

文章编号:1004-4213(2010)02-0289-7

Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 双掺氟锆酸盐玻璃的中红外发光性质*

王勇超¹, 夏海平¹, 林琼斐¹, 章践立¹, 张勤远²

(1 宁波大学 光电子功能材料重点实验室, 浙江 宁波 315211)

(2 华南理工大学 光通信材料研究所 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要:用高温熔融法制备了 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 离子双掺的 65GeO₂-12AlF₃-10BaF₂-8Li₂O-5La₂O₃ 氟锆酸盐玻璃. 应用 Judd-Ofelt 理论, 获得了 Ho³⁺ 离子的强度参量($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), 自发辐射跃迁几率 A_r , 辐射寿命 τ 等光谱参量. 根据 McCumber 理论, 计算了玻璃中 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 离子的吸收截面 σ_a 、受激发射截面 σ_e 和增益光谱 $G(\lambda)$. 在 808 nm 激光二极管激发下, 研究分析了 Tm³⁺ 离子的交叉弛豫过程和 Tm³⁺ 敏化 Ho³⁺ 离子的 2.0 μm 的红外发射光谱. 结果表明, 一定浓度 Ho³⁺ 的共掺提高了 Tm³⁺ (³F₄)→Ho³⁺ (⁵I₇)之间的能量转移效率, 增强了~2.0 μm 的红外发光.

关键词:Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 双掺; 锆酸盐氟氧化物玻璃; 红外发射光谱; 能量转移

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

doi: 10. 3788/gzxb20103902. 0289

0 引言

由于在远距离通信、喇曼激光放大器、光参量振荡器、电子振动激光器、传感器、医疗和大气传输等领域的诸多应用, 红外固体激光器、光纤激光器和光学放大器近十几年来得到了迅速发展^[1-4]. ~2.0 μm 激光材料因其在遥感探测、军事和医疗领域的广阔应用前景而受到国内外学者的高度重视, 特别是, 随着高功率二极管抽运激光器的发展和商品化以及光纤激光器的快速发展, 人们对二极管抽运的高功率光纤激光器产生了越来越浓厚的兴趣. 以 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 为基础的激光器件, 其激光输出波长为~2.0 μm , 因此, Tm³⁺ 或 Ho³⁺ 掺杂的晶体或玻璃材料已成为研究热点之一^[5-6]. 通常单掺 Ho³⁺ 或 Tm³⁺ 光纤激光器存在如抽运源的限制、较低的效率 and 脉冲输出调制困难等问题, 而采用 Tm³⁺ 与 Ho³⁺ 或其它稀土元素共掺的光纤可获得改善. 目前, 铥钬双掺光纤激光器在 2.0 μm 波段已经实现了连续波激光输出^[7].

鉴于石英光纤存在稀土掺杂浓度低、基质声子能量大以及氟化物光纤物化稳定性差等方面的缺陷和不足, 研究与开发出具有声子能量较低、稀土离子掺杂浓度较高、荧光线宽、激光输出效率高、化学稳

定性较好、易制成各种形状等特性的激光增益介质对于 Tm³⁺ 与 Ho³⁺ 掺杂玻璃光纤的应用具有重大的意义^[8-10]. 锆酸盐玻璃因其较低的声子能量、良好的红外传输性能、强的成玻璃能力、对稀土离子高的溶解性以及良好的化学稳定性而成为激光基质与红外窗口(0.5~5 μm 波段)的候选材料^[11-12]. 这些研究结果诸如: GeO₂-Ga₂O₃-BaO 玻璃系统具有良好的光学性质和成玻能力^[13]; 在钡镓锆酸盐玻璃中, 用 BaF₂ 替代 BaO 有助于去除玻璃中的水分, 降低玻璃粘度和熔制温度^[14].

本文以锆酸盐玻璃为基础, 以氟化物替代某些组分, 获得锆酸盐氟氧化物玻璃 65GeO₂-12AlF₃-10BaF₂-8Li₂O-5La₂O₃(GABLL), 在其中掺入 Ho³⁺ 与 Tm³⁺ 离子, 以望获得综合性能良好的玻璃基质. 研究了玻璃中 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 离子的光谱特性与 Tm³⁺ 离子的交叉弛豫以及 Tm³⁺ 敏化 Ho³⁺ 离子的过程与机理.

1 实验

实验所用的锆酸盐玻璃样品的配料组成为: 65GeO₂-12AlF₃-10BaF₂-8Li₂O-5La₂O₃- χ Tm₂O₃- y Ho₂O₃ ($\chi=1.0, 3.0, 3.5, 4.0$ wt%, $y=0, 0.35, 0.75$ wt%). 各化学原料均为分析纯. 将上述原料按照配方精确称量 30 g 的玻璃料, 在配料中加入 20wt% NH₄HF₂ (其作用是在配料加热过程中除去氟化物微量的 O²⁻ 和 H₂O, 防止氟化物被氧化), 使其充分混合, 然后加入到 30 mL 的铂金坩锅中. 置于预热到约 1 400 °C 的硅碳棒高温炉中并在此温度

* 国家自然科学基金(60777030)、宁波市重点实验室开放基金(2007A22010)、宁波市 4321 人才基金和宁波大学王宽诚幸福基金资助

Tel: 0574-87600753

Email: hpxcm@nbu.edu.cn

收稿日期: 2009-03-25

修回日期: 2009-04-20

下保温熔制 40 min,然后将所得的玻璃液浇注到 ~220 °C 的铸造模具上,在玻璃态转变温度 T_g 附近保温 2 h,然后以 20 °C/h 的速度降温至 250 °C 时,关闭电源自然冷却至室温.最后将样品加工成厚度为 3 mm 二大面抛光的块体用于光谱测试.

玻璃样品的密度由阿基米德法测得,玻璃的折射率由棱镜耦合仪测得.吸收光谱由 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS 吸收光谱仪测试,测量范围为 300~2 200 nm;荧光光谱由法国 J-Y 公司的 Triax 320 荧光光谱仪测试,用 808 nm 的 LD 作为光谱源.所有的性质测定都是在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱和光谱参量计算

图 1 给出了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 GABLL 玻璃 ($\chi=1.0, 3.0, 3.5, 4.0 \text{ wt}\%$, $y=0.75 \text{ wt}\%$) 在 350~2 200 nm 范围内的吸收光谱.相应的激发态能级已标示于图中.从图 1 可见, Tm^{3+} 离子在 GABLL 玻璃中有 4 个重要吸收带,分别位于 1 664、1 121、791、684 nm 的峰值,分别对应于 Tm^{3+} 离子从基态 3H_6 到激发态 3H_4 , 3H_5 , 3F_4 和 $^3F_{2,3}$ 的跃迁,随着 Tm^{3+} 离子浓度增加,各吸收峰强度逐渐增强.另外,还可观察到 Ho^{3+} 离子位于 1 951、1 178、646、540、450、418、361 nm 7 个主要的吸收带,分别对应于 Ho^{3+} 离子从基态 5I_8 到激发态 5I_7 、 5I_6 、 5F_5 、 $(^5F_4, ^5S_2)$ 、 $(^5F_2, ^3K_8, ^5G_6, ^5F_1)$ 、 5G_5 和 5G_2 的吸收跃迁,而 Ho^{3+} 的各吸收峰形状和强度无明显变化.此外, Ho^{3+} 离子在 GABLL 玻璃中的谱线形状、峰值位置与 Ho^{3+} 在其他氟氧化物、氟锆酸盐玻璃基质^[5,15]中的吸收很相似.

表 1 Ho^{3+} 在不同玻璃基质中的光谱参量比较

Table 1 Comparisons of spectroscopic parameters for different Ho^{3+} doped glasses

Sample	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20} \text{ cm}^2$	Ω_4/Ω_6	λ_p/nm	A_r/s^{-1}	τ_r/ms	$\sigma_e/10^{-20} \text{ cm}^2$
Oxyfluoride ^[5]	5.84	2.38	1.75	1.36	2 030	72.25	13.841	
Gallate ^[19]	4.77	2.18	1.22	1.79	2 055	69.53	14.38	0.38
Siliate ^[20]	3.60	3.01	0.61	4.93	2 040	61.65	16.22	0.70
Germanium ^[19]	3.3	1.14	0.17	6.70				
Fluorozirconate ^[15]	1.92	2.18	1.71	1.27	2 050	69.21	14.45	0.56
GABLL	3.52	2.78	1.24	2.24	2 035	73.33	13.64	0.51

Annotation: λ_p is the peak wavelength; σ_e is the peak-emission cross section.

2.2 吸收截面、发射截面和增益系数的计算

根据吸收光谱,可以分别计算出 Tm^{3+} 离子 3F_4 能级和 Ho^{3+} 离子 5I_7 能级的吸收截面. Tm^{3+} 离子的 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 能级跃迁和 Ho^{3+} 离子的 $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ 能级跃迁吸收截面 σ_a 与波长的关系由式(1)给出

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303D(\lambda)}{NL} \quad (1)$$

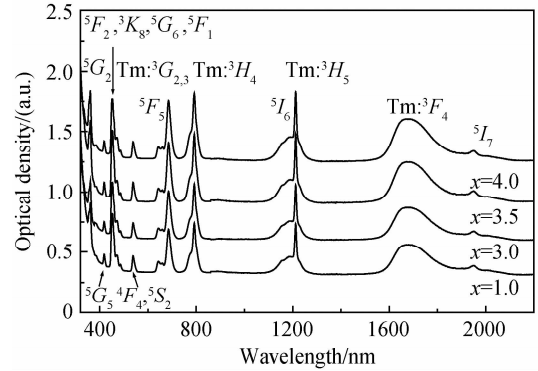


图 1 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 GABLL 玻璃 ($y=0.75$; $x=1.0, 3.0, 3.5, 4.0$) 的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectrum of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped GABLL glasses ($y=0.75$; $x=1.0, 3.0, 3.5, 4.0$)

根据 Judd-Ofelt 理论^[16-17],利用实验测定的离子强度和文献[18]的约化矩阵元数据,用最小二乘法拟合可以得到 Ho^{3+} 的强度参量 $\Omega_2 = 3.50 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 2.78 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 1.24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 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+} 在不同玻璃基质中的强度参量 Ω_r 值如表 1. 利用计算得到的强度参量 Ω_r 值,进一步计算出谱线强度 S_{ij} 为 $2.3478 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, Ho^{3+} 的 5I_7 能级的寿命 τ_r 约为 13.636 ms,自发辐射几率 A_r 为 73.33 s^{-1} ,这与文献[5]报道的 72.25 s^{-1} 比较接近,与表 1 中所列氟氧化物和其他氧化物相比,有较大的自发辐射几率 A_r .

式中, $D(\lambda)$ 是波长为 λ 处光密度, L 为样品厚度 (cm), N 为样品中 Tm^{3+} 离子或 Ho^{3+} 离子的离子数浓度 (离子/ cm^3).

根据 McCumber 理论^[21], Tm^{3+} 离子 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁和 Ho^{3+} 离子 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁的受激发射截面 σ_e 可以通过玻璃的吸收截面 σ_a 算出

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp\left[\frac{\epsilon - hc\lambda^{-1}}{kT}\right] \quad (2)$$

式中, λ 、 k 、 T 分别表示跃迁波长、玻尔兹曼常数和样品温度, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. ϵ 是与温度有关的激发能量, 其物理意义是保持温度不变, 把一个 Tm^{3+} 离子或 Ho^{3+} 离子从基态 3H_6 (5I_8) 激发到能级 3F_4 (5I_7) 所需要的自由能. 应用文献[22]的方法进行计算, 求得 Tm^{3+} 离子 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁和 Ho^{3+} 离子 $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ 跃迁峰值处的自由能 ϵ 分别为 5778 cm^{-1} 和 5136 cm^{-1} . 图 2、图 3 分别为通过式 (1) 和 (2) 计算得到的 Tm^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子的吸收截面和受激发射截面以及二者的差别曲线.

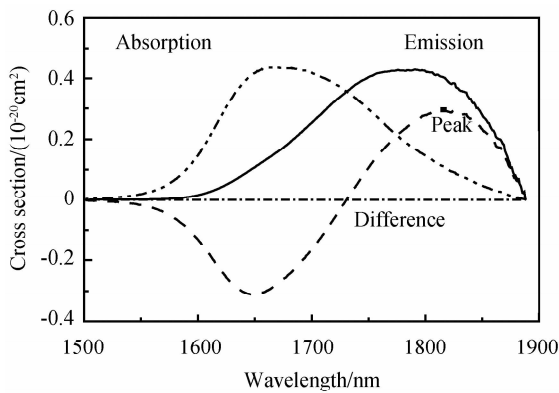


图 2 Tm^{3+} 离子 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁的吸收截面 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的发射截面及其差别曲线

Fig. 2 Absorption cross section of transition $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$, emission cross section of transition $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ and difference curve ($\sigma_e - \sigma_a$) of Tm^{3+}

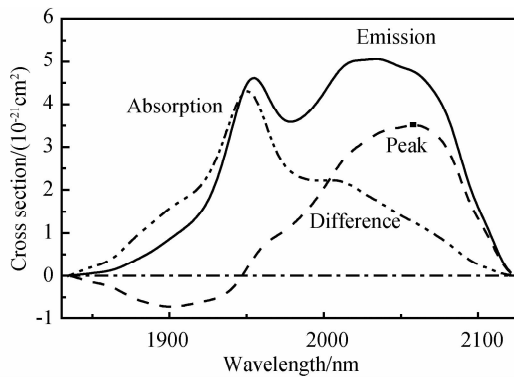


图 3 Ho^{3+} 离子 $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ 跃迁的吸收截面与 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁的发射截面及其差别曲线

Fig. 3 Absorption cross section of transition $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$, emission cross section of transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ and difference curve ($\sigma_e - \sigma_a$) of Ho^{3+}

从图 2 可知, Tm^{3+} 离子在 GABLL 玻璃中的最大吸收截面位于 $1.668 \mu\text{m}$, $\sigma_a = 0.436 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 3F_4 能级的最大发射截面 σ_e 位于波长 $1.797 \mu\text{m}$ 处, $\sigma_e = 0.427 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 由图 3 可见, Ho^{3+} 离子在 GABLL 玻璃中的最大吸收截面位于 $1.951 \mu\text{m}$, $\sigma_a = 0.431 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 5I_7 能级的最大发射截面 σ_e 位于波长 $2.033 \mu\text{m}$ 处, $\sigma_e = 0.506$

$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 由于 Stokes 位移和形状变化, 当波长小于 $1.951 \mu\text{m}$ 时, 试样的吸收截面大于受激发射截面, 当波长大于 $1.951 \mu\text{m}$ 时, 试样的吸收截面小于受激发射截面, 并且峰值发射截面大于峰值吸收截面.

从图 2、图 3 还可以看出, Tm^{3+} 离子的发射截面波长范围位于 $1500 \sim 1900 \text{ nm}$ 之间, 而 Ho^{3+} 离子的发射截面波长范围位于 $1830 \sim 2110 \text{ nm}$ 之间, 这两个能量间距是部分重合的. 所以这两种离子共掺将比各自单掺能实现更宽的连续发射带、放大带和增益带. 研究表明^[23], 激光材料的增益特性强烈依赖于吸收截面和受激发射截面的差别曲线的光谱特性, 差别曲线中峰值强度越大以及峰值波长越长越有利于激光材料的增益特性. 从图 3 可知, Ho^{3+} 离子吸收截面 $\sigma_a(\lambda)$ 和发射截面 $\sigma_e(\lambda)$ 差别曲线的峰值强度 $(\sigma_e - \sigma_a)_{\text{peak}}$ 约为 3.511, 且峰值波长位于 $2.057 \mu\text{m}$ 处, 这样导致了 Ho^{3+} 离子在 GABLL 玻璃中有较大的增益最大值和较宽的增益带.

既然 $2.0 \mu\text{m}$ 的发光来源于 Ho^{3+} 的 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 能级跃迁, 增益系数应考虑到 Ho^{3+} 的 5I_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式 (3)^[24] 得到

$$G(\lambda) = n(^5I_7)\sigma_e(\lambda) - n(^5I_8)\sigma_a(\lambda) \quad (3)$$

式中, $n(^5I_7)$ 、 $n(^5I_8)$ 分别代表 Ho^{3+} 的 5I_7 和 5I_8 能级上的粒子数. 假定 Ho^{3+} 中的电子全部集中在 5I_7 和 5I_8 能级上, 则增益方程式可简化为

$$G(\lambda) = N[P\sigma_e(\lambda) - (1-P)\sigma_a(\lambda)] \quad (4)$$

式中, P 为 Ho^{3+} 离子激光上能级 5I_7 的反转粒子数浓度 $n(^5I_7)$ 与 Ho^{3+} 总浓度 N 的比值. 假定不同的 P 值 (即 5I_7 能级上的反转粒子数), 就可以得到不同的 $G(\lambda)$ 值. 能级的跃迁截面对工作物质的激光性能影响很大. 从式 (4) 可知, 大的发射截面可以获得较大的增益; 同时, 在发光区, 希望离子的吸收截面小, 减少离子的自吸收, 使玻璃的增益系数增大.

图 4 给出了掺 Ho^{3+} GABLL 玻璃的 $2.0 \mu\text{m}$ 的

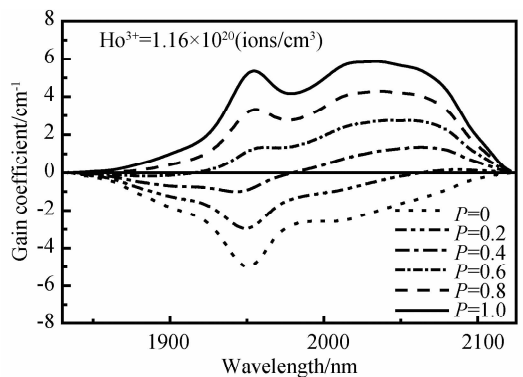


图 4 GABLL 玻璃中 Ho^{3+} 在 $2.0 \mu\text{m}$ 附近的增益光谱
Fig. 4 Gain spectra of Ho^{3+} -doped GABLL glasses at $2.0 \mu\text{m}$

增益光谱图. 该增益光谱图表现出与 Ho^{3+} 的 $2.0\ \mu\text{m}$ 发射光谱相一致的特性. 图中最大增益峰值波长位于 $2025\ \text{nm}$ 处, 并伴有 $1954\ \text{nm}$ 的尖峰. 从图 4 可以看出, 随着 P 值的减少 (即 Ho^{3+} 离子 5I_7 能级反转粒子数降低), 位于最大增益值处的峰值波长向长波方向移动, 这是准三能级激光系统的典型特征之一. 本文所报道的锗酸盐玻璃的增益系数最大值比文献 [22] 所报道的氟锗铝酸盐玻璃和 Doualan^[25] 所报道的氟锗酸盐玻璃要大.

2.3 荧光光谱

图 5 为 $808\ \text{nm}$ 抽运下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 GABLL 玻璃 ($y=0.75; x=1.0, 3.0, 3.5, 4.0\ \text{wt}\%$) 的荧光光谱图. 从图 5 可知, 在 $1300\sim 2200\ \text{nm}$ 范围内共存在 $1.47, 1.80, 2.02\ \mu\text{m}$ 三个发射带, 分别对应于 Tm^{3+} 离子 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 和 Ho^{3+} 离子 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁. 荧光光谱清楚地表明, 当固定 Ho_2O_3 含量为 $0.75\ \text{wt}\%$ 时, 随着 Tm_2O_3 浓度的增加, Tm^{3+} 的 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁产生的 $1.47\ \mu\text{m}$ 荧光强度变化较小, Ho^{3+} 离子 $2.02\ \mu\text{m}$ 处的峰值强度呈明显增强趋势, 由于 Ho^{3+} 对抽运光无明显吸收, 因此 $2.02\ \mu\text{m}$ 的发光只能来源于 Tm^{3+} 的能量传递, 这说明 $\text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5I_7)$ 之间存在着强烈的能量传递. 随着 Tm_2O_3 含量进一步增大到 $3.5\ \text{wt}\%$ 时, Ho^{3+} 离子 $2.02\ \mu\text{m}$ 处的峰值强度最强, 而 Tm^{3+} 离子 $1.80\ \mu\text{m}$ 的发射峰呈加强趋势, 这表明 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 之间不仅存在着正向能量传递而且存在着 $\text{Ho}^{3+} (^5I_7) \rightarrow \text{Tm}^{3+} (^3F_4)$ 的逆向能量传递. 但当 Tm_2O_3 掺到 $4.0\ \text{wt}\%$ 时, $2.02\ \mu\text{m}$ 发射峰强度和 $1.80\ \mu\text{m}$ 的发射峰强度的明显下降, 说明此时可能是由于 Tm^{3+} 离子的浓度猝灭和反交叉弛豫效应以及 $\text{Ho}^{3+} (^5I_7) \rightarrow \text{Tm}^{3+} (^3F_4)$ 逆向能量传递引起.

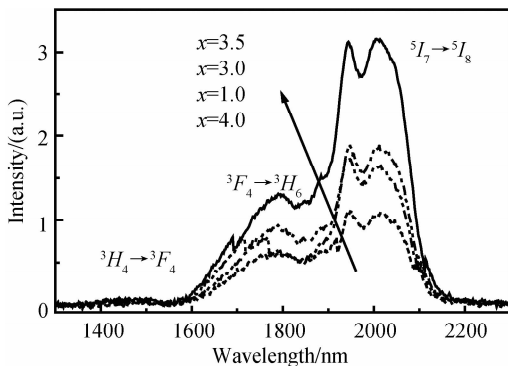


图 5 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 GABLL 玻璃 ($y=0.75; x=1.0, 3.0, 3.5, 4.0$) 的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped GABLL glasses ($y=0.75; x=1.0, 3.0, 3.5, 4.0$)

图 6 为 $808\ \text{nm}$ 抽运下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 GABLL 玻璃 ($x=3.0; y=0, 0.35, 0.75\ \text{wt}\%$) 的荧光光谱图. 由图 6 可见, 当固定 Tm_2O_3 含量为

$3.0\ \text{wt}\%$ 时, 随着 Ho_2O_3 浓度的增加, Tm^{3+} 离子的 $1.80\ \mu\text{m}$ 荧光峰强度迅速下降, 而 Ho^{3+} 离子 $2.02\ \mu\text{m}$ 处的峰值强度呈明显增强趋势. 这说明 $\text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5I_7)$ 之间的正向能量传递逐渐增强, 从而极大地降低了 Tm^{3+} 离子 3F_4 能级的粒子数, 导致 Tm^{3+} 的 $1.80\ \mu\text{m}$ 峰强度下降, Ho^{3+} 的 $2.02\ \mu\text{m}$ 处的峰值强度增强.

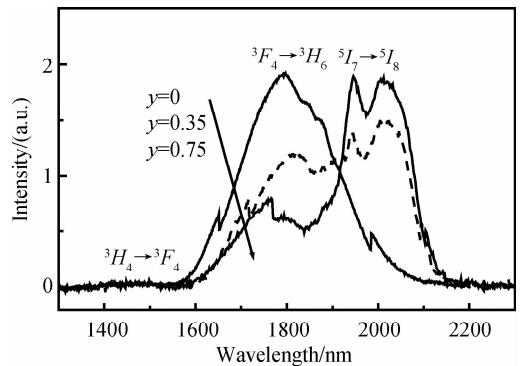


图 6 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 GABLL 玻璃 ($x=3.0; y=0, 0.35, 0.75$) 的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped GABLL glasses ($x=3.0; y=0, 0.35, 0.75$)

图 7 为不同 Tm_2O_3 浓度对荧光强度以及 $I_{1.80}/I_{2.02}$ 强度比的影响, 图 8 为不同 Ho_2O_3 浓度对荧光强度的影响. 分析图 5 和图 7 发现, 当固定 Ho_2O_3 含量为 $0.75\ \text{wt}\%$ 时, 随着 Tm_2O_3 浓度的增大, $I_{1.80}/I_{2.02}$ 强度比先增大后降低, 当 Tm_2O_3 浓度达到 $3.5\ \text{wt}\%$ 时, Tm^{3+} 离子 $1.80\ \mu\text{m}$ 处和 Ho^{3+} 离子 $2.02\ \mu\text{m}$ 处的峰值强度均达到最强, 而 $I_{1.80}/I_{2.02}$ 强度比是最小的. 当 Tm_2O_3 浓度继续增加时, $I_{1.80}/I_{2.02}$ 强度比呈现增大的趋势. 这说明 $\text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5I_7)$ 之间的正向能量传递最强. 由图 8 可知, 当固定 Tm_2O_3 含量为 $3.0\ \text{wt}\%$ 时, 随着 Ho_2O_3 浓度的增加, Tm^{3+} 离子的 $1.80\ \mu\text{m}$ 荧光峰强度降低, 而 Ho^{3+} 离子 $2.02\ \mu\text{m}$ 处的峰值强度增强, 与图 6 的分析一致.

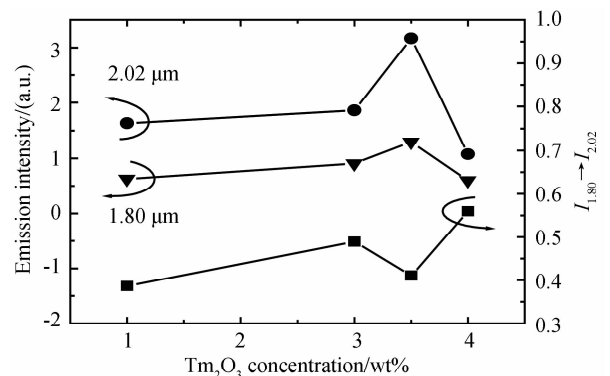
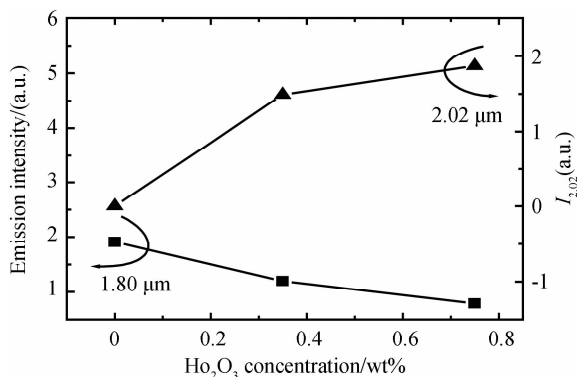


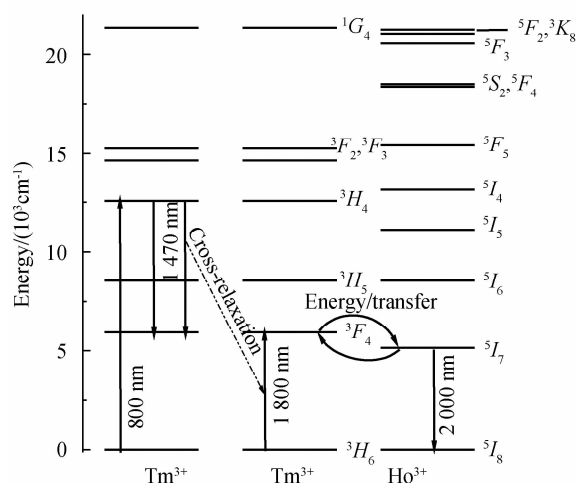
图 7 Tm_2O_3 浓度对荧光强度以及 $I_{1.80}/I_{2.02}$ 的影响

Fig. 7 The effect of Tm_2O_3 concentration on the fluorescence intensity and the ratio of $1.80\ \mu\text{m}$ to $2.02\ \mu\text{m}$

图 8 Ho_2O_3 浓度对荧光强度的影响Fig. 8 The effect of Tm_2O_3 concentration on the fluorescence intensity

2.4 Tm^{3+} 与 Ho^{3+} 离子的能量转换

由于 Tm^{3+} 离子 3H_4 能级与 3F_4 能级的能量间距为 $(5\ 238 \sim 8\ 689)\ \text{cm}^{-1}$, 3F_4 能级与 3H_6 能级的能量间距为 $(5\ 000 \sim 6\ 667)\ \text{cm}^{-1}$, 这两个能量间距是部分重合的, 故很匹配. 当 $808\ \text{nm}$ 的激发光将 Tm^{3+} 离子从基态 3H_6 激发到 3H_4 能级后, 它就与相邻的处于基态 3H_6 的 Tm^{3+} 离子发生相互作用, 产生能量转移, 如图 9 中虚线所示, 处于能级 3H_4 的 Tm^{3+} 离子把部分能量传递给基态 3H_6 的 Tm^{3+} 离子, 使之跃迁到 3F_4 能级, 随后跃迁到 3F_4 能级, 这即为 Tm^{3+} 离子的交叉弛豫过程, 它可以表示为: $\text{Tm}^{3+} (^3H_4) + \text{Tm}^{3+} (^3H_6) \rightarrow \text{Tm}^{3+} (^3F_4) + \text{Tm}^{3+} (^3F_4)$.

图 9 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子在锆酸盐玻璃中的能级结构图以及交叉弛豫和能量转移过程Fig. 9 The energy level diagrams of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in GABLL glasses, the cross-relaxation and the energy transfer process

由于只需用一个光子就可以把两个 Tm^{3+} 离子激发到 3F_4 能级, 所以它的量子效率很高. 因为 Ho^{3+} 离子的 5I_7 能级的吸收峰位于 $(1.8 \sim 2.13)\ \mu\text{m}$, 峰值波长为 $1.94\ \mu\text{m}$, 其能量 $(4\ 695 \sim 5\ 556)\ \text{cm}^{-1}$ 与 Tm^{3+} 离子的 3F_4 能级的能量接近, 所以位

于 3F_4 能级的 Tm^{3+} 离子可以把能量传递给邻近的 Ho^{3+} 离子, 使之从基态 5I_8 能级跃迁到 5I_7 能级. 这样, 用波长约为 $808\ \text{nm}$ 的光作为激发光源, 通过 Tm^{3+} 离子的交叉弛豫和它对 Ho^{3+} 离子的能量传递后, 实现了 Ho^{3+} 离子在 $2.0\ \mu\text{m}$ 敏化发光. 图 9 给出了这一交叉弛豫以及能量转移过程.

当只考虑 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的较低能级时, 双掺 ($\text{Tm}+\text{Ho}$)GABLL 中至少存在两种能量转移过程. 一种是 Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫过程 ($^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$), 另一种是 $\text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5I_7)$ 的能量转移过程, 以致使 3F_4 和 5I_7 能级出现热化作用. 结合图 7~9 分析可得, 当 Ho_2O_3 浓度为 $0.75\ \text{wt}\%$, Tm_2O_3 浓度达到 $3.5\ \text{wt}\%$ 时, Tm^{3+} 离子 $1.80\ \mu\text{m}$ 处和 Ho^{3+} 离子 $2.02\ \mu\text{m}$ 处的峰值强度均达到最强, 而 $I_{1.80}/I_{2.02}$ 强度比是最小的, $\text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5I_7)$ 之间的正向能量传递最强. 通过共掺 Ho^{3+} 离子, 可以容易实现 Tm^{3+} 离子 3F_4 能级粒子数反转, 提高 $\text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5I_7)$ 的能量转移效率, 从而增强了 Ho^{3+} 离子 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁的 $\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 波段红外发射.

3 结论

1) 由于 Tm^{3+} 离子的 3H_4 与 3F_4 , 3F_4 与 3H_6 能级之间的能量匹配, 当 Tm^{3+} 的离子浓度达到一定值时, 使相邻的 Tm^{3+} 离子之间能产生交叉弛豫过程; Ho^{3+} 离子 5I_7 能级的能量与 Tm^{3+} 离子的 3F_4 能级的能量接近, 它们之间也能发生相互作用, 产生能量的传递过程.

2) Tm^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子的发射截面波长范围分别位于 $1\ 500 \sim 1\ 900\ \text{nm}$ 和 $1\ 830 \sim 2\ 110\ \text{nm}$ 之间, 能量间距是部分重合的, 发射截面分别为 $\sigma_e = 0.427 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$ 和 $\sigma_e = 0.506 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$. 单掺 Ho^{3+} GABLL 玻璃的最大增益峰值波长位于 $2\ 025\ \text{nm}$ 处, 并伴随有 $1\ 954\ \text{nm}$ 的尖峰. 这两种离子共掺是比各自单掺可以实现更宽的连续发射带, 放大带和增益带.

3) 荧光分析表明, 当 Ho_2O_3 浓度为 $0.75\ \text{wt}\%$, Tm_2O_3 浓度为 $\sim 3.5\ \text{wt}\%$ 时, Tm^{3+} 离子 $1.80\ \mu\text{m}$ 处和 Ho^{3+} 离子 $2.02\ \mu\text{m}$ 处的峰值强度均达到最强, 而 $I_{1.80}/I_{2.02}$ 强度比是最小的, $\text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5I_7)$ 之间的正向能量传递最强.

4) 共掺 Ho^{3+} 离子, 可以通过 Tm^{3+} 离子 3F_4 能级粒子数反转, 提高 $\text{Tm}^{3+} (^3F_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5I_7)$ 的能量转移效率, 从而增强 Ho^{3+} 离子 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁的 $\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 波段红外发射.

参考文献

- [1] YUEN H T, DANIEL J C, TERENCE A K. High power 1.9 μm Tm^{3+} -silica fiber laser pumped at 1.9 μm by a Yb^{3+} -silica fiber laser[J]. *Opt Commun*, 2004, **231**(1-6):357-364.
- [2] ZHANG Yun-jun, WANG Yue-zhu, JU You-lun, *et al.* Progress of 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 Tm^{3+} 光纤激光器的进展[J]. 激光与光电子进展, 2005, **42**(6):34-38.
- [3] SU Bin, GAO Ai-hua, ZHANG Wei, *et al.* Power stability research on 3391 nm He-Ne laser [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(2):216-218.
苏斌, 高爱华, 张炜, 等. 3391 nm He-Ne 激光器稳定性研究[J]. 光子学报, 2008, **37**(2):216-218.
- [4] LI Yu-fei, QU Yu, SUN Yu-min, *et al.* Diode-side pumped AOQ-switched Nd: YAG/KTP eye-safe laser [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(4):591-595.
李宇飞, 曲瑜, 孙渝明, 等. LD 侧泵的光学调 Q Nd:YAG/KTP 人眼安全激光器 [J]. 光子学报, 2007, **36**(4):591-595.
- [5] WU J, JIANG S, LUO T, *et al.* Efficient thulium-doped $\sim 2 \mu\text{m}$ germanate fiber laser [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2006, **18**(2):334-336.
- [6] FENG Li, WANG Jiang, TANG Qiang, *et al.* Optical properties of Ho^{3+} -doped novel oxyfluoride glasses [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, **124**(2):187-194.
- [7] GHISLER C, LUTHY W, WEBER H P, *et al.* A Tm^{3+} sensitized Ho^{3+} silica fiber at 2.04 μm pumped at 809 nm [J]. *Opt Commun*, 1994, **109**(3-4):279-281.
- [8] KYUNGHWAN O H, MORSE T F, KILIAN A, *et al.* Continuous-wave oscillation of thulium-sensitized holmium doped silica fiber laser[J]. *Opt Lett*, 1994, **19**(4):278-280.
- [9] GHISLER C, LUTHY W, WEBER H P. Tuning of a Tm^{3+} ; Ho^{3+} silica fiber laser at 2 μm [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1995, **31**(11):1877-1879.
- [10] GHISLER C, LUTHY W, WEBER H P. Cladding-pumped of a Tm^{3+} ; Ho^{3+} silica fiber laser[J]. *Opt Commun*, 1996, **132**(5-6):474-478.
- [11] BRIAN M W, NORMAN P B, DONALD J R, *et al.* Optical properties of Tm^{3+} ions in alkali germanate glass[J]. *Journal of Non-Cryst Solids*, 2006, **352**(50-51):5344-5352.
- [12] CAO G X, LIN F Y, HU H F, *et al.* A new fluorogermanate glass[J]. *Non-Cryst Solids*, 2003, **326&327**:170-176.
- [13] LIN Qiong-fei, XIA Hai-ping, WANG Jin-hao, *et al.* Effect of Ga_2O_3 on the spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped GeO_2 - Ga_2O_3 - Li_2O - BaO - La_2O_3 glasses [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(4):2554-2561.
杨琼斐, 夏海平, 王金浩, 等. Ga_2O_3 组分对 Tm^{3+} 掺杂 GeO_2 - Ga_2O_3 - Li_2O - BaO - La_2O_3 玻璃的光谱性能影响[J]. 物理学报, 2008, **57**(4):2554-2561.
- [14] CAO Guo-xi, HU He-fang, GAN Fu-xi, *et al.* Effect of BaF_2/BaO substitution on the structure of barium gallogermanate glass [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(11):1381-1388.
曹国喜, 胡和方, 干福熹, 等. BaF_2/BaO 替代对钡镓锗酸盐玻璃结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, **32**(11):1381-1388.
- [15] 祁长鸿, 张秀荣, 胡和方. 氟锗酸盐玻璃中 Ho^{3+} 的光谱特性 [J]. 光学学报, 1994, **14**(6):583-588.
- [16] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare earth ions [J]. *Phys Rev*, 1962, **127**(3):750-761.
- [17] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions [J]. *Journal of Chem Phys*, 1962, **37**(3):511-520.
- [18] CARNALL W T, FLELD S 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]. *Chem Phys*, 1968, **49**(10):4424-4442.
- [19] PENG B, IZUMITANI T. Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in Tm^{3+} , Ho^{3+} and Tm^{3+} - Ho^{3+} doped near-infrared laser glasses, sensitized by Yb^{3+} [J]. *Opt Mater*, 1995, **4**(6):797-810.
- [20] SCHWEIZER T, SAMSON B N, HECTOR J R, *et al.* Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass [J]. *Infrared Physics Technology*, 1999, **40**(4):329-335.
- [21] MCCUMBER D E. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. *Phys Rev*, 1964, **134**(2A):299-306.
- [22] ZOU X L, IZUMITANI T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} -doped glasses [J]. *Non-Cryst Solids*, 1993, **162**(1-2):68-80.
- [23] CHO D H, CHOI Y G, KIM K H. Improvement of $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ transition rate and thermal stabilities in Er^{3+} -doped TeO_2 - B_2O_3 (GeO_2) ZnO - K_2O glasses [J]. *ETRI Journal*, 2001, **23**(4):151-156.
- [24] SHIN Y B, LIM H T, CHOI Y G, *et al.* 2.0 μm emission properties and energy transfer between Ho^{3+} and Tm^{3+} in PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3 glasses [J]. *Am Ceram Soc*, 2000, **83**(4):787-791.
- [25] DOUALAN J L, GIRARD S, HAQUIN H, *et al.* Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8 μm [J]. *Opt Mat*, 2003, **24**(2):563-574.

Mid-infrared Luminescence Properties of Tm^{3+} and Ho^{3+} Co-doped Fluorogermanate Glasses

WANG Yong-chao¹, XIA Hai-ping¹, LIN Qiong-fei¹, ZHANG Jian-li¹, ZHANG Qin-yuan²

(1 Key Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(2 Key Laboratory of Specially Functional Materials, Ministry of Education, Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Fluorogermanate glasses with the compositions of $65\text{GeO}_2-12\text{AlF}_3-10\text{BaF}_2-8\text{Li}_2\text{O}-5\text{La}_2\text{O}_3$ codoped with Tm^{3+} and Ho^{3+} ions are fabricated by conventional melting method. According to the Judd-Ofelt theory, the J-O strength parameters ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) of Ho^{3+} are calculated, by which the radiative transition probabilities, fluorescence branching ratios and radiative lifetimes are obtained. According to McCumber theory, the absorption and emission cross-sections corresponding to the ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ transition of Tm^{3+} and the ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ transition of Ho^{3+} (at $2.0 \mu\text{m}$) are obtained, and respective gain cross section spectra are computed as a function of population inversion. With 808 nm LD excitation, the cross-relaxation process of Tm^{3+} and infrared emission spectra of Tm^{3+} sensitized Ho^{3+} ions are studied. The results indicate that the energy transfer efficiency of $\text{Tm}^{3+} ({}^3\text{F}_4) \rightarrow \text{Ho}^{3+} ({}^5\text{I}_7)$ ions is enhanced and the infrared fluorescence intensity at $\sim 2.0 \mu\text{m}$ is increased as the Ho^{3+} co-doped into glass.

Key words: Tm^{3+} , Ho^{3+} doubly-doped; Fluorogermanate glasses; Infrared emission; Energy transfer



WANG Yong-chao was born in 1986. He is pursuing his M. S. degree at Ningbo University, and his current research interests focus on optical properties of laser glasses.



XIA Hai-ping was born in 1967. He received the Ph. D. degree in 1997 from Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. Now he works as a professor and his research interests focus on optical materials and their properties.