

文章编号: 1000-7032(2023)06-1042-09

## Nd<sup>3+</sup>掺杂磷酸盐激光玻璃猝灭浓度的计算与预测

万杰, 欧阳莎, 姬瑶, 段太宇, 王伟超\*

(华南理工大学 物理与光电学院, 发光材料与器件国家重点实验室,  
广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室, 广东广州 510640)

**摘要:** 通过研究稀土离子在玻璃中激发态布居数与掺杂浓度之间的关系, 建立了一种半定量的激光玻璃发光猝灭浓度预测的研究方法。研究发现, 在Nd<sup>3+</sup>掺杂磷酸盐玻璃中, 无辐射跃迁速率与浓度的线性相关性大于其与浓度的平方相关性, 表明OH<sup>-</sup>对无辐射跃迁几率的影响大于稀土离子之间的能量传递过程。选择低浓度下的荧光寿命代替自发辐射跃迁寿命预测猝灭浓度, 有效降低了多声子弛豫以及OH<sup>-</sup>的影响, 预测发光猝灭浓度与实验值的绝对误差从0.82%降低到了0.16%。本文所提出的预测计算方法具有较高的准确性和普适性, 这为理论预测激光玻璃的猝灭浓度提供了一定的指导意义, 有助于新型激光玻璃的研究和探索。

关键词: 磷酸盐玻璃; Nd<sup>3+</sup>; 猝灭浓度; 理论计算

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230042

## Calculation and Prediction of Quenching Concentration of Nd<sup>3+</sup>-doped Phosphate Laser Glass

WAN Jie, OUYANG Sha, JI Yao, DUAN Taiyu, WANG Weichao\*

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques,  
State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Physics and Optoelectronics,  
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wangweichao@scut.edu.cn

**Abstract:** There is a critical value of quenching concentration or optimal doping concentration in the laser glass due to the concentration quenching effect. It is particularly important to quickly and effectively determine the luminescent quenching concentration. In this paper, a semi-quantitative method is established for predicting the quenching concentration of laser glass by studying the relationship between the population of excited states of rare earth ions in glass and the doping concentration. It is found that the linear correlation between the transition rate of spontaneous emission and doping concentration is greater than its squared correlation with a concentration in Nd<sup>3+</sup>-doped phosphate glass. This indicates that OH<sup>-</sup> affects more to the transition probability of spontaneous emission than the energy transfer process between rare earth ions. The fluorescence lifetime at low concentration is selected instead of the spontaneous radiative lifetime to predict the quenching concentration, which effectively reduced the influence of multi-phonon relaxation and OH<sup>-</sup>, and the absolute error between the predicted luminescence quenching concentration and the experimental value was reduced from 0.82% to 0.16%. The proposed prediction calculation method has high accuracy and strong universality. This work guides determining the quenching concentration of laser glass and is beneficial to the research and exploration of a new type of laser glass.

**Key words:** phosphate glass; Nd<sup>3+</sup>; quenching concentration; theoretical calculation

收稿日期: 2023-02-20; 修订日期: 2023-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(52172003)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52172003)

## 1 引言

高性能单频光纤激光器在激光武器、星间激光通信、地球磁力探测、引力波探测等国家安全与科学前沿领域具有重要应用,稀土掺杂激光玻璃与光纤是其核心增益介质和关键科学难题<sup>[1-3]</sup>。在决定激光玻璃增益特性的诸多物理量中,一个关键因素是稀土离子的掺杂浓度<sup>[4-7]</sup>。一般而言,高掺杂浓度有利于激光玻璃获得高增益。然而,一方面,由于玻璃中阴阳离子间复杂的相互作用,过高浓度掺杂时玻璃容易发生分相或析晶现象,因此稀土离子的溶解度有限;另一方面,稀土离子在高浓度掺杂时往往会发生浓度猝灭效应,导致发光强度和发光效率降低。因此,激光玻璃存在一个浓度猝灭的临界值或掺杂浓度最佳值<sup>[8-12]</sup>。如何建立一种定量或半定量的激光玻璃发光猝灭浓度的研究方法,对于新型激光玻璃的研究和探索具有重要的理论和实际意义。

近年来,国内外的研究者们尝试基于激光玻璃的掺杂浓度与发光性质之间的关系,建立最佳掺杂浓度的理论计算方法<sup>[13-18]</sup>。一般认为,浓度猝灭效应主要是因为掺杂离子浓度增大后,离子之间的距离不断减小,离子之间的相互作用不断增强,当其超过一定限度之后,将促使交叉弛豫、合作上转换等能量传递通道以及能量传递到其他杂质(包括羟基、过渡金属离子、其他稀土离子)的几率显著增加,发光上能级的粒子数布居减少,从而最终导致激发态寿命降低、发光强度降低以及激光输出功率、斜率效率降低等现象。

Van Uitert 基于唯象模型,定量研究了发光强度与掺杂浓度之间的关系<sup>[13]</sup>。Auzel 利用有限扩散模型,推导了荧光寿命与稀土掺杂浓度的关系<sup>[14]</sup>。此外,Inokuti-Hirayama 模型和 Burshtein 模型则通过引入不同物理参数,分别描述了寿命衰减强度与稀土浓度以及衰减时间之间的关系<sup>[15-16]</sup>。利用上述方法,黄等进一步计算了 Er<sup>3+</sup> 离子在 YAG 晶体中的最佳掺杂浓度<sup>[17]</sup>。李等在 YAG 掺 Nd<sup>3+</sup> 激光陶瓷中获得了上能级布居数与掺杂浓度的关系式<sup>[18]</sup>。然而,上述关于猝灭浓度理论预测的研究主要集中于晶体或陶瓷材料,鲜有关于激光玻璃的报道。激光玻璃中的理论猝灭浓度也可基于唯象模型和有限扩散模型获得,但这两种模型都需要多个实验值确定<sup>[19-20]</sup>。总体而言,目前确

定激光玻璃最佳掺杂浓度的方法仍然主要依靠经验和试错法,这种经验或半经验的方法存在盲目性大、效率低下、成本高等问题,限制了激光玻璃的发展及应用。探究利用少量实验数据估算猝灭浓度范围、进而指导实验确定合适掺杂浓度的方法成为迫切需要。本文通过研究稀土离子在玻璃中的激发态布居数与掺杂浓度之间的关系,建立了一种半定量的激光玻璃发光猝灭浓度研究方法。以 Nd<sup>3+</sup> 掺杂磷酸盐玻璃 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO, 简称 PAB) 为例, 探究了 Burshtein 模型拟合荧光寿命曲线以及自发辐射跃迁寿命和实测寿命两种方法计算 Nd<sup>3+</sup> 掺杂 PAB 玻璃中的理论猝灭浓度的适用性和准确性。在此基础上,采用低浓度下的实测寿命代替计算自发辐射跃迁寿命可一定程度上降低多声子弛豫和 OH<sup>-</sup> 的影响,进而减小计算猝灭浓度误差。本工作为理论预测激光玻璃的最佳掺杂浓度提供了一种可行的方法,有助于新型激光玻璃的研究和探索。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

采用熔融-淬冷法制备 Nd<sup>3+</sup> 掺杂 PAB 玻璃, 其玻璃组成为 70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20BaO, 外掺稀土 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔分数为 0.25%、0.5%、1%、1.5%、2%。原料包括 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (99.99%, Aladdin)、BaCO<sub>3</sub> (99.99%, Aladdin)、AlPO<sub>4</sub> (99.99%, Aladdin) 和 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%, Aladdin)。玻璃样品按如下步骤制备:根据玻璃组分称取原料 15 g, 将称好的原料转移至玛瑙研钵中均匀混合, 置于刚玉坩埚, 放入 1 300 °C 的玻璃熔炉中保温 30 min 后得到磷酸盐熔体, 浇注于预热石墨模具上成型。随后于 500 °C 的马弗炉中退火 2 h, 所得样品切割并抛光至约 1 mm 以备测试表征。

### 2.2 样品表征

玻璃的密度根据阿基米德原理确定,浸泡液为蒸馏水,测量精度为 ±0.005 g/cm<sup>3</sup>。折射率采用 Metricon Model 2010 棱镜耦合仪测量,准确度为 ±0.000 5。吸收光谱由 Perkin-Elmer Lambda 900 紫外/可见/近红外双光束分光光度计 (Waltham, MA) 测定, 分辨率为 1 nm。荧光光谱通过 iHR320 光谱仪 (JobinYvon Corp., Horiba Scientific) 和液氮冷却的 PbSe 探测器在 808 nm LD 激发下测得。荧光衰减曲线用数字示波器 (Tektronix TDS3012C) 记录。红外透过光谱采用傅里

叶红外光谱仪 (Vector-33, Bruker, 瑞士) 测量。所有测试在室温下进行。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验结果

##### 3.1.1 光谱性质

图 1 给出了不同浓度  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  捏杂 PAB 玻璃的光谱性质。 $\text{Nd}^{3+}$  吸收带位于 329, 356, 430, 476, 525, 583, 624, 683, 746, 803, 874 nm。根据吸收光谱和 Judd-Ofelt (J-O) 理论, 运用最小二乘法拟合得到 PAB 玻璃中  $\text{Nd}^{3+}$  的 J-O 强度参数 ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) 和自发辐射跃迁寿命 ( $\tau_0$ ) 见表 1。J-O 强度参数中,  $\Omega_2$  与稀土离子配位环境的对称性与配体的共价性有关;  $\Omega_4$  和  $\Omega_6$  反映了玻璃的整体性质, 与玻璃基质的刚度有关。 $\Omega_2$  越大表明稀土离子配位环境对称性越低、稀土离子与配位负离子的共价性越强,  $\Omega_6$  与稀土离子与配位阴离子的共价性成反比<sup>[21-22]</sup>。从表 1 可以看出, 随掺杂浓度增加,  $\Omega_2$  增加,  $\Omega_6$  减小, 表明稀土离子周围局部环境的对称性降低, 稀土离子与配位阴离子之间 ( $\text{Nd}-\text{O}$ ) 的共价性增强。对称性降低会导致光谱展宽增

加, 共价性增强会导致峰位红移。此外,  $\Omega_4$  和  $\Omega_6$  的减小会导致  $\text{Nd}^{3+}$  离子的辐射跃迁几率减小,  $\tau_0$  随掺杂浓度增加而增加。不同浓度  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  捏杂 PAB 玻璃的荧光光谱如图 1(b) 所示。随  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  浓度增加, 在 808 nm LD 泵浦下, 其  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  对应的 1054 nm 发光强度先上升后下降, 实验猝灭浓度为 1%。荧光寿命呈双指数衰减, 如图 1(c) 所示, 这表明在掺杂  $\text{Nd}^{3+}$  的 PAB 玻璃中存在多个衰减途径。一方面因为羟基的振动能量接近  ${}^4\text{F}_{3/2}$  和  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级之间的能量, 可以推断  $\text{Nd}^{3+}$  和羟基之间存在能量传递。另一方面,  $\text{Nd}^{3+}$  离子之间的交叉弛豫 (CR:  ${}^4\text{F}_{3/2} + {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} + {}^4\text{I}_{15/2}$ ) 和能量迁移 (EM:  ${}^4\text{F}_{3/2} + {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} + {}^4\text{F}_{3/2}$ ) 也会导致  $\text{Nd}^{3+}$ :  ${}^4\text{F}_{3/2}$  能级寿命衰减偏离单指数衰减,  $\text{Nd}^{3+}$  能级图见图 1(d)。详细的双指数拟合参数 ( $A_1, \tau_1, A_2, \tau_2$ ) 及平均寿命 ( $\tau$ ) 见表 2, 平均寿命按公式(1)计算<sup>[23]</sup>:

$$\tau_m = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (1)$$

随  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  浓度增加, 其衰减寿命逐渐降低, 这主要是无辐射跃迁几率不断增加所致。此外, 自发辐射跃迁寿命和实测寿命仍存在较大的误差, 这也与无辐射跃迁相关。

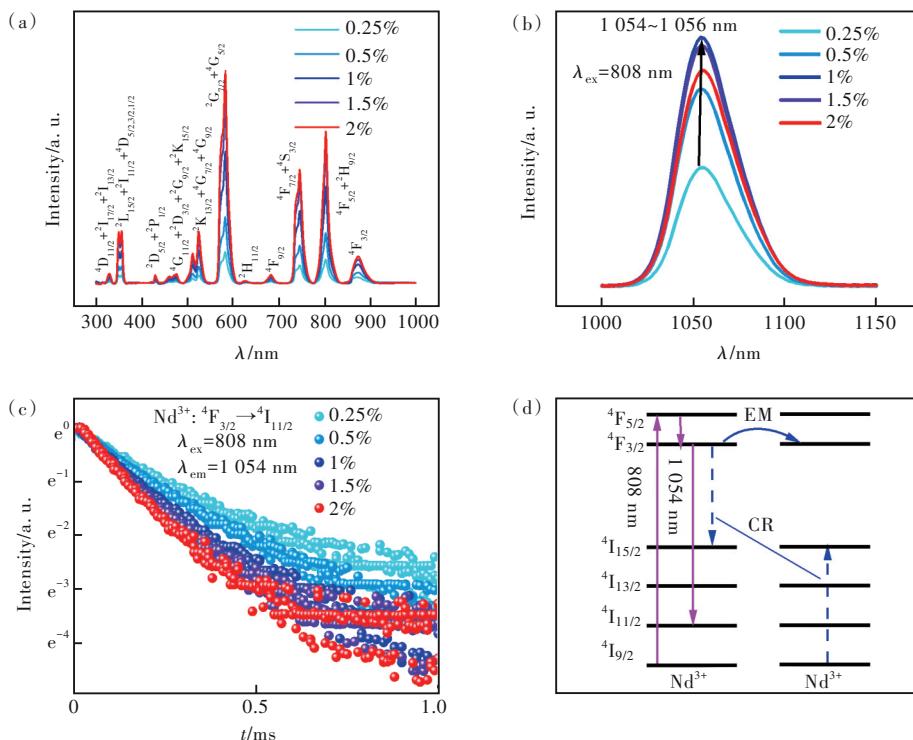


图 1 不同浓度  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  捏杂 PAB 玻璃的光谱性质。(a) 吸收光谱;(b) 荧光光谱;(c) 荧光寿命衰减曲线;(d)  $\text{Nd}^{3+}$  能级图。

Fig.1 Spectral properties of different concentrations of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped PAB glass. (a) Absorption spectra. (b) Emission spectra.

(c) Decay curves. (d)  $\text{Nd}^{3+}$  energy level diagram.

表1 不同浓度Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂PAB玻璃的J-O强度参数( $\Omega_2$ 、 $\Omega_4$ 、 $\Omega_6$ )和自发辐射跃迁寿命 $\tau_0$ 

Tab. 1 J-O strength parameters ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ ) and spontaneous emission lifetime  $\tau_0$  with different concentrations of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped PAB glass

Concentration of Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $x_0$ /%	$\Omega_2/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\tau_0/\mu\text{s}$
0.25	4.63	6.73	5.28	625
0.50	4.64	5.33	5.26	669
1.00	4.85	4.98	5.22	685
1.50	5.07	4.19	5.10	726
2.00	5.10	3.97	5.05	740

表2 不同浓度Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂PAB玻璃的实验荧光寿命及其拟合参数( $R^2$ 为拟合度,双指数拟合)

Tab. 2 The measured lifetime and its fitting parameters with different concentrations of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped PAB glass ( $R^2$  is the fitting degree, double-exponential fitting)

Concentration of Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $x_0$ /%	$A_1$	$\tau_1/\mu\text{s}$	$A_2$	$\tau_2/\mu\text{s}$	$\tau_m/\mu\text{s}$	$R^2$
0.25	0.38	130	0.62	297	262	0.994
0.50	0.29	107	0.71	242	221	0.998
1.00	0.35	95	0.65	198	176	0.998
1.50	0.75	120	0.30	206	166	0.997
2.00	0.74	101	0.30	189	139	0.997

### 3.1.2 红外透过与OH<sup>-</sup>浓度

玻璃中的OH<sup>-</sup>含量通过红外透过光谱中OH<sup>-</sup>吸收带的吸收系数来评价,其计算公式为<sup>[24]</sup>:

$$\alpha = \frac{\ln(T/T_0)}{d}, \quad (2)$$

$$N_{\text{OH}^-} = \frac{N_A \alpha}{\varepsilon}, \quad (3)$$

其中,  $\alpha$ 是吸收系数,  $T_0$ 和  $T$ 分别为玻璃在2 600 nm和3 000 nm处的红外透过率,  $d$ 是激光玻璃样品厚度,  $N_{\text{OH}^-}$ 是OH<sup>-</sup>含量,  $N_A$ 为阿伏伽德罗常数。  $\varepsilon$ 是玻璃中OH<sup>-</sup>的摩尔吸收率,采用数值49.1×10<sup>3</sup> cm<sup>2</sup>/mol<sup>[25]</sup>。由红外透过光谱(图2)计算得到5

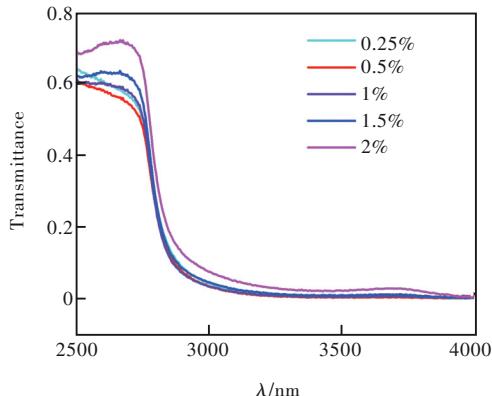
图2 Nd<sup>3+</sup>掺杂PAB玻璃红外透过光谱

Fig.2 Infrared transmission spectra of Nd<sup>3+</sup>-doped PAB glass

个样品的平均OH<sup>-</sup>吸收系数约为20 cm<sup>-1</sup>。

### 3.1.3 非辐射跃迁速率与浓度关系

在不考虑其他稀土离子与过渡金属离子引起的非辐射作用时,稀土离子的无辐射跃迁几率  $W$  主要来源于单个稀土离子的多声子弛豫几率  $W_{\text{MP}}$ 、稀土离子间的能量传递几率  $W_{\text{ET}}$  以及稀土离子和OH<sup>-</sup>基团间的能量传递几率  $W_{\text{OH}^-}$ <sup>[26]</sup>:

$$W = W_{\text{MP}} + W_{\text{ET}} + W_{\text{OH}^-}, \quad (4)$$

其中,单个稀土离子的多声子弛豫几率  $W_{\text{MP}}$  来源于稀土与基质晶格振动之间的相互作用,在所讨论的浓度范围可以认为不随掺杂浓度变化,  $W_{\text{ET}}$  与浓度平方  $x^2$  ( $x$ 为掺杂浓度)成正比,  $W_{\text{OH}^-}$  与浓度  $x$  成正比。图3分别是无辐射跃迁几率与浓度和浓度平方的线性关系,从图中可以看出无辐射跃迁速率与浓度的线性相关性大于其与浓度的平方相关性,这表明OH<sup>-</sup>对无辐射跃迁几率的贡献较大,这与玻璃中的OH<sup>-</sup>含量较高相一致。

### 3.2 猝灭浓度理论计算

为了验证理论计算猝灭浓度的方法是否适用于Nd<sup>3+</sup>掺杂磷酸盐玻璃体系,利用Burshtein模型分别拟合荧光寿命曲线以及利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命这两种方法计算猝灭浓度。

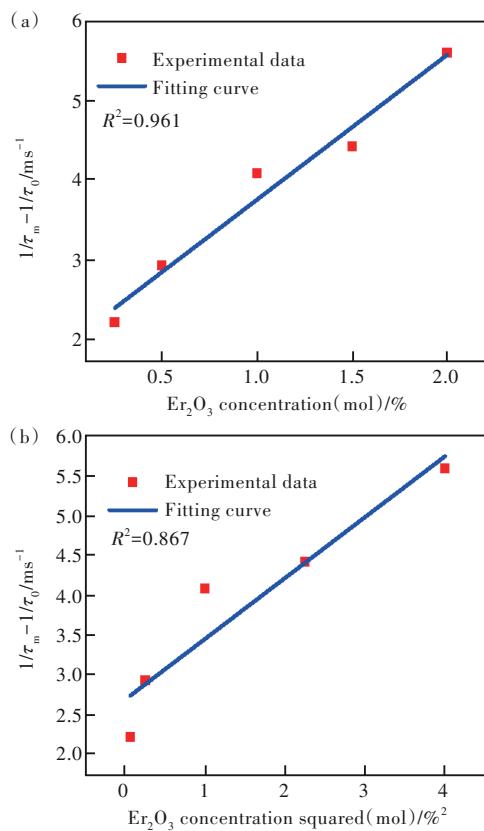


图 3 (a) 非辐射跃迁速率与浓度的关系; (b) 非辐射跃迁速率与浓度平方的关系。

Fig.3 (a) The relationship between the nonradiative transition rate and the concentration of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . (b) The relationship between the nonradiative transition rate and the square of the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  concentration.

### 3.2.1 理论计算猝灭浓度方法验证

Burshtein 假设稀土离子间主要通过供体-供体进行能量迁移, 提出了荧光强度衰减规律的 Burshtein 模型<sup>[16]</sup>:

$$I(t) = I(0) e^{-\frac{t}{\tau_0} - \gamma \sqrt{t} - \omega t}, \quad (5)$$

其中,  $\gamma$  为稀土离子间的偶极-偶极相互作用,  $\gamma = \gamma_0 x_A$ ,  $x_A$  是受体离子的相对浓度;  $\omega$  为稀土离子间的迁移作用,  $\omega = \omega_0 x_A x_D$ ,  $x_D$  是施主离子的相对浓度,  $\gamma_0$  和  $\omega_0$  为常数。在单掺情况下,  $\omega = \omega_0 x^2$ ,  $\gamma = \gamma_0 x$ 。利用 Burshtein 模型拟合不同浓度下的荧光寿命曲线得到  $\gamma$  和  $\omega$  等参数, 见表 3。由表 3 可知, 参数  $\gamma$  等于 0。随着掺杂浓度增加, 参数  $\omega$  增大,  $\omega_0$  减小。据此建立  $\text{Nd}^{3+} : {}^4\text{F}_{3/2}$  能级粒子数与  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  掺杂浓度关系, 如图 4(a) 所示。从图中可以看出拟合不同浓度下荧光寿命曲线得到的上能级粒子数都随掺杂浓度先增加后降低, 峰值处为理论计算猝灭浓度。猝灭浓度结果见图 4(b), 当掺杂浓度为 0.25% 时, 理论猝灭浓度为 0.18%,

表 3 不同浓度  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂 PAB 玻璃 Burshtein 模型拟合参数

Tab. 3 Fitting parameters by Burshtein model with different concentrations of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped PAB glass

Concentration of $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $x_0$ /%	$\tau_0/\mu\text{s}$	$\gamma/\text{s}^{-1/2}$	$\gamma_0/\text{s}^{-1/2}$	$\omega/\text{s}^{-1}$	$\omega_0/\text{s}^{-1}$
0.25	625	0	0	3 191.13	$5.11 \times 10^8$
0.50	669	0	0	3 666.24	$1.47 \times 10^8$
1.00	685	0	0	4 657.57	$4.66 \times 10^7$
1.50	726	0	0	5 716.31	$2.54 \times 10^7$
2.00	740	0	0	6 550.31	$1.64 \times 10^7$

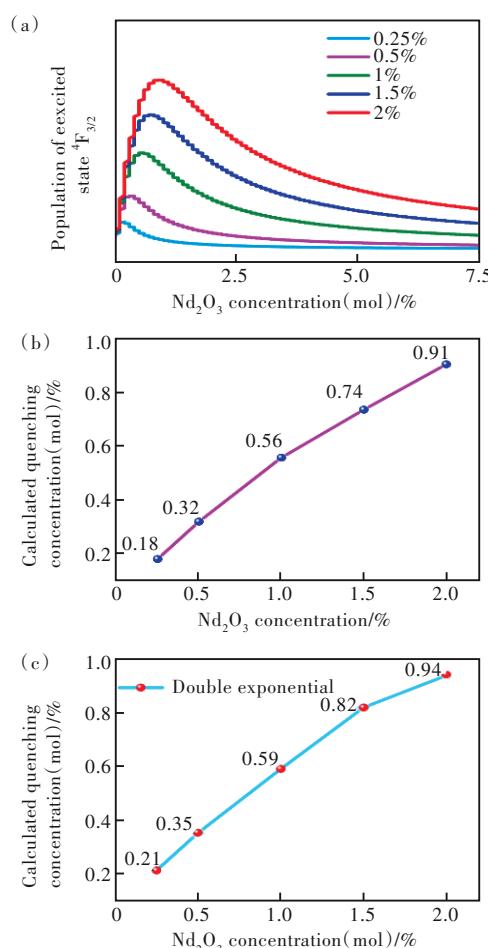


图 4 (a)  $\text{Nd}^{3+} : {}^4\text{F}_{3/2}$  能级粒子数与  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  掺杂浓度的关系; (b) Burshtein 模型拟合荧光寿命曲线计算猝灭浓度; (c) 利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命计算猝灭浓度 ( $\tau_0$  为 J-O 理论计算寿命)。

Fig.4 (a) Relationship between the population of  $\text{Nd}^{3+} : {}^4\text{F}_{3/2}$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  doping concentration. (b) Calculated quenching concentration by fitting the fluorescence lifetime curve with the Burshtein model. (c) Calculated quenching concentration using the spontaneous emission lifetime and the measured lifetime ( $\tau_0$  is the calculated lifetime of J-O theory).

与实验猝灭浓度1%的绝对误差为0.82%(绝对误差=|理论值-实验值|),误差较大,这可能是由于OH<sup>-</sup>对这种方法预测结果的影响较大所致。当掺杂浓度为2%时,绝对误差为0.09%,计算误差相对较小,但可以发现随掺杂浓度增加,理论猝灭浓度增加,难以界定最终误差,因此误差以低浓度计算结果为准。

由于 $\gamma=0$ ,因此利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命计算参数W预测理论猝灭浓度X<sub>q</sub>,公式如下<sup>[20]</sup>:

$$W \approx \omega = \frac{1}{\tau_m} - \frac{1}{\tau_0}, \quad (6)$$

$$X_q = \sqrt{\frac{x_0^2}{\frac{\tau_0}{\tau_m} - 1}}, \quad (7)$$

其中x<sub>0</sub>为掺杂浓度,τ<sub>0</sub>为自发辐射跃迁寿命,τ<sub>m</sub>为实测寿命。利用公式(7)计算猝灭浓度的结果见图4(c),计算参数见表4。对比拟合参数表3和计算参数表4,可以发现计算参数与拟合参数结果接近。对比图4(b)和图4(c)可知,利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命计算猝灭浓度与用Burshtein模型拟合参数的方法计算结果相近。由于在磷酸盐玻璃中利用Burshtein模型拟合荧光寿命曲线或利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命的方法在低浓度时计算猝灭浓度误差均较大,因此需要对预测方法做进一步优化。

表4 不同浓度Nd<sup>3+</sup>掺杂PAB玻璃计算参数

Tab. 4 Calculated parameters with different concentrations of Nd<sup>3+</sup>-doped PAB glass

Concentration of Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , x <sub>0</sub> /%	τ <sub>0</sub> /μs	τ <sub>m</sub> /μs	W/s <sup>-1</sup>
0.25	625	262	2 216.79
0.50	669	221	3 030.12
1.00	685	176	4 221.96
1.50	726	166	4 646.68
2.00	740	139	5 842.89

### 3.2.2 理论计算猝灭浓度方法优化

Burshtein模型的参数ω只考虑离子间能量传递作用W<sub>ET</sub>,忽略了多声子弛豫W<sub>MP</sub>以及能量传递到杂质基团W<sub>OH</sub>的影响。当W<sub>MP</sub>和W<sub>OH</sub>越大,W<sub>ET</sub>越小,则拟合参数ω与W<sub>ET</sub>相差越大,ω<sub>0</sub>增大,最终导致计算猝灭浓度越小,误差较大。由于W<sub>MP</sub>与玻璃基质声子能量有关,根据文献[27]可知,磷

酸盐玻璃的最大声子能量为1 200 cm<sup>-1</sup>,大于锗酸盐玻璃中的声子能量(900 cm<sup>-1</sup>);W<sub>OH</sub>与OH<sup>-</sup>含量有关,根据红外光谱可知磷酸盐玻璃中OH<sup>-</sup>含量约为20 cm<sup>-1</sup>,这也远大于锗酸盐玻璃中的OH<sup>-</sup>吸收系数(4~5 cm<sup>-1</sup>)。由此可见,在磷酸盐玻璃中OH<sup>-</sup>含量和声子能量对计算猝灭浓度有重要影响。

为了降低多声子弛豫以及OH<sup>-</sup>的影响,选择低浓度下的实验寿命(τ)代替自发辐射跃迁寿命预测猝灭浓度(τ<sub>0</sub>)。这里选择0.25% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂PAB玻璃的实验寿命(τ=262 μs)代替,因此需要排除该浓度以计算猝灭浓度,最终采用该浓度下寿命拟合不同浓度(0.5%~2%)荧光衰减曲线得到参数ω,拟合参数见表5。图5(a)为Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂浓度为0.5%~2%时Nd<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>能级布居数与浓度的关系,其变化规律同图4(a)。图5(b)为计算的猝灭浓度。随掺杂浓度增加,计算猝灭浓度增加,这仍然是由于OH<sup>-</sup>使参数ω的增加不与浓度平方(x<sub>0</sub><sup>2</sup>)增加成正比所致。以低浓度下计算结果为准,其中掺杂浓度为0.5%时计算猝灭浓度计算结果为0.84%,绝对误差为0.16%,相比于采用自发辐射跃迁寿命计算误差较小。该计算结果其他误差主要来源于拟合寿命曲线引入的误差以及理论上的近似误差。

表5 不同浓度Nd<sup>3+</sup>掺杂PAB玻璃Burshtein模型拟合参数(τ为低浓度下的实测寿命)

Tab. 5 Fitting parameters by Burshtein model with different concentrations of Nd<sup>3+</sup>-doped PAB glass (τ is the measured lifetime at low concentration)

Concentration of Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , x <sub>0</sub> /l%	τ/μs	γ/s <sup>-1/2</sup>	γ <sub>0</sub> /s <sup>-1/2</sup>	ω/s <sup>-1</sup>	ω <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup>
0.25	262	0	0	—	—
0.50	262	0	0	1 343.82	5.38×10 <sup>7</sup>
1.00	262	0	0	2 300.47	1.47×10 <sup>8</sup>
1.50	262	0	0	3 276.71	1.40×10 <sup>7</sup>
2.00	262	0	0	4 084.74	1.02×10 <sup>7</sup>

表6给出了采用低浓度下的实测寿命代替自发辐射跃迁寿命后,不同浓度(0.5%~2%)实测寿命(τ<sub>m</sub>)计算的参数W<sub>d</sub>(表示以低浓度实测寿命代替自发辐射寿命时相应的计算参数)。图5(c)是根据参数W<sub>d</sub>计算的猝灭浓度,分别对比表5~6和图5(b)、5(c)可以发现,采用Burshtein模型拟

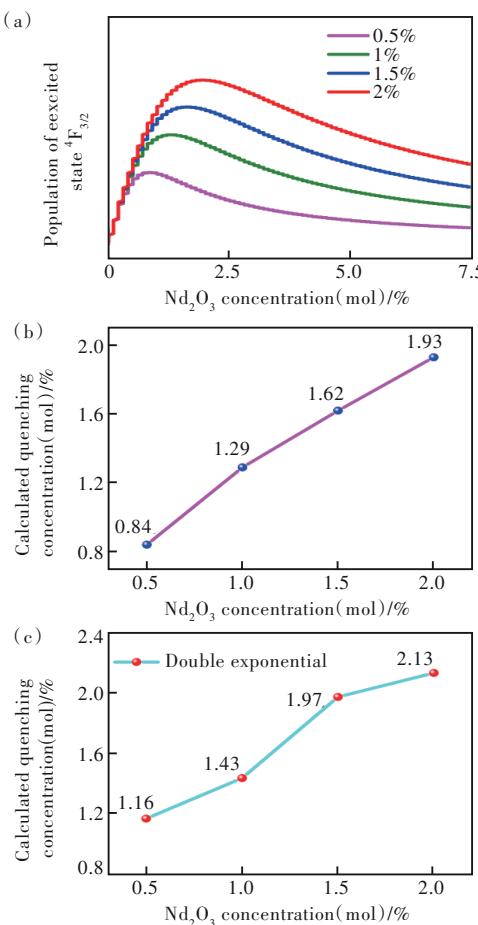


图 5 (a)  $\text{Nd}^{3+} : {}^4F_{3/2}$  能级粒子数与  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  掺杂浓度的关系;  
 (b) 基于 Burshtein 模型计算的结果;(c) 基于实测寿命的计算结果( $\tau$  为低浓度下的寿命)。

Fig.5 (a) The relationship between  $\text{Nd}^{3+} : {}^4F_{3/2}$  population and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  concentration. (b) Results based on the Burshtein model. (c) Calculation results based on the measured lifetime ( $\tau$  is measured lifetime at low concentration).

合参数和实测寿命计算参数计算结果仍然相近,且两者计算猝灭浓度结果亦相近。以上结果表明,在  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂磷酸盐玻璃这种声子能量大、 $\text{OH}^-$  含量高的玻璃体系中,利用低浓度下实测寿命代替自发辐射

跃迁寿命可以较为准确地预测理论猝灭浓度。需要注意的是,该方法由于难以完全消除  $\text{OH}^-$  的影响,理论上仍然存在一定的近似和计算误差。

表 6 不同浓度  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂 PAB 玻璃计算参数( $\tau$  为低浓度下的实测寿命)

Tab. 6 Calculated parameters with different concentrations of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped PAB glass ( $\tau$  is the measured lifetime at low concentration)

Concentration of $\text{Nd}_2\text{O}_3, x_0/\%$	$\tau/\mu\text{s}$	$\tau_m/\mu\text{s}$	$W_d/\text{s}^{-1}$
0.25	262	262	—
0.50	262	221	708.09
1.00	262	176	1 865.02
1.50	262	166	2 207.30
2.00	262	139	3 377.45

## 4 结 论

本文基于 Burshtein 模型拟合荧光寿命曲线以及利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命两种方法,预测并计算了  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂 PAB 玻璃的猝灭浓度。在此基础上,采用低浓度下的实测寿命代替自发辐射寿命计算,对该方法做了进一步优化。结果表明,在声子能量和  $\text{OH}^-$  含量较高的磷酸盐玻璃中,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的实验猝灭浓度为 1%, 利用低浓度下的实测寿命代替自发辐射跃迁寿命, 可有效降低多声子弛豫和  $\text{OH}^-$  对预测结果的影响, 计算猝灭浓度为 0.84%, 进而减小计算猝灭浓度误差(绝对误差仅为 0.16%)。本工作为理论预测激光玻璃的最佳掺杂浓度提供了一种可行的方法,有助于新型激光玻璃的研究和探索。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230042>.

## 参 考 文 献:

- [1] 张炳涛, 陈月娥, 赵茲置, 等. 有源光纤的进展与应用 [J]. 应用物理, 2018, 8(5): 256-268.  
ZHANG B T, CHEN Y E, ZHAO Z G, et al. Progress and applications of active optical fibers [J]. *Appl. Phys.*, 2018, 8(5): 256-268. (in Chinese)
- [2] BALLATO J, DRAGIC P D. Glass: the carrier of light: a brief history of optical fiber [J]. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2016, 7(4): 413-422.
- [3] BALLATO J, DRAGIC P D. Glass: The carrier of light: Part II : a brief look into the future of optical fiber [J]. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2021, 12(1): 3-24.
- [4] ZHANG Q Y, HU L L, JIANG Z H. Thermodynamic study on elimination of platinum inclusions in phosphate laser glasses

- for inertial confinement fusion applications [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 1999, 44(7): 664-668.
- [5] JIANG Z H, ZHANG Q Y. The formation of glass: a quantitative perspective [J]. *Sci. China Mater.*, 2015, 58(5): 378-425.
- [6] 钱奇, 杨中民. Yb<sup>3+</sup>掺杂磷酸盐玻璃光纤与1.06 μm单频激光器的研制 [J]. 光学学报, 2010, 30(7): 1904-1909. QIAN Q, YANG Z M. Yb<sup>3+</sup>-doped phosphate glass fiber and 1.06 μm single-frequency fiber laser [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2010, 30(7): 1904-1909.
- [7] MYSLINSKI P, NGUYEN D, CHROSTOWSKI J. Effects of concentration on the performance of erbium-doped fiber amplifiers [J]. *J. Lightwave Technol.*, 1997, 15(1): 112-120.
- [8] CAMPBELL J H, SURATWALA T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 263-264: 318-341.
- [9] HOODE-WALTER S N, PETERS P M, STEBBINS J F, et al. Hydroxyl-contents and hydroxyl-related concentration quenching in erbium-doped aluminophosphate, aluminosilicate and fluorosilicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 286(1-2): 118-131.
- [10] WANG X, ZHANG R L, REN J J, et al. Mechanism of cluster dissolution of Yb-doped high-silica lanthanum aluminosilicate glass: investigation by spectroscopic and structural characterization [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 695: 2339-2346.
- [11] WANG R S, MENG X W, YIN F X, et al. Heavily erbium-doped low-hydroxyl fluorotellurite glasses for 2.7 μm laser applications [J]. *Opt. Mater. Express*, 2013, 3(8): 1127-1136.
- [12] NOVAIS A L F, DANTAS N O, GUEDES I, et al. Spectroscopic properties of highly Nd-doped lead phosphate glass [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 648: 338-345.
- [13] VAN UITERT L G. Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114(10): 1048-1053.
- [14] AUZEL F, BONFIGLI F, GAGLIARI S, et al. The interplay of self-trapping and self-quenching for resonant transitions in solids; role of a cavity [J]. *J. Lumin.*, 2001, 94-95: 293-297.
- [15] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(6): 1978-1989.
- [16] BURSHTEIN A I. Hopping mechanism of energy transfer [J]. *J. Exp. Theor. Phys.*, 1972, 35(5): 882-885.
- [17] 黄莉蕾, 陈晓竹. 激光晶体YAG中Er<sup>3+</sup>离子最佳掺杂浓度 [J]. 中国计量学院学报, 1996(2): 15-20. HUANG L L, CHEN X Z. Optimal concentrations doped Er<sup>3+</sup> ions in YAG laser crystal [J]. *J. China Instit. Univ.*, 1996(2): 15-20. (in Chinese)
- [18] 李威, 陈长水, 韦俊雄, 等. 激光陶瓷晶体最佳掺杂浓度的理论研究 [J]. 物理学报, 2014, 63(8): 087801-1-7. LI W, CHEN C S, WEI J X, et al. Theoretical study of optimal doping concentration in laser ceramics [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2014, 63(8): 087801-1-7.
- [19] RAVAGLI A, BOETTI N G, CRUZ F A G, et al. Structural and spectral characterisation of Er<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> doped Ga-La-S-Se glasses [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(48): 27556-27564.
- [20] 万杰, 欧阳莎, 姬璐, 等. Er<sup>3+</sup>掺杂锗酸盐激光玻璃猝灭浓度的计算与预测 [J]. 发光学报, 2023, doi: 10.37188/CJL.20230014. WAN J, OUYANG S, JI Y, et al. Calculation and prediction of quenching concentration of Er<sup>3+</sup>-doped germanate glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, doi: 10.37188/CJL.20230014. (in Chinese)
- [21] KESAVULU C R, SREEDHAR V B, JAYASANKAR C K, et al. Structural, thermal and spectroscopic properties of highly Er<sup>3+</sup>-doped novel oxyfluoride glasses for photonic application [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2014, 51: 336-344.
- [22] ZHAO Y G, SHI D M. Effect of alkali metal oxides  $R_2O$  ( $R=Na, K$ ) on 1.53 μm luminescence of Er<sup>3+</sup>-doped  $Ga_2O_3-GeO_2$  glasses for optical amplification [J]. *J. Rare Earths*, 2013, 31(9): 857-863.
- [23] LIU J L, XIAO Y B, HUANG S J, et al. The glass-forming region and 2.7 μm emission of Er<sup>3+</sup>-doped  $TeO_2-Ta_2O_5-ZnO$  tellurite glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, 522: 119564-1-8.
- [24] 钱国权, 唐国武, 吴敏波, 等. Tm<sup>3+</sup>掺杂玻璃光纤研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(8): 2471-2484. QIAN G Q, TANG G W, WU M B, et al. Research progress of Tm<sup>3+</sup>-doped glass fibers [J]. *Bull. Chin. Ceramic Soc.*, 2021, 40(8): 2471-2484. (in Chinese)
- [25] FENG X, TANABE S, HANADA T. Hydroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*,

2001, 281(1-3): 48-54.

[ 26 ] 刘永皓, 徐权. 不同 Er<sup>3+</sup>离子掺杂浓度下硼铋酸盐玻璃荧光浓度猝灭研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2010, 26(2): 41-45.

LIU Y H, XU Q. The effect of Er<sup>3+</sup> concentrations on the fluorescence concentration quenching in bismuth borate glasses [J]. *J. Qiqihar Univ.*, 2010, 26(2): 41-45. (in Chinese)

[ 27 ] WANG W C, ZHOU B, XU S H, et al. Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2019, 101: 90-171.



万杰(1996-),女,重庆人,博士研究生,2019年于重庆交通大学获得学士学位,主要从事稀土掺杂激光玻璃的研究。

E-mail: wanjie\_12345@163. com



王伟超(1988-),男,陕西咸阳人,博士,副教授,2017年于华南理工大学获得博士学位,主要从事特种激光玻璃及光纤激光器的研究。

E-mail: wangweichao@scut. edu. cn