测定不同组分玻璃的 Nd^{3+}吸收光谱。近红外荧光光谱及荧光寿命用 Edinburgh FLS920 荧光光谱仪测得,用 808 nm LD 激发。所有测试均在室温下进行。

2　结果与讨论

2.1　吸收光谱分析

图1为不同 Nb_2O_5 浓度的 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃吸收截面(插图为虚线框放大部分)。玻璃样品中 Nd^{3+} 的吸收峰位于527 nm、586 nm、684 nm、749 nm、807 nm和878 nm附近,分别对应于基态 $^4I_{9/2}$ 能级到 $^2K_{13/2}+{}^4G_{7/2}+{}^4G_{9/2}$、$^2G_{7/2}+{}^4G_{5/2}$、$^4F_{9/2}$、$^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$、$^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$ 和 $^4F_{3/2}$ 能级的吸收跃迁。从图1插图中可以看出,随着 Nb_2O_5 含量增加,吸收光谱的紫外吸收截止边红移。由于材料的紫外吸收来源于电子由价带到导带的跃迁[18-19],紫外吸收截止边的红移说明随着 Nb_2O_5 浓度增加,材料光学能量带隙减小。这可能是由于随着 Nb_2O_5 浓度增加,多余的 Nb^{5+} 不再作为网络形成体进入网格中,而是作为网络外体填充在网络间隙中,从而对三维网络结构产生了一定的解聚作用[20-21]。

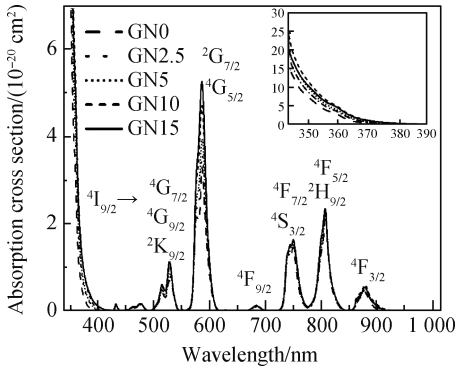

图1　不同 Nb_2O_5 浓度的 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃吸收截面(插图为虚线框放大部分)

Fig. 1　Absorption cross section of Nd^{3+} doped germanate glass with different Nb_2O_5 concentrations (the inset is the enlarged part of the dashed box)

表1列出了不同组分玻璃 $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$ 和 $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{3/2}$ 的中心波长和吸收截面以及离子浓度。从表中可以看出,随着 Nb_2O_5 的加入,从基态 $^4I_{9/2}$ 能级到激发态 $^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$ 能级跃迁所产生的吸收波长并没有发生明显的变化,适用于808 nm LD泵浦。$^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{3/2}$ 能级的吸收截面随着 Nb_2O_5 浓度的增加而增加,在 Nb_2O_5 浓度为10%(摩尔分数)时达到最大值 0.62×10^{-20} cm^2,随着浓度继续增加到15%(摩尔分数)时,吸收截面下降至 0.56×10^{-20} cm^2。Nb_2O_5 在玻璃中的存在形式类似 Al_2O_3,充当网络中间体,既能当作网络形成体,又能当作网络修饰体。随着 Nb_2O_5 浓度增加,Nd^{3+} 局域环境发生变化,使其相应的吸收性能发生变化。

表1　不同 Nb_2O_5 浓度 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃 $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$、$^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{3/2}$ 跃迁的中心波长(λ)和吸收截面(σ_{abs})以及离子浓度(N)

Table 1　Central wavelength (λ) and absorption cross section (σ_{abs}) of $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$, $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{3/2}$ transition and ion concentration (N) of Nd^{3+} doped germanate glass with different Nb_2O_5 concentrations

Group	$^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$		$^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{3/2}$		$N/(10^{20}$ ions·$cm^{-3})$
	λ/nm	$\sigma_{abs}/(10^{-20}$ $cm^2)$	λ/nm	$\sigma_{abs}/(10^{-20}$ $cm^2)$	
GN0	807	2.33	875	0.47	1.83
GN2.5	807	2.29	879	0.54	1.77
GN5	807	2.31	879	0.56	1.79
GN10	806	2.36	878	0.62	1.89
GN15	806	2.36	878	0.56	1.90

2.2　Judd-Ofeld 理论分析

通过Judd-Ofelt(J-O)理论,可以计算出 Nd^{3+} 在不同玻璃中的强度参数,以及 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_J$ 能级跃迁的荧光分支比和辐射跃迁概率[22]。表2列举了不同 Nb_2O_5 浓度下玻璃不同能级跃迁吸收波长、实验振子强度(f_{exp})和计算振子强度(f_{cal})及两者均方根偏差(δ_{rms})。由表2可知,实验振子强度和计算振子强度之间的均方根偏差均维持在 10^{-6} 量级,说明两种振子强度的拟合质量较好,计算得到的J-O强度参数较为可靠。

荧光分支比的变化意味着从上能级 $^4F_{3/2}$ 到基态 $^4I_{9/2,11/2,13/2}$ 自发辐射概率 $A(s^{-1})$ 的变化,根据J-O理论,可以用式(1)、式(2)确定自发辐射概率[23]。

$$A([S:L]J;[S':L']J')=C\cdot\frac{n(n^2+2)^2}{9}\cdot\sum_{t=2,4,6}\Omega_t\,|\langle[S:L]J\|U^t\|[S':L']J'\rangle|^2 \tag{1}$$

$$C=\frac{64\pi^4e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} \tag{2}$$

式中:n 为折射率;J 为跃迁的始态能级总角动量,源于$^4F_{3/2}$能级的跃迁 J 均为 3/2;J'为跃迁的终态能级总角动量,分别为 9/2、11/2 和 13/2;λ 为相应波长;$[S:L]$和$[S':L']$分别为跃迁的始态和终态;$\|U^t\|^2$ 为约化矩阵元具体值,已在相应文献中报道并列举在表 3 中[24-25];e 为电子电量;h 为普朗克常量。$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2,11/2,13/2}$能级跃迁的约化矩阵元如表 3 所示,从表中可以看到,三种跃迁中$\|U^2\|^2$ 的值均为 0,且$^4F_{3/2}$能级到基态$^4I_{9/2}$能级跃迁的约化矩阵元$\|U^6\|^2$ 仅为 0.056。因此,可用光谱质量因数$\chi(\Omega_4/\Omega_6)$ 来评估$^4F_{3/2}$能级到基态$^4I_{9/2}$能级跃迁的分支比,该值越大,则 ~0.9 μm 发光相对强度越大。

表 2　不同 Nb_2O_5 浓度下玻璃不同能级跃迁波长(λ)、实验振子强度(f_{exp})和计算振子强度(f_{cal})及两者均方根偏差(δ_{rms})

Table 2　Wavelength (λ) of different energy level transitions, experimental vibrator strength (f_{exp}), calculated vibrator strength (f_{cal}) and root mean square deviation (δ_{rms}) of glass with different Nb_2O_5 concentrations

Group	Transition		λ/nm	$f_{exp}/10^{-6}$	$f_{cal}/10^{-6}$	$\delta_{rms}/10^{-6}$
GN0	$^4I_{9/2}$	$^2G_{7/2}+{}^4G_{5/2}$	586	22.31	22.49	0.016 7
		$^4F_{9/2}$	685	0.55	0.55	0.000 1
		$^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$	749	6.98	7.46	0.117 6
		$^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$	807	7.73	7.23	0.123 7
		$^4F_{3/2}$	875	1.77	2.25	0.116 3
GN2.5	$^4I_{9/2}$	$^2G_{7/2}+{}^4G_{5/2}$	586	24.84	24.85	0.000 2
		$^4F_{9/2}$	685	0.57	0.56	0.000 2
		$^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$	750	7.20	7.55	0.059 2
		$^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$	807	7.89	7.45	0.097 1
		$^4F_{3/2}$	879	2.03	2.39	0.067 1
GN5	$^4I_{9/2}$	$^2G_{7/2}+{}^4G_{5/2}$	586	27.35	27.37	0.000 1
		$^4F_{9/2}$	685	0.64	0.59	0.001 2
		$^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$	750	7.51	7.84	0.054 3
		$^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$	807	8.30	7.86	0.096 1
		$^4F_{3/2}$	879	2.23	2.60	0.068 9
GN10	$^4I_{9/2}$	$^2G_{7/2}+{}^4G_{5/2}$	586	31.97	31.96	0.000 6
		$^4F_{9/2}$	684	0.72	0.62	0.004 5
		$^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$	750	8.00	8.19	0.018 0
		$^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$	806	8.59	8.34	0.030 6
		$^4F_{3/2}$	878	2.60	2.82	0.023 6
GN15	$^4I_{9/2}$	$^2G_{7/2}+{}^4G_{5/2}$	586	34.93	34.93	0.000 3
		$^4F_{9/2}$	683	0.75	0.64	0.006 9
		$^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$	749	8.21	8.54	0.052 5
		$^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$	806	8.78	8.36	0.088 9
		$^4F_{3/2}$	878	2.25	2.59	0.057 5

表 3　$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2,11/2,13/2}$能级跃迁的约化矩阵元

Table 3　Reduced matrix elements of $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2,11/2,13/2}$ transitions

Transition	$\|U^2\|^2$	$\|U^4\|^2$	$\|U^6\|^2$
$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$	0	0.230	0.056
$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$	0	0.142	0.407
$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$	0	0	0.212

表 4 列出了 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃的 J-O 强度参数($\Omega_{2,4,6}$)和光谱质量因数($\chi=\Omega_4/\Omega_6$)。Ω_2 通常和 RE^{3+} 与配体阴离子间的共价性以及 RE^{3+} 离子位点周围局域环境的对称性有关,Ω_2 越低,离子位点中心对称程度越高,配体化学键的离子性越低[26-27]。从表 4 中可以看出,随着 Nb_2O_5 浓度增加,Ω_2 变大,这是由于 Nb_2O_5 的离子场强较大,随着 Nb_2O_5 加入,Nd^{3+} 周围的配体离子对称性在大场强阳离子的吸引下逐渐降低。此外,随着 Nb_2O_5 浓度增加,χ 值逐渐变大,意味着 ~0.9 μm 发光分支比逐渐变大。但是当 Nb_2O_5 浓度达到 10%(摩尔分数)时,χ 值达到最大;当 Nb_2O_5 浓度大于 10%(摩尔分数)时,χ 值变小。

表4　Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃的J-O强度参数($\Omega_{2,4,6}$)和光谱质量因数($\chi=\Omega_4/\Omega_6$)

Table 4　J-O strength parameters ($\Omega_{2,4,6}$) and spectral quality factors ($\chi=\Omega_4/\Omega_6$) of Nd^{3+} doped germanate glass

Group	$\Omega_2/(10^{-20}\ cm^2)$	$\Omega_4/(10^{-20}\ cm^2)$	$\Omega_6/(10^{-20}\ cm^2)$	χ
GN0	3.57	3.64	4.35	0.84
GN2.5	4.18	3.98	4.42	0.90
GN5	4.72	4.37	4.57	0.96
GN10	5.91	4.79	4.56	1.01
GN15	7.13	4.24	5.01	0.85

2.3　荧光光谱和寿命分析

808 nm(激发波长 $\lambda_{ex}=808$ nm)LD泵浦下不同Nb_2O_5浓度的Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃的近红外荧光光谱如图2(a)所示。图中0.9 μm、1.06 μm和1.3 μm的三个荧光峰分别对应于$^4F_{3/2}$能级到$^4I_{9/2,11/2,13/2}$能级的跃迁。在808 nm LD泵浦下,位于基态$^4I_{9/2}$能级的Nd^{3+}吸收泵浦能量后跃迁到亚稳激发态$^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$,又立刻无辐射跃迁至$^4F_{3/2}$能级,随后电子从激发态$^4F_{3/2}$分别向下能级$^4I_{9/2}$、$^4I_{11/2}$和$^4I_{13/2}$辐射跃迁,发出0.9 μm、1.06 μm和1.3 μm波长光。从图2(a)中可以看出,随着Nb_2O_5的加入,Nd^{3+}的荧光强度变大。根据J-O理论分析可以得出,这主要是由于随着Nb_2O_5浓度增加,$\Omega_{2,4,6}$均变大,导致各跃迁的自发辐射概率变大,最终使其发光强度变大。本研究着重探索Nd^{3+}在0.9 μm处的发光特性,根据1.06 μm处荧光强度归一化后得到图2(b)。从图中可以看出,随着Nb_2O_5的加入,0.9 μm处的峰型开始出现明显变化,879 nm处发光强度减弱,900 nm处发光强度增强。除此之外,从图2(b)中插图可以看出,随着Nb_2O_5浓度增加,波长为900 nm处的荧光强度整体呈上升趋势。由此可见,Nb_2O_5有利于Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃在900 nm波长处的发光。

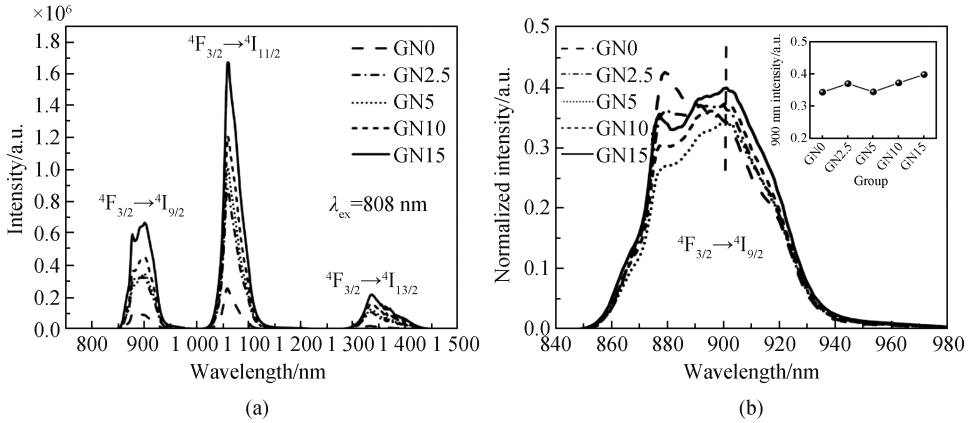

图2　808 nm LD激发下Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃的荧光光谱。(a)不同Nb_2O_5浓度的Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃的荧光光谱;(b)根据1.06 μm强度归一化后0.9 μm处的归一化荧光强度,其中插图为900 nm处强度变化折线图

Fig. 2　Fluorescence spectra of Nd^{3+} doped germanate glass excited by 808 nm LD. (a) Fluorescence spectra of Nd^{3+} doped germanate glass with different Nb_2O_5 concentrations; (b) normalized fluorescence intensity at 0.9 μm after 1.06 μm intensity normalization, where the inset is a line diagram of intensity change at 900 nm

为了进一步验证Nb_2O_5对于Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃光谱性能的影响,将0.9 μm处的吸收强度和荧光强度归一化后观察其峰位变化,如图3所示。从图3中可以看出,在各个样品中吸收光谱谱型和强度几乎不变,但是发射光谱谱型和强度有一定变化。在GN0中,发射光谱谱型呈左高右低的形状,波长900 nm处发光强度相对较弱,峰值波长位于879 nm处。但是随着Nb_2O_5浓度增加,发射光谱谱型变化,变为左低右高的形状,即波长900 nm处发光强度变强,峰值波长变为900 nm(GN2.5、GN5)和901 nm(GN10、GN15)。吸收光谱谱型基本保持不变,可以得出其斯塔克子能级劈裂没有产生明显变化,荧光光谱的谱型向900 nm偏移,可以认为是斯塔克子能级之间的跃迁竞争关系发生了变化。

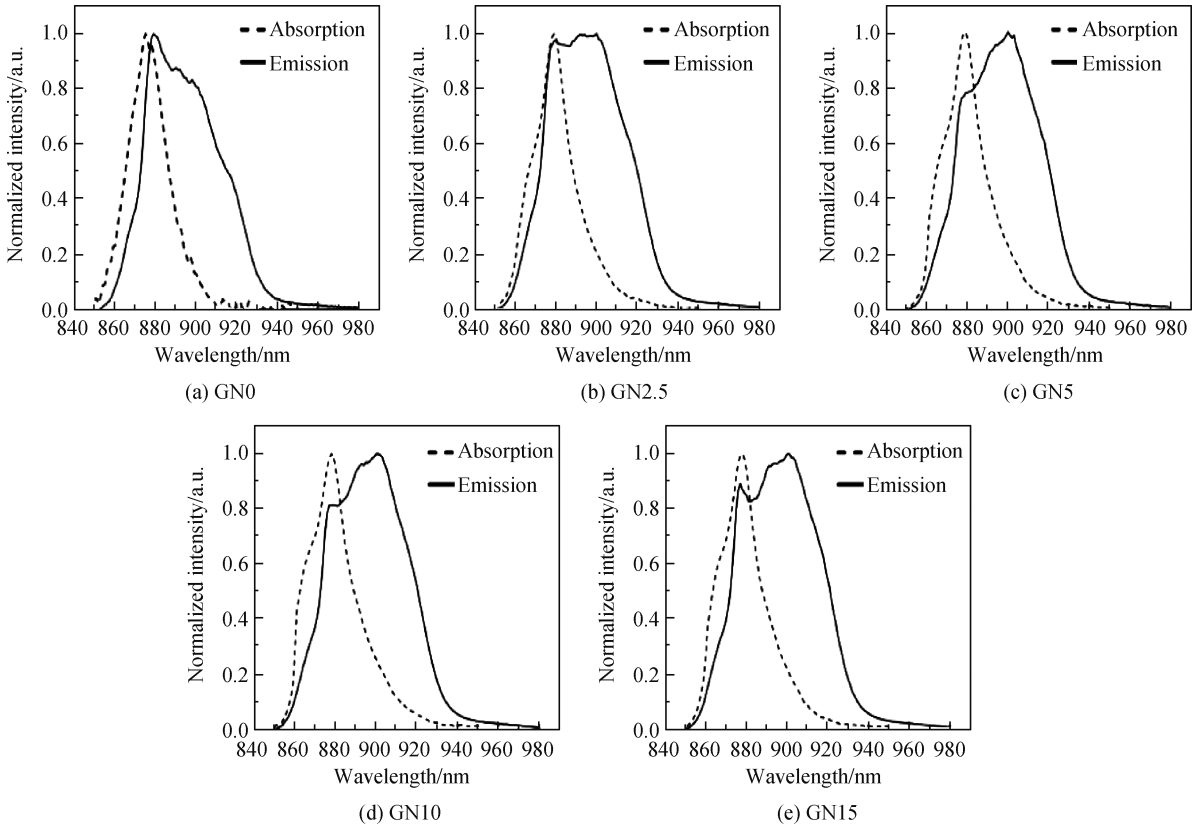

图 3　归一化后吸收光谱与发射光谱在 0.9 μm 处的重叠现象

Fig. 3　Overlap between normalized absorption spectra and emission spectra at 0.9 μm

图 4(a)展示了三个荧光峰的有效线宽(由 $\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda)\,d\lambda}{I_{max}}$ 计算所得[13],其中 $\int I(\lambda)\,d\lambda$ 为荧光峰积分面积,I_{max} 为荧光峰峰值强度),可以看出随着 Nb_2O_5 的加入,$\Delta\lambda_{eff}$ 均呈上升的趋势,即加入适当浓度的 Nb_2O_5 能提高发射峰的有效线宽,且有利于宽带激光应用。图 4(b)为三个荧光峰的荧光分支比折线图。从图中可以看出,1.06 μm 和 1.3 μm 的荧光分支比变化趋势相同,随着 Nb_2O_5 浓度增加呈先减小后增大的变化趋势,在摩尔分数为 10% 时达到最小值。然而 0.9 μm 的荧光分支比变化趋势与两者相反,随着 Nb_2O_5 浓度增加呈先变大后减小的变化趋势,在摩尔分数为 10% 时达到最大值 42.9%,大于硼酸盐玻璃的 34.1%[28]、磷酸盐玻璃的 36.5%、氟化物玻璃的 37.5%[12]、氟磷玻璃的 38.74%[29]和锗酸盐玻璃的 40.63%[27]。

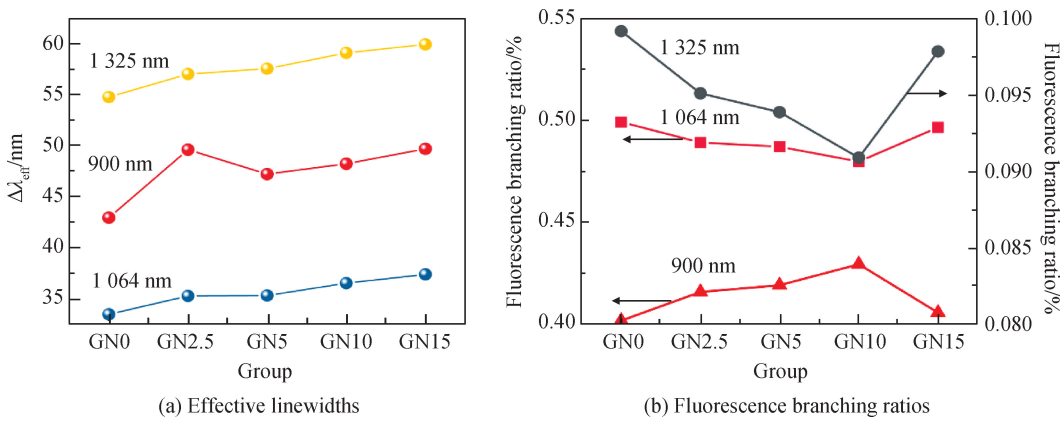

图 4　0.9 μm、1.06 μm 和 1.33 μm 荧光峰的有效线宽和荧光分支比

Fig. 4　Effective linewidths and fluorescence branching ratios of fluorescence peaks of 0.9 μm, 1.06 μm and 1.33 μm

由于三能级跃迁$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$在反转不完全时会产生再吸收损失，因此研究了 0.9 μm 处发光带宽的增益谱。根据式(3)，Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃的增益光谱可以从其吸收截面和发射截面计算得到[30]。

$$\sigma_{gain}(\lambda)=N[P\cdot\sigma_{em}(\lambda)-(1-P)\cdot\sigma_{abs}(\lambda)] \tag{3}$$

$$\sigma_{em}(\lambda)=\frac{\lambda_p^5}{8\pi cn^2}\frac{I(\lambda)\cdot A(J\cdot J')}{\int\lambda I(\lambda)\mathrm{d}\lambda} \tag{4}$$

式中：N 为离子浓度；$\sigma_{abs}(\lambda)$为吸收截面；$\sigma_{em}(\lambda)$为发射截面；P 为上下能级粒子数反转比例，简称反转率；$A(J\cdot J')$为始态 J 到末态 J'的荧光分支比；λ_p 为荧光峰中心波长；c 为光速；n 为折射率；$\int\lambda I(\lambda)\mathrm{d}\lambda$ 为波长(λ)乘以强度($I(\lambda)$)的积分面积；$A(J\cdot J')$为相应跃迁能级的自发辐射概率。图 5(a)～(e)为不同 Nb_2O_5 浓度的 Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃不同粒子数反转率下的增益系数。当 P 值达到 0.2～1.0 时，可以在900 nm 处实现正增益，并且 P 值越大，增益越大。图 5(f)为不同样品在 900 nm 波长处实现正增益的粒子反转率，可以看到 Nb_2O_5 的加入使实现正增益的粒子反转率总体呈上升的趋势，但是变化率较小。

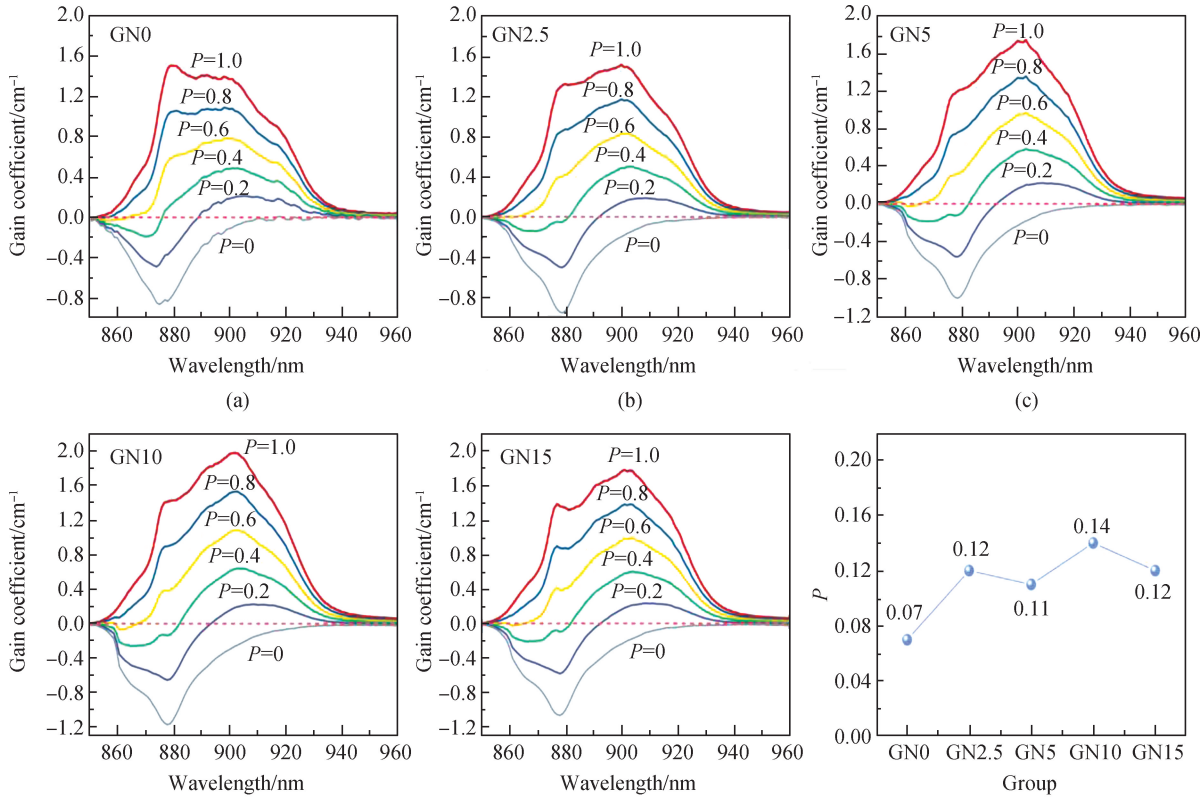

图 5　Nd^{3+}在锗酸盐玻璃中的增益。(a)～(e)不同 Nb_2O_5 浓度 Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃不同粒子数反转率下的增益系数；(f)不同样品在 900 nm 处开始实现正增益的反转率

Fig. 5　Nd^{3+} gain in different germanate glasses. (a)～(e) Gain coefficients of Nd^{3+} doped germanate glass with different Nb_2O_5 concentrations at different particle number reversal rates; (f) reversal rate of positive gain starting at 900 nm for different samples

图 6 为不同 Nb_2O_5 浓度的 Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃在 808 nm LD 激发下 0.9 μm 处的荧光寿命衰减曲线，激发波长 $\lambda_{ex}=808$ nm，发射波长 $\lambda_{em}=900$ nm。从图中可以看出，随着 Nb_2O_5 浓度增加，荧光寿命减小，从 GN0 的 261.7 μs 下降到 GN15 的 198.3 μs。表 5 总结了不同 Nb_2O_5 浓度 Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$跃迁荧光峰的中心波长、发射截面、自发辐射概率、有效线宽、荧光寿命(τ_m)和增益带宽($\sigma_{em}\times\Delta\lambda_{eff}$)[31]。从表中可以看出，$Nd^{3+}$寿命的减少主要由 Nb_2O_5 浓度增加，自发辐射概率增加而导致的。在 GN15 中自发辐射概率反常减小可能是无辐射跃迁概率增加而导致的[32-33]。增益带宽对预测 Nd^{3+}掺杂锗酸盐玻璃介质的放

大效果有重要作用[26]。GN10 拥有较大的增益带宽(6.04×10^{-26} cm^3),大于铅硼玻璃的增益带宽 2.43×10^{-26} cm^3[34]以及 GeO_2-Ga_2O_3-BaF_2 锗酸盐玻璃的增益带宽 2.16×10^{-26} cm^3[27]。

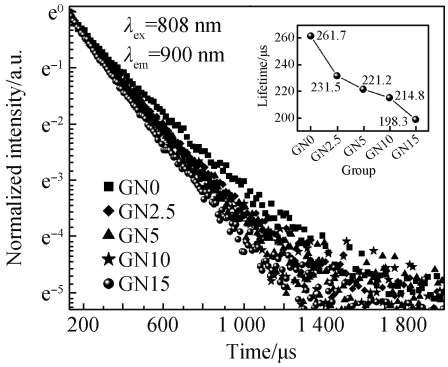

图 6　不同 Nb_2O_5 浓度的 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃在 808 nm LD 激发下 0.9 μm 处的荧光寿命

Fig. 6　Fluorescence lifetime of Nd^{3+} doped germanate glass with different Nb_2O_5 concentrations at 0.9 μm under 808 nm LD excitation

表 5　不同 Nb_2O_5 浓度 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$ 跃迁荧光峰的中心波长、发射截面、自发辐射概率有效线宽、荧光寿命(τ_m)和增益带宽($\sigma_{em}\times\Delta\lambda_{eff}$)

Table 5　Central wavelength, emission cross section, spontaneous emission probability effective linewidth, fluorescence lifetime (τ_m) and gain bandwidth ($\sigma_{em}\times\Delta\lambda_{eff}$) of $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$ transition fluorescence peak of Nd^{3+} doped germanate glass with different Nb_2O_5 concentrations

Group	λ_p/nm	σ_{em}/(10^{-20} cm^2)	A/s^{-1}	$\Delta\lambda_{eff}$/nm	τ_m/μs	$\sigma_{em}\times\Delta\lambda_{eff}$/($10^{-26}$ cm^3)
GN0	879	0.89	3 592.6	54.83	261.7	4.88
GN2.5	900	0.83	3 750.7	57.09	231.5	4.74
GN5	900	0.95	3 976.8	57.62	221.2	5.47
GN10	901	1.02	4 236.7	59.17	214.8	6.04
GN15	901	0.90	4 122.9	60.01	198.3	5.40

3　结　论

(1)本文系统研究了 Nb_2O_5 对 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃光谱性能的影响,测试了玻璃的吸收光谱、发射光谱和荧光寿命,计算了相应的吸收截面、发射截面、Judd-Ofelt 强度参数和增益截面。

(2)研究发现,随着 Nb_2O_5 浓度增加,Nd^{3+} $^4I_{9/2}$ 能级到 $^4F_{3/2}$ 能级的吸收截面先增大后减小(在 Nb_2O_5 浓度为 10%(摩尔分数)时达到最大值 0.62×10^{-20} cm^2),Judd-Ofelt 强度参数均增大,荧光峰有效线宽均增加,荧光分支比先变大后减小(在 Nb_2O_5 浓度为 10%(摩尔分数)时达到最大值 42.9%),增益带宽先增大后减小(在 Nb_2O_5 浓度为 10%(摩尔分数)时达到最大值 6.04×10^{-26} cm^3)。

(3)综上所述,Nb_2O_5 浓度为 10%(摩尔分数)时能提高 Nd^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃 900 nm 吸收截面、发射截面、有效线宽和荧光分支比,优化增益特性,有望应用于 ~0.9 μm 光纤及光纤激光器的制备,同时为后续倍频获得 ~450 nm 纯蓝光提供一个高质量光源。

参　考　文　献

[1]　KANG T, KIM K, KIM S, et al. Underwater laser communication with sloped pulse modulation in turbid water[J]. International Journal of Distributed Sensor Networks, 2019, 15(3): 1550147719837872.

[2]　KAUSHAL H, KADDOUM G. Underwater optical wireless communication[J]. IEEE Access, 2017, 4(2): 1518-1547.

[3]　HAASE M A, QIU J, DEPUYDT J M, et al. Blue-green laser diodes[J]. Applied Physics Letters, 1991, 59(11): 1272-1274.

[4]　LÜ Y F, SUN G C, FU X H, et al. Diode-pumped Nd:YVO_4/BiBO blue laser at 440 nm[J]. Laser Physics Letters, 2010, 7(7): 495-497.

[5]　ZHOU K, IKEDA M, LIU J P, et al. Remarkably reduced efficiency droop by using staircase thin InGaN quantum barriers in InGaN based blue light emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(17): 173510.

[6] LV Z G, YANG Z, LI Q L, et al. Photonic crystal rod-based high-performance ultrafast fiber laser system[J]. High Power Laser Science and Engineering, 2020, 8(4): 88-94.

[7] LIM K J, SEAH S K W, YE J Y, et al. High absorption large-mode area step-index fiber for tandem-pumped high-brightness high-power lasers[J]. Photonics Research, 2020, 8(10): 1599-1604.

[8] WANG Y F, LI X Y, WU J M, et al. Three-level all-fiber laser at 915 nm based on polarization-maintaining Nd^{3+}-doped silica fiber[J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(1): 011401.

[9] BROWN D C, High-peak-power Nd: glass laser systems[M] Springer, 2013.

[10] DUGUAY M, HANSEN J, SHAPIRO S. Study of the Nd: glass laser radiation[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1970, 6(11): 725-743.

[11] LOMHEIM T S, DESHAZER L G. New procedure of determining neodymium fluorescence branching ratios as applied to 25 crystal and glass hosts[J]. Optics Communications, 1978, 24(1): 89-94.

[12] JIANG X Q, SUN Y, WANG X, et al. Spectroscopic properties and Stark splitting of Nd^{3+} ions in different host glasses to obtain pure blue laser[J]. Journal of Luminescence, 2022, 249: 119005.

[13] SUN Y, WANG X, LIAO M S, et al. Compositional dependence of Stark splitting and spectroscopic properties in Yb^{3+}-doped lead silicate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 532: 119890.

[14] HAYDEN J S, HAYDEN Y T, CAMPBELL J H. Effect of composition on the thermal, mechanical, and optical properties of phosphate laser glasses[C]//Proc SPIE 1277, High-Power Solid State Lasers and Applications, 1990, 1277: 121-139.

[15] MASUNO A, INOUE H. High refractive index of $0.30La_2O_3$-$0.70Nb_2O_5$ glass prepared by containerless processing[J]. Applied Physics Express, 2010, 3(10): 102601.

[16] DENRY I L, HOLLOWAY J A, NAKKULA R J, et al. Effect of niobium content on the microstructure and thermal properties of fluorapatite glass-ceramics[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B, Applied Biomaterials, 2005, 75(1): 18-24.

[17] HAYAKAWA T, HAYAKAWA M, NOGAMI M. Estimation of the fs laser spot temperature inside TeO_2-ZnO-Nb_2O_5 glass by using up-conversion green fluorescence of Er^{3+} ions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 451(1/2): 77-80.

[18] PRAKASH G V, RAO D N, BHATNAGAR A K. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses[J]. Solid State Communications, 2001, 119(1): 39-44.

[19] WANG Y L, DAI S X, CHEN F F, et al. Physical properties and optical band gap of new tellurite glasses within the TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3 system[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(1): 407-411.

[20] SAUDI H A, GOMAA H M. The effect of Nb_2O_5 on fast neutron removal cross section, optical, and structural properties of some calcium borate oxide glasses containing Bi^{3+} ions[J]. Radiation Detection Technology and Methods, 2018, 3(1): 1-6.

[21] DAVIS E A, MOTT N F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors[J]. Philosophical Magazine, 1970, 22(179): 903-922.

[22] JUDD B. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. Physical Review, 1962, 127: 750-761.

[23] WANG Y F, CHEN W W, CAO J K, et al. Boosting the branching ratio at 900 nm in Nd^{3+} doped germanophosphate glasses by crystal field strength and structural engineering for efficient blue fiber lasers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(38): 11824-11833.

[24] BINNEMANS K, DEUN R V, GÖRLLER-WALRAND C, et al. Optical properties of Nd^{3+}-doped fluorophosphate glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 275/276/277: 455-460.

[25] KRUPKE W. Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1974, 10(4): 450-457.

[26] REDDY C M, VIJAYA N, RAJU B D P. NIR fluorescence studies of neodymium ions doped sodium fluoroborate glasses for 1.06 μm laser applications[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 115: 297-304.

[27] WEI T, TIAN Y, TIAN C, et al. Comprehensive evaluation of the structural, absorption, energy transfer, luminescent properties and near-infrared applications of the neodymium doped germanate glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 618: 95-101.

[28] RAJU C N, REDDY C A, SAILAJA S, et al. Judd-Ofelt theory: optical absorption and NIR emission spectral studies of Nd^{3+}: CdO-Bi_2O_3-B_2O_3 glasses for laser applications[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(2): 772-778.

[29] TIAN Y, ZHANG J J, JING X F, et al. Optical absorption and near infrared emissions of Nd^{3+} doped fluorophosphate glass[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 98: 355-358.

[30] YANG J, DALFSEN K, WÖRHOFF K, et al. High-gain Al_2O_3: Nd^{3+} channel waveguide amplifiers at 880 nm, 1 060 nm, and 1 330 nm[J]. Applied Physics B, 2010, 101(1/2): 119-127.

[31] BABU S S, RAJESWARI R, JANG K, et al. Spectroscopic investigations of 1.06 μm emission in Nd^{3+}-doped alkali niobium zinc tellurite glasses[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(6): 1021-1025.

[32] EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, SEEBER W, EHRT D. Spectroscopic properties of Nd^{3+} ions in phoshate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 183(1/2): 191-200.

[33] KRUPKE W. Radiative transition probabilities within the $4f^3$ ground configuration of Nd: YAG[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1971, 7(4): 153-159.

[34] JAMALAIAH B C, SUHASINI T, MOORTHY L R, et al. Structural and luminescence properties of Nd^{3+}-doped PbO-B_2O_3-TiO_2-AlF_3 glass for 1.07 μm laser applications[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132(5): 1144-1149.