

文章编号: 0253-2239(2010)05-1422-05

# 掺 $\text{Tm}^{3+}$ 氟锆酸盐玻璃 $2\ \mu\text{m}$ 发光特性

张军杰 于春雷 赖杨琼 张丽艳 胡丽丽

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

**摘要** 研究了  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂氟锆酸盐玻璃的  $2\ \mu\text{m}$  发光特性。通过吸收光谱, 运用 Judd-Ofelt(J-O)理论计算了 J-O 强度参量  $\Omega_t (t=2, 4, 6)$  以及  $\text{Tm}^{3+}$  离子在玻璃中的自发辐射跃迁几率、荧光分支比和辐射跃迁寿命等光谱参数。采用 808 nm 激光二极管(LD)抽运, 获得了  $\text{Tm}^{3+}$  离子在氟锆酸盐玻璃中的近  $2\ \mu\text{m}$  发射光谱。 $\text{Tm}^{3+}$  离子在玻璃中的  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  跃迁峰值波长位于  $1.82\ \mu\text{m}$  处。研究表明, 随着  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的增加,  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间发生明显的交叉弛豫过程( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ), 从而使得  $1.82\ \mu\text{m}$  处荧光强度明显增强, 但当掺杂浓度进一步增加达到一定程度后, 基于三能级稀土离子的浓度猝灭效应, 该荧光强度明显降低。研究计算了氟锆酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  跃迁对应的受激发射截面, 结果表明, 受激发射截面受  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂浓度的影响不大。

**关键词** 氟锆酸盐玻璃;  $\text{Tm}^{3+}$  离子; Judd-Ofelt 理论;  $2\ \mu\text{m}$  发光特性

中图分类号 TQ 171.73<sup>+</sup>5

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS20103005.1422

## 2 $\mu\text{m}$ Emission Properties of $\text{Tm}^{3+}$ -Doped Fluorozirconate Glass

Zhang Junjie Yu Chunlei Lai Yangqiong Zhang Liyan Hu Lili

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

**Abstract**  $2\ \mu\text{m}$  emission properties of  $\text{Tm}^{3+}$  in fluorozirconate glass were reported. The Judd-Ofelt (J-O) intensity parameters  $\Omega_t (t=2, 4, 6)$ , spontaneous emission probability, fluorescence branching ratio, and the radiative lifetime were calculated on the basis of Judd-Ofelt theory by measuring the absorption spectra of the glass. The effects of  $\text{Tm}^{3+}$  ion concentration on the optical parameters were discussed. From the measured emission spectra of glass, it was found that the peak wavelength of  $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  transition is located at  $1.82\ \mu\text{m}$  in the  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fluorozirconate glass. It was also found that the cross relaxation ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) between the  $\text{Tm}^{3+}$  ions occurred with the  $\text{Tm}^{3+}$  ion concentration increasing, which leads to the increasing magnitude of  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  transition. Due to the concentration quenching mechanism of three-energy level ions, the intensity of luminescence decreased obviously. The stimulated emission cross section of  $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  transition was calculated by using Mcumber theory. The results show that doping concentration has little effect on the emission cross section of  $\text{Tm}^{3+}$  in the present fluorozirconate glass.

**Key words** fluorozirconate glass;  $\text{Tm}^{3+}$  ion; Judd-Ofelt theory;  $2\ \mu\text{m}$  emission properties

## 1 引 言

近十多年来, 基于光通讯发展的需求, 宽带放大器用材料如 L 波段  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂石英及多组分玻璃光纤, S 波段  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂光纤等, 得到了广泛的研究并取得了有意义的结果<sup>[1~3]</sup>。近年来,  $2\ \mu\text{m}$  中红外激光及激光材料成为研究热点。其在医疗外科手术、光通讯、气体监测、环境污染检测分析及人眼安

全激光雷达等领域以及用于新的中红外波段激光的抽运源具有重要的应用价值<sup>[4~6]</sup>。 $\text{Tm}^{3+}$  作为  $2\ \mu\text{m}$  波段的发光激活离子在很多材料基质中得到了研究, 其中掺  $\text{Tm}^{3+}$  离子的光纤激光器是作为紧凑、高效和全固态  $2\ \mu\text{m}$  激光光源的研究热点。随着大功率半导体激光器和包层抽运方式等技术的采用, 掺  $\text{Tm}^{3+}$  光纤激光器的性能得到改进。德国 IPG.

收稿日期: 2009-09-03; 收到修改稿日期: 2009-10-09

基金项目: 国家 863 计划(2007AA03Z441)资助课题。

作者简介: 张军杰(1971—), 男, 博士, 研究员, 主要从事特种玻璃及光纤等方面的研究。E-mail: jjzhang@mail.siom.ac.cn

Photonic 公司采用光纤熔锥抽运技术和光纤光栅谐振腔技术实现的掺  $\text{Tm}^{3+}$  双包层石英光纤激光器已达到 150 W 的连续波输出<sup>[7]</sup>。NP Photonics 公司<sup>[8]</sup>于 2007 年在  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂锆酸盐玻璃双包层单模光纤中获得  $1.9 \mu\text{m}$  激光输出, 实验采用 800 nm LD 一端抽运方法获得激光功率为 64 W, 斜率效率为 68%。

氟化物玻璃相比于氧化物玻璃具有低的声子能量, 具有较低的无辐射跃迁几率, 因而在  $2 \mu\text{m}$  激光中可望获得较高的量子效率。国内外研究人员对  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂的氟锆酸盐玻璃材料作了相关研究, 但这些工作主要是集中在不同玻璃组分对掺  $\text{Tm}^{3+}$  氟锆酸盐玻璃上转换发光性质的影响以及不同掺杂浓度对  $\text{Tm}^{3+}$  离子在  $1.47 \mu\text{m}$  处发射光谱特性的影响, 而对  $\text{Tm}^{3+}$  离子在近  $2 \mu\text{m}$  处发光特性的研究报道相对较少<sup>[9~12]</sup>。本文研究了  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂氟锆酸盐玻璃  $2 \mu\text{m}$  的中红外发光特性。

## 2 实 验

### 2.1 氟锆酸盐玻璃的制备

氟锆酸盐玻璃制备实验中所使用的原料均为高纯化学试剂。其中非稀土氟化试剂的纯度为 99.99%,  $\text{TmF}_3$  的纯度为 99.999%。氟锆酸盐玻璃的配方摩尔组成为:  $55\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-(18-x)\text{YF}_3-5\text{AlF}_3-2\text{LaF}_3-x\text{TmF}_3$  (ZBYALa), ( $x = 0.1, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4$ , 编号依次为 T1, T2, T3, T4, T5)。其中  $\text{ZrF}_4$  是以  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  的形式引入。按照配方称取原料 50 g, 搅拌混合均匀后放入铂金坩埚中。 $\text{OH}^-$  在中红外波段具有较强吸收, 为减少其对  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $2 \mu\text{m}$  发光的影响。玻璃制备过程中, 采用了惰性气氛保护措施, 并在玻璃熔制过程中为了减少组分挥发, 采取了铂金坩埚上面加盖的措施。在  $1000 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  的硅碳棒电炉中熔制 40~60 min, 玻璃液高温澄清均化后, 浇铸在预热过的的石墨模具上, 然后迅速移入到马弗炉中进行退火, 退火温度为  $310 \text{ }^\circ\text{C} \sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温时间 3 h, 并以  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  的速度降温至室温。将退火后的玻璃样品研磨、抛光, 加工成  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  的玻璃片, 以用于光谱测试。

### 2.2 光谱测试

吸收光谱测试采用 PERKIN-ELMER-LANBDA900UV/VIS/NIR 型分光光度计, 测试范围为  $300 \sim 2100 \text{ nm}$ 。荧光光谱采用法国 J-Y (Horiba Jobin Yvon) 公司的 TRIAX550 型荧光光

谱仪测试, 用 808 nm 激光二极管 (LD) 作为激发源。测试荧光时, 激发光与荧光探测方向成  $90^\circ$ , 每次测试都用同样的一个标准样品进行校正, 所有测试参数如狭缝宽度等都相同, 测试误差小于 10%。所有测试于室温下完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论分析

图 1 为不同  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂浓度的氟锆酸盐玻璃的吸收光谱。各个吸收峰对应  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $4f-4f$  吸收, 初态都是基态  $^3\text{H}_6$ , 末态在图 1 中标出, 各吸收峰波长位置由表 1 给出。从图 1 可以看到, 随着  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的增加, 各样品的吸收强度也随之不断增加, 同时峰值位置几乎无变化, 这也说明在组分相近的基质玻璃中,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的吸收峰值位置变化不大。

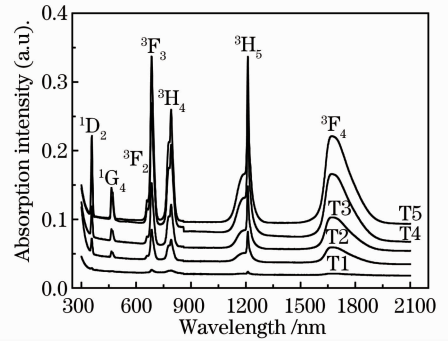


图 1  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂的氟锆酸盐玻璃的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of  $\text{Tm}^{3+}$  doped fluorozirconate glass

稀土离子在  $4f^n$  电子组态的辐射跃迁可以用 Judd-Ofelt 方法进行分析<sup>[13,14]</sup>。根据实验测定的各玻璃样品吸收光谱计算其电偶极跃迁的振子强度, 利用最小二乘法拟合方法计算 Judd-Ofelt 强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), 不同  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的 Judd-Ofelt 强度参数  $\Omega_t$  如表 2 所示。三个强度参数中,  $\Omega_2$  对玻璃结构和成分的变化最敏感, 可以反映基质玻璃的共价键性能和  $\text{Tm}^{3+}$  周围配位环境的对称性。 $\Omega_2$  越大, 玻璃的共价性越强, 反之, 则离子性越强。由表 2 可以看出, 随着  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的增加,  $\Omega_2$  和  $\Omega_6$  有减小的趋势; 而  $\Omega_4$  随  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的增加而增加。当  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂浓度达到一定值后,  $\Omega_4$  数值为  $1.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  左右, 而  $\Omega_6$  数值恒定在  $1.39 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  左右, 说明由于基质配方组分相近,  $\text{Tm}^{3+}$  离子周围配位场没有大的变化。

表 1 氟锆酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  基态吸收的峰值波长、振子强度的测量值和计算值Table 1 Absorption peak wavelength from the ground state, the experimentally measured oscillator strengths and the calculated oscillator strengths of  $\text{Tm}^{3+}$  in fluorozirconate glasses

Transition	Absorption peak wavelength /nm	Oscillator strengths / $10^6$	T1	T2	T3	T4	T5
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	1672	$f_{\text{exp}}$	1.336	1.669	1.75	1.743	1.707
		$f_{\text{cal}}$	1.339	1.669	1.75	1.744	1.707
${}^3\text{H}_5$	1211	$f_{\text{exp}}$	1.227	1.363	1.379	1.413	1.361
		$f_{\text{cal}}$	1.272	1.359	1.346	1.385	1.327
${}^3\text{H}_4$	791	$f_{\text{exp}}$	3.701	2.078	1.926	2.068	1.891
		$f_{\text{cal}}$	3.596	2.078	1.978	2.094	1.937
${}^3\text{F}_3$	684	$f_{\text{exp}}$	2.003	2.663	2.614	2.752	2.675
		$f_{\text{cal}}$	1.933	2.674	2.688	2.735	2.665
${}^1\text{G}_4$	464	$f_{\text{exp}}$	0.65	0.723	0.694	0.731	0.701
		$f_{\text{cal}}$	0.592	0.679	0.712	0.704	0.7
${}^1\text{D}_2$	357	$f_{\text{exp}}$	0.888	1.583	1.656	1.798	1.778
		$f_{\text{cal}}$	0.89	1.559	1.649	1.779	1.835
Error $\sigma_{\text{rms}}/10^{-7}$			3.0	2.8	3.4	3.1	3.1

表 2  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂氟锆酸盐玻璃中的  $\Omega_2, \Omega_4$  和  $\Omega_6$  数值Table 2 Value of  $\Omega_2, \Omega_4$  and  $\Omega_6$  of  $\text{Tm}^{3+}$  doped fluorozirconate glasses

Glass	$\Omega_2$ / $(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4$ / $(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6$ / $(10^{-20} \text{ cm}^2)$	RMS / $10^{-6}$
T1	2.23	1.13	1.6	0.16
T2	2.22	1.13	1.5	0.14
T3	2.24	1.27	1.49	0.16
T4	2.04	1.45	1.39	0.15
T5	1.96	1.45	1.39	0.13

利用上面拟合得出的 Judd-Ofelt 强度参数  $\Omega_i$ , 可以计算自发辐射跃迁几率  $A$ 、荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$ :

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

表 3 氟锆酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  的自发辐射跃迁几率  $A$ 、能级辐射几率  $\sum A_i$ 、能级寿命  $\tau$  和荧光分支比  $\beta$ Table 3 Spontaneous radiative transition probabilities  $A$ , the level radiation probabilities  $\sum A_i$ , the level lifetime  $\tau$  and the fluorescence branching ratio  $\beta$  of  $\text{Tm}^{3+}$  in fluorozirconate glasses

	Initial energy level	${}^3\text{F}_4 \rightarrow$		${}^3\text{H}_4 \rightarrow$		${}^1\text{G}_4 \rightarrow$					
	Final energy level	${}^3\text{H}_6$	${}^3\text{H}_6$	${}^3\text{F}_4$	${}^3\text{H}_5$	${}^3\text{H}_6$	${}^3\text{F}_4$	${}^3\text{H}_5$	${}^3\text{H}_4$	${}^3\text{F}_3$	${}^3\text{F}_2$
$A_i/s^{-1}$	T1	132.1	751.5	56.8	12.2	486.3	123.5	571.7	163.4	46.4	10.0
	T2	130.1	721.4	55.0	12.1	481.6	117.4	541.5	156.6	43.9	9.7
	T3	136.8	688.1	55.0	15.2	519.0	115.9	503.2	154.8	43.1	10.8
	T4	136.2	730.1	56.5	13.4	509.9	119.9	542.7	157.3	44.8	10.3
	T5	133.0	674.0	53.8	15.0	505.9	114.7	496.1	142.3	42.7	10.7

$$\beta[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{A[(S, L)J; (S', L')J']}{\sum_{S', L', J'} A[(S, L)J; (S', L')J']}, \quad (2)$$

$$\tau_{\text{rad}} = \left\{ \sum_{S', L', J'} A[(S, L)J; (S', L')J'] \right\}^{-1}, \quad (3)$$

式中  $A_{\text{ed}}$  和  $A_{\text{md}}$  分别为电偶极跃迁概率和磁偶极跃迁概率,  $S_{\text{ed}}$  和  $S_{\text{md}}$  分别为电偶极和磁偶极跃迁谱线强度,  $e$  为电量,  $h$  为普朗克常量,  $n$  为折射率,  $J$  为总的角动量量子数,  $S$  为总的轨道自旋角动量量子数,  $L$  为轨道角动量量子数,  $\lambda$  为吸收波段中心峰值波长。计算得到的自发辐射跃迁几率  $A$ 、荧光分支比  $\beta$ , 如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 氟锆酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子在能级  ${}^3\text{F}_4, {}^3\text{H}_4, {}^1\text{G}_4$  具有较大的辐射寿命; 随着  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的增加, 自发辐射跃迁几率  $A$  呈现递减趋势。

(续表 3)

	Initial energy level	$^3\text{F}_4 \rightarrow$		$^3\text{H}_4 \rightarrow$			$^1\text{G}_4 \rightarrow$				
	Final energy level	$^3\text{H}_6$	$^3\text{H}_6$	$^3\text{F}_4$	$^3\text{H}_5$	$^3\text{H}_6$	$^3\text{F}_4$	$^3\text{H}_5$	$^3\text{H}_4$	$^3\text{F}_3$	$^3\text{F}_2$
$\Sigma A_i/\text{s}^{-1}$	T1	132.1		820.5					1401.3		
	T2	130.1		788.5					1350.7		
	T3	136.2		800					1384.9		
	T4	136.8		758.3					1346.8		
	T5	133.0		742.8					1312.4		
$\beta/\%$	T1	100	91.59	6.92	1.49	34.70	8.81	40.80	11.66	3.31	0.71
	T2	100	91.49	6.98	1.53	35.66	8.69	40.09	11.59	3.25	0.72
	T3	100	91.26	7.06	1.68	36.82	8.66	39.19	11.36	3.23	0.74
	T4	100	90.74	7.25	2.00	38.54	8.61	37.36	11.49	3.20	0.80
	T5	100	90.74	7.24	2.02	38.55	8.74	37.80	10.84	3.25	0.82
$\tau/\text{ms}$	T1	7.57		1.22					0.71		
	T2	7.69		1.27					0.74		
	T3	7.34		1.25					0.72		
	T4	7.31		1.32					0.74		
	T5	7.52		1.35					0.76		

### 3.2 $\text{Tm}^{3+}$ 离子掺杂氟钨酸盐玻璃的 $2 \mu\text{m}$ 荧光特性和受激发射截面

图 2 所示为三种  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂浓度的氟钨酸盐玻璃样品在 808 nm LD 抽运下的近  $2 \mu\text{m}$  荧光发射谱, 从图 2 中可以看出, 当  $\text{TmF}_3$  掺杂浓度为 0.1 mol% (T1) 时, 近  $2 \mu\text{m}$  的荧光强度很弱, 而当  $\text{TmF}_3$  浓度的增加至 1.2 mol% (T3) 时, 获得了较强的峰值波长位于  $1.82 \mu\text{m}$  的荧光发射,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的近  $2 \mu\text{m}$  荧光发射对应于  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁, 这是由于随着  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间发生交叉弛豫过程 ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) 引起的。理论上该交叉弛豫过程将获得量子效率为 200% 的  $1.82 \mu\text{m}$  荧光发射, 这正是  $\text{Tm}^{3+}$  离子在近  $2 \mu\text{m}$  处获得强荧光发射的理论基础。然而从图 2 中看出, 当  $\text{Tm}^{3+}$  离子摩尔分数进一步增加至 2.4% (T5) 后, 荧光强度开始

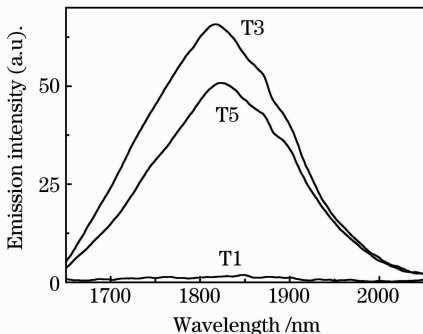


图 2 三种浓度  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂氟钨酸盐玻璃样品的  $2 \mu\text{m}$  荧光光谱

Fig. 2  $2 \mu\text{m}$  emission spectra of fluorozirconate glasses doped with 3 different  $\text{Tm}^{3+}$  concentrations

出现明显的降低, 这是由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子跃迁  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  是一种三能级系统, 在这种准三能级结构中的稀土离子存在荧光捕获效应, 随着  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的增加发生浓度猝灭效应, 从而导致荧光强度减弱。

基于 McCumber<sup>[15]</sup> 理论,  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁的发射截面可以由跃迁  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  的吸收截面利用倒易法<sup>[16]</sup> 得到

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (4)$$

式中  $E_{zl}$  是表示零线能量, 这里是上下能级中最低 Stark 能级间的能量差,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是样品温度,  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  是跃迁  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  的吸收截面。  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  由下式计算:

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303}{N_0 l} D_0(\lambda). \quad (5)$$

式中  $D_0$  表示光密度。图 3 给出了根据吸收光谱所得的跃迁  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$  的发射截面。从图 3 中可以看出, 随着  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度增加,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的峰值发射截面有所增加, 当  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度达到一定值后, 其峰值发射截面变化不大。考虑到在  $\text{TmF}_3$  掺杂摩尔分数仅为 0.1% (T1) 时, 吸收峰值非常小, 可能导致较大的计算误差, 因此根据浓度较高的几个样品进行分析, 可以认为浓度的变化对于  $\text{Tm}^{3+}$  离子在近  $2 \mu\text{m}$  的发射截面影响不大。

## 4 结 论

本文研究了  $\text{Tm}^{3+}$  离子掺杂  $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{YF}_3 -$

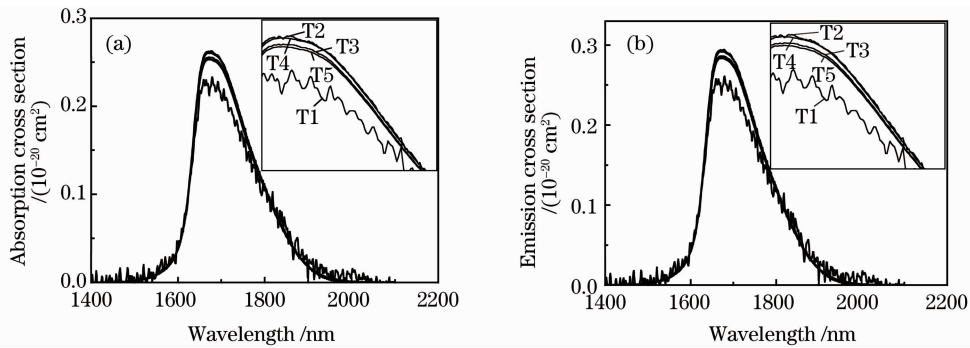


图 3 氟锆酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  跃迁吸收和发射截面

Fig. 3 Absorption and emission cross section of  $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  in fluorozirconate glasses

$\text{AlF}_5\text{-LaF}_3$  玻璃的  $2\ \mu\text{m}$  发射特性。通过  $\text{Tm}^{3+}$  离子吸收光谱以及 Judd-Ofelt 理论, 计算了不同浓度下  $\text{Tm}^{3+}$  离子 J-O 强度参量  $\Omega_i$  以及自发辐射跃迁几率、荧光分之比和辐射寿命等光谱参量。实验结果表明, 氟锆酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子具有较强的近  $2\ \mu\text{m}$  荧光发射, 其  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  跃迁峰值波长位于  $1.82\ \mu\text{m}$  处。随着  $\text{Tm}^{3+}$  离子掺杂浓度的提高, 由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子间的交叉弛豫使得  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $1.82\ \mu\text{m}$  发光强度获得显著增强, 当  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂浓度进一步增加时, 基于三能级稀土离子发光的浓度猝灭效应, 荧光强度出现明显降低。  $\text{Tm}^{3+}$  受激发射截面受稀土离子掺杂浓度的影响小。

### 参 考 文 献

- Charu Kakkar, Gerard Monnom, K. Thyagarajan *et al.*. Inherently gain flattened L~(+) band TDFA based on W-fiber design [J]. *Opt. Commun.*, 2006, **262**(2): 193~199
- Yang Gangfeng, Zhang Qinyuan, Shi Dongmei *et al.*. Spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in heavy metal oxide glasses for S-band optical amplifications [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(5): 2613~2617  
杨钢锋, 张勤远, 石冬梅等. 用于 S 波段放大器的掺铥重金属氧化物玻璃发光性质研究 [J]. *物理学报*, 2006, **55**(5): 2613~2617
- R. M. Pereival, D. Szebesta, C. P. Seltzer *et al.*. A 1.6- $\mu\text{m}$  pumped 1.9- $\mu\text{m}$  thulium-doped fluoride fiber laser and amplifier of very high efficiency [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1995, **31**(3): 489~493
- Yang Kun, Ren Qiushi, Wei ShiGang *et al.*. Application of  $2\ \mu\text{m}$   $\text{Tm}^{3+}$  laser on biomedicine [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(9): 52~56  
杨 昆, 任秋实, 魏石刚等.  $2\ \mu\text{m}$  铥 ( $\text{Tm}^{3+}$ ) 激光器在生物医学中的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(9): 52~56
- Feng Yutong, Meng Junqing, Chen Weibiao. Research development of eye-safe all-solid-state lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, **44**(10): 33~38  
冯宇彤, 孟俊清, 陈卫标. 人眼安全全固态激光器研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2007, **44**(10): 33~38
- Dong Shufu, Chen Guofu, Wang Xianhua *et al.*. Experimental researches on  $\text{Tm}^{3+} : \text{Ho}^{3+}$  Co-doped silica fiber lasers [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(2): 129~132  
董淑福, 陈国夫, 王贤华等.  $\text{Tm}^{3+} : \text{Ho}^{3+}$  共掺石英光纤激光器的实验研究 [J]. *光子学报*, 2004, **33**(2): 129~132
- Zhang Yunjun, Wang Yuezhu, Ju Youlun *et al.*. Progress of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fiber laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(6): 34~38  
张云军, 王月珠, 鞠有伦等. 掺  $\text{Tm}^{3+}$  光纤激光器的进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(6): 34~38
- Jiangfeng Wu, Zhidong Yao, Jie Zong *et al.*. Highly efficient high-power thulium-doped germanate glass fiber laser [J]. *Opt. Lett.*, 2007, **32**(6): 638~640
- Qi Changhong, Zhang Xiurong, Hu Hefang *et al.*. Optical transition of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in fluorozirconate glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 1994, **21**(3): 201~206  
祁长鸿, 张秀荣, 胡和方等. 氟锆酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的光跃迁 [J]. *中国激光*, 1994, **21**(3): 201~206
- Huailiang Xu, Zhangkui Jiang. Optical properties of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fluorozirconate glass [J]. *Phys. Lett. A*, 2002, **299**: 85~88
- Li Maohe, Qi Changhong. Infrared optical properties of  $\text{Tm}^{3+}$  in fluorozirconate glass [J]. *Chinese J. Lumin.*, 1998, **19**(1): 24~30  
李毛和, 祁长鸿. 氟锆酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的红外光谱性质 [J]. *发光学报*, 1998, **19**(1): 24~30
- J. L. Doualan, S. Girard, H. Haquin *et al.*. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at  $1.8\ \mu\text{m}$  [J]. *Opt. Mater.*, 2003, **24**: 563~574
- B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~761
- G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~520
- D. E. McCumber. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **136**(4A): 954~957
- Z. Xuelu, T. Hisyoshi. Evaluation of spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  doped glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(22): 15889~15897