

Tm<sup>3+</sup> 掺杂锗碲酸盐玻璃的近 2 μm 光谱性质

高松 王欣 范小康 李科峰 廖梅松 胡丽丽

Spectroscopic properties of ~ 2 μm emissions of Tm<sup>3+</sup>-doped germanate-tellurite glasses

Gao Song Wang Xin Fan Xiao-Kang Li Ke-Feng Liao Mei-Song Hu Li-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 247801 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.247801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

掺 Yb<sup>3+</sup> 磷硅酸盐微球腔发光特性的探究

Study on luminescent properties of Yb<sup>3+</sup>-doped phosphosilicate microsphere

物理学报.2014, 63(21): 217805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217805>

Ca<sub>2</sub>Si(O<sub>4-x</sub>N<sub>x</sub>):Eu<sup>2+</sup> 绿色荧光粉的制备及其发光性能

Preparation and luminescent properties of Ca<sub>2</sub>Si(O<sub>4-x</sub>N<sub>x</sub>):Eu<sup>2+</sup> green-emitting phosphors

物理学报.2014, 63(19): 197801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197801>

弯曲氧化锌微米线微腔中的回音壁模

Whispering gallery modes in a bent ZnO microwire

物理学报.2014, 63(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177802>

水热法促进 EuVO<sub>4</sub>@YVO<sub>4</sub> 核壳结构纳米颗粒中 Eu<sup>3+</sup> 的扩散及其对发光性能的影响

Hydrothermal diffusion of Eu<sup>3+</sup> in EuVO<sub>4</sub>@YVO<sub>4</sub> core-shell nanoparticles and its influence on luminescent properties

物理学报.2014, 63(14): 147801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147801>

关于 InGaN/GaN 多量子阱结构内量子效率的研究

Internal quantum efficiency of InGaN/GaN multiple quantum well

物理学报.2014, 63(12): 127801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127801>

# Tm<sup>3+</sup> 掺杂锆碲酸盐玻璃的近 2 μm 光谱性质\*

高松<sup>1)2)</sup> 王欣<sup>1)2)</sup> 范小康<sup>1)2)</sup> 李科峰<sup>1)</sup> 廖梅松<sup>1)</sup> 胡丽丽<sup>1)†</sup>

1) (中国科学院上海光学精密机械研究所, 高功率激光单元技术研发中心, 上海 201800)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2014年6月6日收到; 2014年8月27日收到修改稿)

用高温熔融法制备了 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度为 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5 mol% 的 40 GeO<sub>2</sub>-35TeO<sub>2</sub>-15PbO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5CaO-2.5SrO 锆碲酸盐玻璃. 热学性质测试表明该玻璃的转变温度为 446 °C, 没有析晶峰. 玻璃的最大声子能量约为 750 cm<sup>-1</sup>. 利用 Judd-Ofelt 理论计算了 Tm<sup>3+</sup> 的 Judd-Ofelt 参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ )、不同浓度下 Tm<sup>3+</sup> 离子各激发态能级的自发辐射概率、荧光分支比以及辐射寿命等参数. 采用 808 nm 波长抽运源测试了 Tm<sup>3+</sup> 离子的荧光光谱. 发现掺杂浓度为 1 mol% 时约 1.8 μm 处的荧光强度最强. 根据 McCumber 理论计算了 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的发射截面, 其峰值发射截面为 6.5 × 10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup>. 根据速率方程计算了玻璃中 OH 引起的 Tm<sup>3+</sup> 的 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级的无辐射弛豫速率, 随着 Tm<sup>3+</sup> 浓度增加, OH 对 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级的猝灭速率增加. 这种玻璃有望研制成一种新型的约 2 μm 的激光玻璃材料.

**关键词:** 锆碲酸盐玻璃, Tm<sup>3+</sup> 掺杂, 光谱性质

**PACS:** 78.55.-m, 78.55.Qr, 78.47.-p

**DOI:** 10.7498/aps.63.247801

## 1 引言

相比于固体激光器和半导体激光器, 光纤激光器具有结构简单、散热效果好、转换效率高、光束质量好以及维护方便等优点, 因而成为目前国内外激光研究领域的热点之一.

Tm<sup>3+</sup> 掺杂约 2 μm 光纤激光器由于其高效率、高输出功率、对人眼安全、且位于透过率良好的“大气窗口”等特性, 在遥感测量、生物医学和国防领域有着广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>.

关于 Tm<sup>3+</sup> 掺杂的不同的基质材料的光谱性质都有过报道<sup>[5-7]</sup>. 用于制备近 2 μm 红外波段激光光纤的玻璃基质需要满足以下要求<sup>[8]</sup>: 一是玻璃的声子能量应较小, 以增大激光上能级粒子数, 从而更容易实现粒子数反转; 二是玻璃应具有良好的热稳定性, 以保证光纤的抗损伤阈值较高; 三是良好的拉丝工艺性能; 四是玻璃中稀土离子的溶解度较大, 以实现光纤激光器件的高增益和小

型化等. 目前, 已在石英玻璃<sup>[9]</sup>、硅酸盐<sup>[10]</sup>、碲酸盐<sup>[11]</sup>、锆酸盐<sup>[12]</sup>、氟化物玻璃<sup>[13]</sup>中实现了近 2 μm 的激光输出. 石英玻璃具有很好的机械强度和热稳定性, 但由于其稀土离子溶解度低、声子能量较大 (约为 1100 cm<sup>-1</sup>), 难以实现光纤激光器的高增益和小型化. 氟化物玻璃具有较低的声子能量 (约为 500 cm<sup>-1</sup>), 容易实现近 2 μm 的激光输出, 但氟化物玻璃较差的机械性能和热稳定性以及较低的激光损伤阈值限制了其应用. 重金属氧化物玻璃, 例如锆酸盐、碲酸盐玻璃等具有良好的热稳定性、较宽的红外透过范围, 受到越来越多的关注, 对其近 2 μm 光谱的研究也越来越多. 锆酸盐玻璃声子能量较低, 热学性质较好<sup>[14]</sup>, 碲酸盐玻璃脆性较大, 机械性能较差, 但其高的折射率又在一定程度上可以提高稀土离子的自发辐射概率. 如果将锆酸盐玻璃和碲酸盐玻璃的优势结合起来, 则有可能得到一种热稳定性良好、光谱性质优越的玻璃. 迄今为止, 鲜有关于 Tm<sup>3+</sup> 离子掺杂锆碲酸盐玻璃光谱性

\* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61177083) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: [hulili@siom.ac.cn](mailto:hulili@siom.ac.cn)

质的报道.

本文首先研究了含 GeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> 两种玻璃形成体的锗碲酸盐玻璃的声子能量、成玻璃特性, 在此基础上研究了 Tm<sup>3+</sup> 离子在其中的光谱行为. 为实现其光纤制备和近 2 μm 光纤激光奠定了基础.

## 2 实 验

玻璃成分为 40GeO<sub>2</sub>-35TeO<sub>2</sub>-15PbO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5CaO-2.5SrO-xTm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5 \text{ mol}\%$ ), 编号记为 G1, G2, G3, G4, G5, G6. GeO<sub>2</sub> 和 TeO<sub>2</sub> 的纯度为 99.999%, 稀土 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纯度 > 99.95%, 其他原料纯度均为分析纯. 采用传统的熔化工艺, 称取原料 30 g 混合均匀, 在约 1100 °C 的马弗炉中熔化, 通入氧气以去除玻璃熔体中的 OH. 熔化 45 min 之后将玻璃液浇注在预热的模具上. 将玻璃放入退火炉中在转变点温度保温 300 min, 随后关闭退火炉, 并随炉降温. 退火后的样品加工成 10 mm × 10 mm × 1 mm, 两大面抛光用于光学性能测试.

玻璃密度采用排水法测试. 玻璃的 DSC 曲线由 NETZSCH STA409PC 测得, 升温速率为 10 °C/min; 折射率采用棱镜耦合测试, 所用仪器为 Metricon2010/M; 拉曼光谱用 Jobin-Yvon 公司的 LabRam-1B 型显微拉曼光谱仪测得, 所用

的激发波长为 488 nm; 用 Perkin-Elmer-Lambda 900 UV/VIS/NIR 型分光光度计测量吸收光谱; 采用 FLS920 型时间分辨光谱仪测量荧光强度和荧光寿命, 所用激发源分别为 808 nm 的连续和脉冲激光器. 所有测量均在室温下进行.

## 3 实验结果与分析

### 3.1 差热分析和拉曼光谱

表 1 比较了常用的 BaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 玻璃、TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O 玻璃与 G4 锗碲酸盐玻璃的热学参数及最大声子能量. 由表 1 可知, G4 锗碲酸盐玻璃的转变温度高于 TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O 玻璃. 玻璃的热稳定性通常可以用其析晶起始温度  $T_x$  和转变温度  $T_g$  差  $\Delta T = T_x - T_g$  来衡量,  $\Delta T$  越大说明玻璃的热稳定性越好<sup>[15]</sup>. G4 锗碲酸盐玻璃没有析晶峰, 说明其稳定性良好, 这将有利于光纤的拉制. 图 1 给出了 G4 玻璃的拉曼光谱和红外透过谱. G4 锗碲酸盐玻璃的红外截止波长约为 5 μm. 如表 1 所示, 该玻璃的最大声子能量约为 750 cm<sup>-1</sup>, 低于 BaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 玻璃的声子能量. 对 Tm<sup>3+</sup> 的约 2 μm 发光而言, 较低的声子能量意味着较低的多声子弛豫速率<sup>[16]</sup>, 有利于实现 Tm<sup>3+</sup> 间的交叉弛豫 (CR,  $^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$ ), 进而提高了 Tm<sup>3+</sup> 的  $^3F_4$  能级上的发光粒子数.

表 1 三种玻璃的热学参数及最大声子能量比较

玻璃种类	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	最大声子能量/cm <sup>-1</sup>
TeO <sub>2</sub> -ZnO-Na <sub>2</sub> O <sup>[17]</sup>	282	378	96	约 740
BaO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> <sup>[18]</sup>	593	819	226	约 855
G4(本工作)	446	—	—	约 750

### 3.2 吸收光谱和 J-O 参数

图 2 为不同 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度掺杂样品的吸收光谱, 测试范围为 300—2200 nm. 从图中可以看出, 样品在 464, 686, 792, 1212, 1700 nm 处有较强的吸收峰, 分别对应基态能级  $^3H_6$  到激发态  $^1G_4$ ,  $^3F_{2,3}$ ,  $^3H_4$ ,  $^3H_5$  和  $^3F_4$  跃迁. 随着 Tm<sup>3+</sup> 浓度的增加, 吸收峰的强度增加, 但是吸收峰的位置并没有发生明显变化. 这说明 Tm<sup>3+</sup> 周围的环境并没有发生明显的变化.

根据 Judd-Ofelt 理论<sup>[19,20]</sup>, J-O 参数可以利

用吸收光谱、折射率、玻璃密度等数据计算得到.  $\Omega_2$  与玻璃结构中稀土离子周围的结构变化有关<sup>[21-23]</sup>. 稀土离子与其相应的配位体间的共价性增加, 则相应的  $\Omega_2$  增大.  $\Omega_6$  与玻璃的刚性有关, 当  $\Omega_6$  较大时说明 Tm—O 之间的键强较大<sup>[24]</sup>. 表 2 中列出了不同玻璃的  $\Omega_t$  值. 由表 2 可以看出, 本工作研究的玻璃  $\Omega_2$  和  $\Omega_6$  与 GeO<sub>2</sub>-PbO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub> 玻璃相比偏大. 这说明锗碲酸盐玻璃中 Tm<sup>3+</sup> 离子与配位体离子间的共价性较强.

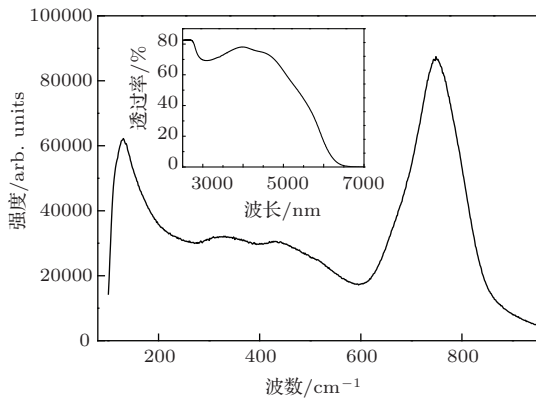


图1 G4 锗碲酸盐玻璃的拉曼光谱, 插图为红外透过谱 (厚度为 1 mm)

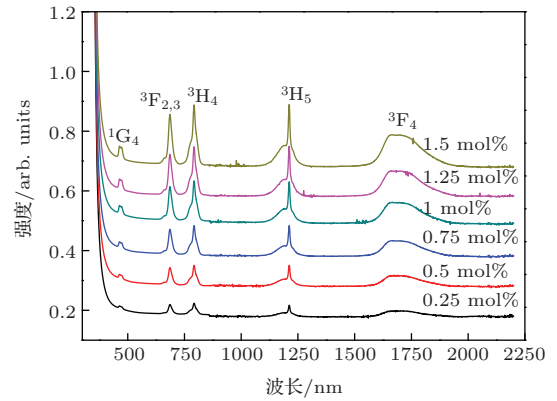


图2 (网刊彩色) Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂锗碲酸盐玻璃的吸收光谱

表2 Tm<sup>3+</sup> 掺杂的不同玻璃基质的 J-O 参数

玻璃种类	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20} \text{ cm}^2$	参考文献
GeO <sub>2</sub> -PbO	2.81	0.29	0.6	[25]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-GeO <sub>2</sub>	2.84	0.5	0.75	[26]
TeO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.8	1.77	1.39	[27]
G4	4.27 ± 0.24	0.92 ± 0.13	0.96 ± 0.15	本工作

### 3.3 吸收截面、发射截面及增益系数的计算

发射截面是激光材料的一项重要指标. Tm<sup>3+</sup> 离子 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 跃迁的发射截面可以通过 McCumber 理论计算得到, 其表达式为

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{lu}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right], \quad (1)$$

式中  $\sigma_a(\lambda)$  为吸收截面;  $Z_l$ ,  $Z_u$  分别代表下能级 (<sup>3</sup>H<sub>6</sub>) 和上能级 (<sup>3</sup>F<sub>4</sub>) 的配分函数, 对于 Tm<sup>3+</sup>,  $Z_l/Z_u = 13/9$ ;  $\lambda_{lu}$  代表保持温度不变把一个 Tm<sup>3+</sup> 离子从下能级 (<sup>3</sup>H<sub>6</sub>) 激发到上能级 (<sup>3</sup>F<sub>4</sub>) 的激发波长, 其取值按文献 [28] 中所描述的方法得到;  $c$  为光速;  $h$  为普朗克常数;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为实验样品温度. 吸收截面  $\sigma_a(\lambda)$  可由下式求得:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303}{Nl} OD(\lambda), \quad (2)$$

其中  $N$  为玻璃中 Tm<sup>3+</sup> 离子浓度,  $l$  为样品厚度,  $OD(\lambda)$  为光密度, 可由吸收光谱得到.

如图 3 所示, 根据 McCumber 理论计算得到的峰值吸收截面和峰值发射截面分别是  $3.5 \times 10^{-21}$  和  $6.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ . 该发射截面大于氟磷玻璃 ( $\sigma_e = 4.11 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )<sup>[29]</sup>、ZBLAN 玻璃 ( $\sigma_e = \sim 3.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )<sup>[30]</sup> 和硅酸盐玻璃 ( $\sigma_e = \sim 3.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )<sup>[31]</sup>. 利用 Tm<sup>3+</sup> 离子吸收截面和发射截

面数据, 可以计算该玻璃近 2  $\mu\text{m}$  的增益系数  $G(\lambda)$ , 以此评估材料的增益性能. 在室温下 Tm<sup>3+</sup> 离子近 2  $\mu\text{m}$  发光的增益系数可以通过下式计算:

$$G(\lambda) = N[P\sigma_e(\lambda) - (1 - P)\sigma_a(\lambda)], \quad (3)$$

其中  $N$  为 Tm<sup>3+</sup> 离子浓度,  $P$  为 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级上的反转粒子数与总粒子数之比.

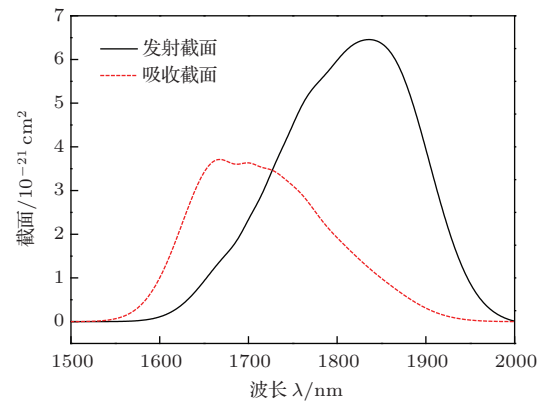


图3 (网刊彩色) 掺 Tm<sup>3+</sup> 锗酸盐玻璃的吸收截面和发射截面

当 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 1 mol% 时, 假定  $P$  取不同的比值, 得增益系数与波长的关系曲线如图 4 所示, 在 1850 nm 处的最大增益系数为  $2.378 \text{ cm}^{-1}$ . 由图 4 可知, 该玻璃中 20% 的粒子数反转即可实现激光增益, 且随着粒子数反转程度的增加 (即  $P$  增

加), 增益系数增加, 增益带峰值中心波长朝着短波方向移动(从1880 nm移向1846 nm), 符合典型的三能级激光系统的特征 [32].

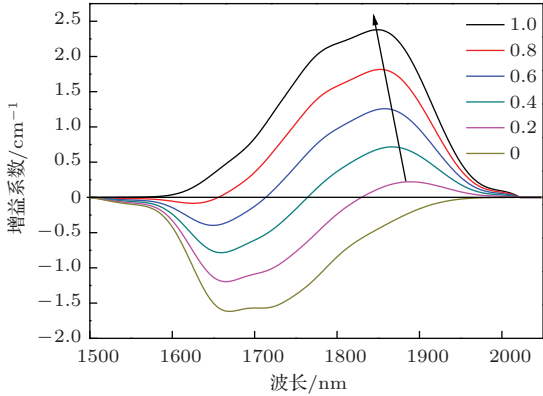


图4 (网刊彩色) Tm<sup>3+</sup> 掺杂的锗磷酸盐玻璃的<sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 跃迁的增益系数光谱

### 3.4 荧光光谱、寿命及能量转移

图5(a)为808 nm抽运源激发下, 不同浓度Tm<sup>3+</sup>离子掺杂玻璃的荧光光谱. 为减少误差, 测试过程中不同样品玻璃片与激光束所呈的角度以及玻璃片摆放的位置保持一致. 从图中可以看出有近1470 nm和1800 nm两个荧光峰, 分别对应<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, 和<sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>跃迁, 如图5(a)所示. 随着Tm<sup>3+</sup>浓度增加, 由于交叉弛豫(CR, <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>)的作用, 1470 nm荧光强度下降, 近1800 nm荧光强度增强, 在Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的浓度达到1 mol%时, 近1800 nm荧光强度达到了最大值, 二者的强度比值(I<sub>1800</sub>/I<sub>1470</sub>)也逐渐增大, 如表3所示. 当Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度超过1 mol%, 该峰的荧光强度明显下降, 这种变化趋势与文献 [33] 报道的

一致. 荧光强度下降是由于当Tm<sup>3+</sup>浓度增加到一定程度之后, 与玻璃中杂质(主要是原料中的Fe, Cu等过渡金属)和OH发生能量转移的概率增加, 使<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级上的有效发光离子数降低, 近1.8 μm荧光强度下降. 由于用来制备玻璃的原料纯度较高, 故可以忽略杂质对无辐射跃迁的影响, 因此, <sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级寿命的主要影响因素为玻璃中的OH. 根据Judd-Ofelt理论的计算, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>的自发辐射概率约是<sup>3</sup>F<sub>4</sub>的6倍, 因此相对于<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级来说, OH对<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级的影响较小 [34], 故只考虑OH对<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级寿命的影响. 根据速率方程:

$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= -Rn_0 + n_2(W_{20} + A_{20}) + n_1(W_{10} + A_{10} + W_{OH}) - W_{ET}n_0n_2, \\ \frac{dn_1}{dt} &= n_2(W_{21} + A_{21}) - n_1(W_{10} + A_{10} + W_{OH}) + 2W_{ET}n_0n_2, \\ \frac{dn_2}{dt} &= Rn_0 - n_2(W_{20} + A_{20}) - n_2(W_{21} + A_{21}) - W_{ET}n_0n_2, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $n_0, n_1, n_2$ 分别为<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级上的粒子数;  $W_{ij}$ 和 $A_{ij}$ 分别为 $i$ 能级到 $j$ 能级的多声子弛豫速率和自发辐射概率;  $W_{OH}$ 为OH引起的Tm<sup>3+</sup>的<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级的无辐射弛豫速率;  $W_{ET}n_0$ 为宏观交叉弛豫速率;  $R$ 为抽运速率. 当抽运源激发强度不高时,  $n_0 = N^3$ . H<sub>4</sub>能级上粒子数的衰减可表示为

$$n_2 = n_2(0) \exp(-t/\tau_2), \quad 1/\tau_2 = W_{20} + A_{20} + W_{21} + A_{21} + W_{ET}n_0. \quad (5)$$

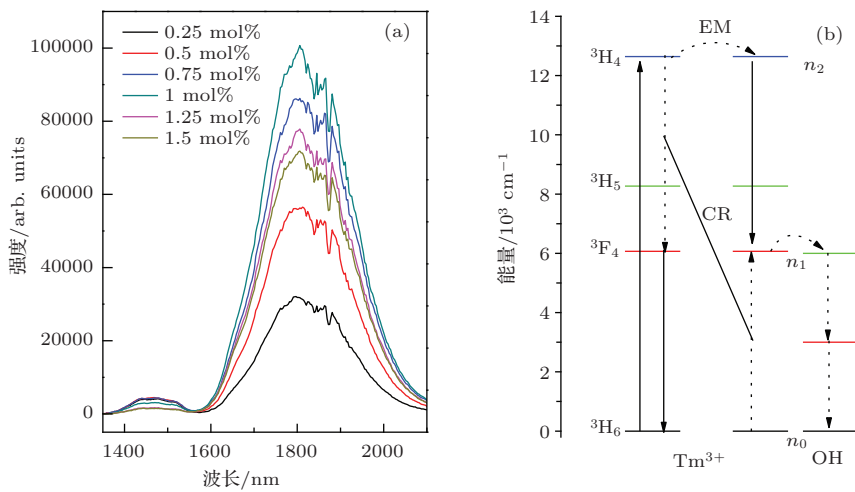


图5 (网刊彩色) Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的锗磷酸盐玻璃的荧光光谱 (a) 和 Tm<sup>3+</sup> 部分能级图 (b)

根据 (4), (5) 式求得,

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & n_2(0) \exp(-t/\tau_2)(W_{21} + A_{21}) \\ & - n_1(W_{10} + A_{10} + W_{OH}) \\ & + 2W_{ET}n_0n_2(0) \exp(-t/\tau_2), \end{aligned} \quad (6)$$

解此微分方程,  ${}^3F_4$  能级上的粒子数  $n_1$  可表示为

$$\begin{aligned} n_1 = & \left[ n_1(0) - \frac{(A_{21} + W_{21} + 2W_{ET}n_0) \times n_2(0)}{A_{10} + W_{10} + W_{OH} - 1/\tau_2} \right] \\ & \times \exp[-(A_{10} + W_{10} + W_{OH}) \times t] \\ & + \frac{(A_{21} + W_{21} + 2W_{ET}n_0) \times n_2(0)}{A_{10} + W_{10} + W_{OH} - 1/\tau_2} \\ & \times \exp(-t/\tau_2), \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $n_1(0)$ ,  $n_2(0)$  分别为  $t = 0$  时  ${}^3F_4$ ,  ${}^3H_4$  能级上的粒子数, 宏观交叉弛豫速率  $W_{ET}n_0$  可由下文计算得出. 由于玻璃基质声子能量较低,  ${}^3F_4$  与  ${}^3H_6$  能级间隔较大, 故  $W_{10} \approx 0$ . 通过拟合  ${}^3F_4$  能级的衰减曲线可以得到  $W_{OH}$ . 以 G4 玻璃为例, 拟合曲

线如图 6 所示, 拟合曲线与测试结果比较符合. 拟合得到的  $W_{OH}$  如表 3 所示. 随着  $Tm^{3+}$  浓度增加,  $W_{OH}$  逐渐增加, 这种变化趋势与文献 [35] 报道的研究结果相一致.  $Tm^{3+}$  的  ${}^3F_4$  能级粒子数与 OH 转移速率增加, 引起近 1800 nm 荧光强度和  ${}^3F_4$  测试荧光寿命降低. 因此引起量子效率的降低, 其结果如表 3 所示.

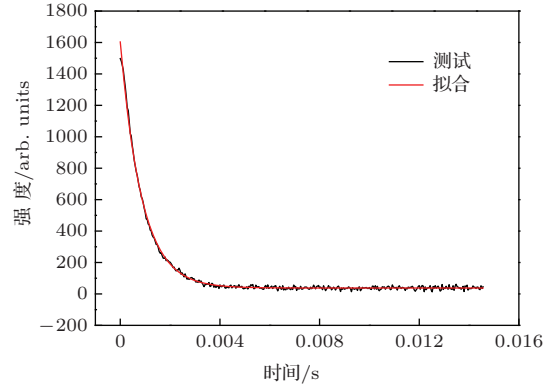


图 6 (网刊彩色) G4 玻璃  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁测试和拟合衰减曲线

表 3 玻璃中  $Tm^{3+}$  浓度、 ${}^3F_4$  能级测试荧光寿命、量子效率 ( $\eta = \tau_{mea}/\tau_{rad} \times 100\%$ )、峰值强度比 ( $I_{1800}/I_{1470}$ ) 及  $W_{OH}$

玻璃	$N/10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_{mea}({}^3F_4)/\text{ms}$	$\eta/\%$	$I_{1800}/I_{1470}$	$W_{OH}/\text{s}^{-1}$
G1	1.09	2.62	79.45	8	36
G2	2.17	1.73	52.39	13	327
G3	3.23	1.21	36.55	20	513
G4	4.32	0.83	25.21	34	950
G5	5.41	0.72	21.94	49	1130
G6	6.52	0.52	15.61	50	1211

$Tm^{3+}$  之间的交叉弛豫 (CR,  ${}^3H_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4 + {}^3F_4$ ) 可以提高其发光效率, 故研究  $Tm^{3+}$  间的交叉弛豫和能量转移过程很有必要. 根据 Dexter 和 Forster 理论 [36], 可对  $Tm^{3+}$  能量转移 (EM,  ${}^3H_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_6 + {}^3H_4$ ) 以及交叉弛豫 (CR,  ${}^3H_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4 + {}^3F_4$ ) 过程进行分析, 在电偶极相互作用下, 施主和受主离子间能量传递速率可以表示为 [37]

$$W_{D-A}(R) = \frac{C_{D-A}}{R^6}, \quad (8)$$

上式中  $R$  为施主和受主离子的间距,  $C_{D-A}$  为能量传递系数 ( $\text{cm}^6/\text{s}$ ). 能量传递系数的定义式为:  $C_{D-A} = \frac{R_c^6}{\tau_D}$ , 其中  $R_c$  为相互作用的临界半径,  $\tau_D$  为施主离子本征激发态寿命. 如果能量传递的过程

中有声子参与, 则传递常数可表示为 [38]

$$\begin{aligned} C_{D-A} = & \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{low}^D}{g_{up}^D} \\ & \times \sum_{m=0}^{\infty} e^{-(2\bar{n}+1)S_0} \frac{S_0^m}{m!} (\bar{n}+1)^m \\ & \times \int \sigma_e^D(\lambda_m^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda. \end{aligned} \quad (9)$$

其中,  $c$  为光速,  $n$  为玻璃的折射率,  $g_{low}^D$  和  $g_{up}^D$  为施主离子的能级简并度.  $\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}$  为温度  $T$  下声子模的平均布局,  $m$  为参与能量转移过程的声子数,  $S_0$  为黄昆因子 (对于  $Tm$ ,  $S_0 = 0.31$  [37]),  $\hbar\omega_0$  为基质玻璃的最大声子能量, 可以用拉曼光谱得到,  $\lambda_m^+ = \frac{1}{1/\lambda - m\hbar\omega_0}$  为施主离子释放  $m$  个声子之后的波长. 分析结果如表 4 所示. 从表中可以看出,

该玻璃的交叉弛豫临界半径  $R_c = 0.83$  nm, 高于  $\text{Ge}_{30}\text{Ga}_2\text{As}_6\text{S}_{62}$  玻璃 (0.73 nm)<sup>[39]</sup>, 与  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  玻璃 (0.83 nm)<sup>[40]</sup> 相当, 低于  $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  玻璃 (1.06 nm)<sup>[41]</sup>. 较大的临界半径意味着玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子更容易实现交叉弛豫<sup>[42]</sup>, 进而有利于实现  $\text{Tm}^{3+}$  约 1.8  $\mu\text{m}$  的激光输出. 若考虑施主之间和施主与受主之间的能量传递来计算宏

观的能量传递参数, 有两种模型可以应用, 即 diffusion model 和 hopping model. 由于  $C_{d-d} > C_{d-a}$ , 计算宏观交叉弛豫速率选用 hopping model<sup>[43]</sup>, 能量传递参数表示为

$$W_{\text{ET}} = 13(C_{d-d})^{1/2}(C_{d-a})^{1/2}n_d, \quad (10)$$

其中  $n_d$  为  $\text{Tm}^{3+}$  浓度, 以 G4 玻璃为例, 其值由表 4 中所示, 即可求出宏观交叉弛豫速率  $W_{\text{ET}}n_0$ .

表 4 锆磷酸盐玻璃 (G4) 中能量转移和交叉弛豫过程的能量转移参数

能量转移	声子数 $N/\%$ phonons	转移常数/ $\text{cm}^6\cdot\text{s}^{-1}$	$R_c/\text{nm}$	$W_{\text{ET}}/10^{-20} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{Tm} \rightarrow \text{Tm}(\text{CR})$	0, 1, 2	$C_{d-a} = 7.19 \times 10^{-40}$	0.83	938
${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$	3.31, 90.94, 5.76			
$\text{Tm} \rightarrow \text{Tm}(\text{EM})$	0, 1,	$C_{d-d} = 3.88 \times 10^{-39}$	1.10	
${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^3\text{H}_4$	99.87, 0.13			

## 4 结 论

本文报道了一种锆磷酸盐玻璃, 其含两种玻璃形成体. 该玻璃具备良好抗析晶性能. 其最大声子能量约为  $750 \text{ cm}^{-1}$ , 低于传统的  $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  玻璃. 研究了不同  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度掺杂的玻璃的光谱性质, 计算了玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  的  ${}^3\text{F}_4$  能级向 OH 的能量转移速率, 发现其随  $\text{Tm}^{3+}$  浓度增加而增大. 随着  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  浓度增加, 近 2  $\mu\text{m}$  荧光强度先增加后降低, 在  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  掺杂浓度为 1 mol% 时近 2  $\mu\text{m}$  的荧光强度最大. 根据 McCumber 理论计算得到的峰值吸收截面和峰值发射截面分别是  $3.5 \times 10^{-21}$  和  $6.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 高于氟磷酸盐玻璃和 ZBLAN 玻璃.  $\text{Tm}^{3+}$  离子交叉弛豫 ( $\text{CR}, {}^3\text{H}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$ ) 过程的临界半径为 0.83 nm. 这种玻璃具有较强的发光效应, 可望研制成近 2  $\mu\text{m}$  红外激光材料.

## 参考文献

[1] Tanabe S, Tamai K, Hirao K, Soga N 1993 *Phys. Rev. B* **47** 2507  
 [2] Hayward R A, Clarkson W A, Turner P W, Nilsson J, Grudin A B, Hanna D C 2000 *Electron. Lett.* **36** 711  
 [3] Li G, Gu Y Q, Yao B Q, Shan L Q, Wang Y Z 2013 *Chin. Opt. Lett.* **11** 091404  
 [4] Yang J L, Tang Y L, Xu J Q 2013 *Photon. Res.* **1** 52

[5] Li S S, Xia H P, Fu L, Dong Y M, Gu X M, Zhang J L, Wang D J, Zhang Y P, Jiang H C, Chen B J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 107806  
 [6] Chen X B, Li S, Ding X L, Yang X D, Liu Q L, Gao Y, Sun P, Yang G J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 87809  
 [7] Li G, Gu Y Q, Yao B Q, Shan L, Wang Y Z 2013 *Chin. Opt. Lett.* **11** 091404  
 [8] Yu S L, Yang Z M, Xu S H 2010 *J. Fluoresc.* **20** 745  
 [9] Guo C Z, Shen D Y, Long J Y, Wang F 2012 *Chin. Opt. Lett.* **10** 091406  
 [10] Wang Q, Geng J H, Luo T, Jiang S B 2009 *Opt. Lett.* **34** 3616  
 [11] Li K F, Zhang G, Hu L L 2010 *Opt. Lett.* **35** 4136  
 [12] Wu J F, Yao Z, Zong J, Jiang S B 2007 *Opt. Lett.* **32** 638  
 [13] Walsh B M, Barnes N P 2004 *Appl. Phys. B* **78** 325  
 [14] Li X T, Liu X Q, Zhang L Y, Hu L L, Zhang J J 2013 *Chin. Opt. Lett.* **11** 121601  
 [15] Yang J H, Dai S X, Zhou Y F, Wen L, Hu L L, Jiang Z H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 977  
 [16] Shin Y B, Cho W Y, Heo J 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **208** 29  
 [17] Yang Q, Chen D D, Qian Q, Zhang Q Y, Yang Z M, Jiang Z H 2009 *J. Inorgan. Mater.* **24** 1049 (in Chinese) [杨琼, 陈东丹, 钱奇, 张勤远, 杨中民, 姜中宏 2009 无机材料学报 **24** 1049]  
 [18] Jewell J M, Busse L E, Crahan K, Harbison B B, Aggarwal I D 1994 *Proc. SPIE* **2287** 154  
 [19] Duffy J A 1989 *J. Non-Cryst. Solids* **109** 35  
 [20] Gaskell D R 1989 *Metall. Trans. B* **20** 113  
 [21] Liao M S, Fang Y Z, Sun H T, Hu L L 2007 *Opt. Mater.* **29** 867  
 [22] Takebe H, Nageno Y, Morinaga K 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 1161  
 [23] Takebe H, Nageno Y, Morinaga K 1994 *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 2132

- [24] Yeh D C, Petrin R R, Sibley W A, Madigou V, Adam J L, Suscavage M J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 80
- [25] Wachtler M, Speghini A, Gatterer K, Fritzer H P, Ajo D, Bettinelli M 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 2045
- [26] Shi D M, Zhang Q Y, Yang G F, Jiang Z H 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 1508
- [27] Wang X, Li K F, Fan S J, Bai G X, Hu L L 2013 *J. Inorgan. Mater.* **28** 165 (in Chinese) [王欣, 李科峰, 凡思军, 白功勋, 胡丽丽 2013 无机材料学报 **28** 165]
- [28] Zhang L Y, Zhang J J, Yu C L, Hu L L 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 103117
- [29] Tian Y, Xu R R, Zhang L Y, Hu L L 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 083504
- [30] Doualan J L, Girard S, Haquin H, Adam J L, Montagne J 2003 *Opt. Mater.* **24** 563
- [31] Li M, Bai G X, Guo Y Y, Hu L L, Zhang J J 2012 *J. Lumin.* **132** 1830
- [32] Zou X L, Toratani H 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **195** 113
- [33] Wang Y C, Xia H P, Zhang J L, Zhang Q Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5808 (in Chinese) [王勇超, 夏海平, 章践立, 张勤远 2010 物理学报 **59** 5808]
- [34] Wu J F, Jiang S B, Qiu T Q, Morrell M, Schulzgen A, Peyghambarian N 2005 *Proc. SPIE* **5723** 152
- [35] Gomes L, Lousteau J, Milanese D, Scarpignato G C, Jackson S D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 063105
- [36] Dexter D L 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 836
- [37] Tarelho L V G, Gomes L, Ranieri I M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 14344
- [38] Wang X, Fan S J, Li K F, Zhang L, Wang S K, Hu L L 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 103521
- [39] Han Y S, Heo J, Shin Y B 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **316** 302
- [40] Balda R, Fernández J, García-Revilla S, Fernández-Navarro J M 2007 *Opt. Express* **15** 6750
- [41] Xu R R, Tian Y, Hu L L, Zhang J J 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 6488
- [42] Wang X, Hu L L, Li K F, Tian Y, Fan S J 2012 *Chin. Opt. Lett.* **10** 101601
- [43] de Sousa D F, Nunes L A O 2002 *Phys. Rev. B* **66** 024207



# Spectroscopic properties of $\sim 2 \mu\text{m}$ emissions of $\text{Tm}^{3+}$ -doped germanate-tellurite glasses\*

Gao Song<sup>1)2)</sup> Wang Xin<sup>1)2)</sup> Fan Xiao-Kang<sup>1)2)</sup> Li Ke-Feng<sup>1)</sup>  
Liao Mei-Song<sup>1)</sup> Hu Li-Li<sup>1)†</sup>

1) (Research and Development Center of High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

( Received 6 June 2014; revised manuscript received 27 August 2014 )

## Abstract

$\text{Tm}_2\text{O}_3$ -doped  $40\text{GeO}_2\text{-}35\text{TeO}_2\text{-}15\text{PbO}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2.5\text{CaO}\text{-}2.5\text{SrO}$  glasses with different  $\text{Tm}^{3+}$  ion concentrations are fabricated by conventional melt-quenching method. From the measurements of thermal properties it follows that the glass transition temperature is  $446^\circ\text{C}$  and crystallization peak does not exist. The maximum phonon energy of the host is  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ . The Judd-Ofelt strength parameter  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), the radiative transition probabilities, the branching ratios and the radiative lifetime are calculated according to Judd-Ofelt theory. The emission spectra of  $\text{Tm}^{3+}$  doped glasses with different  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  concentrations are measured under the excitation by an 808 nm diode laser. The result shows that the emission intensity at  $\sim 1.8 \mu\text{m}$  reaches a maximal value when the  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ -doping concentration is 1 mol% and then it decreases with the further increase of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ -doping concentration. The emission cross section of  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  is calculated based on the McCumber theory. The peak emission cross-section is  $6.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ . The non-radiative transition rate of  ${}^3\text{F}_4$  caused by OH is calculated quantitatively by rate equation. The results indicate that the germanate-tellurite glass is a new candidate for mid-infrared laser application.

**Keywords:** germanate-tellurite glass,  $\text{Tm}^{3+}$  doping, spectral properties

**PACS:** 78.55.-m, 78.55.Qr, 78.47.-p

**DOI:** 10.7498/aps.63.247801

\* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61177083).

† Corresponding author. E-mail: [hulili@siom.ac.cn](mailto:hulili@siom.ac.cn)