

Tm³⁺ /Dy³⁺ 共掺铋酸盐玻璃的 1.47 μm 宽带发光

金文田^{1***}, 赵国营^{1*}, 徐玲芝¹, 邱娟¹, 侯京山¹, 刘玉峰¹, 房永征^{1**}, 廖梅松², 胡丽丽²

¹上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 201418;

²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 采用高温熔融法制备了 Tm³⁺ /Dy³⁺ 共掺杂铋酸盐玻璃样品。利用样品的差热分析曲线、拉曼光谱、红外透射光谱、吸收光谱、荧光光谱和荧光衰减曲线, 对 800 nm 激光二极管抽运下样品的 1.47 μm 宽带发光特性进行了研究。研究表明, 制备的铋酸盐玻璃具有良好的热稳定性、较低的声子能量和较高的红外透射率。当 Dy³⁺ 的摩尔分数为 0.3% 时, 实现了对 Tm³⁺ 的 1.47 μm 发光的敏化增强, 其荧光谱线的半峰全宽为 118 nm。计算得到 1.47 μm 发光的最大受激发射截面为 4.37 × 10⁻²¹ cm², 光纤放大品质因子为 5.31 × 10⁻²⁶ cm³。

关键词 材料; 铋酸盐玻璃; 宽带近红外发光; 铥镱共掺杂; 光纤放大器

中图分类号 TQ171

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0903002

1.47 μm Broadband Emission of Tm³⁺ /Dy³⁺ Co-Doped Bismuth Glass

Jin Wentian^{1***}, Zhao Guoying^{1*}, Xu Lingzhi¹, Qiu Juan¹, Hou Jingshan¹,
Liu Yufeng¹, Fang Yongzheng^{1**}, Liao Meisong², Hu Lili²

¹School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

²Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract The samples of the Tm³⁺ /Dy³⁺ co-doped bismuth glasses are successfully prepared by the conventional high temperature melt-quenching method. By means of the differential scanning calorimetry curves, Raman spectra, absorption spectra, infrared transmittance spectra, fluorescence spectra and fluorescence decay curves of the samples, the 1.47 μm broadband emission properties of the samples pumped by 800 nm laser diode (LD) are investigated. The results show that, the prepared bismuth glasses have a good thermal stability, a low phonon energy and a high infrared transmissivity. When the mole fraction of Dy³⁺ is 0.3%, the sensitivity enhancement of the 1.47 μm emission of Tm³⁺ is achieved and the full-width at half-maximum of the fluorescence spectrum is 118 nm. The calculated maximum stimulated emission cross section of 1.47 μm emission is 4.37 × 10⁻²¹ cm² and the figure of merit for the fiber amplification is 5.31 × 10⁻²⁶ cm³.

Key words materials; bismuth glass; broadband near-infrared emission; Tm³⁺ /Dy³⁺ co-doping; fiber amplifier

OCIS codes 160.2750; 070.4790; 230.4480

1 引 言

宽带光纤放大器受到了研究者的广泛关注, 其可以增大密集波长分复用传输系统的传输容量^[1-4]。传统二氧化硅基掺铒光纤放大器的带宽较窄(35 nm), 只能在 C 波段(1530~1565 nm)工作, 已不能满足大容量、高速度传输系统的要求^[5]。因

此, 研究开发工作在 S(1450~1510 nm)波段的光纤放大器对扩展光通信带宽具有重要意义^[6]。

Tm³⁺ 在 1.47 μm 处发光最先受到研究者的关注^[7-8]。然而, 由于其固有的能级特征和发光特性, Tm³⁺ 很难实现宽带 1.47 μm 发光。Tm³⁺ 的上能级³H₄ 和下能级³H₅ 的能带间隙较小, 容易产生无辐射跃迁, 因此基质材料应具有较低的声子能

收稿日期: 2018-01-16; 修回日期: 2018-03-28; 录用日期: 2018-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(51472162, 61605115)、上海市扬帆计划(15YF1411800)、上海应用技术大学特聘教授计划(TP2014061)

* E-mail: zhaogy135@126.com; ** E-mail: fyz1003@sina.com; *** E-mail: 349512731@qq.com

量^[9-10]。Tm³⁺的能级跃迁为四能级系统,³H₄能级的寿命显著低于³F₄能级的,难以实现粒子数反转。此外,当Tm³⁺掺杂浓度过大时,还会出现交叉弛豫现象,引起浓度猝灭^[11-12]。为解决上述问题,一般采用1064 nm抽运光源激发方式,通过上转换过程实现³H₄与³F₄能级间的粒子数反转^[13-14]。另外,通过引入敏化剂离子也可以减少³F₄能级的粒子数,如Ho³⁺^[15]、Tb³⁺^[16]和Dy³⁺^[17]。

目前,能获得1.47 μm近红外发光的Tm³⁺掺杂的基质玻璃材料主要有碲酸盐玻璃^[18],硫系玻璃^[19]和铋酸盐玻璃^[20]。其中,碲酸盐玻璃具有较低的声子能量、高折射率和较大的稀土离子溶解度,但是其稳定性较差,原料成本较高。硫系玻璃具有较大折射率和较高的透红外界限,但是其稀土离子溶解度小,对原料纯度要求较高。而铋酸盐玻璃具有高的折射率、高红外透过率、良好的化学稳定性和较低的声子能量,是一种优良的稀土离子掺杂基质材料^[21-22]。高的折射率有利于获得较高的发射截面,较低的声子能量能够抑制稀土离子激发态能级的无辐射跃迁,因此本文以铋酸盐玻璃作为基质材料,通过掺杂Dy³⁺敏化剂离子增强Tm³⁺的1.47 μm发光。

2 实验过程

采用传统的熔融法制备了Tm³⁺/Dy³⁺共掺铋酸盐玻璃,玻璃的组成为60Bi₂O₃-20SiO₂-20Ga₂O₃-0.9Tm₂O₃-xDy₂O₃,摩尔分数 $x=0, 0.15, 0.3$ 。根据Dy³⁺掺杂浓度的不同,玻璃样品依次命名为BSTD0、BSTD1和BSTD2。实验使用Bi₂O₃、SiO₂、Ga₂O₃(分析纯)和Tm₂O₃、Dy₂O₃(质量分数为99.99%)作为原料。按化学计量比称量20 g原料,混合均匀后放入刚玉坩埚中,置于温度为1050 °C的电阻炉中熔制20 min,通入氧气,熔制20 min以去除样品中的羟基。将得到的澄清熔融玻璃液倒入预热的不锈钢磨具中,待玻璃液成型后迅速放入退火炉中退火,在410 °C温度下保温3 h,然后随炉冷却至室温。将得到的玻璃样品切割成20 cm×16 cm×1 cm的块体,进行双面抛光以用于光谱测试。样品密度测试采用阿基米德排水法。吸收光谱测试利用美国PerkinElmer公司生产的Lambda 900UV/VIS/NIR型分光光度计。发射光谱测试利用英国爱丁堡公司生产的FLS920型光谱仪。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 热稳定性分析

图1所示为实验测得的不掺稀土离子的铋酸盐玻璃样品的差热扫描(DSC)曲线,测试温度范围为400~550 °C。由DSC曲线可知,铋酸盐玻璃样品的玻璃化转变温度 T_g 和析晶起始温度 T_x 分别为511 °C和722 °C。通常用参数 $\Delta T(T_x-T_g)$ 的大小来衡量玻璃样品的热稳定性能^[23]。 ΔT 的值越大,玻璃样品的热稳定性能越好,拉制光纤时的可操作温度范围越广。由DSC曲线可知,所研制的铋酸盐玻璃的 ΔT 为211 °C,高于报道的碲酸盐玻璃(171 °C)^[3]和铋酸盐玻璃(88 °C)^[21],说明所研制的铋酸盐玻璃具有良好的热稳定性能,有利于光纤拉制。

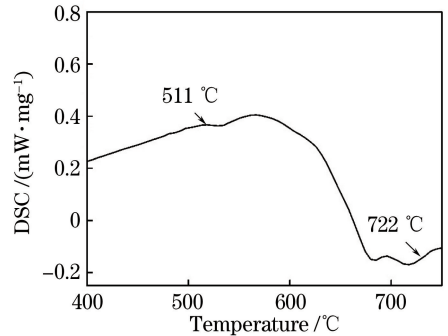


图1 铋酸盐玻璃样品的DSC曲线

Fig. 1 DSC curve of bismuth glass sample

3.2 拉曼光谱和红外透过光谱

图2所示为不掺稀土离子的铋酸盐玻璃样品的拉曼光谱,可以看出,谱线有3个振动峰,峰值波数分别位于135,400,890 cm⁻¹。其中,135 cm⁻¹的峰由[BiO₆]八面体和[BiO₃]多面体中Bi³⁺的振动产生^[24],400 cm⁻¹的峰由[BiO₆]八面体中Bi—O—Bi键振动产生^[25],890 cm⁻¹的峰由[SiO₄]四面体中的Si—O键和[BiO₃]多面体中Bi—O键的伸缩振动产生^[26]。另外,位于高频区域的890 cm⁻¹振动峰的强度较小,而位于低频区域的135 cm⁻¹峰和400 cm⁻¹峰的强度较大,表明所研制的铋酸盐玻璃具有较低的声子能量,这能有效地减少稀土离子激发态能级的无辐射跃迁。

图3所示为不掺稀土离子的铋酸盐玻璃的红外透过光谱,可以看出,玻璃样品在2000~4000 cm⁻¹范围内具有较高的透过率,最高达到80%。3300~3630 cm⁻¹范围内的透过率明显下降,这是因为存在于玻璃中的羟基对3 μm光具有很强的吸收。羟

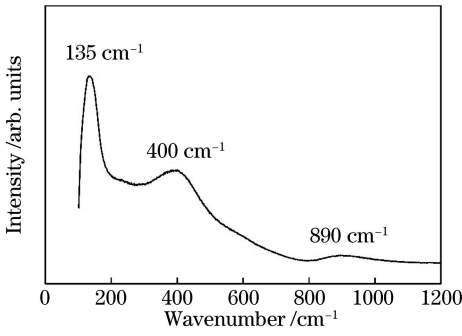


图 2 玻璃样品的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of glass sample

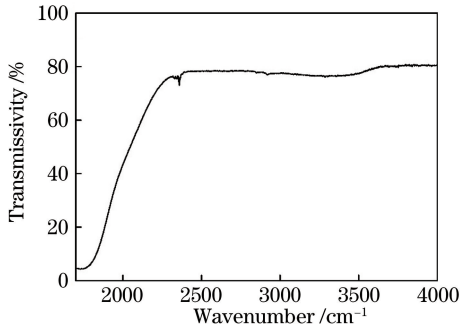


图 3 玻璃样品的红外透过光谱

Fig. 3 Infrared transmittance spectrum of glass sample

基的含量可以用羟基的摩尔吸收系数 α_{OH^-} [27] 来衡量,其表达式为

$$\alpha_{\text{OH}^-} = -\ln(T_b/T')/l, \quad (1)$$

式中 T_b 为基线处(4000 cm^{-1})的透过率, T' 为羟基吸收波段的最小透过率, l 为样品的厚度。通过计算得到玻璃样品的羟基吸收系数为 0.434 cm^{-1} , 小于报道的碲酸盐玻璃 [3] 和氟磷酸盐玻璃的 [28], 说明制备的铽酸盐玻璃具有较低的羟基含量。较低的羟基含量能减少稀土离子向羟基的能量传递, 提高稀土离子发光的量子效率和离子间的能量传递效率。

3.3 吸收光谱

$\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺铽酸盐玻璃样品在 600 ~ 2000 nm 范围内的吸收光谱如图 4 所示, 可以看出, 吸收光谱共有 7 个吸收峰, 中心波长分别位于 686, 794, 896, 1087, 1210, 1272, 1690 nm, 对应于 Tm^{3+} 、 Dy^{3+} 基态到相应激发态的跃迁。随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增大, 样品吸收峰的峰位和谱线形状未发生变化, 这说明 Tm^{3+} 和 Dy^{3+} 均匀分布在玻璃基体内, 未发生团聚现象。研制的玻璃样品在 800 nm 处有强的吸收峰, 表明样品可以有效地被 800 nm 激光二极管(LD)激发。另外, 根据 Judd-Ofelt 理论 [29-30], 计算得到 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 能级跃迁的辐射跃迁几率为 167.35 s^{-1} , 高于铈酸盐玻璃

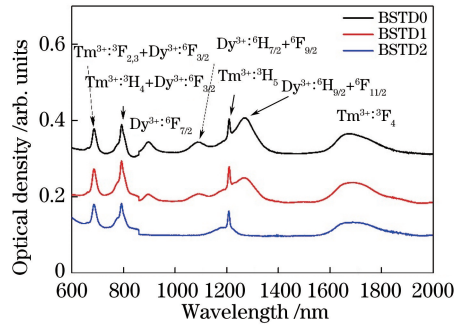


图 4 玻璃样品的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of glass samples

的(140 s^{-1}), 这有助于获得强的近红外发光。

3.4 荧光性能

图 5 所示为玻璃样品在 800 nm LD 抽运下的发射光谱。可以看出, 发射光谱有 1.47 μm 和 1.8 μm 两个发射峰, 分别对应 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级的跃迁。随着 Dy^{3+} 浓度的增大, 1.47 μm 发光强度显著增大, 而 1.8 μm 发光强度先减小然后增大。这是因为掺入 Dy^{3+} 后, $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$ 能级的能量通过共振的方式传递给 $\text{Dy}^{3+} : ^6\text{H}_{11/2}$ 能级, Tm^{3+} 自身的电子跃迁回基态能级, 造成其 $^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{F}_4$ 能级间的粒子数反转, 从而增强了 1.47 μm 发光, 减弱了 1.8 μm 发光。继续增大 Dy^{3+} 的浓度, Tm^{3+} 与 Dy^{3+} 之间的距离变短, $\text{Dy}^{3+} : ^6\text{F}_{5/2}$ 能级到 $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$ 能级的共振能量传递增多, 增强了 1.47 μm 和 1.8 μm 发光。当 Dy^{3+} 的摩尔分数为 0.3% 时, 1.47 μm 发光强度达到最大, 半峰全宽(FWHM)达到 118 nm, 高于碲酸盐玻璃(106 nm) [31]、碲钨酸盐玻璃(102 nm) [32] 和硫系玻璃(84 nm) [33]。大的 FWHM 有利于获得较大的增益系数。

图 6 所示为 Tm^{3+} 的 1.47 μm 与 1.8 μm 发射

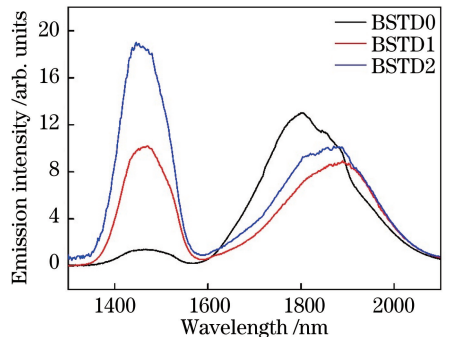


图 5 800 nm LD 抽运下样品的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of samples under 800 nm LD pumping

峰积分强度比,可以看出,在保持 Tm^{3+} 掺杂浓度不变的情况下,随着玻璃样品中 Dy^{3+} 掺杂浓度的增大,1.47 μm 与 1.8 μm 发光的积分强度比显著增大,从 0.08 增大到了 0.85;1.47 μm 发光的积分强度从 1.8 增大到 23.5,增大了 13 倍。因此,通过掺杂适当浓度的 Dy^{3+} ,能够实现 Tm^{3+} 的 3H_4 与 3F_4 能级间的粒子数反转,有效地增强 1.47 μm 发光。

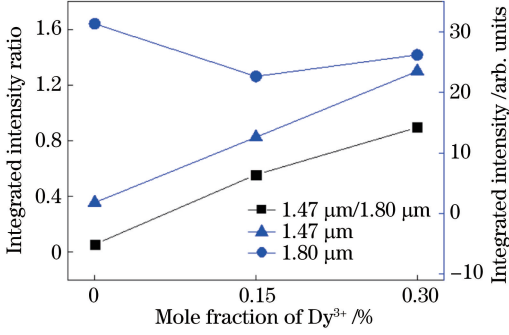


图 6 1.47 μm 与 1.8 μm 发射峰的积分强度比
Fig. 6 Integrated intensity ratio between 1.47 μm and 1.80 μm emission peaks

3.5 受激发射截面

受激发射截面 σ_e 可根据 Fuchtbauer-Ladenburg 公式^[34] 计算:

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

式中 λ 为波长, c 为真空中的光速, n 为玻璃的折射率, $I(\lambda)$ 为发射峰强度, A_{rad} 为自发辐射跃迁几率。图 7 所示为 BSTD2 样品的 1.47 μm 发光的受激发射截面,计算得到 Tm^{3+} 的 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ 能级跃迁的峰值发射截面 σ_e^{peak} 为 $4.37 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。带宽品质定义为峰值受激发射截面与发射峰 FWHM 的乘积 ($F_{WHM} \times \sigma_e^{peak}$),是评价光纤放大器增益性能的重要指标,大的带宽品质因子表明光纤放大器具有更好的宽带放大性能^[35]。计算得到的 BSTD2 样品 1.47 μm 发光的 FWHM、峰值受激发射截面和带宽品质因子,以及其他玻璃体系的值见表 1。可以看出,实验制备的 Tm^{3+}/Dy^{3+} 共掺铋酸盐玻璃具有高的峰值发射截面和带宽品质因子,在 S 波段的光纤放大器中具有潜在的应用价值。

3.6 荧光衰减曲线和能量传递机理

BSTD0 和 BSTD2 样品 Tm^{3+} 的 3F_4 能级的荧光衰减曲线如图 8 所示。可以看出,与 Tm^{3+} 单掺样品相比, Tm^{3+}/Dy^{3+} 共掺样品的 $Tm^{3+} : {}^3F_4$ 能级的荧光寿命有所降低,说明存在 $Tm^{3+} : {}^3F_4 \rightarrow Dy^{3+} : {}^6H_{15/2}$ 的能量传递过程。通常,能量传递效率

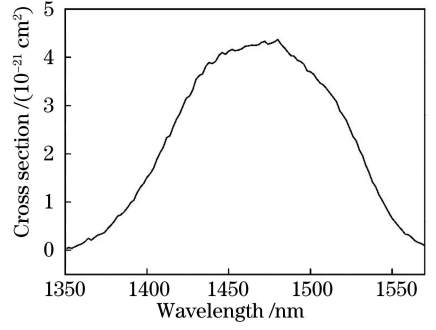


图 7 BSTD2 样品的发射截面

Fig. 7 Emission cross section of BSTD2 sample

表 1 不同玻璃基质的 FWHM、峰值受激发射截面和带宽品质因子的对比

Table 1 Comparison among FWHM, peak emission cross sections and figure of merit for bandwidth in different glass hosts

Glass	FWHM / nm	$\sigma_e^{peak} / (10^{-21} \text{ cm}^2)$	$F_{WHM} \times \sigma_e^{peak} / (10^{-26} \text{ cm}^3)$
Proposed glass	118	4.37	5.31
Chalcogenide glass ^[33]	84	4.34	3.64
Zinc tellurite glass ^[31]	106	4.0	4.24
TeO ₂ -WO ₃ -PbO glass ^[32]	102	4.0	4.08
TeO ₂ -K ₂ O-La ₂ O ₃ glass ^[36]	124	3.7	4.36
Tungsten tellurite glass ^[37]	110	3.7	4.07
Bismuth tellurite glass ^[38]	109	3.5	3.81
Germinate glass ^[39]	113	3.5	3.95
Gallate glasses ^[40]	122	3.34	4.07
ZBLAN ^[41]	76	1.8	1.37

$\eta^{[42]}$ 的计算公式为

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (3)$$

式中 τ 和 τ_0 分别为 BSTD2 和 BSTD0 样品中 $Tm^{3+} : {}^3F_4$ 能级的荧光寿命。通过测试得到 τ 和 τ_0 分别为 1.63 ms 和 1.76 ms。由(3)式计算得到, $Tm^{3+} : {}^3F_4 \rightarrow Dy^{3+} : {}^6H_{15/2}$ 的能量传递效率为 7.39%。较低的能量传递效率说明 1.47 μm 发光的增强得益于其他的能量传递路径。

图 9 所示为 Tm^{3+} 与 Dy^{3+} 间的能量传递过程。在 800 nm LD 的抽运下, Tm^{3+} 的基态 3H_6 能级的电子受到激发跃迁到激发态 3H_4 能级,然后通过辐射跃迁迅速跃迁至 3F_4 能级,产生 1.47 μm 的近红外发光。处于激发态 3F_4 能级的电子跃迁回基态,产生 1.8 μm 的发光。共掺入 Dy^{3+} 后,可能的能量传递过程: $Tm^{3+} : {}^3F_4 + Dy^{3+} : {}^6H_{15/2} \rightarrow Tm^{3+} : {}^3H_6 + Dy^{3+} : {}^6H_{15/2}$ (记为 ET1), $Tm^{3+} : {}^3H_4 + Dy^{3+} : {}^6H_{15/2} \leftrightarrow Tm^{3+} : {}^3H_6 + Dy^{3+} : {}^6F_{5/2}$ (记为 ET2), 两过

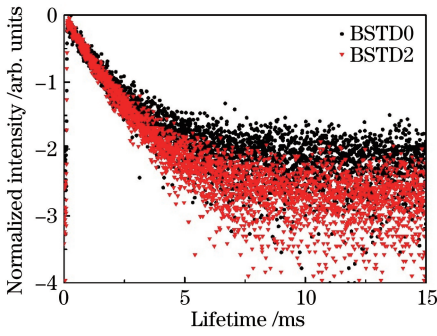


图 8 Tm^{3+} 的 3F_4 能级的荧光衰减曲线

Fig. 8 Fluorescence decay curves of 3F_4 levels of Tm^{3+}

程均为共振能量传递。ET1 过程有利于实现 $1.47 \mu m$ 发光上下能级的布居数反转,同时该过程也是 $1.8 \mu m$ 发光减弱的主要原因。 Tm^{3+} 、 Dy^{3+} 均在 800 nm 抽运光处有较强的吸收,因此其共振能量传递效率较高。而观察到的显著的 $1.47 \mu m$ 发光增强现象,可能是 ET2 过程中 Dy^{3+} 向 Tm^{3+} 较高的能量传递效率导致的。

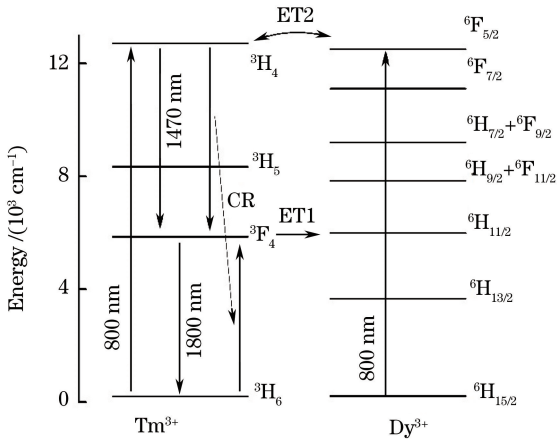


图 9 Tm^{3+} 与 Dy^{3+} 间的能量传递过程

Fig. 9 Energy transfer process between Tm^{3+} and Dy^{3+}

4 结 论

采用熔融法制备了 Tm^{3+}/Dy^{3+} 共掺铋酸盐玻璃,研究了玻璃样品的热稳定性及 Dy^{3+} 浓度对 Tm^{3+} 的 $1.47 \mu m$ 发光性能的影响。计算了 Tm^{3+} 的 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 能级跃迁的受激发射截面和带宽品质因子。结果表明,制备的 Tm^{3+}/Dy^{3+} 共掺铋酸盐玻璃具有优良的热稳定性、较高的红外透过率和较低的声子能量,在 800 nm LD 激发下,能产生较强的宽带 $1.47 \mu m$ 发光,FWHM 达到 118 nm 。随着 Dy^{3+} 浓度的增大, $1.47 \mu m$ 发光显著增强。当 Dy^{3+} 的摩尔分数为 0.3% 时,玻璃样品 $1.47 \mu m$ 发光的积分强度是未掺 Dy^{3+} 时的 13 倍,峰值受激发射截面

为 $4.37 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,带宽品质因子为 $5.31 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ 。研究表明,所制备的 Tm^{3+}/Dy^{3+} 共掺铋酸盐玻璃在 S 波段光纤放大器中具有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Zhou B, Lin H, Pun E Y-B. Tm^{3+} -doped tellurite glasses for fiber amplifiers in broadband optical communication at $1.20 \mu m$ wavelength region [J]. Optics Express, 2010, 18(18): 18805-18810.
- [2] Zhou B, Pun E Y-B. Broadband near-infrared photoluminescence and energy transfer in Tm^{3+}/Er^{3+} -codoped low phonon energy gallate bismuth lead glasses [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, 44(28): 285404.
- [3] Rivera V A G, El-Amraoui M, Ledemi Y, et al. Expanding broadband emission in the near-IR via energy transfer between Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped tellurite-glasses [J]. Journal of Luminescence, 2014, 145(1): 787-792.
- [4] Son D H, Kim B H, Lee S H, et al. Ultra-broadband near-infrared emission in bismuth borosilicate glasses incorporated with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} ions [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 402(13): 106-110.
- [5] Tanabe S. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication [J]. Comptes Rendus Chimie, 2002, 5(12): 815-824.
- [6] Tetsuro K, Takashi Y, Tomoki S, et al. Upconversion pumped thulium-doped fluoride fiber amplifier and laser operating at $1.47 \mu m$ [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1995, 31(11): 1880-1889.
- [7] Wang J, Lincoln J R, Brocklesby W S, et al. Fabrication and optical properties of lead-germanate glasses and a new class of optical fibers doped with Tm^{3+} [J]. Journal of Applied Physics, 1993, 73(12): 8066-8075.
- [8] Zhang Z H, Ren J, Yan Q Q, et al. Mutually enhanced near infrared emission of Dy^{3+} and Tm^{3+} co-doped chalcogenide glasses [J]. Journal of Luminescence, 2013, 141(17): 76-79.
- [9] Sanz J, Cases R, Alcalá R. Optical properties of Tm^{3+} in fluorozirconate glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, 93(2): 377-386.
- [10] Reisfeld R, Boehm L, Spector N. Multiphonon relaxation rates and fluorescence lifetimes for Tm^{3+} in four oxide glasses [J]. Chemical Physics Letters, 1977, 49(2): 251-254.
- [11] Han Y S, Lee D J, Heo J. $1.48 \mu m$ emission

- properties and the cross-relaxation mechanism in chalcogenide glass doped with Tm^{3+} [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 321(3): 210-216.
- [12] Balda R, Fernández J, García-Revilla S, *et al.* Spectroscopy and concentration quenching of the infrared emissions in Tm^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass [J]. *Optics Express*, 2007, 15 (11): 6750-6761.
- [13] Komukai T, Yamamoto T, Sugawa T, *et al.* Efficient upconversion pumping at 1.064 μm of Tm^{3+} -doped fluoride fibre laser operating around 1.47 μm [J]. *Electronics Letters*, 1992, 28(9): 830-832.
- [14] Percival R M, Szebesta D, Williams J R. Highly efficient 1.064 μm upconversion pumped 1.47 μm thulium doped fluoride fibre laser [J]. *Electronics Letters*, 1994, 30(13): 1057-1058.
- [15] Taylor E R, Ng L N, Sessions N P, *et al.* Spectroscopy of Tm^{3+} -doped tellurite glasses for 1470 nm fiber amplifier [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(1): 112-117.
- [16] Shi D M, Zhang Q Y. Enhanced 1.47 μm emission and lowered upconversion of Tm^{3+} -doped gallate-germanium-bismuth-lead glass by codoping rare earths [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(12): 123517.
- [17] Cho D H, Choi Y G, Kim K H. Energy transfer from $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$ to $\text{Dy}^{3+} : ^6\text{H}_{11/2}$ in oxyfluoride tellurite glasses [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 322(3): 263-266.
- [18] Chung W J, Choi Y G. 1.4 μm emission properties and local environments of Tm^{3+} ions in tellurite glass modified with MoO_3 [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(11): 2175-2179.
- [19] Guo H T, Liu L, Wang Y Q, *et al.* Host dependence of spectroscopic properties of Dy^{3+} -doped and Dy^{3+} , Tm^{3+} -codoped Ge-Ga-S-CdI_2 chalcogenide glasses [J]. *Optics Express*, 2009, 17(17): 15350-15358.
- [20] Man S Q, Wong S F, Pun E Y-B, *et al.* 1.47- μm emission and multiphonon relaxation of Tm^{3+} ions in potassium bismuth gallate glasses [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 2004, 21(2): 313-317.
- [21] Li K F, Fan H Y, Zhang G, *et al.* Broadband near-infrared emission in $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ co-doped bismuthate glasses [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(6): 3070-3073.
- [22] Wang T, Fan H Y, Zhao G Y, *et al.* Optical properties of Yb^{3+} doped bismuth glasses [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(9): 0903001. 汪韬, 范慧艳, 赵国营, 等. Yb^{3+} 掺杂铋酸盐玻璃的发光特性 [J]. *中国激光*, 2017, 44(9): 0903001.
- [23] Hrubý A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA [J]. *Czechoslovak Journal of Physics*, 1972, 22(11): 1187-1193.
- [24] Baia L, Stefan R, Kiefer W, *et al.* Structural characteristics of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses with high transition metal oxide content [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36(3): 262-266.
- [25] Gao G J, Hu L L, Fan H Y, *et al.* Effect of Bi_2O_3 on physical, optical and structural properties of boron silicon bismuthate glasses [J]. *Optical Materials*, 2009, 32(1): 159-163.
- [26] Pan Z, Henderson D O, Morgan S H. Vibrational spectra of bismuth silicate glasses and hydrogen-induced reduction effects [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, 171(2): 134-140.
- [27] Ehrmann P R, Carlson K, Campbell J H, *et al.* Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate laser glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 349(6): 105-114.
- [28] Tian Y, Xu R R, Guo Y Y, *et al.* Mid-infrared luminescence and energy transfer of $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped fluorophosphate glass [J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132(8): 1873-1878.
- [29] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Physical Review*, 1962, 127(3): 750-761.
- [30] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, 37 (3): 511-520.
- [31] Sasikala T, Rama Moorthy L. Photoluminescence properties of singly doped Tm^{3+} and co-doped $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ions in tellurite glasses [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1076: 529-534.
- [32] Balda R, Lacha L M, Fernández J, *et al.* Spectroscopic properties of the 1.4 μm emission of Tm^{3+} ions in $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO}$ glasses [J]. *Optics Express*, 2008, 16(16): 11836-11846.
- [33] Yang Z Y, Luo L, Chen W. The 1.23 and 1.47 μm emissions from Tm^{3+} in chalcogenide glasses [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(7): 076107.
- [34] Weber M J, Ziegler D C, Angell C A. Tailoring stimulated emission cross sections of Nd^{3+} laser glass: Observation of large cross sections for BiCl_3 glasses [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(6): 4344-4350.
- [35] Qian G Q, Tang G W, Qian Q, *et al.* Study on mid-infrared spectral properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped fluorogermanate glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(6): 0616002. 钱国权, 唐国武, 钱奇, 等. $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 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.
- [36] Zhou D C, Wang R F, Yang Z W, *et al.* Spectroscopic properties of Tm^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-R}_2\text{O-L}_2\text{O}_3$ glasses for 1.47 μm optical amplifiers [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(11/12/13): 2409-2412.
- [37] Chen G, Zhang Q, Cheng Y, *et al.* Spectroscopic properties and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ glasses for 1.47 μm amplifier[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 72(4): 734-737.
- [38] Lin H, Wang X Y, Lin L, *et al.* Near-infrared emission character of Tm^{3+} -doped heavy metal tellurite glasses for optical amplifiers and 1.8 μm infrared laser [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(12): 3567-3572.
- [39] Balda R, Lacha L M, Fernández J, *et al.* Optical spectroscopy of Tm^{3+} ions in $\text{GeO}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$ glasses[J]. *Optical Materials*, 2005, 27(11): 1771-1775.
- [40] Lin H, Wang X Y, Li C M, *et al.* Near-infrared emissions and quantum efficiencies in Tm^{3+} -doped heavy metal gallate glasses for S- and U-band amplifiers and 1.8 μm infrared laser [J]. *Journal of Luminescence*, 2008, 128(1): 74-80.
- [41] Naftaly M, Shen S X, Jha A. Tm^{3+} -doped tellurite glass for a broadband amplifier at 1.47 μm [J]. *Applied Optics*, 2000, 39(27): 4979-4984.
- [42] Sheng Q C, Wang X L, Chen D P. Enhanced broadband 2.0 μm emission and energy transfer mechanism in Ho-Bi co-doped borophosphate glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(10): 3019-3021.