

SiO₂ 对掺钕铝酸盐玻璃结构及光谱性质的影响

康 帅^{1,2}, 何冬兵¹, 高 松^{1,2}, 黄飞飞^{1,2}, 丁亚军^{1,2}, 胡丽丽¹

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 实验通过高温熔融法制备了不同 SiO₂ 浓度的掺钕钙铝酸盐玻璃。采用拉曼光谱法分析玻璃结构变化, 发现随着 SiO₂ 含量的增加, [AlO₄] 网络中非桥氧逐渐转移至 Si⁴⁺ 离子周围, 玻璃主体 Al-O 网络中非桥氧减少, 聚合度提高。实验测试了玻璃的吸收光谱和荧光光谱, 并运用 Judd-Ofelt 理论计算 Nd³⁺ 离子 ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 跃迁的 J-O 参数 Ω , 自发辐射几率 A_{rad} , 荧光分支比 β , 受激发射截面 σ_e , 辐射寿命 τ_{rad} 等。结果显示: 随着 SiO₂ 浓度的增加, 钕离子周围环境结构对称性提高, 荧光发射峰半高宽变窄, 同时受激发射截面逐渐增大。研究结果表明含有低浓度 SiO₂ 的掺钕钙铝酸盐激光玻璃有望用于超短脉冲激光领域。

关 键 词: 光谱; 钙铝酸盐玻璃; 钕掺杂; 结构变化; 荧光半高宽

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effects of Silicon Dioxide on Structure and Spectroscopic Properties of Neodymium Doped Calcium Aluminate Glass

KANG Shuai^{1,2}, HE Dong-Bing¹, GAO Song^{1,2}, HUANG Fei-Fei^{1,2}, DING Ya-Jun^{1,2}, HU Li-Li¹

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Nd³⁺-doped calcium-aluminate glasses with different contents of SiO₂ were prepared by conventional melting method. The change of glasses structures were studied by Raman spectroscopy. The non-bridging oxygens (NBOs) around Si⁴⁺ ions increase at higher SiO₂ content samples which are transferred from alumina tetrahedron lattices and a more polymerization Al-O network appears in glass structure due to lower NBOs content. From the absorption spectra, J-O strength parameters (Ω), spontaneous transition probabilities (A_{rad}), branching ratios (β), emission cross-sections (σ_e), and radiative life (τ_{rad}) were evaluated by Judd-Ofelt theory. Analysis on the evaluation result and fluorescence spectra reveal that the surrounding structure symmetry of Nd³⁺ ions is ameliorated and the full width at half maximum (FWHM) of emission peak at 1067 nm is narrowed, meanwhile the emission cross-sections is enlarged gradually with the SiO₂ content increasing. These results show that Nd³⁺-doped calcium aluminate glass containing low content of SiO₂ has potential applications in ultrashort-pulse laser materials.

Key words: spectroscopy; calcium aluminosilicate glass; neodymium doped; glass structure; FWHM

自从 1985 年啁啾脉冲放大技术 (chirped pulse amplification, CPA)^[1] 出现以来, 超高功率脉冲激光技术得到了飞速发展。通过钕玻璃^[2]或钛蓝宝石^[3]

系统, 高功率脉冲激光装置相继实现拍瓦级激光输出。相较钛蓝宝石, 钕玻璃具有技术成熟、成本较低、易于进行大尺寸制备和泵浦源易搭建等优点。

收稿日期: 2015-04-20; 收到修改稿日期: 2015-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(61177083) National Natural Science Foundation of China (61177083)

作者简介: 康 帅(1990-), 男, 博士研究生. E-mail: kaitokang@yeah.net

通讯作者: 何冬兵, 高级工程师. E-mail: hdb798123@163.com

但是现有商业钕玻璃过窄的发射带宽,导致其产生激光脉冲带宽较宽(例如 30 nm 的荧光带宽仅能实现 500 fs 以上的脉冲输出^[4-5]),难以提高峰值功率。因此,研究人员通过串联商业磷酸盐和硅酸盐钕玻璃,组成“混合型钕玻璃”体系,使其达到更宽的“整体带宽”,进一步压缩激光脉冲宽度。如 2010 年,美国得克萨斯州立大学采用混合型钕玻璃装置实现了 1.1 PW、186 J、167 fs 激光脉冲输出^[6],并且计划在数年内建成 10 PW 量级脉冲激光输出装置。然而,受限于现有商业钕玻璃的窄带宽,混合型钕玻璃的整体带宽仍无法满足未来实验的需求,脉冲激光带宽难以压缩至 150 fs 以下^[5],因此开发新型超宽带钕玻璃对于超快超强脉冲激光发展具有潜在的研究意义。

据已有的报道,钙铝酸盐钕玻璃(calcium-aluminate glasses, CA glasses)的荧光带宽最高可达到 40 nm 以上^[7],与其他基质相比更适合用于超短脉冲激光技术中。但是钙铝酸盐玻璃存在成玻范围窄、结构不稳定、容易析晶和熔制温度高等缺点,难以制成光学性能良好的大尺寸激光玻璃。文献[8]曾提出,在钙铝酸盐玻璃中引入 SiO₂ 可以拓展其成玻区间,提高玻璃稳定性。然而 SiO₂ 对钙铝酸盐钕玻璃的光谱及结构特性的影响,并未有研究。

本实验设计以恒定的(BaO+CaO)/Al₂O₃ 比例,通过逐渐引入 SiO₂,探究钙铝酸盐钕玻璃结构和光谱性质变化,并通过 J-O 理论计算并得到该系列玻璃的光谱参数和受激发射截面等。

1 实验方法

实验采用以下摩尔分数比: (100-x) (36Al₂O₃-52CaO-11.4BaO-0.6Nd₂O₃)-xSiO₂ (x=0、2、4、6、8、10、12) 制备样品玻璃,分别编号为 S0、S2、S4、S6、S8、S10、S12。原料中 Al₂O₃、CaO 和 BaO 分别通过 Al(OH)₃、CaCO₃ 和 BaCO₃ 形式引入,所用试剂均为分析纯,Nd₂O₃ 原料纯度>99.99%。每组实验精确称取混合料 100 g,使用研钵混合均匀后,转移至铂金坩埚中。把坩埚置于 1580℃ 的电炉中熔制 1 h,随后将熔化的玻璃液倾倒在预热的铁模具中。待玻璃冷却定型后,迅速转移至 780℃ 的退火炉中,保温 6 h 后随炉冷却至室温。退火完成后,将样品玻璃加工成 10 mm×10 mm×1 mm 的薄片,并两面抛光,用于光谱测试。

采用 Archimedes 排水法测量玻璃的密度,采用 Metricon2010/M 棱镜耦合仪测得折射率。由 NETSCH STA109PC 测得 DSC 曲线,升温速度为

10℃/min。由 Perkin-Elementer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度计测量玻璃的吸收光谱,测量范围 300~1000 nm,步长为 1 nm。玻璃的荧光光谱使用 FLS920 型时间分辨光谱仪测得,激发源为氙灯光源,探测器型号为 Hamamatsu R5509 液氮制冷近红外探测器。通过 ICP-AES 仪器测试分析所有玻璃中的 Nd³⁺ 浓度。采用英国 Renishaw 公司 Invia 型号的显微拉曼光谱仪测得玻璃的拉曼光谱。以上测试均在室温下完成。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热分析

使用差示扫描量热仪测试(DSC)玻璃在升温过程中的吸热或放热速率,可以表征玻璃的热稳定性,化学反应和析晶性质。图 1 为实验测试的七种样品玻璃的 DSC 曲线。表 1 列出了 DSC 测试结果和玻璃的密度、折射率等数据。如表 1 所示,随着 SiO₂ 引入量增加,样品的玻璃化转变温度 T_g 从 S0 样品 809℃ 上升至 S12 样品 848℃,样品的析晶起始温度 T_x 从 S0 样品 924℃ 升至 S12 样品 963℃。本实验七种玻璃均有较高的 T_g ,表明该组玻璃具有较强的抗热损伤能力^[9]。一般采用 $\Delta T=(T_x-T_g)$ 值来评估玻璃的热稳定性,也可通过 Hruby^[10] 提出的特征常数 $K_{gl}=(T_x-T_g)/(T_m-T_x)$ 来精确衡量玻璃的形成能力。计算得到本实验玻璃 $\Delta T \approx 115^\circ\text{C}$, $K_{gl} \approx 1.74$ 。 ΔT 和 K_{gl} 值较大,说明该基质玻璃具有较好的热稳定性和抗析晶能力。并且增加 SiO₂ 引入量,并未对基质玻璃热学性质参数产生较大影响。

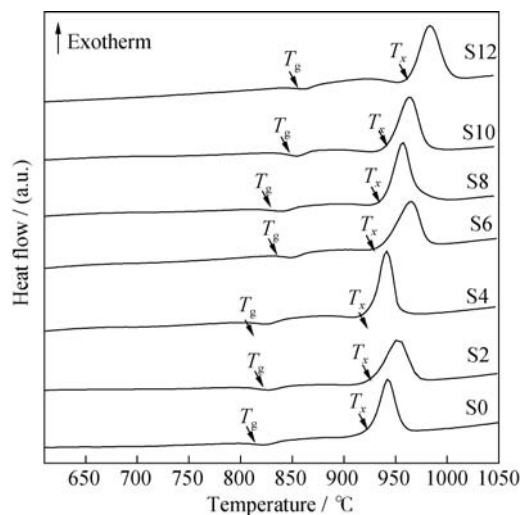


图1 七种钙铝酸盐钕玻璃的差示扫描量热分析曲线
Fig. 1 DSC curves of Nd³⁺-doped CA glasses with the different concentrations of SiO₂

表 1 钙铝酸盐钕玻璃的主要物理性质参数
Table 1 Main physical parameters of Nd³⁺-doped CA glasses

Sample	S0	S2	S4	S6	S8	S10	S12
$T_g/^{\circ}\text{C}$	809	816	810	827	823	842	848
$T_x/^{\circ}\text{C}$	924	929	927	931	938	945	963
$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	115	113	117	104	115	103	115
K_{gl}	0.175	0.174	0.179	0.161	0.179	0.162	0.186
n_d	1.6749	1.672	1.6692	1.6652	1.6619	1.6593	1.6554
$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	3.33	3.34	3.33	3.31	3.32	3.29	3.29

随着 SiO₂ 浓度的增加, 实验制备玻璃的 T_g 逐渐升高。这是由于 Si⁴⁺ 离子的场强大于 Al³⁺ 离子, 并且前者离子半径更小, Si⁴⁺ 离子具有更强的结合力, 网络结构更紧凑。在低硅钙铝酸盐体系中, Al³⁺ 离子在玻璃中形成 [AlO₄]⁻ 结构, 需要引入碱土金属(如 Ca²⁺) 以满足电荷守恒。当铝酸盐玻璃中 (CaO+BaO)/Al₂O₃ > 1 时(本实验比例为 1.76), 玻璃过量的碱土金属阳离子 Ca²⁺、Ba²⁺ 破坏了玻璃的网络结构, 产生断键和非桥氧(non-bridging oxygens, NBOs)。在引入少量 SiO₂ 后, NBOs 优先分布在 Si⁴⁺ 离子周围, 使得 [SiO₄] 四面体处于解聚度较高的区域中, 使玻璃主体的铝氧网络 [AlO₄]⁻ 聚合程度更高, 结构更加连贯^[11-13], 从而导致 T_g 、 T_x 上升。

2.2 拉曼光谱分析

图 2 为七种钙铝酸盐钕玻璃 200~1100 cm⁻¹ 范围内的归一化拉曼光谱。通过玻璃拉曼光谱中 Al—O、Si—O 键的特征振动峰判断其成键情况, 分析玻璃网络中各元素离子所处的局域环境。图 2 中可以观察到三个明显的强峰, 分别位于 540、770 和 865 cm⁻¹。

文献研究表明^[11-14,16], 在低硅钙铝酸盐体系中, 当碱土铝比 (CaO+BaO)/Al₂O₃ > 1 时, 玻璃中不存在五配位或六配位的 Al³⁺ 离子。图 2 中拉曼峰均为 [TO₄]

形式的 Al、Si 元素拉曼特征峰^[13-14]。其中 540 cm⁻¹ 位置的峰与桥氧链接 Al—O—Al 振动有关。中心波长在 770 cm⁻¹ 附近的峰归因于 Al³⁺ 离子与非桥氧链接 Al—NBO 的伸缩振动, 865 cm⁻¹ 附近的峰则由 Si⁴⁺ 离子与非桥氧链接 Si—NBO^[15] 伸缩振动引起。

随着 SiO₂ 的引入, 样品在 540 cm⁻¹ 附近的 Al—O—Al 振动峰有所增强, 而 770 cm⁻¹ 附近的 Al—NBO 振动峰逐渐减弱, 部分非桥氧连接 Al³⁺ 离子转换成桥氧连接。在不含 SiO₂ 的样品 S0 中, 过量的碱土金属形成的 NBOs 分布在铝氧网络中, Al—NBO 振动峰较强。随着 SiO₂ 含量增加, Al—NBO 振动峰显著减弱, 说明与 Al³⁺ 离子相比较, 基质中的 NBOs 倾向于与 Si⁴⁺ 离子结合, Si⁴⁺ 离子更能“吸引”NBOs, 进而“清除”铝氧网络中的部分 NBOs^[11,13,16]。如样品 S12, Si—NBO 振动较强, 而 Al—O—Al 桥氧振动强度远大于 Al—NBO 振动。与 DSC 测试结果相符, 随着 SiO₂ 含量上升, 玻璃主网络 [AlO₄]⁻ 中 NBOs 数量逐渐下降, 铝氧网络更加连贯, 聚合度和对称性均有提高, 基质玻璃结构更加稳定。

2.3 吸收光谱和 J—O 理论分析

实验制备的七种玻璃吸收光谱中谱线谱型、峰位和强度没有明显区别, 图 3 为样品 S0 在 300~950 nm 范围内的吸收光谱。从图 3 可以看到 9 个明显吸收峰, 位于 361、433、476、531、589、687、742、811、874 nm 分别对应 Nd³⁺ 离子从基态 ⁴I_{9/2} 至不同激发态(⁴D_{5/2}+⁴D_{3/2})、²P_{2/1}、(⁴G_{11/2}+²D_{3/2}+²G_{9/2})、(⁴G_{9/2}+⁴G_{7/2}) (⁴G_{5/2}+²G_{7/2}), ⁴F_{9/2}、(⁴F_{7/2}+⁴S_{3/2})、(⁴F_{5/2}+²H_{9/2})、⁴F_{3/2} 的跃迁。吸收峰位及其对应的激发态能级已在图 3 中标出。

利用玻璃的吸收光谱、折射率和密度等数据, 通过 J-O 理论^[17-18] 计算出 Nd³⁺ 离子在样品玻璃中的 J-O 参数 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 , 跃迁振子强度 f , 继而得到自发辐射几率 A_{rad} 、荧光分支比 β 、辐射寿命 τ_{rad} 和发射截面 σ_e 等。图 4 为 Nd³⁺ 离子由 ⁴F_{3/2} 能级向低能级跃迁产生荧光发射能级图。如图 4 所示, Nd³⁺ 离子在近红外波段有三个发射峰, 分别位于 0.88、1.06、

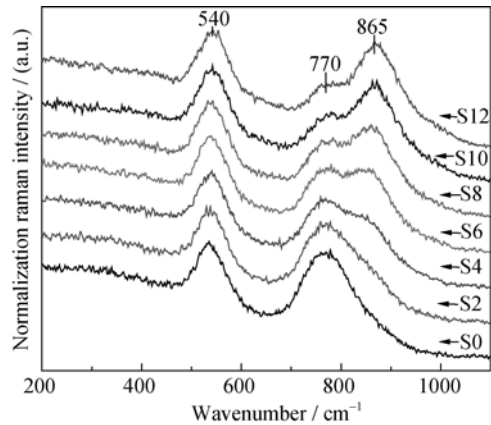


图 2 七种钙铝酸盐钕玻璃的归一化拉曼光谱
Fig. 2 Normalized Raman spectra for Nd³⁺-doped CA glasses with the different concentrations of SiO₂

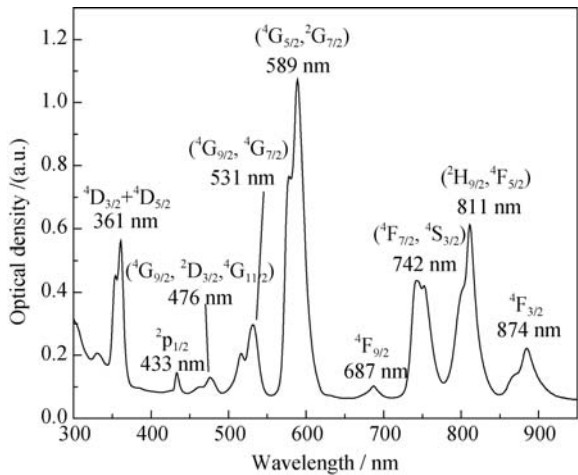


图 3 Nd^{3+} 在样品 S0 中的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectra of Nd^{3+} -doped CA glass without SiO_2

1.35 μm , 其中 1.06 μm 对应 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁光谱参数 A_{rad} 、 β 值最大。表 2 列出 Nd^{3+} 离子在七种玻璃中 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁的光谱参数。

分析样品玻璃的 J-O 参数, 其中 Ω_2 与玻璃中稀土离子所处周围环境的不对称性和阴阳离子键的极化强度和共价性有关^[19]。 Ω_2 越大, 表示稀土离子周围环境对称性差, 与配位阴离子的化学键共价性强。相比其他基质商业钕玻璃, 本实验制备样品的 Ω_2 均较大。这是因为该基质中含有大量非桥氧, 玻璃网络聚集度低, 结构中断键较多, 导致 Nd^{3+} 离子所处局域环境的对称性差, 有利于其光谱非均匀展宽, 实现超宽带发光。且随着 SiO_2 引入量增加, Ω_2 值逐渐下降, 说明 Nd^{3+} 离子周围网络对称性上升, 结构更加均匀, 也可证明玻璃主网络 $[\text{AlO}_4]$ 的聚合度和对称性提高。但是, 对称性上升会减弱 Nd^{3+} 离子光谱的非均匀展宽, 将导致荧光峰带宽窄化。

对于激光材料, 发射截面 σ 是重要的性能参数, σ 直接反映了玻璃的增益和提取效率能力。如图 5

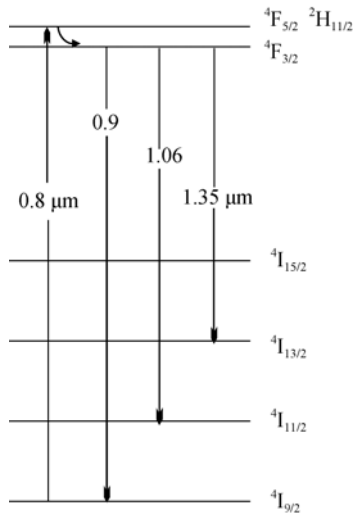


图 4 Nd^{3+} 的主要能级结构图
Fig. 4 Partial energy level diagram for Nd^{3+}

所示, 计算得到的 Nd^{3+} 离子 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁受激发射截面 σ_e 随 SiO_2 浓度成线性正相关变化, 说明 SiO_2 的引入可以有效提高样品钕玻璃的受激发射截面。其中发射截面最大值为 S10 样品 $2.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 与商业硅酸盐和铝酸盐钕玻璃相近。表 3 列出了钙铝酸盐钕玻璃、商业磷酸盐钕玻璃 N31^[20]、硅酸盐玻璃 Q-246 和铝酸盐玻璃 L-65^[21]的受激发射截面 σ_e 、荧光峰带宽 $\Delta\lambda$ 、荧光中心波长 λ 和辐射寿命 τ_{rad} 。

2.4 荧光光谱分析

图 6 是在氙灯光源 811 nm 激发下, S0、S6 和 S12 样品玻璃的 Nd^{3+} 离子 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁的归一化荧光光谱。其中内插图为七种钙铝酸盐钕玻璃在 1067 nm 附近的荧光峰半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)随 SiO_2 浓度的变化。由图 6 可知, 当 SiO_2 引入量增加至 12%时, Nd^{3+} 的荧光发射峰 FWHM 从最大值 S0 样品 39.7 nm 减小至 S12 样品 36.27 nm, 呈现出逐渐变窄的趋势。且 Nd^{3+} 离子发射峰 FWHM 与 SiO_2 浓度呈线性相关。

表 2 钙铝酸盐玻璃中 Nd^{3+} 的 J-O 参数 $\Omega_\lambda(\lambda=2,4,6)/(\times 10^{-20}, \text{cm}^{-2})$ 、自发辐射几率 $A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$ 和荧光分支比 β
Table 2 J-O strength parameters $\Omega_\lambda(\lambda=2,4,6)/(\times 10^{-20}, \text{cm}^{-2})$, spontaneous transition probability $A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$ and branching ratios β of Nd^{3+} in CA glasses

Sample	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$A(^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2})$	$B(^4\text{F}_{3/2})$
S0	5.69	4.82	3.61	1361	0.46
S2	5.63	4.87	3.53	1369	0.463
S4	5.69	4.87	3.69	1387	0.464
S6	5.45	4.79	3.66	1361	0.465
S8	5.36	4.75	3.72	1364	0.467
S10	5.33	4.83	3.83	1391	0.468
S12	5.13	4.82	3.8	1372	0.468

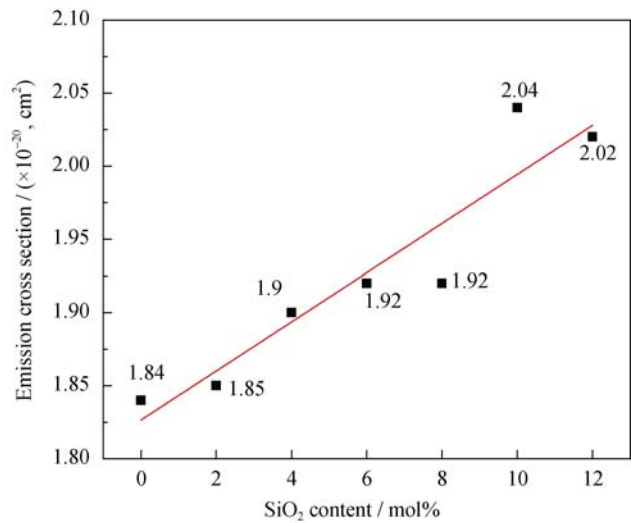


图 5 钙铝酸盐钕玻璃 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的受激发射截面随 SiO_2 浓度变化的关系

Fig. 5 Emission cross section of $\text{Nd}^{3+}: {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ in CA glasses

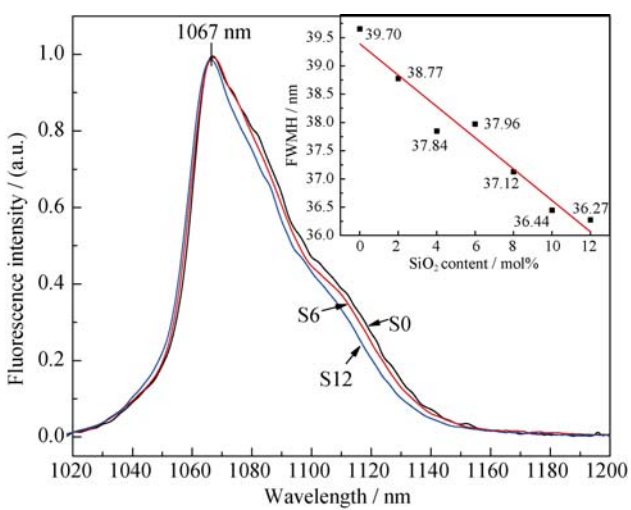


图 6 七种玻璃中 Nd^{3+} 离子的归一化荧光光谱

Fig. 6 Normalized fluorescence spectra for Nd^{3+} -doped CA glasses with the different content of SiO_2

表 3 不同基质玻璃的 Nd^{3+} 的荧光带宽 FWHM、荧光中心波长 λ 、辐射寿命 τ_{rad} 和发射截面 σ_e										
Table 3 Florescence bandwidth FWHM, radiative life τ_{rad} , peak-fluorescence wavelength λ and emission cross section σ_e of Nd^{3+} for different host glasses										
Sample	S0	S2	S4	S6	S8	S10	S12	N31	Q-246	L-65
FWHM	39.70	38.80	37.90	38.00	37.10	36.50	36.30	20.10	28.50	41.23
λ/nm	1067	1067	1067	1066	1066	1066	1065	1053	1061	1067
$\tau_{\text{rad}}/\mu\text{s}$	338	338	335	342	343	337	341	351	406	349
$\sigma_e/(\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$	1.84	1.85	1.90	1.92	1.92	2.04	2.02	3.80	2.40	1.80

前述讨论证明, 引入 SiO_2 导致 $[\text{AlO}_4]$ 网络中 NBOs 数量减少, 玻璃中主体铝氧网络更加均匀连贯, 整体结构趋于规律, 导致 J-O 理论计算得到 Ω_2 值下降。因为稀土离子光谱中非均匀展宽程度容易受到周围环境对称性的影响, 所以引入 SiO_2 引起对称性上升, 光谱非均匀展宽减弱, Nd^{3+} 离子发射峰 FWHM 下降。对比图 5, SiO_2 浓度升高引起 Nd^{3+} 离子 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 受激发射截面 σ_e 逐渐增大, 与荧光带宽变化规律相反。

表 3 列出了实验样品玻璃和部分基质商业钕玻璃的 FWHM, 其中钙铝酸盐钕玻璃超宽带发射优势明显, 使其较为适合用作超短脉冲激光增益介质。而铝酸盐基质中引入少量的 SiO_2 , 可以抑制玻璃析晶倾向并提高发射截面。并且, 实验制备钙铝酸盐钕玻璃 FWHM 也远超文献中报道的磷酸盐、氟磷酸盐、锆酸盐和碲酸盐等基质钕玻璃荧光带宽。

3 结论

实验针对未来拍瓦(PW)和艾瓦(EW)激光系统

对增益介质荧光带宽的要求和对荧光带宽的要求, 研究了引入低浓度 SiO_2 对钙铝酸盐钕玻璃的结构和光谱性能的影响。DSC 结果表明, 随着 SiO_2 的引入, 基质玻璃的 T_g 从 $809\text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $848\text{ }^\circ\text{C}$ 。根据拉曼光谱分析, SiO_2 进入玻璃网络后, 优先与非桥氧结合, 导致铝氧网络中非桥氧含量下降, 聚合度和结构对称性提高。荧光光谱测试结果显示, 钙铝酸盐钕玻璃在 1067 nm 荧光峰半高宽最大值达到 39.7 nm 。随着 SiO_2 浓度升高, FWHM 降低至 36.2 nm , 同时 J-O 理论计算得到的受激发射截面提高至 $2.04 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ 。研究结果表明, 含有低浓度 SiO_2 的掺钕钙铝酸盐激光玻璃有望用于超短脉冲激光领域。

参考文献:

[1] STICKLAND D, MOUROU G. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 1985, **55**(6): 447–449.

[2] PERRY M D, PENNINGTON D, SYUART B C, *et al.* Petawatt laser pulses. *Optical Letters*, 1999, **24**(3): 160–162.

[3] SUNG J H, LEE S K, YU T J, *et al.* 0.1 Hz 1.0 PW Ti:sapphire laser. *Optical Letters*, 2010, **35**(18): 3021–3023.

[4] FRANCOIS L, SEBASTIEN L, OLIVIER C, *et al.* High Energy

- 1 Hz Titanium Sapphire Amplifier For Petawatt Class Lasers. Solid State Lasers XXI: Technology and Devices, 2012: 823513.
- [5] XU Z Z, YANG X D, LENG Y X, *et al.* High-power output from a compact OPCPA laser system. *Chinese Optical Letters*, 2003, **1**(1): 24–27.
- [6] ERHARD W G, MARTINEZ M, BLAKENEY J, *et al.* Demonstration of a 1.1 petawatt laser based on a hybrid optical parametric chirped pulse amplification/mixed Nd:glass amplifier. *Applied Optics*, 2010, **49**(9): 1676–1681.
- [7] DE SOUSA D F, NUNES L A O, ROHLING J H, *et al.* Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass. *Applied Physics B*, 2003, **77**(1): 59–63.
- [8] BAESSO M L, BENTO A C, DUARTE A R, *et al.* Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: thermomechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**(12): 8112–8118.
- [9] XU R R, XU L, HU L L, *et al.* Structural origin and laser performance of thulium-doped germanate glasses. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **115**(49): 14163–14167.
- [10] HRUBÝ A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 1972, **22**(11): 1187–1193.
- [11] NEUVILLE D R, CORMIER L, MASSIOT D. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: effects of composition determined by 27Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, 2006, **229**(1/2/3): 173–185.
- [12] CORMIER L, NEUVILLE D R, CALAS G. Relationship between structure and glass transition temperature in low-silica calcium-aluminosilicate glasses: the origin of the anomaly at low silica content. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(8): 2292–2299.
- [13] NOVATSKI A, STEIMACHER A, MEHINA A N, *et al.* Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO-MgO aluminosilicate glasses. *Journal of Applied Physical*, 2008, **104**(9): 094910–1–8.
- [14] NEUVILLE D R, CORMIER L, MASSIOT D. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A 27Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, **68**(24): 5071–5079.
- [15] DING J, CHEN Y K, WEI C, *et al.* Effect of P₂O₅ addition on the structural and spectroscopic properties of sodium aluminosilicate glass. *Chinese Optical Letters*, 2012, **10**(7): 071602.
- [16] THOMPSON L M, STEBBINS J F. Interaction between composition and temperature effects on non-bridging oxygen and high-coordinated aluminum in calcium aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 2013, **98**(11): 1980–1987.
- [17] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 1962, **127**(3): 750–761.
- [18] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *Journal of Chemical Physics*, 1962, **37**(3): 511–520.
- [19] ZHAO G Y, YING T, FAN H Y, *et al.* Efficient 2.7-μm emission in Er³⁺-doped bismuth germanate glass pumped by 980-nm laser diode. *Chinese Optical Letters*, 2012, **10**(9): 091601.
- [20] HU L L, CHEN S B, TANG J P, *et al.* Large aperture N31 neodymium phosphate laser glass for use in a high power laser facility. *High Power Laser Science and Engineering*, 2014, **2**(1): 1–6.
- [21] GREG R H, ERHARD W G, MIKAEL D M, *et al.* Broad-spectrum neodymium-doped laser glasses for high-energy chirped-pulse amplification. *Applied Optics*, 2007, **46**(21): 4813–4819.