

Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺碲酸盐玻璃的 2.0 μm 发光特性及能量传递*

陈敢新 张勤远† 杨钢锋 杨中民 姜中宏

(华南理工大学特种功能材料及制备新技术教育部重点实验室 华南理工大学光通讯材料研究所, 广州 510641)

(2006 年 10 月 12 日收到 2006 年 11 月 4 日收到修改稿)

研究了 Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-ZnO 玻璃在 808 nm 激光二极管抽运下的 2.0 μm 发光特性及 Tm³⁺ 与 Ho³⁺ 之间的能量传递. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Ho³⁺ 在碲酸盐玻璃中的谱线强度参量 Ω_t (t = 2, 4, 6) 自发辐射概率 A_r、辐射寿命 τ_r 等. 计算了 Ho³⁺ 的吸收截面 σ_a(λ) 和受激发射截面 σ_e(λ). 结果表明, 碲酸盐玻璃中 Tm³⁺ → Ho³⁺ 正向能量传递系数大约是 Tm³⁺ ← Ho³⁺ 反向能量传递系数的 18 倍. Ho³⁺ 离子的 ⁵I₇ 能级的寿命为 3.9 ms. 2.0 μm 处的最大发射截面为 9.15 × 10⁻²¹ cm². 在 0.5 mol% Tm₂O₃ 和 0.15 mol% Ho₂O₃ 共掺的碲酸盐玻璃中能获得 2.0 μm 的最大增益. 通过比较氟化物、碲酸盐和镓铋酸盐重金属氧化物等玻璃中 Ho³⁺ 的量子效率 η = σ_e × τ_m 值和增益系数 G(λ) 等, 发现 Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺碲酸盐玻璃是一种理想的 2.0 μm 激光器用基质玻璃.

关键词: 2.0 μm 发光, 能量传递, 增益, 碲酸盐玻璃

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引言

2.0 μm 红外激光在对人眼安全的激光雷达、遥感化学传感器、地形测量、空气污染控制、激光医疗手术刀等方面有着广阔的前景和重要的应用价值^[1-6]. 自 1962 年 Johnson 等人^[7] 在掺 Ho³⁺ 的 CaWO₄ 晶体中报道了 2.0 μm 的激光输出以来, 为了获得高效、紧凑、廉价的 2.0 μm 激光光源, 人们在各类掺 Ho³⁺ 玻璃、晶体和光纤等材料方面做了大量的工作.

为获得高效的 2.0 μm 激光, 低声子能量的氟化物、硫系化物等材料一直是人们追逐的主要材料之一. 尽管氟化物具有较低的声子能量 (~ 540 cm⁻¹), 然而化学稳定性和机械性能差, 且氟化物玻璃光纤与标准石英光纤熔接困难^[4]. 硫系化物玻璃的声子能量更低 (~ 200 cm⁻¹), 但是它的稀土离子溶解浓度也较低 (~ 1 wt%)^[6]. 重金属氧化物 (如镓铋酸盐) 玻璃, 声子能量约为 500 cm⁻¹, 但稀土离子的溶解极限也只有 2.5 wt% 左右^[3, 8]. 碲酸盐玻璃的声子能量 (~ 750 cm⁻¹) 虽然比氟化物玻璃的声子能量稍高,

但它具有比氟化物玻璃更好的化学稳定性, 与标准石英光纤熔接更容易^[4, 9]. 近年来, 虽然掺铥和掺铒的碲酸盐玻璃已有较多的报道^[10-12], 但是有关掺 Ho³⁺ 碲酸盐玻璃中 2.0 μm 发光与光谱性能方面的研究仅有少量的文献^[5, 13]. 本文研究了 Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺 TeO₂-WO₃-ZnO 玻璃在 808 nm 激光二极管抽运下的 2.0 μm 发光特性及 Tm³⁺ 与 Ho³⁺ 之间的能量传递. 通过比较氟化物、重金属氧化物等玻璃中 Ho³⁺ 的量子效率 η = σ_e × τ_m 值和增益系数 G(λ) 等, 发现 Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺碲酸盐玻璃是一种理想的 2.0 μm 激光器用基质玻璃.

2. 实 验

实验制备了组分为 70TeO₂-20WO₃-10ZnO-xTm₂O₃-0.3 Ho₂O₃ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) 和 70TeO₂-20WO₃-10ZnO-0.5Tm₂O₃-yHo₂O₃ (y = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15) 的碲酸盐玻璃样品. 样品制备均采用分析纯的原料, 每次称取混合料 15 g, 充分混合后倒入铂金坩锅, 然后将坩锅放入电炉并在 850—

* 国家自然科学基金 (批准号 50602017, 50472053), 广东省自然科学基金 (批准号 D4020036, D5300221) 和教育部新世纪优秀人才资助计划 (批准号 NCET-04-0821, NCET-0823) 资助的课题.

† E-mail: qyzhang@scut.edu.cn

900℃下熔融 20 min. 最后将熔融的玻璃液浇注在预热的铜模上,放入 300—320℃的退火炉中,保温 3 h 后随炉冷却至室温. 退火后的玻璃块经切割、研磨、抛光,制成尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的样品.

用排水失重法测量密度. 吸收光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 900/UV/VIS/NIR 型分光光度仪测量,测量范围为 350—2200 nm. 采用法国 Jobin-Yvon 公司生产的 TRIAX320 型荧光光谱仪测量荧光光谱,抽运源是波长为 808 nm 的激光二极管(LD),发射信号经探测器、单色仪和光电倍增管放大后,传递到示波器,由示波器记录荧光衰减曲线. 样品的检测均在室温下进行的.

3. 实验结果与讨论

3.1. 吸收光谱和光谱参数的计算

图 1 给出了碲钨酸盐玻璃 $70\text{TeO}_2-20\text{WO}_3-10\text{ZnO}-x\text{Tm}_2\text{O}_3-0.3 \text{ Ho}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.5$) 的吸收光谱. 图中标出了各吸收峰所对应的稀土离子的能级. 由吸收光谱所确定的 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的能级图如图 2 所示.

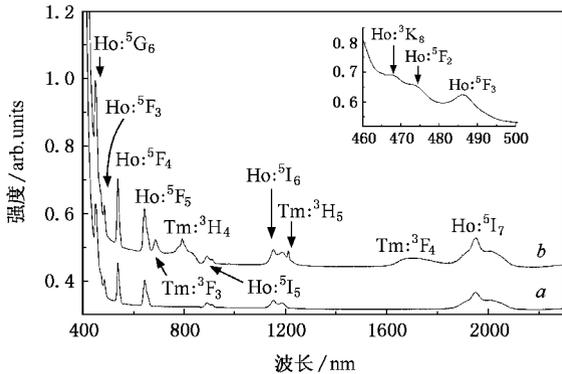


图 1 碲钨酸盐玻璃 $70\text{TeO}_2-20\text{WO}_3-10\text{ZnO}-x\text{Tm}_2\text{O}_3-0.3\text{Ho}_2\text{O}_3$ 的吸收光谱 (a) $x=0$ (b) $x=0.5$. (图中插图为曲线 b 中 460—500 nm 的部分放大图)

根据 Judd-Ofel(J-O)理论^[14,15],利用实验测定的振子强度和文献[16]的约化矩阵数据,用最小二乘法拟合可得到 Ho^{3+} 的谱线强度参量 Ω_t ($t=2, 4, 6$): $\Omega_2 = 5.26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2.28 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 2.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 利用计算得到的谱线强度参量 Ω_t 值,进一步算出谱线强度($S = S_{\text{cal}} + S_{\text{ml}}$)为 $3.309 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 能级的寿命 τ_r 约为 3.9 ms,自

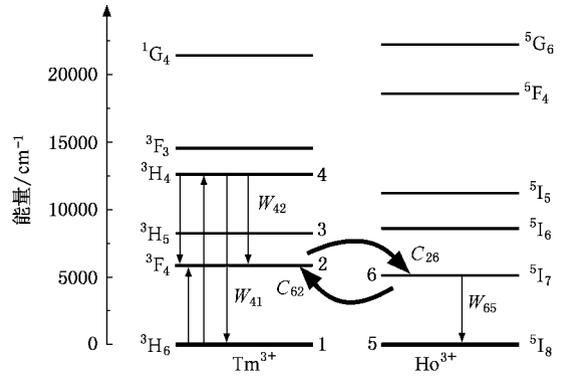


图 2 碲钨酸盐玻璃中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的能级图

发辐射概率 A_r 为 257.5 s^{-1} ,这与文献[17]报道的 283.54 s^{-1} 比较接近.

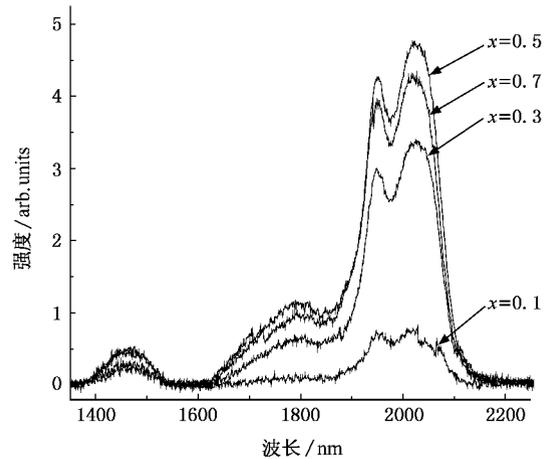


图 3 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺碲钨酸盐玻璃 $70\text{TeO}_2-20\text{WO}_3-10\text{ZnO}-x\text{Tm}_2\text{O}_3-0.3\text{Ho}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 的荧光光谱

一般认为 Ω_2 反映了基质材料的配位对称性和结构的有序性,对材料的组分变化最为敏感. Ω_2 越大,说明材料中稀土离子配位场的对称程度越低,共价性越强. Ω_4, Ω_6 与稀土离子格位的共价性有关, Ω_6 越大,表明稀土离子与阴离子的共价性越弱. Ho^{3+} 的 $2.0 \mu\text{m}$ 自发辐射概率 A_r 与 Ω_6 值的大小成正比^[2]. 因此,碲钨酸盐中 Ho^{3+} 与氟化物和其他氧化物中 Ho^{3+} 相比,有较大的 A_r 值,见表 1 和表 2.

高的量子效率 $\eta = \tau_m / \tau_{\text{cal}}$ 是衡量激光玻璃的一个重要指标. 其中, τ_m 是指试验测得的寿命, τ_{cal} 是指计算得到的寿命. 量子效率主要是由玻璃的声子能量决定的^[1,2]. 通常,声子能量越低,量子效率反而越高. 所以低声子能量的氟化物、重金属氧化物

(如镓酸盐)玻璃等具有高的量子效率,见表2.从表中可以看出,氟化物和碲酸盐玻璃的量子效率均大于1,远高于其他氧化物玻璃. σ_e 与 τ_m 之积是衡量激光玻璃的另一个重要指标,尤其对连续激光器而言,更是一个关键性的要求^[1].其中, σ_e 是指峰值发射截面.表2中氟化物玻璃的 $\sigma_e \times \tau_m$ 值最大,碲酸盐、镓酸盐和氟磷酸盐玻璃的相差不大,最小的是声子能量较高的硅酸盐玻璃.

从 η 和 $\sigma_e \times \tau_m$ 值来看,除氟化物玻璃之外,碲酸盐玻璃均优越于其他氧化物玻璃.尽管碲酸盐玻璃中 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 能级的测得寿命 $\tau_m(4.5\text{ ms})$ ^[18]小于氟化物玻璃的 τ_m ,且 $\sigma_e \times \tau_m$ 值也相对较小,但是碲

酸盐玻璃具有比氟化物玻璃更高的自发辐射率概率和受激发射截面.因此,碲酸盐玻璃有望成为掺钬激光器的一种重要基质材料.

表1 Ho^{3+} 在不同玻璃中的 Ω_i 参数值比较

	$\Omega_2/10^{-20}\text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20}\text{ cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20}\text{ cm}^2$
氟化物 ^[16]	2.43	1.67	1.84
镓铋酸盐 ^[19]	4.77	2.18	1.22
锆酸盐 ^[2]	3.3	1.14	0.17
铅硅酸盐 ^[16]	5.20	1.80	1.20
碲酸盐 ^[20]	6.92	2.81	1.42
碲酸盐	5.26	2.28	2.18

表2 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 能级在不同玻璃中的光谱性能比较

	λ_p/nm	$N/\text{wt}\%$	A_r/s^{-1}	τ_m/ms	$\sigma_e/10^{-20}\text{ cm}^{-2}$	η	$\sigma_e \times \tau_m/10^{-27}\text{ m}^2\text{ s}$
氟化物 ^[2]	2035	2	58.07	26.7	0.53	1.55	14.15
镓酸盐 ^[2]	2055	2	69.53	8.2	0.38	0.57	3.12
氟磷酸盐 ^[2]	2035	2	90.42	5.6	0.79	0.651	4.42
硅酸盐 ^[2]	2040	2	61.65	0.32	0.70	0.02	0.22
碲酸盐	2027	0.68	257.5	4.5	0.915	1.16	4.12

注: λ_p 是指峰值波长, N 表示 Ho^{3+} 离子浓度, σ_e 是指峰值发射截面.

3.2. 荧光光谱、受激发射截面和增益系数的计算

3.2.1. 荧光光谱

图3所示为808 nm LD抽运下,组分为 $70\text{TeO}_2-20\text{WO}_3-10\text{ZnO}-x\text{TM}_2\text{O}_3-0.3\text{Ho}_2\text{O}_3$ ($x=0.1,0.3,0.5,0.7$)的碲酸盐玻璃在 $2.0\ \mu\text{m}$ 附近的荧光光谱.荧光光谱清楚地表明,随着 TM_2O_3 浓度的增加, TM^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁产生的 $1.47\ \mu\text{m}$ 荧光强度变化较小, TM^{3+} 的 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁产生的 $1.8\ \mu\text{m}$ 荧光强度有少量增加,而 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁产生的 $2.0\ \mu\text{m}$ 荧光强度则急剧增大.由于 Ho^{3+} 对抽运光无明显吸收,因此 $2.0\ \mu\text{m}$ 的发光只能来源于 TM^{3+} 的能量传递.这说明 TM^{3+} 与 Ho^{3+} 之间存在着强烈的能量传递.从图中还可以看出,当 TM_2O_3 的浓度为 $0.5\ \text{mol}\%$ 时,样品中 $2.0\ \mu\text{m}$ 荧光强度最大.

3.2.2. 吸收截面和发射截面

根据测得的吸收光谱数据,利用比尔-朗伯特方程可得到吸收截面($\sigma_a(\lambda)$),计算公式如下:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{Nl}, \quad (1)$$

式中 $\log(I_0/I)$ 是指光波长为 λ 的吸收率, I_0 是指入射光强度, I 为通过长度为 l 的介质后的光强, N 是

指玻璃中单位体积内稀土离子的浓度.图4所示为 Ho^{3+} 在 $2.0\ \mu\text{m}$ 附近的吸收和发射截面,峰值位于 $1948\ \text{nm}$ 的吸收截面为 $8.06 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$.

受激发射截面($\sigma_e(\lambda)$)采用如下公式^[21]计算:

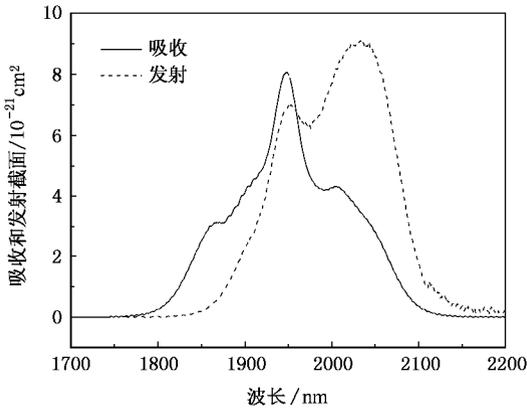
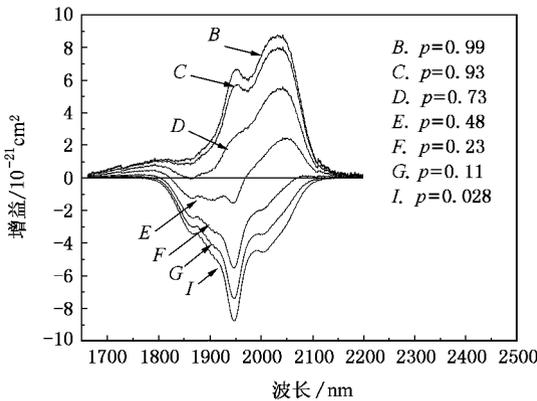
$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2} A_r g(\lambda), \quad (2)$$

A_r 是指 Ho^{3+} 的自发辐射跃迁概率, $g(\lambda)$ 是测得的 Ho^{3+} 发射光谱的归一化线形函数, c 是光速, n 是基质玻璃的折射率, λ 是发射光的波长.由图4可知,峰值位于 $2027\ \text{nm}$ 的发射截面为 $9.15 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$,这个值比镓铋酸盐玻璃($5.44 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$)^[3]和氟化物玻璃($5.3 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$)^[21]要大近一倍,但比硫化物玻璃($15.4 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$)^[6]要小些.碲酸盐玻璃中 Ho^{3+} 具有较大的吸收和发射截面主要是由于碲酸盐玻璃的高折射率^[4]和 Ho^{3+} 具有相对较高的自发辐射概率引起的,这为高效激光输出提供了有利条件.

3.2.3. 增益系数

既然 $2.0\ \mu\text{m}$ 的发光来源于 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级跃迁,增益系数应考虑到 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_8$ 基态重吸收以及这两个能级上的粒子数.净增益计算公式可由下式^[3]得到:

$$G(\lambda) = n(^5\text{I}_7)\sigma_e(\lambda) - n(^5\text{I}_8)\sigma_a(\lambda), \quad (3)$$

图4 硝酸盐玻璃中 Ho^{3+} 的 $2.0\ \mu\text{m}$ 吸收和发射截面图5 硝酸盐玻璃中 Ho^{3+} 在 $2.0\ \mu\text{m}$ 附近的增益光谱图

此处 $n(^5\text{I}_7)$, $n(^5\text{I}_8)$ 分别代表 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 和 $^5\text{I}_8$ 能级上的粒子数. 假定 Ho^{3+} 中的电子全部集中在 $^5\text{I}_7$ 和 $^5\text{I}_8$ 能级上, 则增益方程式可简化为

$$\alpha(\lambda) = N[p\sigma_e(\lambda) - (1-p)\sigma_a(\lambda)], \quad (4)$$

其中 $p = n(^5\text{I}_7)/N$, N 是指 Ho^{3+} 的总浓度, 假定不同的 p 值 (即 $^5\text{I}_7$ 能级上的反转粒子数) 就可以得到不同的 $\alpha(\lambda)/N$ 值. 图5给出了掺 Ho^{3+} 硝酸盐玻璃的 $2.0\ \mu\text{m}$ 增益光谱图. 该增益光谱图表现出与 Ho^{3+} 的 $2.0\ \mu\text{m}$ 发射光谱图相一致的特性. 图中最大增益峰值波长位于 $2027\ \text{nm}$ 处, 并伴随有 $1948\ \text{nm}$ 的尖峰. 当 $p > 0.93$ 时, 增益光谱形状与发射光谱形状相似. 当 $0.23 \leq p \leq 0.93$ 时, $1948\ \text{nm}$ 处附近的增益值快速减小, $2027\ \text{nm}$ 附近的增益值减小的速度则相对较慢. 当 $p < 0.23$ 时, 最大增益值趋向于 0, $1948\ \text{nm}$ 附近则呈现一个较大的负增益值. 随着 p 值的减小 (即 $^5\text{I}_7$ 能级上的反转粒子数降低), 位于最大增益值 ($\alpha(\lambda)/N$) 处的峰值波长朝着长波方向移动, 这是

典型的准三能级激光系统特征.

3.3. 能量转移分析

3.3.1. Tm^{3+} 之间交叉弛豫速率的计算

Tm^{3+} 吸收 $808\ \text{nm}$ 抽运光后, 通过 Tm^{3+} 之间的交叉弛豫 ($^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$), 能量集结在 $^3\text{F}_4$ 能级上, 然后通过能量共振转移, 将能量转移到 Ho^{3+} $^5\text{I}_7$ 能级上, 从而促使 $2.0\ \mu\text{m}$ 发光. 交叉弛豫速率可通过计算和测得的 Tm^{3+} $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命, 利用(5)式进行计算. 硝酸盐玻璃的声子能量 ($\sim 700\text{--}800\ \text{cm}^{-1}$)^[22] 稍大于氟化物玻璃 ($\sim 500\text{--}600\ \text{cm}^{-1}$)^[23] 的声子能量, 比磷酸盐玻璃 ($\sim 1300\text{--}1400\ \text{cm}^{-1}$) 的声子能量要小很多, 大约是 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 与 $^3\text{H}_5$ 能级之间的能级间距 ($4360\ \text{cm}^{-1}$) 的六分之一. 因此, Tm^{3+} $^3\text{H}_4$ 能级的多声子弛豫速率可忽略不计. 交叉弛豫速率可简化为(6)式:

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_{\text{cal}}} + W_{\text{MP}} + W_{\text{CR}}, \quad (5)$$

$$W_{\text{CR}} \cong \frac{1}{\tau_m} - \frac{1}{\tau_{\text{cal}}}, \quad (6)$$

τ_m 是指测得的荧光寿命, τ_{cal} 计算的荧光寿命, W_{MP} 表示多声子弛豫速率, W_{CR} 表示交叉弛豫速率. 含 $0.5\ \text{mol}\%$ Tm_2O_3 的硝酸盐中, Tm^{3+} 之间的交叉弛豫速率 W_{CR} 的计算结果见表3.

表3 计算速率方程的初始条件

参数名称	初始值	参数名称	初始值
ϕ_{808}	1.71×10^{21}	$W_{\text{CR}}/\text{s}^{-1}$	4367
$\sigma_{\text{Tm}}/\text{cm}^2$	6.83×10^{-21}	$W_{42}/\text{s}^{-1}[24]$	300
$W_{41}/\text{s}^{-1}[24]$	3100	$\tau_4/\mu\text{s}[24]$	294.12

3.3.2. 能级速率方程与能量传递

应用图2的简化能量转换模型分析 Tm^{3+} 与 Ho^{3+} 之间的能量转换时, 首先需要给定2个假设条件: 第一, 由于 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_5$ 能级上的粒子能快速无辐射跃迁到 Tm^{3+} $^3\text{F}_4$ 能级上, 因此, Tm^{3+} $^3\text{H}_5$ 能级应假定是空能级; 第二, 由于 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 能级到 $^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{S}_2$ 能级的跃迁概率非常低, 所以 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 能级的上转换也可以忽略不计. 因此, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃中, 各能级上粒子数变化的速率方程^[3]可表示如下:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & -\phi_{808}\sigma_{\text{Tm}}n_1 - Rn_4n_1 + W_{41}n_4 \\ & + C_{26}n_2n_5 - C_{62}n_1n_6 + \frac{n_2}{\tau_2}, \quad (7) \end{aligned}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = 2Rn_4n_1 + W_{42}n_4 - C_{26}n_2n_5 + C_{62}n_1n_6 - \frac{n_2}{\tau_2}, \quad (8)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = \phi_{808}\sigma_{Tm}n_1 - Rn_4n_1 - \frac{n_4}{\tau_4}, \quad (9)$$

$$n_1 + n_2 + n_4 = n_{Tm}, \quad (10)$$

$$\frac{dn_5}{dt} = -C_{26}n_2n_5 + C_{62}n_1n_6 + \frac{n_6}{\tau_6}, \quad (11)$$

$$\frac{dn_6}{dt} = C_{26}n_2n_5 - C_{62}n_1n_6 - \frac{n_6}{\tau_6}, \quad (12)$$

$$n_5 + n_6 = n_{Ho}, \quad (13)$$

式中, ϕ_{808} 是指抽运功率换算成的光子流量, σ_{Tm} 是指在 808 nm 抽运下 Tm^{3+} 的吸收截面, R (W_{CR}/n_{Tm}) 是指 Tm^{3+} 的交叉弛豫速率系数, W_{ij} , C_{ij} 是指 i 能级到 j 能级的跃迁速率和能量传递率系数, n_i , τ_i 分别代表第 i 能级上的粒子集居数和寿命. n_{Tm} , n_{Ho} 分别表示玻璃中 Tm^{3+} , Ho^{3+} 的总浓度. 方程的初始条件是 $n_1(0) = n_{Tm}$, $n_2(0) = 0$, $n_4(0) = 0$, $n_5(0) = n_{Ho}$, $n_6(0) = 0$, $\tau_6 = 3.9ms$. τ_2 是根据 Judd-Oflet 理论, 利用组分为 $70TeO_2-20WO_3-10ZnO-0.5Tm_2O_3-yHo_2O_3$ ($y = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15$) 的碲酸盐玻璃样品的吸收光谱计算得到. 其余参数见表 3.

能量传递速率系数 C_{ij} 在上述动态方程中被反复调用, 不能直接求解出来. 因此, 在理想状况下, 需要另外建立一套方程. 利用 900 nm 抽运源直接激发 Ho^{3+} 的 $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$ 能级能获得另一套方程组. 这是因为 Ho^{3+} 的 5I_6 能级能有效地将能量转移至 Tm^{3+} 的 3H_5 能级上. 然而, 能量传递过程过于复杂, 很难予以分析. 因此, 本文利用迭代法^[31], 间接求解出能量传递速率系数 C_{ij} 值, 求解结果见表 4. 从表中数据可知, 正向能量传递系数大约是反向能量传递系数的 18 倍.

表 4 正反向能量传递系数 C_{26} , C_{62} 的计算值

Tm_2O_3 浓度 /mol%	Ho_2O_3 浓度 /mol%	C_{26} / $10^{-17} cm^3 s^{-1}$	C_{62} / $10^{-17} cm^3 s^{-1}$
0.5	0.15	31.7	1.58
0.5	0.1	30.6	1.63
0.5	0.05	28.5	1.61
0.5	0.01	27.8	1.55

3.4. 能级粒子数集居密度与增益系数

将表 3 和表 4 中参数及各能级上的粒子集居数

初始值代入速率差分方程组 (7)–(13), 并利用龙格-库塔方法进行计算, 可得到 Tm^{3+} 与 Ho^{3+} 各能级上的粒子集居数随时间的变化规律, 如图 6 所示. 由图可知: 各能级上的粒子集居数经过一段时间的增加或减少后, 最后都达到稳定状态.

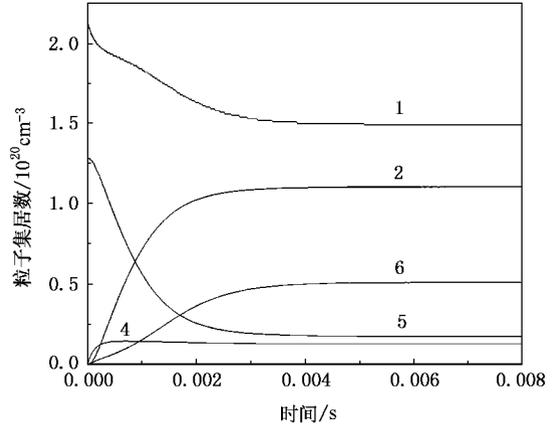


图 6 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 各能级上粒子数随时间的变化, 曲线 1, 2, 4 分别代表 Tm^{3+} 的 3H_6 , 3F_4 , 3H_4 能级上的粒子数, 5, 6 分别代表 Ho^{3+} 的 5I_8 , 5I_7 能级上的粒子数

稳态时, 考虑到各能级上的粒子集居数不再发生变化. 此时, Tm^{3+} 的 3F_4 和 Ho^{3+} 的 5I_7 能级上的粒子数就分别等于稳态时各自能级上的粒子集居数. Tm_2O_3 的含量为 0.5 mol%, Ho_2O_3 的浓度发生变化时, 利用增益式 (4) 计算的增益系数 (峰值位于 2027 nm) 随抽运功率的变化关系如图 7 所示. 从图中可以看出, 增益系数随着抽运功率的增加而增大. 当 Ho_2O_3 的浓度较低时, 较小的抽运功率即可获得增益, 但抽运功率增大时, 增益系数增加很小. 因此, 增

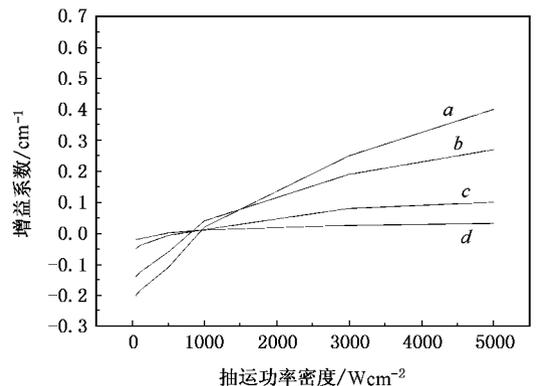


图 7 波长为 2027 nm 的增益系数与抽运功率之间的关系, Tm_2O_3 的含量为 0.5 mol%, Ho_2O_3 的含量为 (a) 0.15, (b) 0.1, (c) 0.05 (d) 0.01 mol%

益系数曲线变化比较平缓. Ho_2O_3 的浓度较高时, 输入较大的抽运功率才能获得增益, 但增益系数明显地随着抽运功率的增大而增大, 增益系数曲线比较陡峭. 从图中不难看出, $0.5 \text{ mol}\%$ Tm_2O_3 和 $0.15 \text{ mol}\%$ Ho_2O_3 共掺的碲酸盐玻璃能获得最高的增益. 这与掺相同 Ho_2O_3 浓度的镱铋酸盐^[3]相比, 碲酸盐具有低的抽运阈值功率和高的增益系数.

4. 结 论

本文研究了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 玻璃在 808 nm LD 抽运下的 $2.0 \mu\text{m}$ 发光特性及 Tm^{3+} 与 Ho^{3+} 之间的能量传递. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Ho^{3+} 在碲酸盐玻璃中的谱线强度参量 Ω_i 、自发

辐射概率 A_r 、辐射寿命 τ_r 等. 计算了 Ho^{3+} 的吸收截面 $\sigma_a(\lambda)$ 和受激发射截面 $\sigma_e(\lambda)$. 结果表明: 碲酸盐玻璃中 $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 正向能量传递系数大约是 $\text{Tm}^{3+} \leftarrow \text{Ho}^{3+}$ 反向能量传递系数的 18 倍. Ho^{3+} 离子的 $^5\text{I}_7$ 能级的寿命为 3.9 ms . $2.0 \mu\text{m}$ 处的最大发射截面为 $9.15 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. 在 $0.5 \text{ mol}\%$ Tm_2O_3 和 $0.15 \text{ mol}\%$ Ho_2O_3 共掺的碲酸盐玻璃中能获得 $2.0 \mu\text{m}$ 的最大增益. 尽管碲酸盐玻璃中 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 能级的测得寿命 τ_m 小于氟化物玻璃的 τ_m , 且 $\sigma_e \times \tau_m$ 值也相对较小, 但是碲酸盐玻璃具有比氟化物玻璃更高的自发辐射概率和受激发射截面. 与镱铋酸盐玻璃相比, 碲酸盐玻璃具有低的抽运阈值功率、高的增益系数和量子效率. 因此, 碲酸盐玻璃有望成为掺铥激光器的一种理想的基质材料.

- [1] Zou X, Toratani H 1996 *J. Non-Cryst. Solids*. **195** 113
- [2] Peng B, Izumitani T 1995 *Opt. Mater.* **4** 797
- [3] Shin Y B, Lim H T, Choi Y G, Kim Y S, Heo J 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 787
- [4] Richards B D O, Shen S X, Jha A 2005 *Proc. of SPIE*. **5984** 598407
- [5] Courrol L C, Tarelho L V G, Gomes L, Vieira N D, Cassanjes F C, Messaddeq Y, Ribeiro S J L 2001 *J. Non-Cryst. Solids*. **284** 217
- [6] Kim Y S, Cho W Y, Shin Y B, Heo J 1996 *J. Non-Cryst. Solids*. **203** 176
- [7] Johnson L J, Boyd G D, Nassau K 1962 *Proc. IRE*. **50** 87
- [8] Zhang Q Y, Li T, Jiang Z H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 171911
- [9] Zhao C, Zhang Q Y, Pan Y X, Jiang Z H 2006 *China. Phys.* **15** 2158
- [10] Wen L, Yang J H, Hu L L 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 4378 [温磊、杨建虎、胡丽丽 2004 物理学报 **53** 4378]
- [11] Li J C, Xue T F, Fan Y Y, Li S G, Hu H F 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 923 (in Chinese [李家成、薛天锋、范有余、李顺光、胡和方 2006 物理学报 **55** 923]
- [12] Shen X, Nie Q H, Xu T F, Gao Y 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2379 (in Chinese [沈祥、聂秋华、徐铁峰、高媛 2005 物理学报 **54** 2379]
- [13] Rai S B, Singh A K, Singh S K 2003 *Spectrochim. Acta. A* **59** 3221
- [14] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [15] Ofelt G S 196 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [16] Rukmini E, Jayasankar C K 1995 *Opt. Mater.* **4** 529
- [17] Singh A K, Rai S B, Singh V B 2005 *J. Alloys Compd.* **403** 97
- [18] Vila L D, Gomes L, Eyzaguirre C R, Rodriguez E, Cesar C L, Barbosa L C 2005 *Opt. Mater.* **27** 1333
- [19] Shin Y B, Jang J N, Heo J 1995 *Opt. Quant. Elect.* **27** 379
- [20] Reisfield R, Hormadaly R 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 3207
- [21] Song J H, Heo J, Park S H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9441
- [22] Chen H, Liu Y H, Zhou Y F, Zhang Q Y, Jiang Z H 2005 *J. Non-Cryst. Solids*. **351** 3060
- [23] Zhang Q Y, Yang G F, Buddhudu S, Jiang Z H 2005 *China. Phys. Lett.* **22** 715
- [24] Spector N, Reisfield R, Boehm L 1977 *Chem. Phys. Lett.* **49** 49

2.0 μm emission properties and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped tellurite glass^{*}

Chen Gan-Xin Zhang Qin-Yuan[†] Yang Gang-Feng Yang Zhong-Ming Jiang Zhong-Hong

(Key Laboratory of Specially Function Materials and Advanced Manufacturing Technology , Ministry of Education , China ;
and Institute of Optical Communication Materials , South China University of Technology , Guangzhou 510641 , China)

(Received 12 October 2006 ; revised manuscript received 4 November 2006)

Abstract

This paper reports on spectroscopic properties and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped $\text{ZnO-WO}_3\text{-TeO}_2$ glass upon excitation of 808nm diode laser. The J-O strength parameters, spontaneous emission probability and radiative lifetime of Ho^{3+} were calculated using Judd-Ofelt theory. The absorption cross-section and stimulated emission cross-section were also investigated. Our result indicates that the highest gain of 2.0 μm emission, which comes from ${}^5\text{I}_7$ to ${}^5\text{I}_8$ transition of Ho^{3+} , might be achieved from the glass at the rare-earth ion concentration of 0.5 mol% of Tm_2O_3 and 0.15 mol% of Ho_2O_3 . It is found that coefficients of the forward $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ energy transfer is about 18 times that for the backward $\text{Tm}^{3+} \leftarrow \text{Ho}^{3+}$ energy transfer. The calculated fluorescence lifetime of the ${}^5\text{I}_7$ level of Ho^{3+} is 3.9 ms and the emission cross section of the ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ transition of Ho^{3+} exhibits a maximum of $9.15 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ at 2027 nm. We also found that $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped tellurite glass is a promising host material for potential 2.0 μm laser by comparing the quantum efficiencies, the values of $\sigma_e \times \tau_m$ and gain coefficients of fluoride and heavy metal oxide glasses respectively.

Keywords : 2.0 μm emission , energy transfer , gain , tellurite glass

PACC : 7855 , 4255R , 7840

^{*}Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50602017 , 50472053), Guangzhou Science and Technology Programme (Grant Nos. 04020036 , 05300221), NCEIT (Grant Nos. 04-0821 and 0823).

[†] E-mail : qy Zhang@scut.edu.cn