

# Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 共掺镱铋酸盐玻璃 1.47 μm 发光特性和能量传递的研究\*

石冬梅 张勤远† 杨钢锋 姜中宏

(特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室,华南理工大学光通信材料研究所,广州 510640)

(2006年5月20日收到,2006年10月27日收到修改稿)

报道了 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 共掺的镱铋酸盐玻璃 14Ca<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20GeO<sub>2</sub>-31PbO-10PbF<sub>2</sub> 玻璃 1.47 μm(S 波段)发光和能量传递特征,应用 Judd-Ofelt 理论计算了玻璃的强度参数 Ω<sub>t</sub>(t=2,4,6),自发辐射概率 A,荧光分支比 β,荧光辐射寿命 τ 等各项光谱参数以及有效荧光 linewidth Δλ<sub>eff</sub> 和峰值发射截面 σ<sub>e</sub><sup>peak</sup>. 通过测量荧光光谱和荧光寿命研究了 Ho<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度对 Tm<sup>3+</sup> 离子 1.47 μm 波段发光性能的影响,分析了 Tm<sup>3+</sup> 和 Ho<sup>3+</sup> 之间的能量传递过程. 结果表明一定浓度内 Ho<sup>3+</sup> 的共掺迅速降低了 Tm<sup>3+</sup> <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级的粒子数,而对 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级粒子数影响不大,从而降低了 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 和 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级间布居数反转的难度,极大地提高了 1.47 μm 发光效率. 研究表明镱铋酸盐玻璃是适用于 S 波段光纤放大器的一种潜在基质材料,而掺杂一定浓度的 Ho<sup>3+</sup> 离子有利于提高 Tm<sup>3+</sup> 离子在 1.47 μm 波段的发光效率.

关键词:重金属氧化物玻璃,光谱性质, Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 离子,能量传递

PACC: 7840, 2110J, 4270C

## 1. 引言

随着互联网及其他数据传输业务的迅速增长,光通信传输容量和传输速率也在不断增长,而这些变化对光纤放大器的可利用带宽提出了更高要求. 目前,掺铒光纤放大器(EDFA)和掺镨光纤放大器(PDFA)分别可以实现 1.53 μm 和 1.30 μm 波段信号放大,而掺铽光纤放大器(TDFA)可将通信窗口拓宽到 S 波段(1460—1530 nm)<sup>[1-4]</sup>. 为了充分利用石英基光纤 1.30—1.65 μm 的低损耗窗口,开发适合于在 S 波段放大的 TDFA 正处于通信领域研究的热点阶段<sup>[5,6]</sup>. 然而,由于与 Tm<sup>3+</sup> 结构相关的一些本征问题,如与 1.47 μm 发光相关的 Tm<sup>3+</sup> 的上发射能级 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 寿命比次低能级 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 态寿命短很多;且当 Tm<sup>3+</sup> 浓度较高时,由于交叉弛豫(<sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>4</sub>)使 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的寿命迅速降低<sup>[7-9]</sup>. 这些问题使得利用 TDFA 实现 S 波段的光放大会遇到一定困难. 此外,由于 Tm<sup>3+</sup> 的 <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub> 能级间能隙较小(4300 cm<sup>-1</sup>), <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能

级粒子很容易通过多声子弛豫无辐射跃迁到相邻较低的 <sup>3</sup>H<sub>5</sub> 能级,所有这些现象均使 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 和 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级间布居反转变得困难. 以往,人们常常通过选择如氟化物、碲酸盐等低声子能量玻璃作为基质材料来解决这些问题<sup>[9-12]</sup>. 但由于此类玻璃化学稳定性较差,制备工艺复杂等,在实用化方面仍存在很多问题,而碲酸盐玻璃在光纤拉制时易析晶<sup>[12]</sup>. 探索和研究 TDFA 新材料及其物理、化学和光学光谱特性依然是当前研究焦点之一.

在具有优异物理化学性能的镱铋酸盐玻璃中掺入稀土元素,玻璃显示出良好的光学性能,这为它作为光纤放大器理想基质材料提供了坚实的基础. 其中,特别是 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO (GBP) 玻璃因具有高的折射率 (>2.3),优异的红外透射性能(红外吸收截止波长限于 8 μm),良好的热稳定性以及远低于传统硅酸盐和磷酸盐氧化物玻璃的声子能量 (~550 cm<sup>-1</sup>) 等优异的光学性能而受到人们的广泛关注<sup>[13-16]</sup>. 高的折射率和低的声子能量有助于降低无辐射跃迁概率和提高稀土离子的发射截面,这使

\* 国家自然科学基金(批准号 50472053),教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号 04-0823),广东省自然科学基金(批准号 04020036)及广州市科技计划项目(批准号 2006J1-C0491)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: qy Zhang@scut.edu.cn

得提高  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $1.47 \mu\text{m}$  波段发光效率成为可能<sup>[17,18]</sup>. 因此镱酸盐玻璃是目前掺铥光纤放大器最具潜力光纤玻璃材料之一和研究热点.

据报道,一些镧系离子与  $\text{Tm}^{3+}$  共掺可降低 $^3\text{F}_4$ 能级的粒子数,其中  $\text{Ho}^{3+}$  的作用最为显著<sup>[11,13]</sup>. 在前期研究中我们已经对  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  (GGBPF) 玻璃进行了详细研究<sup>[19]</sup>,发现  $\text{GeO}_2$  的加入显著地提高了 GBP 玻璃热稳定性,并可使玻璃紫外截止波长蓝移;  $\text{PbF}_2$  部分替代  $\text{PbO}$  提高了  $1.47 \mu\text{m}$  发射性能并增加了  $\text{Tm}^{3+}$   $^3\text{H}_4$  能级的寿命. 本文以 GGBPF 玻璃为基质,研究了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  离子掺杂玻璃的光谱性能,利用 Judd-Ofelt (JO) 理论计算了  $\text{Tm}^{3+}$  的光谱参数,探讨了  $\text{Ho}^{3+}$  离子的掺杂浓度对  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $1.47 \mu\text{m}$  发光性能的影响,并研究了两者之间的能量传递过程,为进一步研究用于 S 波段放大器的掺铥重金属氧化物玻璃打下了良好基础.

## 2. 实 验

玻璃摩尔组成为  $(100-x-y) \times 14\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}20\text{GeO}_2\text{-}31\text{PbO}\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Ho}_2\text{O}_3$  (mol%) ( $x = 1$  时  $y = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  和  $0.7$ ;  $y = 1$  时  $x = 0.1, 0.5, 0.7$  和  $1.0$ ) 和  $(100-x) \times 14\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}20\text{GeO}_2\text{-}31\text{PbO}\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3$  (mol%) ( $x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7$  和  $1.0$ ). 样品制备所需原料为分析纯的  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  以及纯度大于 99.99% 的稀土  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . 按配方称取混合料 15 g, 充分混合并搅拌均匀后放入坩埚于  $1000^\circ\text{C}$  的硅炭棒电炉中熔制,熔制时间为 20—30 min, 将熔融液体倒入预热的不锈钢模具中成型后再放入马弗炉中退火. 将退火后的玻璃研磨抛光,制成  $20 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$  的样品. 密度测试采用排水失重法. 吸收光谱采用 Perkin-Elmer Lambda-900 UV/VIS/NIR 型分光光度计测量,测量范围为 350—2200 nm. 荧光光谱采用法国 J-Y 公司 Triax 320 型荧光光谱仪测量,采用波长为 808 nm 的激光二极管 (LD) 作为抽运源,用 PbSe 探测仪 (1000—5000 nm) 接收,信号经锁相放大器放大后记录.  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_4$  能级寿命的测量应用 808 nm LD 做激发源, InGaAs 探测仪 (800—1650 nm) 接收,通过示波器记录的衰减曲线可直接读出其寿命. 所有测试均在室温下进行.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 吸收光谱和 JO 理论

图 1 给出了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺的 GGBPF 玻璃 ( $x = 1, y = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  和  $0.7$ ) 的吸收光谱,相应的激发态能级也标示于图中. 由图 1 可见,  $\text{Tm}^{3+}$  离子在 GGBPF 玻璃中有 5 个主要吸收带,分别位于 1700, 1212, 793, 687 和 662 nm 处; 随  $\text{Ho}^{3+}$  离子浓度增加,它的各吸收峰逐渐显现,并可看到  $\text{Ho}^{3+}$  离子位于 1952, 1168, 643, 538 和 486 nm 处的 5 个吸收峰,而  $\text{Tm}^{3+}$  的各吸收峰形状和强度无明显变化. 另外,  $\text{Tm}^{3+}$  离子在 GGBPF 玻璃中的谱线形状、峰值位置与其他玻璃基质中的吸收图是相似的<sup>[20,21]</sup>. 由吸收光谱确定的  $\text{Tm}^{3+}$  离子及  $\text{Ho}^{3+}$  离子在此玻璃系统中的能级图见图 2.

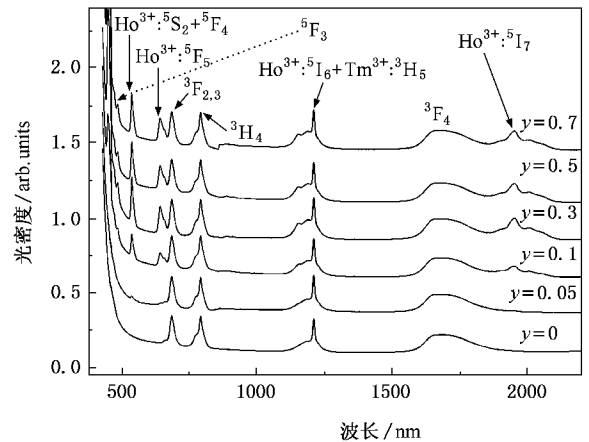
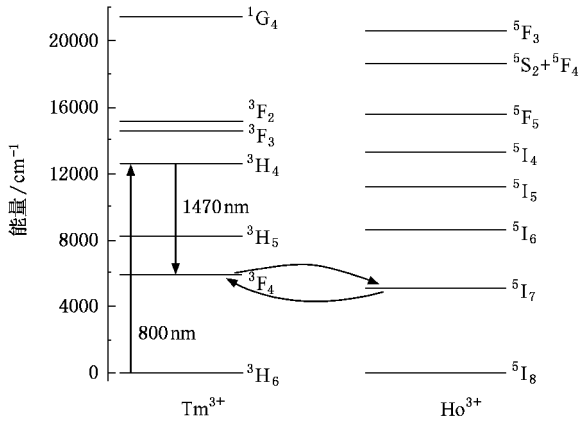


图 1  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺的 GGBPF 玻璃 ( $x = 1, y = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  和  $0.7$ ) 的吸收光谱

JO 理论<sup>[22]</sup>常用来计算稀土离子在基质中的光谱参数,如强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), 自发辐射跃迁概率  $A$ , 荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  等. 根据 JO 理论, 玻璃 ( $x = 1, y = 0$ ) 的  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) 分别为  $2.44 \times 10^{-20}$ ,  $0.42 \times 10^{-20}$  和  $0.73 \times 10^{-20}/\text{cm}^2$ . 一般而言,  $\Omega_2$  与玻璃的结构和配位场的对称性, 有序性有密切的关系,  $\Omega_2$  越大, 玻璃的共价性越强, 反之玻璃的离子性越强; 而  $\Omega_6$  与玻璃的刚性有关<sup>[23]</sup>. 另外, 强度参数与稀土离子在基质中的本征环境也有关. 通常传统氧化物玻璃有大的  $\Omega_2$  和小的  $\Omega_6$ , 典型的氧化物玻璃中的  $\Omega_2$  的值在  $4.0\text{--}6.0 \times 10^{-20}/\text{cm}^2$  之间<sup>[10,11]</sup>. 表 1 给出了  $\text{Tm}^{3+}$  离子在各种基质中的  $\Omega_t$

图2 GGBPF玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  的能级以及能量传递过程

值.与传统氧化物玻璃和碲酸盐玻璃相比,GGBPF玻璃中  $\Omega_2$  值低至  $2.44 \times 10^{-20}/\text{cm}^2$ ,这充分说明了镱铋酸盐玻璃有较强的离子性.

表1  $\text{Tm}^{3+}$  在各种基质玻璃中的  $\Omega_i$  值

玻璃	$\Omega_2/(10^{-20}/\text{cm}^2)$	$\Omega_4/(10^{-20}/\text{cm}^2)$	$\Omega_6/(10^{-20}/\text{cm}^2)$
硼酸盐 <sup>[10]</sup>	5.42	2.78	1.66
磷酸盐 <sup>[10]</sup>	5.88	2.88	0.71
氟化物 <sup>[10]</sup>	2.02	1.56	1.10
锗酸盐 <sup>[10]</sup>	3.22	1.25	0.65
碲酸盐 <sup>[11]</sup>	4.69	1.83	1.14
本工作	2.44	0.42	0.73

表2 单掺 1 mol%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  下  $\text{Tm}^{3+}$  离子的自发辐射概率  $A$ 、跃迁分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$ 

能级跃迁	波数/ $\text{cm}^{-1}$	$A_{\text{el}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$A/\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\mu\text{s}$
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	5881	488.00		488.00	100	2049.2
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$	8247	487.18	207.28	694.46	99.38	1431
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	2366	4.34		4.34	0.62	
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	12607	2561.26		2561.26	90.60	353.7
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	6726	202.43		202.43	7.16	
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	4360	26.05	37.31	63.36	2.24	
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$	14553	3806.31		3806.31	77.93	204.7
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	8672	138.88	235.91	374.79	7.67	
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	6305	696.30		696.30	14.16	
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	1945	6.90		6.90	0.14	
$^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	15108	1510.26		1510.26	45.48	301.1
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	9227	1365.78		1365.78	41.13	
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	6860	412.38		412.38	12.42	
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	2501	32.32		32.32	0.97	
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	555	0.016	0.09	0.1017	0.00	

表2列出了  $x=1, y=0$  时计算得到的  $\text{Tm}^{3+}$  离子的一系列光谱参数,如自发辐射概率、荧光分支比以及辐射寿命等.由表2可知  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5, ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6$  跃迁的荧光分支比分别为 2.24%、7.16%、90.60%,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  辐射跃迁的荧光分支比与  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁的荧光分支比相差一个数量级.因此,直接激发  $\text{Tm}^{3+}$  离子至  $^3\text{H}_4$  能级引起的  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  跃迁的概率很小,由  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  跃迁产生的  $1.47 \mu\text{m}$  发射为一自终止系统,这对利用  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  辐射跃迁在 S 波段放大是十分不利的.文献[11]指出,可以通过  $\text{Ho}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  等稀土离子的共掺来改变这种不利现象.

### 3.2. 荧光光谱和寿命分析

图3为  $808 \text{ nm}$  抽运下  $\text{Tm}^{3+}$  单掺的 GGBPF 玻璃 ( $x=0.1, 0.2, 0.5, 0.7$  和  $1.0$ ) 经  $1.80 \mu\text{m}$  归一化后的荧光光谱图,内插图为根据吸收光谱确定的部分能级图及  $\text{Tm}^{3+}$  离子自身间的交叉弛豫过程示意图.由图3知在  $1300\text{--}2200 \text{ nm}$  范围内存在  $1.47$  和  $1.80 \mu\text{m}$  两个发射峰,从图3内插图可以看出这两个发射峰分别对应于  $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  和  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  的能级跃迁,并且  $1.80 \mu\text{m}$  发射峰强度明显高于  $1.47 \mu\text{m}$  发射峰强,这不利于 TDFA 在 S 波段放大.图4是不同  $\text{Tm}^{3+}$  浓度下的  $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{H}_4$  能级寿命及  $I_{1.47}/I_{1.80}$  强

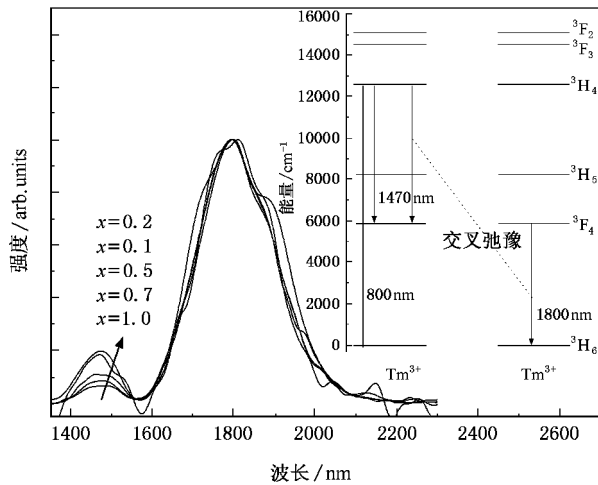


图3 808 nm 抽运下  $Tm^{3+}$  单掺的 GGBPF 玻璃 ( $x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7$  和  $1.0$ ) 在  $1.80 \mu m$  处归一化后的荧光光谱 (插图为  $Tm^{3+}$  离子部分能级图及自身间的交叉弛豫过程)

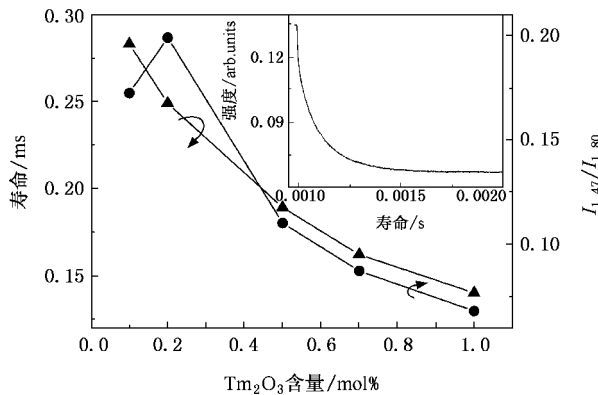


图4  $Tm^{3+}$  单掺的 GGBPF 玻璃 ( $x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7$  和  $1.0$ ) 的  $Tm^{3+} : ^3H_4$  能级的寿命变化图及其  $I_{1.47}/I_{1.80}$  强度比变化 (插图为示波器记录的荧光衰减曲线)

度比变化.分析图3 A 发现,随着  $Tm^{3+}$  浓度的增大,其  $I_{1.47}/I_{1.80}$  呈先升高后降低的趋势;当  $Tm_2O_3$  掺杂量为  $0.2 \text{ mol}\%$  时,  $I_{1.47}/I_{1.80}$  达到最高.而后随着  $Tm^{3+}$  浓度增大,由于  $Tm^{3+}$  与  $Tm^{3+}$  离子之间的交叉弛豫 ( $^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4$ ) 而导致其  $I_{1.47}/I_{1.80}$  荧光强度比明显降低.一般而言,  $Tm^{3+}$  离子间的交叉弛豫依赖于离子间距<sup>[7]</sup>.当稀土离子掺杂浓度较高时(在本实验中为  $1.0 \text{ mol}\%$ ),  $Tm^{3+}$  与  $Tm^{3+}$  间交叉弛豫 ( $^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4$ ) 的作用导致了荧光猝灭现象,使  $I_{1.47}/I_{1.80}$  强度比明显降低,因此,  $Tm^{3+}$  的掺杂浓度在一定范围内才能提高  $1.47 \mu m$  发光.

图5 为  $808 \text{ nm}$  抽运下  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$  共掺的 GGBPF 玻璃 ( $y = 1, x = 0.1, 0.5, 0.7$  和  $1.0$ ) 在  $1.47 \mu m$  处归

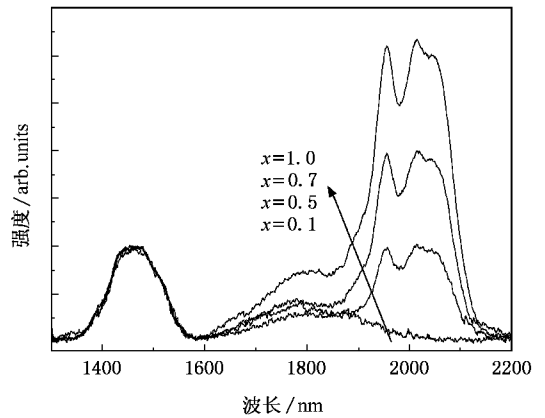


图5  $808 \text{ nm}$  抽运下  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$  共掺的 GGBPF 玻璃 ( $y = 1, x = 0.1, 0.5, 0.7$  和  $1.0$ ) 在  $1.47 \mu m$  处归一化后的荧光光谱图

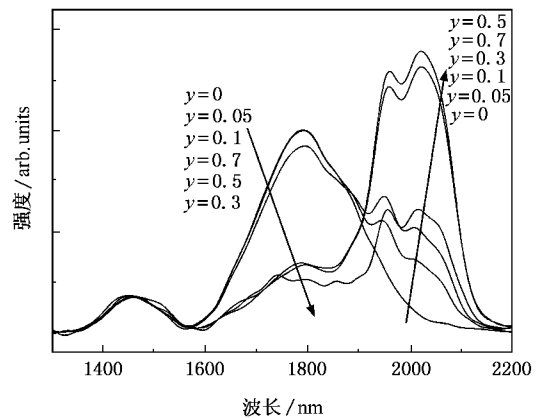


图6  $808 \text{ nm}$  抽运下  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$  共掺的 GGBPF 玻璃 ( $x = 1, y = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  和  $0.7$ ) 在  $1.47 \mu m$  处归一化后的荧光光谱图

一化后的荧光光谱图.从图5中可以看到,在  $Ho_2O_3$  掺杂量固定为  $1.0 \text{ mol}\%$  时,随着  $Tm_2O_3$  含量的增加,源于  $Ho^{3+} : ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  跃迁的  $2.02 \mu m$  峰强度迅速升高,这表明在  $Tm^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  离子间存在  $Tm^{3+} : ^3F_4 \rightarrow Ho^{3+} : ^5I_7$  的正向能量传递;而  $Tm^{3+}$  离子  $1.80 \mu m$  峰强度的增长则说明了  $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$  的正向能量传递是不完全的,在稀土离子间极可能存在着  $Ho^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  的逆向能量传递.

图6 为  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$  共掺 GGBPF ( $x = 1, y = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  和  $0.7$ ) 玻璃在  $1.47 \mu m$  处归一化后的荧光光谱图.结合图2和图6分析发现,在  $1300-2200 \text{ nm}$  范围内共存在  $1.47, 1.80$  和  $2.02 \mu m$  三个发射带,分别对应于  $Tm^{3+}$  离子  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  和  $Ho^{3+}$  的  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  跃迁.从图6中可看到  $Tm^{3+}$  离子的  $1.47 \mu m$  发射光谱的中心波长为  $1465 \text{ nm}$ , 荧光

半高宽(FWHM)高达  $\sim 126 \text{ nm}$ , 这明显高于硝酸盐和氟化物玻璃 FWHM<sup>[21, 24]</sup>, 而高的 FWHM 则有益于提高宽带放大器品质. 另外, 荧光光谱的分析表明当  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  含量增加到 0.3 mol% 时,  $\text{Tm}^{3+}$  离子 1.80  $\mu\text{m}$  峰强度迅速下降, 而  $\text{Ho}^{3+}$  离子 2.02  $\mu\text{m}$  处的峰强度呈明显增强趋势. 这说明  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4 \rightarrow \text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$  之间的正向能量传递逐渐增强, 从而极大地降低了  $^3\text{F}_4$  能级的粒子数, 提高了 1.47  $\mu\text{m}$  波段的发光效率. 随  $\text{Ho}^{3+}$  离子浓度进一步增大到 0.7 mol%,  $\text{Tm}^{3+}$  离子 1.80  $\mu\text{m}$  的发射峰呈轻微加强趋势, 而  $\text{Ho}^{3+}$  离子 2.02  $\mu\text{m}$  处的峰强度呈现先升高再降低的趋势, 这表明  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  之间不仅存在着正向能量传递而且存在着  $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7 \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$  的逆向能量传递. 在  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  掺到 0.5 mol% 时仍以  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4 \rightarrow \text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$  正向能量传递为主, 从而  $^3\text{F}_4$  能级的粒子数并未得到大量的积累. 但当  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  掺到 0.7 mol% 时, 2.02  $\mu\text{m}$  发射峰强的下降和 1.80  $\mu\text{m}$  的发射峰强度的少许增强, 说明此时能量传递以  $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7 \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$  逆向能量传递方式为主. 因此在  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺的 GGBPF 玻璃中  $\text{Ho}^{3+}$  的浓度须控制在一定范围内才能使  $\text{Tm}^{3+}$  1.47  $\mu\text{m}$  的发光效率得到加强.

表 3 不同含量 ( $x=1, y=0, 0.1, 0.3, 0.5$  和  $0.7$ )  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  掺杂时,  $\text{Tm}^{3+}$  在 GGBPF 玻璃中 FWHM,  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ,  $\sigma_e^{\text{peak}}$  及  $\sigma_e^{\text{peak}} \times \text{FWHM}$  值

掺杂 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 含量(mol%)	0	0.1	0.3	0.5	0.7
FWHM/nm	120	123	119	126	123
$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	119	117	116	121	119
$\sigma_e^{\text{peak}}/10^{-21} \text{ cm}^2$	1.80	1.75	1.83	1.72	1.75
$\sigma_e^{\text{peak}} \times \text{FWHM}/10^{-32}$	2.16	2.15	2.18	2.17	2.15

荧光半高宽(FWHM)和峰值发射截面( $\sigma_e^{\text{peak}}$ )是衡量光纤放大器带宽和增益性能的重要参数, 其中光纤放大器的带宽特性可以用  $\sigma_e^{\text{peak}} \times \text{FWHM}$  的乘积来衡量, 乘积越大, 带宽特性越好. 在 GGBPF 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子 1.47  $\mu\text{m}$  发射的 FWHM,  $\sigma_e^{\text{peak}}$ ,  $\sigma_e^{\text{peak}} \times \text{FWHM}$  值如表 3 所示. 从表 3 可看到, 峰值发射截面值在  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  为 0.3 mol% 时达到  $1.83 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 与文献 7 报道的数据相当. 随  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  的掺杂量增加到 0.7 mol%,  $\sigma_e^{\text{peak}} \times \text{FWHM}$  的乘积基本不发生变化, 由此可见, 在本试验中  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  的共掺并不会降低放大器的增益性能.

图 7 表示掺杂  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  为 1 mol% 时, 不同  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  含量对  $\text{Tm}^{3+}$  离子 1.47 和 1.80  $\mu\text{m}$  强度比及  $\text{Tm}^{3+}$  离

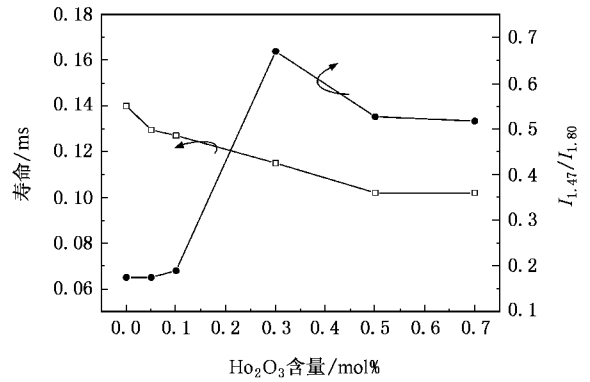


图 7  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺的 GGBPF 玻璃 ( $x=1, y=0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  和  $0.7$ ) 的  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$  能级的寿命变化图及其  $I_{1.47}/I_{1.80}$  强度比率变化

子  $^3\text{H}_4$  能级寿命的影响. 从图 7 可以看出, 随  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  含量增加, 其  $I_{1.47}/I_{1.80}$  强度比呈现先增加后下降的趋势; 当  $y=0.3$  时,  $I_{1.47}/I_{1.80}$  比值达到最大, 此时 1.47  $\mu\text{m}$  发光效率最高. 另外随  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  含量从 0 mol% 增加到 0.7 mol%,  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_4$  能级的寿命从 0.140 ms 下降到 0.102 ms, 仅下降了 27%, 远小于  $^3\text{F}_4$  能级寿命降低 (约 92%)<sup>[6]</sup>. 结合图 2, 6 和 7 的分析可知,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  的掺杂使  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$  能级的粒子数迅速降低, 而  $^3\text{H}_4$  能级的粒子数仅有轻微减少, 从而使  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$  和  $^3\text{F}_4$  能级间更易实现粒子数反转. 由于  $\text{Ho}^{3+}$  在抽运波长 808 nm 或信号光 1470 nm 处无吸收, 并能有效降低  $\text{Tm}^{3+}$  离子 1.47  $\mu\text{m}$  跃迁的下能级  $^3\text{F}_4$  能级的粒子数, 成功的解决了  $\text{Tm}^{3+}$  在 1.47  $\mu\text{m}$  发光时易出现的自终结问题. 因此, 在 GGBPF 玻璃中掺杂一定浓度的  $\text{Ho}^{3+}$  能有效地提高  $\text{Tm}^{3+}$  离子 1.47  $\mu\text{m}$  发光.

## 4. 结 论

分析了铽铋酸盐玻璃的光谱性能. 应用 JO 理论计算了玻璃的各个光谱参数, 并对不同基质玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子强度参数  $\Omega_i$  进行了比较.  $\text{Tm}^{3+}$  离子的强度参数  $\Omega_2$  低至  $2.44 \times 10^{-20}/\text{cm}^2$ , 表明 GGBPF 玻璃呈现强离子性. 荧光光谱的分析表明,  $\text{Tm}^{3+}$  离子在铽铋酸盐玻璃中具有比在硝酸盐玻璃和氟化物玻璃中更宽的 1.47  $\mu\text{m}$  波段发射荧光半高宽 ( $\sim 126 \text{ nm}$ ).  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺样品的荧光光谱表明, 在  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$  与  $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$  能级间存在能量传递. 分析  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  对光谱性能和荧光寿命的影响发现, 在  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Ho}^{3+}$  之

间存在的能量传递( $Tm^{3+} : ^3F_4 \rightarrow Ho^{3+} : ^5I_7$ )降低了  $Tm^{3+} : ^3F_4$  能级粒子数而对  $^3H_4$  能级粒子数无太大影响. 特别是当  $Ho_2O_3$  掺杂为 0.3 mol% 时,  $Tm^{3+}$  离子  $^3F_4$  态粒子数得到了极大的降低, 从而显著增强

1.47  $\mu m$  发光. 结果表明 GGBPF 玻璃是一种用于 TDFA 1.47  $\mu m$  发光的合适基质材料, 而  $Ho_2O_3$  则是一种有效提高 1.47  $\mu m$  发光的稀土共掺物.

- [ 1 ] Desurvire E 1994 *Phys. Today*. Jan. 20
- [ 2 ] Whitley T 1994 *Proc. ECOC*. Sept. 939
- [ 3 ] Dai S X, Xu T F, Nie Q H *et al* 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 1479 (in Chinese) [ 戴世勋、徐铁峰、聂秋华等 2006 物理学报 **55** 1479 ]
- [ 4 ] Yang G F, Zhang Q Y, Shi D M *et al* 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2613 (in Chinese) [ 杨钢锋、张勤远、石冬梅等 2006 物理学报 **55** 2613 ]
- [ 5 ] Komukai T, Yamamoto T, Sugawa T, Miyajima Y 1995 *IEEE J. Quantum. Electron.* **31** 1880
- [ 6 ] Man S Q, Wong S F, Pun E Y B, Chung P S 2004 *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 313
- [ 7 ] Yamauchi H, Murugan G S, Ohishi Y 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7212
- [ 8 ] Shin Y B, Kim J H, Kim Y S, Heo J 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 2515
- [ 9 ] Braud A, Girard S, Doualan J L *et al* 1998 *IEEE J. Quantum. Electron.* **34** 2246
- [ 10 ] Yeh D C, Petrin R R, Sibley W A *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 80
- [ 11 ] Tanabe S 2001 *Rare-Earth-Doped Materials and Device V, Proc. SPIE*. **4282** 85
- [ 12 ] Shi O, Ohishi Y, Moyi A, Yamad M *et al* 2002 *U. S. Patent* 6356387
- [ 13 ] Song J H, Heo J, Park S H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9441
- [ 14 ] Dumbaugh W H, Lapp J C 1992 *J. Am. Ceram. Soc.* **75** 2315
- [ 15 ] Kharlamov A A, Almeida R M, Heo J 1996 *J. Non-Cryst. Solids.* **202** 233
- [ 16 ] Miyagi F, Sakka S 1991 *J. Non-Cryst. Solids.* **134** 77
- [ 17 ] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E 1994 *Opt. Mater.* **3** 187
- [ 18 ] Zhang Q Y, Li T, Jiang Z H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 171911  
Zhang Q Y, Li T, Jiang Z H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 033510
- [ 19 ] Shi D M, Zhang Q Y, Zhang Q Y, Yang G F *et al* 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 478
- [ 20 ] Tanabe S, Tamai K, Hirao K *et al* 1993 *Phys. Rev B.* **47** 2507
- [ 21 ] Dai S X, Yang J H, Li S G *et al* 2003 *Acta. Opt. Sin.* **23** 107 (in Chinese) [ 戴世勋、杨建虎、李顺光等 2003 光学学报 **23** 107 ]
- [ 22 ] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750  
Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [ 23 ] Jorgensen C K, Reisfeld R 1983 *J. Less-Comm. Met.* **93** 107
- [ 24 ] Adam J L 2002 *Chem. Rev.* **102** 2461

# Spectroscopic properties and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ - codoped $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ glasses for 1.47 $\mu\text{m}$ luminescence \*

Shi Dong-Mei Zhang Qin-Yuan<sup>†</sup> Yang Gang-Feng Jiang Zhong-Hong

( Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology ,

Ministry of Education and Institute of Optical Communication Materials , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China )

( Received 20 May 2006 ; revised manuscript received 27 October 2006 )

## Abstract

This paper reports on the spectroscopic properties and energy transfer of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  -codoped 14 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -25 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -20 $\text{GeO}_2$ -31 $\text{PbO}$ -10 $\text{PbF}_2$  glasses. The Judd-Ofelt intensity parameters  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), spontaneous-emission probability, branch ratio and radiative lifetime of each level of  $\text{Tm}^{3+}$  have been calculated by Judd-Ofelt theory. The effective bandwidth and peak emission cross-section of the  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  transition (1.47  $\mu\text{m}$ ) of  $\text{Tm}^{3+}$  have also been obtained. Codoping of  $\text{Ho}^{3+}$  significantly decreased the population of  $^3\text{F}_4$  level of  $\text{Tm}^{3+}$ , while the population of  $^3\text{H}_4$  level of  $\text{Tm}^{3+}$  reduced slightly. Our results indicate that GGBPF glass is a promising candidate for 1.47  $\mu\text{m}$  optical amplifiers, and  $\text{Ho}^{3+}$  is an effective codopant to enhance the 1.47  $\mu\text{m}$  luminescence.

**Keywords** : heavy metal glass , spectroscopic properties ,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  ion , energy transfer

**PACC** : 7840 , 2110J , 4270C

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50472053 ), the New Century Excellent Talent Program in University ( Grant No. 04-0823 ), the Department of Science and Technology of Guangdong ( Grant No. 04020036 ) and the Department of Science and Technology of Guangzhou ( Grant No. 2006J1-C0491 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : qy Zhang@scut.edu.cn