

Tm₂O₃ 掺杂浓度对锗酸盐玻璃热稳定性及光谱性质的影响

焦孟珺^{1,2,3}, 王欣^{1,3}, 胡丽丽^{1,3}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所高功率单元技术研发中心, 上海 201800;

²中国科学院大学, 北京 100049;

³中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800

摘要 用高温熔融法制备了 Tm₂O₃ 掺杂的 55GeO₂-15PbO-5PbF₂-10BaO-10ZnO-5K₂O 锗酸盐玻璃, 测试了该玻璃的热稳定性和结构, 得到其热稳定性参数大于 180 °C。通过红外光谱测试了该玻璃的羟基含量, 得到羟基吸收系数小于 0.51 cm⁻¹。测试了不同 Tm₂O₃ 掺杂浓度下样品的吸收光谱和荧光光谱。研究表明, 随着 Tm₂O₃ 质量分数的增加, Tm³⁺ 之间的交叉弛豫速率增大。当 Tm₂O₃ 的质量分数为 5% 时, 1880 nm 处的荧光强度最强, ³F₄ 到 ³H₆ 能级跃迁的峰值发射截面高达 5.84 × 10⁻²¹ cm²。

关键词 材料; 锗酸盐玻璃; 掺铥玻璃; 光谱性质; 热稳定性

中图分类号 TQ171

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0603001

Influences of Tm₂O₃ Doping Concentration on Thermal Stability and Spectroscopic Properties of Germanate Glass

Jiao Mengjun^{1,2,3}, Wang Xin^{1,3}, Hu Lili^{1,3}

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

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract The Tm₂O₃-doped 55GeO₂-15PbO-5PbF₂-10BaO-10ZnO-5K₂O germanate glass is fabricated by using the high temperature melt-quenching method. The thermal stability and structures of this glass are measured, and the thermal stability coefficient of this glass is greater than 180 °C. The hydroxyl content of this glass is measured by a infrared spectroscopy and the hydroxyl absorption coefficient is less than 0.51 cm⁻¹. The absorption and fluorescence spectra are obtained under different Tm₂O₃ doping concentrations. The research results show that the cross-relaxation rate increases with the increase of Tm₂O₃ mass fraction. When the mass fraction of Tm₂O₃ is 5%, the fluorescence intensity at a wavelength of 1880 nm reaches the maximum, and the peak emission cross section of ³F₄ → ³H₆ energy transition is up to 5.84 × 10⁻²¹ cm².

Key words materials; germanate glass; Tm³⁺-doped glass; spectroscopic properties; thermal stability

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.5690; 140.3380

收稿日期: 2017-12-27; 收到修改稿日期: 2018-01-25

作者简介: 焦孟珺(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事掺铥锗酸盐激光玻璃方面的研究。

E-mail: jiaomengjun@siom.ac.cn

导师简介: 胡丽丽(1963—), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光玻璃和特种光纤方面的研究。

E-mail: hulili@siom.ac.cn(通信联系人)

1 引 言

2 μm 激光处于人眼安全波段,在光通信、大气传感、相干激光雷达、临床医疗等领域具有广泛的应用前景,稀土掺杂的 2 μm 波段激光器已成为国内外研究热点之一^[1]。Tm³⁺ 离子³F₄→³H₆ 能级跃迁的发射波长在 2 μm 附近,是一种实现该波段激光输出常用的激活离子。Tm³⁺ 在 800 nm 附近有吸收带,可用商用 808 nm 激光二极管进行抽运,且当 Tm³⁺ 掺杂浓度较高时,会发生交叉弛豫过程,一个 808 nm 光子产生两个约 2 μm 的光子,理论量子效率可以达到 200%。因此,掺 Tm³⁺ 材料是实现高效、小型 2 μm 波段激光器的理想选择之一^[2]。

多组分玻璃具有制备工艺简单、成分调节范围大、稀土离子掺杂浓度高及可拉成光纤等优点,且可在短光纤中实现高增益,是一种理想的稀土离子掺杂基质材料。其中锆酸盐玻璃具有宽广的红外透过范围(0.4~5.0 μm)、较低的声子能量(约 900 cm^{-1})、较好的化学稳定性、较高的离子溶解度,是一种良好的 2 μm 激光输出用基质材料^[3-4]。

单频光纤激光器以腔内振动单一纵模的形式输出,具有输出光谱线宽窄、相干长度长、噪声低、结构紧凑等诸多优点,在相干光通信、原子捕获、非线性频率转换、高精度光谱测量等领域有着非常广泛的应用^[5-7]。用超短腔实现单频激光输出,需采用高增益、短长度的激光光纤,因此要求稀土离子的掺杂浓度高。但是,目前掺铽多组分玻璃光纤荧光淬灭的摩尔分数在 1% 左右,这限制了掺 Tm³⁺ 光纤激光器在线宽更窄、相干性更好的超紧凑单频激光器领域中的应用^[5]。

本文针对这一问题,在课题组已开展的掺铽锆酸盐玻璃研究工作的基础上^[8],设计并制备了含部分 PbF₂ 的 Tm³⁺ 掺杂锆酸盐玻璃,研究了 Tm₂O₃ 掺杂浓度对该锆酸盐玻璃的热稳定性及光谱性质的影响,应用 Judd-Ofelt (J-O) 和 Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) 理论分析了该玻璃中铽离子的吸收光谱和荧光光谱,讨论了其作为 2 μm 激光玻璃应用的可行性。

2 实 验

设计玻璃基质的组分为 55GeO₂-15PbO-5PbF₂-10BaO-10ZnO-5K₂O(55%、15%、5%、10% 代表对应组分所占的摩尔分数),通过外掺法掺入 Tm₂O₃(质量分数分别为 0.1%、2%、3%、4%、5%、

6%),玻璃编号分别为 GF0.1、GF2、GF3、GF4、GF5、GF6。GeO₂ 的质量分数为 99.999%,稀土 Tm₂O₃ 的质量分数为 99.99%,其他原料的纯度均为分析纯。采用高温熔融法,称取原料 20 g 混合均匀,并加入铂金坩埚中。将铂金坩埚置于预热至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中熔化 20 min,通入氧气 45 min 以去除玻璃中的一 OH,同时起到均化玻璃液的作用。将所得的玻璃液浇注到预热的铸铁模具上,然后迅速将样品放入退火炉中,在 470 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h。退火后的样品加工成 10 mm×10 mm×1 mm 薄片,双面抛光以用于光学性能测试。

采用阿基米德排水法测试玻璃密度;利用德国 Netzsch 公司的 404 型微分扫描量热分析仪测试差热分析(DSC)曲线;利用美国 Mectricon 公司的 Models 2010/M 型 V 棱镜折射仪测试折射率;利用美国 Thermo Fisher 公司的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪测试 X 射线光电子能谱(XPS),以 Al K _{α} 射线(1486.6 eV)作为激发源;利用美国 Thermo Fisher 公司的 ICAP6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测试玻璃样品中 Tm 原子的含量;利用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus FT-IR 型红外光谱仪测定红外透过光谱,测试范围为 1500~4000 cm^{-1} ;利用美国 Perkin Elmer 公司的 900UV/VIS/NIR 型分光光度计测试吸收光谱,测试范围为 400~2000 nm;利用英国 Edinburgh 公司的 FLSP920 光谱仪测试荧光光谱和荧光衰减曲线,所用激发源为 808 nm 激光器。

3 结果与讨论

3.1 差热分析和红外光谱

为了研究玻璃样品的热稳定性,测试了制备的含氟锆酸盐玻璃样品的 DSC 曲线,测试结果如图 1(a)所示。各玻璃样品的玻璃转变温度 T_g 、析晶起始温度 T_x 、折射率 n (在 1064 nm 处)、密度 ρ 和 Tm³⁺ 离子掺杂浓度(粒子数浓度,下同) N_0 。见表 1,可以看出,随着 Tm₂O₃ 含量增大,玻璃的密度和折射率也略有增大,这是由于 Tm₂O₃ 的分子量、分子折射度较大。其中玻璃析晶起始温度 T_x 与玻璃转变温度 T_g 的差值 ΔT 常作为玻璃热稳定性的判据, ΔT 越大,玻璃的热稳定性越好^[9]。各玻璃样品的 ΔT 均大于 180 $^{\circ}\text{C}$,说明其热稳定性良好。同时,随着 Tm₂O₃ 含量增大, T_g 、 T_x 和 ΔT 也相应增大。为了进一步考察玻璃的抗析晶性能,将块状玻璃样品放置在马弗炉中,在 580 $^{\circ}\text{C}$ 温度下保温 1 h,观察

其析晶情况,结果如图 1(b)所示。可以看出,除 GF0.1 玻璃失透外,其他玻璃均透亮,表明所制备的

高稀土掺杂玻璃具有良好的抗析晶性能,有利于拉制光纤。

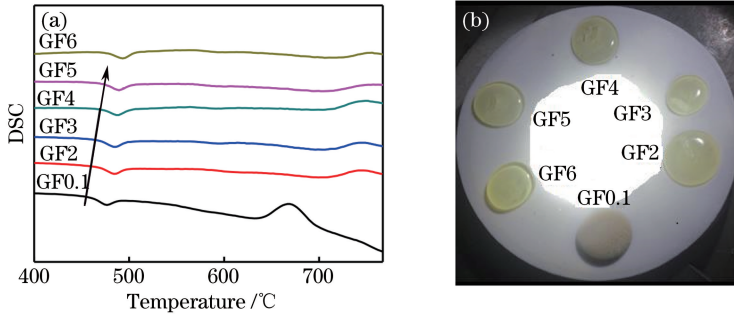


图 1 锗酸盐玻璃的(a) DSC 曲线和(b)抗析晶实验

Fig. 1 (a) DSC curve and (b) anti-crystallization experiment of germanate glass

表 1 锗酸盐玻璃样品的热稳定性、密度、折射率和 Tm^{3+} 离子掺杂浓度

Table 1 Thermal stability, density, refractive index, Tm^{3+} doping concentration of germanate glass samples

Glass	$N_0 / (10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_x / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	n at 1064 nm	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
GF0.1	0.164	460	644	184	1.7794	5.05
GF2	2.675	467	716	249	1.7802	5.12
GF3	4.322	466	717	251	1.7808	5.11
GF4	5.926	471	718	247	1.7824	5.15
GF5	7.442	471	720	249	1.7825	5.16
GF6	9.281	472	728	256	1.7850	5.19

图 2(a)所示为玻璃 XPS 测试的 O 1s 结合能曲线,图 2(b)所示为玻璃的 O 1s 峰值结合能随稀土离子掺杂浓度 N_0 的变化关系图。可以看出,随着铈离子浓度的增加,玻璃的氧结合能增大,即玻璃的网络强度变大,这与玻璃热稳定性随 Tm_2O_3 含量的升高而提高的结论是一致的。玻璃的析晶性能随

铈含量的增加而得到改善,这可能是由于 Tm^{3+} 离子的大场强对非桥氧的键合作用强,玻璃形成能力和网络结构增强,从而玻璃析晶趋势减弱,最终 T_x 、 ΔT 增大^[10-11]。从热稳定性的角度看,该玻璃可实现高掺稀土离子,有利于在 $2 \mu\text{m}$ 单频激光器中的应用。

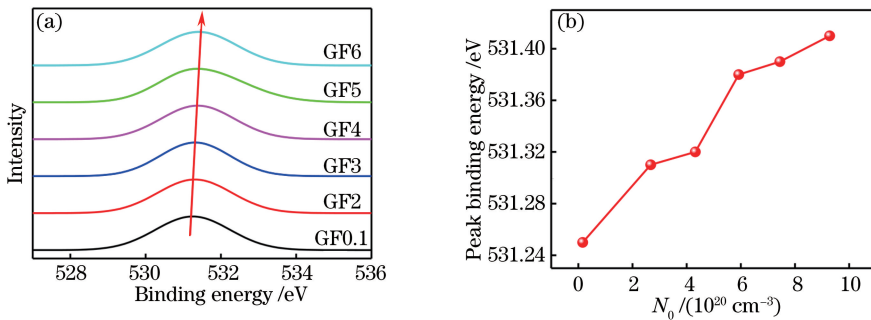


图 2 玻璃的(a) O 1s XPS 谱及(b) O 1s 峰值结合能与稀土离子掺杂浓度 N_0 间的关系

Fig. 2 (a) O 1s XPS spectra and (b) O 1s peak binding energy versus rare earth ions doping concentration N_0 of glass

玻璃中的—OH 会使 Tm^{3+} 离子从激发态通过无辐射跃迁到达基态,使荧光寿命、荧光强度和 Tm^{3+} 离子发光效率明显降低^[12-13],因此—OH 是影响玻璃光谱性质的重要因素。在课题组前期对掺铈锗酸盐玻璃的研究工作中,不含 PbF_2 的锗酸盐玻璃用通氧法除水制得的玻璃中的—OH 吸收系数 $\alpha_{OH} \approx 1.0 \text{ cm}^{-1}$ ^[8,13]。5 mm 厚的锗酸盐玻璃的红外

透过曲线如图 3 所示,其中 3000 cm^{-1} 处的吸收峰是由—OH 基团引起的。玻璃的 α_{OH} 降至 $0.19 \sim 0.51 \text{ cm}^{-1}$,其中 GF5 玻璃—OH 基团的吸收系数最小,为 0.19 cm^{-1} 。这表明通过添加 PbF_2 和通入氧气除水,在掺铈锗酸盐玻璃中获得了较好的除水效果。这有利于减少—OH 引发的无辐射跃迁,提高掺铈锗酸盐玻璃的荧光量子效率。玻璃组分中

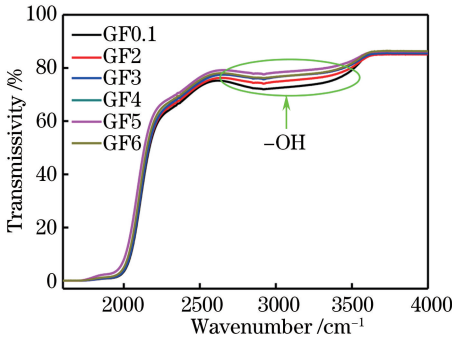
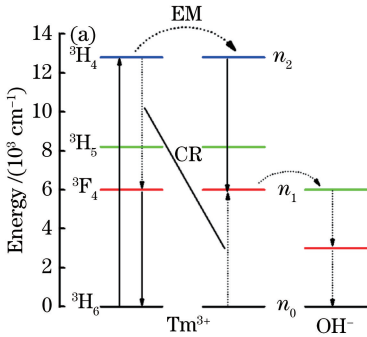


图 3 厚度为 5 mm 的锗酸盐玻璃的红外透过曲线
Fig. 3 Infrared transmission curve of GF germanate glass with thickness of 5 mm

PbF₂ 中的 F⁻ 比 O²⁻ 具有更大的电负性, 与 H⁺ 结



合的趋势更大, F⁻ 和 -OH 发生如下反应: F⁻ + -OH = HF + -O, 从而达到除水目的。

3.2 吸收光谱和 J-O 分析

图 4(a)所示为 Tm³⁺ 离子部分能级结构的示意图, 其中 EM 代表能量传递, CR 代表交叉弛豫, n₀、n₁、n₂ 分别为³H₆、³F₄、³H₄ 能级上的粒子数。图 4(b)所示为不同 Tm₂O₃ 掺杂浓度下玻璃样品在 400~2000 nm 波长范围内的吸收光谱, 其中 5 个吸收峰的位置分别为 463, 684, 791, 1207, 1647 nm, 分别对应于基态³H₆ 能级到激发态¹G₄、³F_{2,3}、³H₄、³H₅、³F₄ 的跃迁。从图 4(b)可以看出, 随着 Tm³⁺ 稀土离子掺杂浓度的增加, 各个吸收峰的强度增大, 而峰位基本没有发生变化。

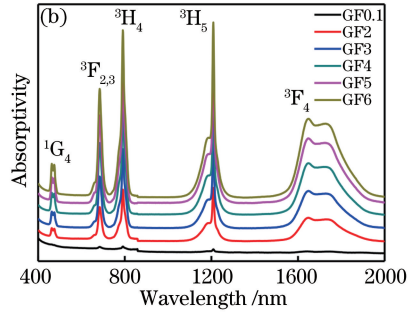


图 4 (a) Tm³⁺ 离子的部分能级图; (b) Tm³⁺ 掺杂锗酸盐玻璃的吸收光谱

Fig. 4 (a) Partial energy level diagram of Tm³⁺ ion; (b) absorption spectra of Tm³⁺-doped GF germanate glass

根据 J-O 理论^[14], 并采用文献^[15]中的约化矩阵元, 用最小二乘法拟合得到锗酸盐玻璃的 J-O 参数 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 , 结果见表 2。 Ω_2 对镧系离子配位环境的对称性及其与配位负离子之间的共价性最为敏感, 而 Ω_4 和 Ω_6 反映了玻璃的整体性质。 Ω_2 越大, 表明稀土离子配位环境的对称性越低、稀土离子与配位负离子的共价性越强。表 2 中 GF0.1 玻璃的 J-O 参数与其他的相差较大, 这是由于低掺杂浓度下吸收光谱的测试误差和 J-O 理论的计算误差引起的。

除 GF0.1 玻璃外, 不同 Tm³⁺ 掺杂浓度下的 J-O 参数变化不大, 且差别在 J-O 理论的误差范围内^[16], 说明随着 Tm³⁺ 离子掺杂浓度的提高, 其周围环境没有发生明显变化。含氟锗酸盐玻璃的 Ω_2 比 GeO₂-Ga₂O₃-BaO、GeO₂-TeO₂-PbO 的低, 说明其 Tm³⁺ 离子周围环境的对称性更高。PbF₂ 的加入使样品的 Ω_2 小于 GeO₂-PbO-BaO-ZnO-K₂O 玻璃的, 这是由于 F 元素的电负性(3.98)高于 O 元素的(3.44)^[17], 而 Tm-F 的共价性小于 Tm-O 的^[14]。

表 2 Tm³⁺ 离子掺杂锗酸盐玻璃及其他锗酸盐玻璃的 J-O 参数

Table 2 J-O parameters of Tm³⁺-doped and other germanate glass

Glass	$\Omega_2 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$
GeO ₂ -PbO ^[18]	2.81	0.29	0.86
GeO ₂ -TeO ₂ -PbO ^[3]	4.27	0.92	0.96
GeO ₂ -Ga ₂ O ₃ -BaO ^[5]	5.96	1.4	1.23
GeO ₂ -PbO-BaO-ZnO-K ₂ O ^[8]	4.55	0.48	0.67
GF0.1	2.36	0.74	0.83
GF2	3.91	0.97	0.86
GF3	3.75	0.93	0.89
GF4	3.80	1.03	0.86
GF5	3.75	1.00	0.85
GF6	3.71	0.92	0.84

通过 J-O 理论可以计算自发辐射跃迁几率 A_{rad} 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 等参数, 计算过程如下。

根据 J-O 参数和 Tm^{3+} 离子约化矩阵元, Tm^{3+} 离子从初态 $\langle(S, L)J\rangle$ 到更低能态 $\langle(S', L')J'\rangle$ 的自发辐射概率为

$$A[(S, L)J; (S', L')J'] = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3 (2J + 1)} \times \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right], \quad (1)$$

式中 λ 为波长; e 为电子电量; h 为普朗克常量; S (S') 为初态(末态)的自旋量子数; L (L') 为初态(末态)的轨道量子数; J (J') 为初态(末态)的总角动量量子数; A_{ed} 和 A_{md} 分别为电偶极跃迁几率和磁偶极跃迁几率; S_{ed} 为稀土离子的电偶极强度, S_{md} 为磁偶

极跃迁谱线强度。

从初态 $\langle(S, L)J\rangle$ 到更低能态 $\langle(S', L')J'\rangle$ 的辐射寿命 τ_{rad} 为

$$\tau_{\text{rad}} = \left\{ \sum_{S', L', J'} A[(S, L)J; (S', L')J'] \right\}^{-1}. \quad (2)$$

荧光分支比 β 为

$$\beta = \beta[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{A[(S, L)J; (S', L')J']}{\sum_{S', L', J'} A[(S, L)J; (S', L')J']}. \quad (3)$$

求得的 Tm^{3+} 离子在 GF5 玻璃中的自发辐射跃迁几率 A_{rad} 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 参数见表 3。其中, Tm^{3+} 离子 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 能级的自发辐射系数为 280.52 s^{-1} , 相应的辐射跃迁寿命为 3.56 ms 。

表 3 GF5 玻璃 Tm^{3+} 的自发辐射几率、荧光分支比和辐射寿命

Table 3 Spontaneous emission rate, fluorescence branching ratio and radiative lifetime of Tm^{3+} in GF5 glass

Initial state	Final state	λ / nm	$A_{\text{ed}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}} / \text{s}^{-1}$	$\beta / \%$	$\tau_{\text{rad}} / \text{ms}$
${}^3\text{F}_3$	${}^3\text{H}_4$	5056	3.83	0	0.17	0.44
	${}^3\text{H}_5$	1572	381.56	0	16.73	
	${}^3\text{F}_4$	1164	52.79	62.27	5.05	
	${}^3\text{H}_6$	684	1779.78	0	78.05	
${}^3\text{H}_4$	${}^3\text{H}_5$	2281	19.25	15.45	2.43	0.70
	${}^3\text{F}_4$	1512	97.39	0	6.82	
	${}^3\text{H}_6$	791	1296.10	0	90.75	
${}^3\text{H}_5$	${}^3\text{F}_4$	4423	5.08	0	1.57	3.10
	${}^3\text{H}_6$	1209	232.36	85.13	98.43	
${}^3\text{F}_4$	${}^3\text{H}_6$	1648	280.52	0	100	3.56

3.3 荧光光谱

在 808 nm 激光二极管的激发下, 不同 Tm_2O_3 掺杂浓度玻璃样品的荧光光谱如图 5 所示。1400~2200 nm 范围内, Tm^{3+} 离子有中心波长为 1470 nm 和 1880 nm 的两个发光峰, 分别对应 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 和 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁。当 Tm_2O_3 的质量分数从 0.1% 增大到 5.0% 时, 1880 nm 处的荧光发射强度不断提高, 但当 Tm_2O_3 的质量分数继续增大至 6.0% 时, 1880 nm 处荧光强度出现下降。

当 Tm^{3+} 离子浓度增加时, 发光离子数目增大, 同时 Tm^{3+} 离子间距减小, 提高了交叉弛豫作用 ($\text{CR}: {}^3\text{H}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$), 导致 1880 nm 处的荧光强度 I_{1880} 增大。 Tm^{3+} 之间的交叉弛豫过程消耗了 ${}^3\text{H}_4$ 能级上的粒子, 使 1470 nm 处荧光强度 I_{1470} 减小, 故 I_{1880}/I_{1470} 是表征 Tm^{3+} 离子交叉弛豫强度的一个重要参量。图 5(b) 所示为锆酸盐玻璃的归一化荧光光谱, 可见随着 Tm_2O_3 掺杂浓度的提高, I_{1880}/I_{1470} 增大, 表明 Tm^{3+} 离子间的交叉弛豫

效应增强。随着 Tm^{3+} 离子浓度进一步增加, 1880 nm 处荧光强度减弱, 可能的原因是 Tm^{3+} 离子与羟基或杂质间的能量传递增强, 同时 Tm^{3+} 之间的相互作用增强, 发生了浓度猝灭效应, 导致荧光强度减弱。由于在玻璃制备过程中所用原料的纯度较高, 故可以忽略 Tm^{3+} 与杂质之间的能量传递。由上述分析可知, 样品中 Tm^{3+} 离子 1.8 μm 荧光发射的最佳 Tm_2O_3 质量分数为 5.0%, 对应的 Tm^{3+} 离子浓度为 $7.44 \times 10^{20} / \text{cm}^3$, 高于锆硝酸盐玻璃(质量分数为 3%)^[19]、 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN) 玻璃 ($5.72 \times 10^{20} / \text{cm}^3$)^[20] 和硝酸盐玻璃(摩尔分数为 0.8%)^[21], 也高于文献[22]报道的锆酸盐玻璃(质量分数为 4%)的, 实现了 Tm^{3+} 离子的高浓度掺杂, 有利于实现单频光纤激光应用。

3.4 Tm^{3+} 离子的吸收截面及发射截面

通过测量玻璃的吸收光谱, 可以得到相应的光密度 f_{OD} , 进而求得玻璃的吸收截面^[14] 为

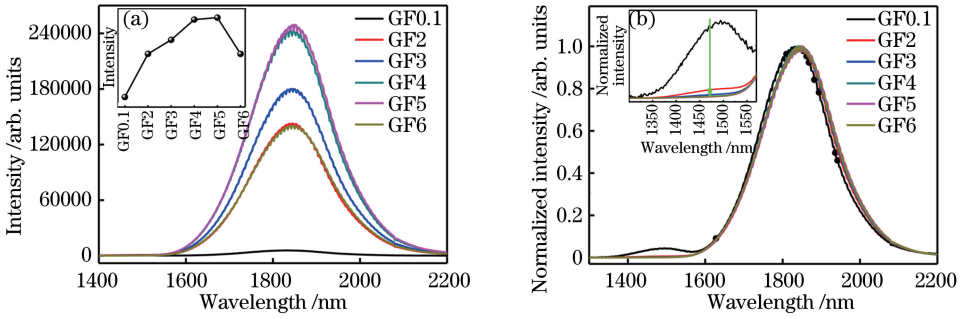


图 5 Tm^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃的(a)荧光光谱,插图为 1880 nm 荧光峰强度和 (b)归一化荧光光谱,插图为 1470 nm 荧光峰的放大图

Fig. 5 (a) Fluorescence spectra and (b) normalized fluorescence spectra of Tm^{3+} -doped germanate glass. The inset in Fig.5(a) shows fluorescence peak intensity at 1470 nm and that in Fig.5(b) shows an enlarged view of fluorescence peak at 1470 nm

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2,303}{N_0 l} f_{OD}(\lambda), \quad (4)$$

式中 N_0 为单位体积内稀土离子的掺杂浓度,由 ICP 方法测试计算得到; l 为样品厚度。

值得指出的是,大的受激发射截面对激光材料非常重要。受激发射截面 σ_e 可以通过 F-L 理论^[14] 求得:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 A_{rad}}{8\pi cn^2} \times \frac{\lambda I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (5)$$

式中 A_{rad} 为上下两个能级间的自发辐射概率,由 J-O 理论求得; I 为荧光光谱强度。

由(4)~(5)式计算得到 GF5 玻璃样品的吸收截面和发射截面,如图 6 所示,可以看出,GF5 玻璃样品的峰值发射截面位于 1915 nm 处,为 $5.84 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,峰值吸收截面位于 1687 nm 处,为 $2.81 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。该玻璃的发射截面大于锗酸盐玻璃($\sigma_e = 4.07 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)^[23]、ZBLAN 玻璃($\sigma_e = 3.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)的^[20]。该结果进一步表明, Tm^{3+} 掺杂的含氟锗酸盐玻璃是一种潜在的优质 2.0 μm 波段激光增益材料。

利用 Tm^{3+} 离子的吸收截面和发射截面数据计算该玻璃的增益系数 $G(\lambda)$,以此评估材料的增益性能。假设离子在基态能级或激光上能级,其增益函数^[24] 为

$$G(\lambda) = N_0 [P\sigma_e(\lambda) - (1 - P)\sigma_a(\lambda)], \quad (6)$$

式中 P 为激光上能级反转粒子数与总粒子数之比。

图 7 所示为含氟锗酸盐玻璃样品 GF5 中 Tm^{3+} 离子的 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁的增益系数与波长的关系曲线图,可以看出,GF5 玻璃在 1866 nm 处的最大增益系数为 4.342 cm^{-1} ,该玻璃中 20% 的粒子数反转

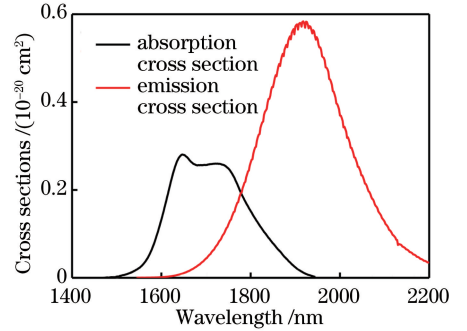


图 6 Tm^{3+} 掺杂 GF5 玻璃样品的吸收截面和发射截面
Fig. 6 Absorption and emission cross sections for Tm^{3+} -doped GF5 glass

即可实现激光增益,且随着粒子数反转程度的增大(即 P 增大),增益系数增大,增益带峰值的中心波长朝着短波方向移动(从 1900 nm 移向 1866 nm),符合典型的三能级激光系统特征^[24]。

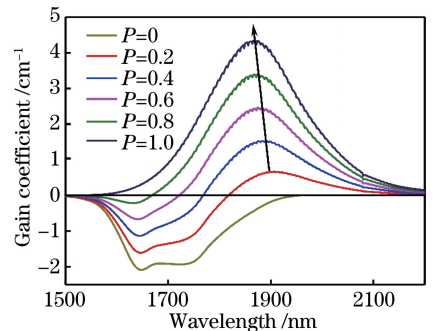


图 7 GF5 玻璃样品中 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁的增益系数光谱
Fig. 7 Gain coefficient spectra of ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition for Tm^{3+} -doped GF5 glass sample

3.5 荧光寿命及能量转移

通过 808 nm 激光二极管激发测试了玻璃 3F_4 、 3H_4 能级的荧光衰减曲线,并通过单指数拟合得到了 3F_4 、 3H_4 能级的荧光寿命 τ_1 、 τ_2 。 3F_4 能级

的计算辐射寿命 τ_{rad} 、测试荧光寿命 τ_1 及 ${}^3\text{H}_4$ 能级的荧光寿命 τ_2 见表 4, 可以看出, 随着 Tm^{3+} 掺杂浓度的增大, τ_1 减小, 这是由 $-\text{OH}$ 引起的无辐射跃迁增强引起的, τ_2 因 Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫速率增大而显著减小。

Tm^{3+} 之间的交叉弛豫 ($\text{CR}; {}^3\text{H}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$) 可以提高其 $1.8 \mu\text{m}$ 处的发光效率, 交叉弛豫速率可由速率方程计算得到。根据图 3 所示的 Tm^{3+} 能级图, 不同能级的粒子数随时间的变化关系可表示为

$$\begin{cases} \frac{dn_0}{dt'} = -Rn_0 + n_2(W_{20} + A_{20}) + n_1(W_{10} + A_{10} + W_{\text{OH}}) - W_{\text{ET}}n_0n_2 \\ \frac{dn_1}{dt'} = n_2(W_{21} + A_{21}) - n_1(W_{10} + A_{10} + W_{\text{OH}}) + 2W_{\text{ET}}n_0n_2 \\ \frac{dn_2}{dt'} = Rn_0 - n_2(W_{20} + A_{20}) + n_2(W_{21} + A_{21}) - W_{\text{ET}}n_0n_2 \end{cases}, \quad (7)$$

式中 t' 为时间; W_{ij} 为 i 能级到 j 能级的多声子弛豫速率; W_{OH} 为 $-\text{OH}$ 引起的 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{F}_4$ 能级的无辐射弛豫速率; W_{ET} 为宏观交叉弛豫速率; R 为抽运速率; A_{ij} 为 i 能级到 j 能级的自发辐射概率, 由 J-O 理论求得^[14]。

当抽运源激发强度不高时, $n_0 \approx N$, 且

$$\begin{cases} 1/\tau_2 = W_{20} + A_{20} + W_{21} + A_{21} + W_{\text{ET}}n_0 \\ n_2 = n_2(0)\exp(-t'/\tau_2) \end{cases}, \quad (8)$$

式中 $n_2(0)$ 为 $t=0$ 时 ${}^3\text{H}_4$ 能级上的粒子数。

GF0.1 玻璃由于 Tm_2O_3 掺杂浓度较低, 可以忽略其能量传递^[25], 即 $W_{\text{ET}} \approx 0$ 。GF0.1 玻璃 ${}^3\text{H}_4$ 能级的荧光寿命 τ_2 为 $291.30 \mu\text{s}$, 通过(8)式的计算得到 $W_{21} + W_{20} = 2028.98 \text{ s}^{-1}$ 。

因此, 在已知 A_{20} 、 A_{21} 、 $(W_{21} + W_{20})$ 后, 可以通过 ${}^3\text{H}_4$ 能级的衰减曲线与(8)式的计算求得 W_{ET} , 计算结果见表 5。由表 5 可知, Tm^{3+} 之间的交叉弛豫速率随 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的增大而增大。相比之下, GF3 玻璃的交叉弛豫速率远大于同掺杂浓度下的锆碲酸盐玻璃 ($W_{\text{ET}} = 938 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{s}$) 的^[3], GF4 玻璃的交叉弛豫速率远大于同掺杂浓度下的硅酸盐玻璃 ($W_{\text{ET}} = 338 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{s}$) 的^[26], 说明 Tm^{3+} 掺杂的含氟锆酸盐玻璃是 $2.0 \mu\text{m}$ 波段良好的一种激光增益材料。

表 4 ${}^3\text{F}_4$ 能级辐射寿命、测试寿命及 ${}^3\text{H}_4$ 能级测试寿命
Table 4 Radiation lifetime and testing lifetime of ${}^3\text{F}_4$ level and testing lifetime of ${}^3\text{H}_4$ level

Glass	$\tau_{\text{rad}} / \text{ms}$	τ_1 / ms	$\tau_2 / \mu\text{s}$
GF0.1	5.08	4.06	291.30
GF2	3.48	3.20	119.33
GF3	3.63	2.77	55.33
GF4	3.50	2.64	27.88
GF5	3.56	2.21	16.96
GF6	3.65	1.12	10.17

表 5 锆酸盐玻璃的无辐射跃迁性质和 W_{ET}

Table 5 Non-radiative transition properties of germanate glass and W_{ET}

Glass	$(W_{21} + W_{20}) / \text{s}^{-1}$	$W_{\text{ET}} / (10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
GF0.1	2028.98	0
GF2	2028.98	1838
GF3	2028.98	3380
GF4	2028.98	5471
GF5	2028.98	7463
GF6	2028.98	8420

将 GF 玻璃与其他玻璃进行性能对比, 玻璃样品参数见表 6。由表 6 可知, 制备的玻璃样品 Tm^{3+} 离子的掺杂浓度高, $1.8 \mu\text{m}$ 荧光发射的最佳 Tm_2O_3 质量分数为 5.0% , 高于锆酸盐玻璃 (质量分数为 2%)^[19]、ZBLAN 玻璃 (粒子数浓度为 $5.72 \times 10^{20} / \text{cm}^3$)^[20] 和碲酸盐玻璃 (摩尔分数为 1%) 的^[21]。同时, 该玻璃的荧光寿命长 ($\tau_1 = 2.21 \text{ ms}$), 受激发射截面大, 在 1915 nm 处的峰值发射截面为 $5.84 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 高于锆碲酸盐玻璃^[21]、ZBLAN 玻璃^[20] 和硅酸盐玻璃的^[26]。并且该玻璃的交叉弛豫速率远大于锆碲酸盐玻璃 ($W_{\text{ET}} = 938 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{s}$)^[3] 和硅酸盐玻璃 ($W_{\text{ET}} = 338 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{s}$) 的^[26], 发光效率高。因此, 所制备的含氟锆酸盐玻璃是一种潜在的优质 $2.0 \mu\text{m}$ 波段激光增益材料。

表 6 玻璃的 Tm^{3+} 掺杂浓度、受激发射截面、 3F_4 辐射寿命和 W_{ET}

Table 6 Tm^{3+} doping concentration, stimulated emission cross section, radiation lifetime of 3F_4 level and W_{ET} of glass

Glass	Tm_2O_3 concentration	$\sigma_e / (10^{-21} \text{ cm}^2)$	τ_1 / ms	$W_{ET} / (10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
GF5	Mass fraction of 5%, mole fraction of 1.8%, particle number concentration of $7.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	5.84	2.21	7463
	Mass fraction of 2% ^[7]	6.15	1.5	-
GeO ₂ -PbO-BaO-ZnO-K ₂ O ^[7]	Mass fraction of 2%	6.15	1.5	-
GeO ₂ -TeO ₂ -PbO ^[33]	Mole fraction of 1%	6.5	0.83	938
ZBLAN ^[20]	Particle number concentration of $5.72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	3.5	-	-
	Mole fraction of 1% ^[21]	4.07	6.3	-
GeO ₂ -Ga ₂ O-BaF ₂ ^[21]	Mole fraction of 1%	4.07	6.3	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO ^[26]	Mole fraction of 0.75%	3.62	0.36	338

4 结 论

采用高温熔融法制备了 Tm_2O_3 掺杂质量分数为 0.1%~6.0% 的 55GeO₂-15PbO-5PbF₂-10BaO-10ZnO-5K₂O 含氟锗酸盐玻璃, 研究表明, 该玻璃可以实现较低的羟基含量 ($\alpha_{OH} = 0.19 \sim 0.51 \text{ cm}^{-1}$), 并且随 Tm^{3+} 掺杂浓度增大, 其抗析晶性能提升。 Tm_2O_3 掺杂质量分数为 5% 时, 2 μm 左右荧光强度最强, 在 1915 nm 处的峰值发射截面为 $5.84 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 高于锗镓酸盐玻璃、ZBLAN 玻璃和铋铅硅酸盐玻璃的。 综上, 所制备的掺铥含氟锗酸盐玻璃可以实现高浓度稀土离子掺杂, 同时保持优良的抗析晶性能和光谱性质, 有望应用于 2.0 μm 单频激光器。

致谢 感谢沈玉晶老师、周秦岭老师、岳玉师姐等在测试及实验中提供的帮助, 同时也感谢王璠师兄、范少华师兄、张宗辉同学在论文修改中提供的帮助。

参 考 文 献

[1] Zhang C, Zhang H N, Liu J. Characteristics of 2 μm pulse laser based on argentine nanorod saturable absorber [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703022.
张程, 张华年, 刘杰. 基于银纳米棒饱和吸收体的 2 μm 脉冲激光特性 [J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703022.

[2] Lin Q F, Xia H P, Wang J H, *et al.* Effect of Ga₂O₃ on the spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped GeO₂-Ga₂O₃-Li₂O-BaO-La₂O₃ glasses [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(4): 2554-2561.
林琼斐, 夏海平, 王金浩, 等. Ga₂O₃ 组分对 Tm^{3+} 掺杂 GeO₂-Ga₂O₃-Li₂O-BaO-La₂O₃ 玻璃的光谱性

能影响 [J]. 物理学报, 2008, 57(4): 2554-2561.

[3] Gao S, Wang X, Fan X K, *et al.* Spectroscopic properties of $\sim 2 \mu\text{m}$ emissions of Tm^{3+} -doped germanate-tellurite glasses [J]. Acta Physica Sinica, 2014, 39(24): 139-142.
高松, 王欣, 范小康, 等. Tm^{3+} 掺杂锗碲酸盐玻璃的 $\sim 2 \mu\text{m}$ 光谱性质 [J]. 物理学报, 2014, 39(24): 139-142.

[4] Qian G Q, Tang G W, Qian Q, *et al.* Study on mid-infrared spectral properties of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorogermanate glasses [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(6): 0616002.
钱国权, 唐国武, 钱奇, 等. Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺杂氟锗酸盐玻璃中红外光谱性质研究 [J]. 光学学报, 2016, 36(6): 0616002.

[5] Wen X. Study on 2 μm barium gallo-germanate glass single-mode optical fiber [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015: 20-40.
温馨. 2 μm 波段钡镓锗酸盐玻璃单模光纤的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015: 20-40.

[6] Zhen B, Xu S H, Mo S P, *et al.* Study on the relaxation oscillation suppression in a short cavity single frequency DBR fiber laser [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(9): 090602.
湛彪, 徐善辉, 莫树培, 等. 短腔单频 DBR 光纤激光器中弛豫振荡噪声抑制的研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(9): 090602.

[7] Yang C S, Chen D, Zhao Q L, *et al.* Research progress of 2.0 μm -band Tm-doped continuous wave single-frequency fiber lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(2): 0201006.
杨昌盛, 陈丹, 赵齐来, 等. 2.0 μm 波段掺铥连续单频光纤激光器的研究进展 [J]. 中国激光, 2017, 44(2): 0201006.

[8] Fan X K. Spectroscopic and laser properties of 2-3 μm emissions in rare earth doped tellurite and germanate glasses and fibers [D]. Beijing: University

- of Chinese Academy of Sciences, 2015: 53-58.
- 范小康. 掺稀土碲酸盐、锗酸盐玻璃与光纤 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 光谱和激光性能[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015: 53-58.
- [9] Uhlmann D R. Glass formation[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1977, 25(1): 42-85.
- [10] Cheng Y. Study on structure and crystallization of advanced borate glass[D]. Changsha: Hunan University, 2006: 10-28.
成茵. 新型硼酸盐功能玻璃结构及析晶动力学研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006: 10-28.
- [11] Wu Z Q, Cheng Y, Zhou W W, *et al.* Effects of La_2O_3 content on thermostability and optical properties of Tm^{3+} -doped tellurite glasses[J]. *Journal of Optoelectronic • Laser*, 2014, 25(5): 897-902.
吴钟晴, 成茵, 周伟伟, 等. La_2O_3 含量对 Tm^{3+} 掺杂碲酸盐玻璃热稳定性及光学性能的影响[J]. *光子 • 激光*, 2014, 25(5): 897-902.
- [12] Min'ko N I, Varavin V V. Effect of water on the structure and properties of glass[J]. *Glass & Ceramics*, 2007, 64(3/4): 71-74.
- [13] Yue J, Xue T F, Li X, *et al.* Research progress on dehydration techniques in mid-infrared heavy metal oxide glass[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(9): 090002.
岳静, 薛天锋, 李夏, 等. 中红外重金属氧化物玻璃羟基的去除研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(9): 090002.
- [14] Jiang Z H. New light functional glass[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 34-38.
姜中宏. 新型光功能玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 34-38.
- [15] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 49(10): 4424-4442.
- [16] Yang Z Y, Luo L, Chen W. Spectral analysis of rare-earth ions in solid luminescent materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(4): 598-602.
杨志勇, 罗澜, 陈玮. 稀土掺杂固体发光材料的光谱分析[J]. *光学学报*, 2007, 27(4): 598-602.
- [17] Pauling L C. The nature of the chemical bond[M]. Lu J X, Huang Y Z, Zeng G Z, *et al.*, Transl. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1966: 30-35.
美莱纳斯 • 鲍林. 化学键的本质[M]. 卢嘉锡, 黄耀曾, 曾广植, 等, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1966: 30-35.
- [18] Wachtler M, Speghini A, Gatterer K, *et al.* ChemInform abstract: optical properties of rare-earth ions in lead germanate glasses[J]. *Cheminform*, 1998, 81(44): 2045-2052.
- [19] Balda R, Fernández J, Arriandiaga M A, *et al.* Effect of concentration on the infrared emissions of Tm^{3+} ions in lead niobium germanate glasses [J]. *Optical Materials*, 2006, 28(11): 1253-1257.
- [20] Doualan J, Girard S, Haquin H, *et al.* Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at $1.8\ \mu\text{m}$ [J]. *Optical Materials*, 2003, 24(3): 563-574.
- [21] Wu T Y, Cheng Y, Wu Z Q, *et al.* Effects of Tm^{3+} ion concentration on the thermal stability and spectroscopic properties of tellurite glasses [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(4): 583-588.
吴腾宴, 成茵, 吴钟晴, 等. Tm^{3+} 离子浓度对碲酸盐玻璃热稳定性及光谱性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(4): 583-588.
- [22] Geng J, Wu J, Jiang S, *et al.* Efficient operation of diode-pumped single-frequency thulium-doped fiber lasers near 2 microm [J]. *Optics Letters*, 2007, 32(4): 355-357.
- [23] Zhou Y W, Wang Q, Zhang Y D, *et al.* Continuous wave operation of Tm_2O_3 -doped germanate glass laser around $2\ \mu\text{m}$ [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(4): 0402004.
邹育婉, 王庆, 张永东, 等. Tm_2O_3 掺杂锗酸盐玻璃 $2\ \mu\text{m}$ 波段连续激光输出[J]. *中国激光*, 2011, 38(4): 0402004.
- [24] Zou X, Toratani H. Spectroscopic properties and energy transfers in Tm^{3+} singly and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ doubly-doped glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 195(1/2): 113-124.
- [25] Sousa D F D, Nunes L A O. Microscopic and macroscopic parameters of energy transfer between Tm^{3+} ions in fluorindogallate glasses[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(2): 81-88.
- [26] Li M. Spectroscopic properties of $2\ \mu\text{m}$ emissions in rare-earth ions doped silicate glass[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014: 40-49.
李明. 掺稀土离子硅酸盐玻璃 $2\ \mu\text{m}$ 发光特性的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014: 40-49.