

钕离子掺杂和钕铝共掺高硅氧玻璃的光谱性质研究*

乔延波¹⁾²⁾ 达 宁¹⁾ 陈丹平^{1)†} 邱建荣¹⁾³⁾

1) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) 浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027)

(2007 年 1 月 19 日收到, 2007 年 5 月 25 日收到修改稿)

基于多孔玻璃烧结的方法制备了钕离子掺杂和钕铝共掺高硅氧玻璃, 测量了掺钕高硅氧玻璃的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命. 利用 Judd-Ofelt 理论计算得到了钕离子在高硅氧玻璃中的强度参数, 计算并对比了掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃的理论荧光寿命、受激发射截面和发光量子效率. 讨论了钕铝共掺高硅氧玻璃中铝离子的掺入对玻璃发光性质的影响. 通过与其他掺钕氧化物玻璃和一些商用硅酸盐玻璃的主要光谱性质的比较, 掺钕高硅氧玻璃显示了较好的光谱性质, 有可能成为一种应用于高能和高频激光领域的新型激光材料.

关键词: 掺钕高硅氧玻璃, 钕铝共掺, 光谱性质, Judd-Ofelt 理论

PACC: 4270C, 7820, 6146

1. 引 言

激光和光学器件的发展对稀土掺杂玻璃材料提出了更高的要求. 在追求器件小型化的同时, 希望玻璃材料能够在高能和高频激光方面有更好的应用. 这就需要玻璃材料同时具有良好的化学环境稳定性和光学性能, 尤其是应用于高能激光时要求玻璃材料中具有较高的稀土掺杂浓度和较高的热损伤阈值. 石英玻璃由于具有良好的化学稳定性、热膨胀系数小、耐热冲击、低光学损耗和高机械强度, 非常适合作为稀土离子基质材料, 在很多领域都有重要应用. 但是石英玻璃中稀土离子掺杂浓度不高, 容易自发团簇产生浓度猝灭效应, 不利于器件的小型化, 极大地限制了石英玻璃的应用.

具有纳米级孔的多孔高硅氧玻璃的微孔分布均匀、比表面积大, 可以使稀土离子在玻璃中得到充分的物理分散, 再经过低于玻璃熔融温度的固相烧结, 玻璃发生收缩, 微孔消除得到密实透明的稀土掺杂高硅氧玻璃. 高硅氧玻璃中的二氧化硅含量超过 96%, 成分接近于纯石英玻璃, 具有与石英玻璃相似的光学性质和物理性能. 由于在制备过程中避开了容易发生自发团簇的高温熔融过程, 稀土掺杂高硅

氧玻璃中浓度猝灭得到抑制, 从而有效地提高了稀土离子在玻璃中的掺杂浓度. 通过多孔玻璃中掺入铷离子可得到量子效率高于 90% 的发蓝光高硅氧玻璃^[1], 掺钕高硅氧玻璃微片实现了 1064 nm 波长的激光输出^[2]. 本文制备了钕离子掺杂高硅氧玻璃, 测试了钕离子在高硅氧玻璃中的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 利用 Judd-Ofelt (J-O) 理论^[3,4] 分析了钕离子掺杂高硅氧玻璃的光谱性质, 计算了掺钕高硅氧玻璃的理论荧光寿命、受激发射截面和发光量子效率. 实验还制备了钕铝共掺高硅氧玻璃, 讨论了铝离子的掺入对掺钕高硅氧玻璃发光性质的影响.

2. 实 验

实验所用的多孔玻璃是通过碱硼硅酸盐玻璃分相, 用热酸溶液滤去分相玻璃中的富硼相得到的^[5]. 将分析纯的 SiO_2 , H_3BO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Na_2CO_3 试剂按比例放入白金坩埚, 在 1400 °C 温度下熔融 3—4 h 后浇注在石墨板上得到 61.5% SiO_2 -27.0% B_2O_3 -3.0% Al_2O_3 -8.5% Na_2O 的碱硼硅酸盐玻璃, 然后在 570 °C 下热处理 40 h 使玻璃发生分相. 将分相后的

* 国家自然科学基金(批准号 50125258, 60377040)和上海市纳米技术专项基金(批准号 0532nm042)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: dpchen2008@yahoo.com.cn

玻璃放入 1 mol/L 的热硝酸溶液中,经过 24 h 处理之后用蒸馏水多次清洗,滤去富硼相得到具有连通结构的多孔玻璃. 多孔玻璃的成分为 $97.0\% \text{SiO}_2 \cdot 2.1\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.8\% \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\% (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$, 其中微孔体积约占多孔玻璃体积的 40%. 以多孔玻璃为基础,实验制备了掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃. 掺钕高硅氧玻璃的制备是首先配制浓度为 0.05—0.5 mol/L 的硝酸钕溶液,将干燥后的多孔玻璃浸入配好的硝酸钕溶液中 1 h,取出后在室温下干燥,最后在 1150 °C 下固相烧结 2 h 得到钕离子掺杂高硅氧玻璃. 钕铝共掺高硅氧玻璃的制备是将多孔玻璃浸入到硝酸钕和硝酸铝的混合溶液,其他制作过程与单掺钕离子高硅氧玻璃相同. 掺钕高硅氧玻璃中钕离子浓度为 $7.2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$,将此玻璃称作样品 1. 钕铝共掺高硅氧玻璃中钕离子和铝离子掺杂浓度分别为 7.2×10^{19} 和 $4.6 \times 10^{20} / \text{cm}^3$,铝离子与钕离子的浓度比为 6.4,将此玻璃称作样品 2. 烧结后的玻璃经过切割抛光加工成 $10.0 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ 大小的样品. 最终得到的掺钕高硅氧玻璃密实、透明且带有浅蓝色.

掺钕高硅氧玻璃的密度用阿基米德排水法测量,得到样品的密度为 1.98 g/cm^3 . 玻璃折射率用 V 型棱镜折射率测量,得到折射率为 1.46. 实验用 Jasco V-570 UV/VIS/NIR 型分光光谱仪测量掺钕高硅氧玻璃的吸收光谱. 荧光光谱用 ZOLIX SBP300 型荧光光谱仪测量,用 808 nm 半导体激光器激发. 荧光寿命的测量用最大功率为 2 W 的 808 nm 激光二极管作为激发源,通过 InGaAs 光电探测在 Tektronix TDS3052 型示波器上直接读出. 实验中吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命的测量误差分别约为 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ 和 $\pm 10\%$. 所有的测量均在室温下进行.

3. 结果及讨论

图 1 为掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃的相对吸收光谱,图中标出了 400—1100 nm 波长范围内钕离子从基态 $^4I_{9/2}$ 到激发态的各个吸收峰位置. 从图 1 可以看出,同样的钕离子掺杂浓度下,铝离子的掺入明显提高了钕离子的吸收.

传统方法制备的掺钕石英玻璃中钕离子掺杂浓度不高,通常钕含量为玻璃重量的万分之几时就开始发生明显的团簇^[6]. 所以钕离子的吸收峰较弱,

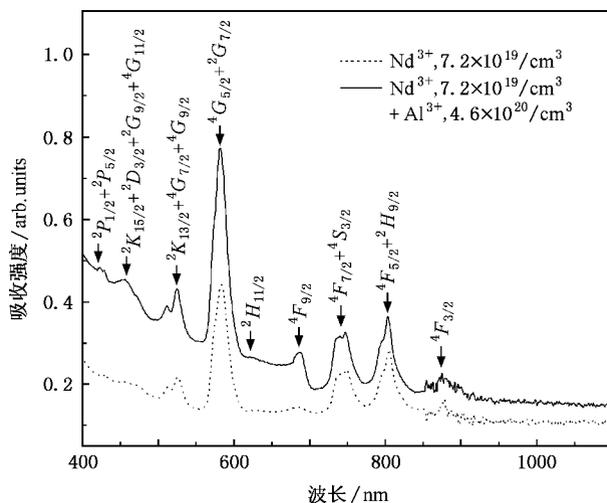


图 1 掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃的吸收光谱

根据吸收光谱进行 J-O 理论计算比较困难. 在高硅氧玻璃中,由于其特殊的多孔结构和玻璃的低温烧结使稀土离子的掺杂浓度得到了明显的提高. 经过多次的热酸处理和蒸馏水过滤清洗,多孔玻璃具有很大的比表面积和很高的活性,将多孔玻璃浸入到硝酸钕溶液之后,钕离子很容易被玻璃中联通的孔结构吸收而降低表面活性,通过微孔的物理分散,钕离子被较好地均匀束缚在玻璃微孔中,从而减少了发生团簇的可能. 另一方面,反复的酸处理也可能在微孔表面留下大量的悬挂键缺陷,这些悬挂键有硅氧四面体失去氧而产生的 Si—,也可能有少量玻璃中剩下的 B—或 Al—. 表面高密度悬挂键的能量高、活性强,强烈地从周围环境吸附钕离子来降低活性,形成 Si—O—Nd 键或 B—O—Nd 键等达到稳定状态. 除此之外,高硅氧玻璃的烧结温度只有 1150 °C,低于石英玻璃的熔融温度. 因此,高硅氧玻璃的烧结过程是固相烧结,没有玻璃的流动过程,很大程度上抑制了钕离子的自发团簇,提高了钕离子在高硅氧玻璃中的溶解度.

对于 Nd^{3+} , 主要是电偶极跃迁. 根据 J-O 理论,稀土离子 $4f^N$ 电子组态的 SLJ 能级跃迁到 $S'L'J'$ 能级的谱线强度

$$S_{el}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | aJ \| U_{(t)} \| bJ' |^2 \quad (1)$$

式中 Ω_t 为谱线强度参量,取决于基质材料的配位特性; J 和 J' 分别为初态和末态总角动量量子数; $| aJ \| U_{(t)} \| bJ' |$ 为约化矩阵元,不随玻璃基质变化^[7]. 根据吸收光谱,利用最小二乘拟合曲线,计算得到了钕离子谱线强度参量 Ω_t ($t = 2, 4, 6$). 表 1

中列出了钕离子掺杂高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃的强度参量.

表 1 掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃的强度参量

玻璃	Al^{3+} 浓度/ $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$	Nd^{3+} 浓度/ $10^{19} \cdot \text{cm}^{-3}$	Al^{3+} 与 Nd^{3+} 浓度比	$\Omega_2/10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20} \text{cm}^2$
样品 1	0	7.2	0	5.27	3.40	2.66
样品 2	4.6	7.2	6.4	10.38	3.80	4.24

在 3 个强度参量中, Ω_2 对玻璃结构和组分的变化最敏感. Ω_2 与稀土离子的超敏跃迁有关, 反映了玻璃中稀土离子周围共价键的数目和环境的不对称性. 与钕离子掺杂硅酸盐^[8]、磷酸盐^[9]、铝酸盐^[10]、硼酸盐^[11]和氟化物^[12]玻璃相比, 掺钕高硅氧玻璃的 Ω_2 参数较大, 反映了高硅氧玻璃中钕离子周围较低的中心对称环境. 多孔玻璃中高活性微孔表面和各种悬挂键对钕离子的强烈吸附, 形成了 Si—O—Nd 和 B—O—Nd 等多种键, 造成高硅氧玻璃中钕离子周围复杂结构的不对称. 从表 1 中还可以看到, 高硅氧玻璃中掺入铝离子之后, 得到的强度参量值发生了明显的变化. Ω_2 值更大, 钕离子周围环境不对称性增加, 表明铝离子的加入改变了钕离子的周围局部结构, 可能在钕离子周围产生了多种不同的位置点. Ω_6 和稀土离子与阴离子氧键的共价性有关, 并随着共价性的增强而减小. 掺铝之后 Ω_6 的增大表明钕离子近邻周围共价性减小. 通常铝离子在玻璃中主要以 AlO_4 玻璃形成体形式存在, 玻璃形成体的阳离子和氧离子形成的化合键中共价性成分比较高. 一般在玻璃中加入玻璃修饰体形成 Na—O, K—O 和 Ca—O 等离子性成分比较高的化合键时, 玻璃的共价性减小. 高硅氧玻璃中通过多次的热酸处理和蒸馏水过滤清洗, 几乎不存在碱金属和碱土金属离子, 玻璃共价性的减小必然有其他阳离子作为电荷补偿离子分布在 AlO_4 的附近, 这些阳离子的作用与碱金属和碱土金属相似. 在钕铝共掺高硅氧玻璃中, 钕离子显然充当了这种阳离子的作用, 从而表现为玻璃的 Ω_6 强度参量较大.

图 2 是掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃在 808 nm 半导体激光激发下的荧光光谱. 光谱中的 3 个荧光峰分别对应于钕离子的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (900 nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1060 nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1330 nm) 3 个跃迁. 通过对比可以看出, 铝离子的掺入增强了掺钕高硅氧玻璃的发光强度, 改变了钕离子周围的环境, 有利于钕离子的发光. 掺入铝离子之后没有观察到明显的荧光光谱线形变化和发光带宽的变化. 钕的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁具有较大的受激发射截

面, 这里主要讨论其对应的 1060 nm 波段. 实验用 808 nm 半导体激光激发掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃, 测得 1060 nm 的衰减曲线, 得到样品 1 和样品 2 的荧光寿命 τ_m 分别为 355 和 240 μs .

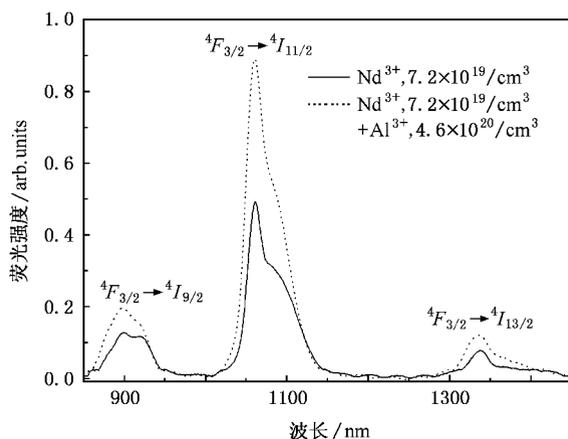


图 2 掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃在 808 nm 半导体激光激发下的荧光光谱

根据稀土离子在玻璃基质中的强度参量, 利用下列关系式计算得到钕离子的自发跃迁概率 A_{ed} 和荧光寿命 τ_c :

$$A_{ed}(J-J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^3}{9} S_{ed}(J-J'), \quad (2)$$

$$\tau_c = \frac{1}{\sum_j A(i, j)}, \quad (3)$$

式中 h 为普朗克常数, λ 为发射波长, e 为电子电量, n 是样品的折射率, τ_c 和 τ_m 分别表示计算得到的荧光寿命和测量的荧光寿命. 玻璃中钕离子的量子效率 η 由下式得到:

$$\eta = \frac{\tau_m}{\tau_c}. \quad (4)$$

掺钕高硅氧玻璃的荧光谱线是非对称的, 其有效宽度 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁的受激发射截面 σ_{1060} 分别用下列公式^[13]计算得到:

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{\int K(\lambda) \lambda d\lambda}{I_{\text{max}}}, \quad (5)$$

$$\sigma_{1060} = \frac{\lambda_e^4 A_{Jf}}{8\pi cn^2 \Delta\lambda_{eff}}, \quad (6)$$

式中 $I(\lambda)$ 是波长 λ 位置的荧光强度, I_{max} 为荧光峰位置的荧光强度, 这里峰值位置为 1060 nm. 表 2 列出了样品 1 和样品 2 的主要光谱性质, 包括荧光光谱有效宽度、受激发射界面以及 τ_c , τ_m 和量子效率. 从表 2 可以看出, 铝离子的掺入增加了掺钕高硅氧玻璃的受激发射截面, 在激光应用中大的受激发射截面有利于阈值降低和产生更高的增益. 表 2 中钕铝共掺玻璃的荧光寿命有了明显的降低, 而发光量子效率却没有明显的变化.

表 2 掺钕高硅氧玻璃和钕铝共掺高硅氧玻璃的主要光谱性质

玻璃	$\Delta\lambda_{eff}/nm$	$\sigma_{1060}/10^{-20} cm^2$	$\tau_c/\mu s$	$\tau_m/\mu s$	$\eta/\%$
样品 1	48.41	2.23	748	355	47.5
样品 2	44.98	3.44	507	240	47.3

此前有很多文献报道, 石英玻璃中掺入铝离子可以改变玻璃结构和发光性质, 抑制稀土离子浓度猝灭. 这些报道主要是基于化学气相沉积^[14]、溶胶凝胶法^[15]和其他的一些传统的玻璃制备方法. 通常认为^[14, 45], 铝离子掺入石英玻璃中可以抑制稀土离子团簇效应, 有利于浓度猝灭的改善. 铝离子很容易分散玻璃中钕离子的团簇, 从而形成 Al—O—RE 键, 抑制 RE—O—RE 键的产生, 这说明浓度猝灭的改善主要是通过铝离子的物理分散作用. 然而, Monteil 等^[16]在实验基础上通过分子运动模拟分析研究了铝离子在稀土玻璃中抑制团簇效应所起的作用. 通过理论模型的计算分析, 他们认为稀土离子优先聚集在玻璃中的富铝区域, 浓度猝灭的有效抑

制主要是铝离子的掺入改变了稀土离子周围的结构, 而不是简单的物理分散作用. 铝离子通过改变结构在玻璃中为稀土离子提供了多样的位置点, 稀土离子周围局部发光位置点发生了改变, 这种改变有利于稀土离子浓度猝灭的改善. 本实验在高硅氧玻璃中研究了铝离子的掺入对玻璃发光性质和结构的影响. 图 1 和图 2 中铝离子的掺入使得钕离子的吸收和发光都有明显增强, 表明铝离子的掺入有效抑制了钕离子在高硅氧玻璃中的浓度猝灭. 但是实验没有明显的证据来证明铝离子的物理分散作用. 一般而言, 玻璃中掺入铝离子后如果是物理分散效应在玻璃中起主要作用, 将会抑制稀土离子间的交叉弛豫, 从而使稀土离子的发光量子效率增加. 然而表 2 的数据显示, 在掺钕高硅氧玻璃中掺入铝离子之后, 尽管钕离子的发光强度增加, 但是掺钕高硅氧玻璃的荧光寿命以相同程度变短, 发光量子效率没有明显的变化. 这一结果与铝离子分散玻璃中的稀土离子, 形成 Al—O—RE 键抑制浓度猝灭的结论不符. 实验结果似乎更加支持文献 [16] 的观点, 高硅氧玻璃中掺入铝离子产生的抑制浓度猝灭现象是通过稀土离子周围结构的发光位置的局部变化而不是通过铝离子对玻璃中钕离子简单的物理分散. 铝离子加入到玻璃中之后, 改变了玻璃中钕离子的发光位置点, 这种位置多样化的改变有利于抑制稀土离子在玻璃中的浓度猝灭. 钕离子周围环境更加不对称, 所以表 1 中样品 2 的强度参量 Ω_2 也会进一步增加.

表 3 列出了掺钕高硅氧玻璃与一些氧化物玻璃和商用硅酸盐玻璃的主要光谱性质的比较. σ_{em} , τ_f

表 3 掺钕高硅氧玻璃与其他氧化物玻璃和商用硅酸盐玻璃主要光谱性质的比较

玻璃样品	$\tau_m/\mu s$	$\eta/\%$	$\sigma_{1060}/10^{-20} cm^2$	$\sigma_{1060} \tau_m/10^{-20} cm^2 ms$	数据来源
75GeO ₂ -25Na ₂ O	360	97	2.28	0.82	文献 [17]
55P ₂ O ₅ -40BaO-5Al ₂ O ₃	350	87	3.66	1.28	文献 [17]
60B ₂ O ₃ -35BaO-5TiO ₂	110	30	2.64	0.29	文献 [17]
50SiO ₂ -36PbO-4Na ₂ O-10K ₂ O	310	95	2.60	0.80	文献 [17]
40Bi ₂ O ₃ -60B ₂ O ₃	95	54	3.9	0.37	文献 [18]
B ₂ O ₃ -BaO-Na ₂ O	90	22	2.4	0.21	文献 [19]
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	59	20	3.1	0.18	文献 [20]
商用 3699A	520	52	1.05	0.55	文献 [21]
商用 ED-2	310	83	2.71	0.84	文献 [21]
商用 LSG-91H	300	78	2.45	0.73	文献 [21]
掺钕高硅氧玻璃	355	47.5	2.23	0.79	本文
钕铝共掺高硅氧玻璃	240	47.3	3.44	0.83	本文

是衡量激光材料激光性能的重要参数,掺钇高硅氧玻璃和钇铝共掺高硅氧玻璃的 $\sigma_{1060} \tau_m$ 分别为 0.79×10^{-20} 和 $0.83 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ ms}$, 优于表中列举的多数其他的氧化物玻璃和商用 3699A 硅酸盐玻璃,与商用硅酸盐玻璃 ED-2 和 LSG-91H 数值相当. 高硅氧玻璃中的钇离子发光量子效率约为 47%, 低于商用硅酸盐玻璃 ED-2 和 LSG91H, 但是与商用 3699A 发光量子效率相当. 掺钇高硅氧玻璃具有较好的光谱性质, 再加上其极好的化学稳定性、热膨胀系数小、耐热冲击、低光学损耗和高机械强度, 表明这种基于多孔玻璃烧结的掺钇高硅氧玻璃是一种可应用于高能和高频激光领域的极有前途的激光材料. 同时, 高硅氧玻璃中稀土离子掺杂浓度的提高也将有利于光学器件的小型化.

4. 结 论

为了抑制石英玻璃中稀土离子的自发团簇, 提高石英玻璃中的稀土离子掺杂浓度, 基于多孔玻璃烧结的方法我们制备了掺钇高硅氧玻璃和钇铝共掺

高硅氧玻璃. 由于多孔玻璃特殊的多孔结构和高硅氧玻璃的低温烧结, 玻璃中稀土离子的掺杂浓度得到了明显的提高. 本文测量了掺钇高硅氧玻璃的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 利用 J-O 理论计算了钇离子在高硅氧玻璃中的强度参数. 还计算了掺钇高硅氧玻璃和钇铝共掺高硅氧玻璃的理论荧光寿命, 受激发射截面和发光量子效率. 针对掺钇高硅氧玻璃和钇铝共掺高硅氧玻璃的主要光谱性质进行了对比, 铝离子掺入之后钇离子的发光量子效率没有提高, 实验结果也没有明显的证据证明铝离子在玻璃中的分散效应. 根据 Monteil 等的理论模型, 我们认为钇铝共掺高硅氧玻璃中浓度猝灭的有效抑制更有可能是因为铝离子的掺入改变了稀土离子周围的局部结构, 为稀土离子提供了多样的位置点, 而不是简单的物理分散作用.

本文通过与其他掺钇氧化物玻璃和一些商用硅酸盐玻璃的主要光谱性质的比较, 显示出掺钇高硅氧玻璃具有良好的光谱性质. 加上其优异的化学稳定性和高损伤阈值, 我们认为这种稀土掺杂高硅氧玻璃有可能成为一种新型的高能和高频激光材料.

- [1] Chen D , Miyoshi H , Akai T , Tazawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 231908
- [2] Xia J , Chen D , Qiu J , Zhu C 2005 *Opt. Lett.* **30** 47
- [3] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [4] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [5] Da N , Yang L Y , Peng M Y , Meng X G , Zhou Q L , Chen D P , Akai T , Kadono K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2771 (in Chinese)
[达 宁、杨旅云、彭明营、孟宪庚、周秦岭、陈丹平、赤井智子、角野广平 2006 物理学报 **55** 2771]
- [6] Sen S , Stebbins J F 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **188** 54
- [7] Camall W T , Field P R , Wybourne B G 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3997
- [8] Jacobs R R , Weber M J 1976 *IEEE J. Quantum Electron.* **12** 102
- [9] Nageno Y , Takabe H , Morinaga K 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 3081
- [10] Uhlmann E V , Weinberg M C , Kreidl N J , Burgner L L , Zanoni R , Church K H 1994 *J. Non-Cryst. Solids* **178** 15
- [11] Gatterer K , Pucker G , Fritzer H P , Arafa S 1994 *J. Non-Cryst. Solids* **176** 237
- [12] Balda R , Fernández J , Mendioroz A , Adam J L , Boulard B 1994 *J. Phys. : Condens. Matter* **6** 913
- [13] Reisfeld R , Greenberg E , Brown R N , Drexhage M G 1983 *Chem. Phys. Lett.* **95** 91
- [14] Arai K , Namikawa H , Kumata K , Honda T , Ishii Y , Handa T 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 3430
- [15] Zhou Y , Lam Y L , Wang S S , Liu H L , Kam C H , Chan Y C 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 587
- [16] Monteil A , Chaussement S , Alombert-Goget G , Gaumer N , Obriot J , Ribeiro S J L , Messaddeq Y , Chiasera A , Ferrai M 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **348** 44
- [17] Jiang Z , Yang J , Dai S 2004 *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 739
- [18] Chen Y , Huang Y , Huang M , Chen R , Luo Z 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 19
- [19] Gan F , Chen S , Hu H 1981 *Sci. China* **3** 289
- [20] Mehta V , Aka G , Dawar A L , Mansingh A 1999 *Opt. Mater.* **12** 53
- [21] Krupke W F 1974 *IEEE J. Quantum Electron.* **10** 450

Spectroscopic properties of Nd-doped and Nd-Al-codoped high silica glasses *

Qiao Yan-Bo^{1,2)} Da Ning¹⁾ Chen Dan-Ping^{1)†} Qiu Jian-Rong^{1,3)}

1 *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

2 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

3 *College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*

(Received 19 January 2007 ; revised manuscript received 25 May 2007)

Abstract

Nd-doped and Nd-Al-codoped high silica glasses were obtained by sintering porous glass impregnated with Nd^{3+} and Al^{3+} ions. The absorption, fluorescence spectra and fluorescence lifetime of Nd-doped and Nd-Al-codoped high silica glasses were measured. The intensity parameters Ω_t ($t = 2, 4, 6$), fluorescence lifetime, radiative quantum efficiency and stimulated emission cross section were calculated by Judd-Ofelt theory. The effect of aluminum codoping on the fluorescence and structural properties of Nd-doped silica glass has been discussed. By comparing the spectroscopic properties with other Nd-doped oxide glasses and commercial silicate glasses, this Nd-doped high silica glass is likely to be a promising laser material for use in high power and high repetition rate lasers.

Keywords : Nd-doped high silica glass, Nd-Al-codoped, spectroscopic properties, Judd-Ofelt theory

PACC : 4270C, 7820, 6146

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50125258, 60377040) and the Nanoscience Foundation of Shanghai, China (Grant No. 0532nm042).

† Corresponding author. E-mail : dpchen2008@yahoo.com.cn