

Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺共掺 SiO₂-Bi₂O₃-AlF₃-BaF₂ 玻璃发光性能

厉宇翔 邓声玉 范亚蕾 王德强*

(华东理工大学材料与工程学院, 上海 200237)

摘要: 采用高温熔融法制备了 Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺共掺的铋硅酸盐 50SiO₂-40Bi₂O₃-5AlF₃-5BaF₂ 玻璃。研究了在 808 nm 激光器(Laser Diode)激发下 Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺共掺的铋硅酸盐在 2 060 nm 处的发光性能,同时测试及分析了该铋硅酸盐玻璃的差热特性、吸收光谱及荧光光谱。根据吸收光谱以及 Judd-Oflet 理论,计算了 Ho³⁺的 Judd-Oflet 强度参数 $\Omega_t(t=2, 4, 6)$ 以及 Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺相应的吸收截面。铋硅酸盐玻璃中, Tm₂O₃、Er₂O₃ 和 Ho₂O₃ 掺杂浓度分别为 0.75%、1.0%和 0.5%时, 2 060 nm 处 Ho³⁺:⁵I₇→⁵I₈ 发射峰强度达到最大。对 Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺ 3 种离子的光谱性质和离子间可能存在的能量传递也做了分析。Ho³⁺在 1 953 nm 处的最大吸收截面 σ_{abs} 为 9.08×10⁻²¹ cm², 在 2 060 nm 处的最大发射截面 σ_{em} 为 1.168×10⁻²⁰ cm², 辐射寿命 τ_{mea} 为 2.75 ms, 具有良好的增益效应 $\sigma_{\text{em}}\tau$ (3.212×10⁻²⁰ cm²·ms)。

关键词: 光学; 2 μm 发光; Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺ 共掺; 铋硅酸盐玻璃

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)050-0801-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.106

Spectroscopic Properties of Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺ Co-doped SiO₂-Bi₂O₃-AlF₃-BaF₂ Glasses

LI Yu-Xiang DENG Sheng-Yu FAN Ya-Lei WANG De-Qiang*

(School of Material Science and Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The Tm³⁺, Er³⁺ and Ho³⁺ co-doped bismuth silicate glasses 50SiO₂-40Bi₂O₃-5AlF₃-5BaF₂ were prepared by high-temperature melt-quenching method. The spectroscopic properties of Tm³⁺, Er³⁺ and Ho³⁺ co-doped bismuth silicate at 2 060 nm excited by 808 nm Laser Diode were investigated. Thermal stability of the glasses, absorption spectra and fluorescence spectra of the Tm³⁺, Er³⁺ and Ho³⁺ co-doped glass samples were measured. According to the absorption spectrum and Judd-Oflet theory, the Judd-Oflet intensity parameters of Ho³⁺ Ω_t ($t=2, 4, 6$), absorption cross sections of Tm³⁺, Er³⁺ and Ho³⁺ were calculated, respectively. The measured fluorescence spectra manifest that the maximal emission intensity of Ho³⁺:⁵I₇→⁵I₈ at 2 060 nm can be achieved at the concentration of 0.75% Tm₂O₃, 1.0% Er₂O₃ and 0.5% Ho₂O₃ in bismuth silicate glasses. Besides the spectroscopic properties of Tm³⁺, Er³⁺ and Ho³⁺ separately and possible energy transfer mechanisms among Tm³⁺, Er³⁺ and Ho³⁺ were analyzed and discussed in detail. The maximal absorption and emission cross sections of Ho³⁺ are 9.08×10⁻²¹ cm² at 1 953 nm and 1.168×10⁻²⁰ cm² at 2 060 nm, respectively, with a lifetime of 2.75 ms, while large $\sigma_{\text{em}}\tau$ achieved (3.212×10⁻²⁰ cm²·ms) suggesting its efficient application in 2 μm fiber lasers.

Keywords: optics; 2.0 μm emission; Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺ co-doped; bismuth silicate glass

近年来,2 μm 固体激光器在远程感应、光探测以及人眼安全的激光雷达方面的应用引起了越来越广泛的关注^[1-3]。另外,光纤激光器,尤其是 2 μm 光纤激光器已经在医疗上得到了较多成功的应用。最早大量应用光纤激光器的加州 Reliant Technologies 公司已经成功研制出 1.55 μm 发光的掺 Er^{3+} 激光器,并投入了医疗美容应用中。2 μm 发光的光纤激光器发展虽然较为落后,但由于近 2 μm 的激光波长能被水高度吸收,产生强烈的汽化切割等效应,逐渐在医疗应用中引起重视。悉尼大学光纤技术中心,英国曼彻斯特大学等均已研制出近 2 μm 的光纤激光器,其中美国麻省 IPG Photonics 公司研制的 2 μm 的掺 Tm^{3+} 激光器已成功在美国霍普金斯医学院使用^[4]。

$\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁发射带宽、发射截面较大以及辐射寿命长等优点,使其成为 2 μm 发光材料的主要激活离子。目前成熟的商用固体激光器主要有 808 和 980 nm(Laser Diode, LD),但 Ho^{3+} 在这两个波段范围并没有对应的吸收峰。因此会在基质中同时掺杂敏化离子,将激发能量传递给 Ho^{3+} ,使 Ho^{3+} 在 808 nm 或 980 nm 激发下能发射较强的 2 μm 光。研究中经常选用 Yb^{3+} ^[5]或 Tm^{3+} ^[6]或 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ^[7]作为敏化离子,常见的敏化离子还有 Er^{3+} ^[8]。但是极少有文献研究 $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 2 μm 发光材料,以及这 3 种离子之间存在的能量跃迁。

硅酸盐玻璃是一种常见的玻璃基质材料,成本低,物理化学稳定性和热稳定性良好^[9-10]。但是硅酸盐的声子能量高(1 200 cm^{-1})、折射率低(1.5)导致玻璃具有高无辐射跃迁效率和低辐射寿命^[11-12],同时硅酸盐玻璃熔点高,稀土离子掺杂浓度低等缺陷,限制了硅酸盐玻璃基质的发展和应用。在硅酸盐中引入 Bi_2O_3 ,可以降低熔融温度,减少声子能量,提高折射率,使玻璃样品辐射寿命更长。 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃体系中加入 BaF_2 和 AlF_3 ,可以进一步降低声子能量,降低玻璃熔制温度。

本文主要研究 $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的铋硅酸盐玻璃。在 808 nm 激光激发下, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-BaF}_2$ 玻璃体系在 2 060 nm 处的发光性能、能量转换以及相应的吸收、发射截面和增益效应。

1 实验部分

根据玻璃配方 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}z\text{Ho}_2\text{O}_3$

$\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Er}_2\text{O}_3$ 制备玻璃样品,相应的样品分别标记为 SBAB- $z\text{HxTyE}$ ($y=1.0\%$, $x=0,0.75\%$, $z=0.5\%$,原料含量以物质的量百分数计算,样品分别命名为 SBAB-HTE、SBAB-HE)。仅掺杂 0.5% Ho_2O_3 的玻璃样品,则称为 SBAB-H。分别按化学计量比称取原料 SiO_2 、 Bi_2O_3 、 AlF_3 、 BaF_2 、 Ho_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Er_2O_3 ,所有的原料均为分析纯。混合完全的原料在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 左右下熔融,完全熔化混合后,倒入预热好的磨具中,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右保温 4 h 进行退火处理。

玻璃密度测量采用阿基米德排水法,测得密度为 $6.329\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。折射率测量采用 V 棱镜法。热分析数据 DTA (Differential Thermal Analysis) 通过瑞士 METTLER TOLEDO 公司 TGA/SDTA851 热重分析仪测定。拉曼光谱由英国雷尼绍 Renishaw in Via 激光显微拉曼光谱仪记录,波长测量范围 0~1 200 nm。荧光寿命由英国 Edinburgh Instruments 公司 FLSP920 时间分辨光谱仪测试所得。红外吸收光谱由美国瓦里安公司 CARY 500 紫外可见近红外分光光度计测定,波长测量范围 400~2 200 nm。荧光光谱通过 ZOLIX 公司 Omni- λ 500 荧光光谱仪测定。所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 热分析与拉曼光谱

图 1 是升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 SBAB-HTE 玻璃样品差热分析图谱。由图 1 可知,该样品的玻璃转变温度(T_g)为 430 $^{\circ}\text{C}$ ^[13],软化温度(T_f)为 483 $^{\circ}\text{C}$ ^[14],晶化开始温度(T_x)为 596 $^{\circ}\text{C}$,玻璃的热稳定性指标 $\Delta T(\Delta T=T_x-T_g)$ ^[15]为 166 $^{\circ}\text{C}$ 。

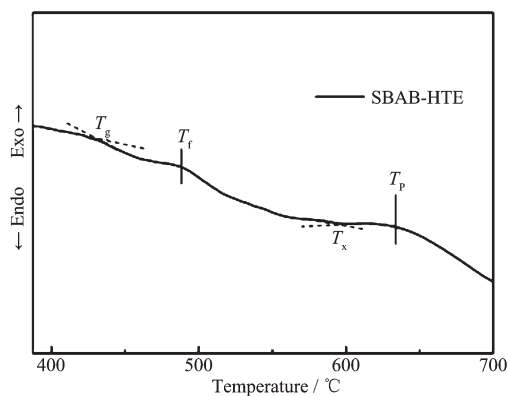


图 1 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 SBAB-HTE 玻璃样品的差热分析图谱

Fig.1 DTA profile of prepared SBAB-HTE glass at heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

表1 不同玻璃样品的特征温度

Table 1 Characteristic temperatures of various glass samples

Sample	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_s / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	Reference
SBAB-HTE	430	596	166	This work
Tellurite germanate	343	476	133	[8]
Bismuth	406	523	117	[17]
Fluoride	330 ± 5	420 ± 5	90 ± 5	[18]
Fluorophosphate	427	540	113	[19]

ΔT 是玻璃制备中的重要参数。光纤拉制的过程是一个重新加热的过程,一旦在拉制期间,出现玻璃析晶现象,就会增加光纤的散射损耗,影响光纤能量传输及发光性能。增大 ΔT 数值,可以降低散射损耗,同时提高热稳定性。 $\Delta T > 120^\circ\text{C}$ 大大减少光纤拉制过程中的析晶现象^[16]。SBAB-HTE 玻璃样品的 T_g (430°C) 比一般的硅酸盐玻璃 T_g 更低,例如 $50\text{SiO}_2\text{-}15\text{CaO/BaO}(15\%\sim 25\%)\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{R}_2\text{O}$ (T_g 为 586°C)^[10]。SBAB-HTE 的熔融温度($1\,000^\circ\text{C}$)也比一般硅酸盐玻璃($1\,450^\circ\text{C}$)^[10]更低。虽然 ΔT (166°C)比一般硅酸盐玻璃(200°C)低,如表 1 所示,相比于碲酸盐(133°C)^[8],铋酸盐(117°C)^[17],氟化物($90 \pm 5^\circ\text{C}$)^[18],氟磷酸盐 (113°C)^[19],SBAB-HTE 样品的 ΔT (166°C)更高,热稳定性更好,不易析晶,可作为一种良好的光学材料用于光学器件中。

从拉曼光谱图中可以得知关于玻璃基质的很多信息,包括声子能量和声子密度。图 2 是 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2$ (SBAB)玻璃基质的拉曼光谱图。由图 2 可知,SBAB 中化学键的最高振动频率约为 927 cm^{-1} ,可能由 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si-O 伸缩振动及 $[\text{BiO}_3]$ 中 Bi-O 伸缩振动共同引起^[15], 403 cm^{-1} 是 Bi-O-Bi 的弯曲振动峰, 137 cm^{-1} 是重金属 Bi 的振动峰。 927 cm^{-1}

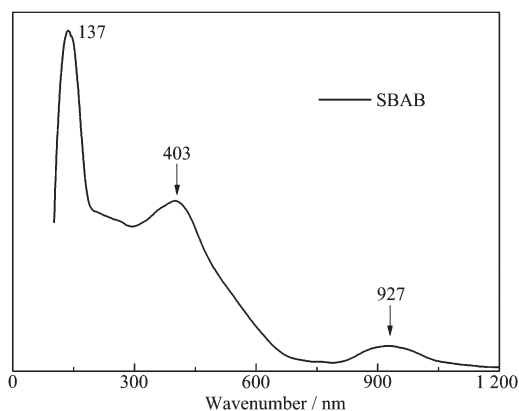


图2 SBAB 玻璃基质的拉曼光谱

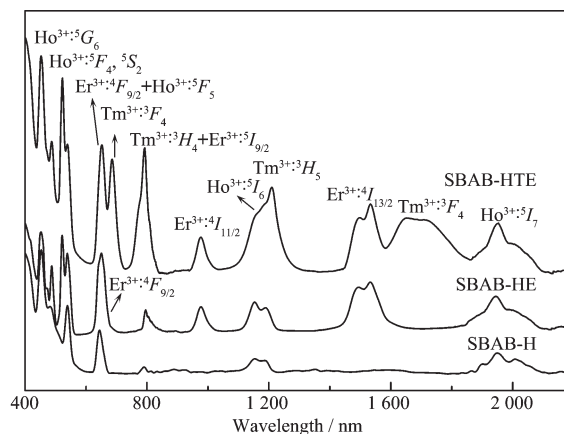
Fig.2 Raman spectrum of SBAB glass matrix

的拉曼峰强度相比其他拉曼峰更弱,表明声子密度在高振动频率区较低。由图 2 可知,SBAB 玻璃基质声子能量主要在低振动频率区,比硅酸盐的声子能量($1\,200\text{ cm}^{-1}$)^[11]要低很多。声子能量越低,多声子无辐射跃迁弛豫几率,则弛豫时间 τ 越长,发光强度越强^[20]。低声子能量可以减弱稀土离子激发态时的无辐射跃迁,尤其是 $2\text{ }\mu\text{m}$ 处的发射。

2.2 吸收光谱与 Judd-Ofelt 理论

图 3 是 SBAB-HTE、SBAB-HE、SBAB-H 样品在 $400\sim 2\,200\text{ nm}$ 的吸收光谱图。 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 离子的能级激发跃迁如图 2 所示,与其他文献相符^[5,6,8]。

由图 3 可知,玻璃样品仅掺杂 Ho^{3+} 时, 808 或 980 nm 处基本没有吸收峰,说明 SBAB-H 不能在商用的固体激光器激发下发光。但在掺入敏化离子 $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 后,玻璃样品在 808 nm 左右和 980 nm 出现了吸收峰,分别对应 $\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 。Judd-Ofelt 理论常用于分析稀土离子在不同基质玻璃中的光谱参数^[21]。稀土离子 $4f^N$ 电子组态从初态 SLJ 能级到终态 $S'L'J'$ 能级跃迁的谱线强度,可以根据 Judd-Ofelt 理论^[21-22]公式(1)、(2)求得:

图3 Ho^{3+} 、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 及 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂的铋硅酸玻璃的吸收光谱Fig.3 Absorption spectra of Ho^{3+} , $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped bismuth silicate glasses

$$S_{\text{means}}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \lambda_m^2 N} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \frac{1}{0.43l} \int \text{OD}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

$$S_{Jf} = S_{\text{ed}} + S_{\text{md}} \quad (2)$$

$$S_{\text{ed}} = \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle (SL)J \| U^{(i)} \| (S'L') > J' |^2 \quad (3)$$

$$S_{\text{md}} = \frac{1}{4m^2 c} |\langle (SL)J \| L + 2S \| (S'L') > J' |^2 \quad (4)$$

公式中, $S_{\text{means}}(J \rightarrow J')$ 和 $S_{Jf}(S_{\text{ed}} + S_{\text{md}})$ 分别是稀土离子 $4f^N$ 电子组态从初态 SLJ 能级到终态 $S'L'J$ 能级跃迁的实验谱线强度和计算谱线强度, J 是初态总角动量量子数, n 是玻璃样品折射率, N 为单位体积稀土离子掺杂浓度, λ_m 为谱线中心波长, $\text{OD}(\lambda)$ 为光密度, c 、 h 、 m 、 e 分别为光速、普朗克常数、电子质量以及电子电量。 $|\langle (SL)J \| U^{(i)} \| (S'L') > J' |^2$ 是约化矩阵元, 基本不随基质变化, 可直接采用文献^[23]中数值。 S_{ed} 和 S_{md} 分别为电偶极跃迁谱线强度和磁偶极子跃迁谱线强度。一般而言, 磁偶极子跃迁强度很小, 与电偶极跃迁相比可忽略不计。但在特殊情况下: 满足 $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ 的 2 个能级, 必须考虑磁偶极作用(S_{md}), 可用公式(4)计算得到。

根据铋硅酸盐吸收光谱图以及公式 (1)、(2), 通过最小二乘法计算 Ho^{3+} 强度参数($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$)。 Ho^{3+} 在不同基质玻璃中的强度参数($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$)如表 2 所示, SBAB 的 Judd-Ofelt 强度参数(cm^2) Ω_2 是 5.23×10^{-20} , Ω_4 是 1.94×10^{-20} , Ω_6 是 0.87×10^{-20} , $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ 。 Ω_2 数值大小与 Ho-O 的共价性相关^[26], 由表 2 可知, 铋硅酸盐玻璃中的 Ho-O 的共价性比在硅酸盐、碲锗酸盐、氟磷酸盐中强, 比氟化物中 Ho-O 的共价性弱。 Ω_4/Ω_6 比值与玻璃基质的光谱质量相关^[27], Ω_4/Ω_6 比值越大, 近红外发光性能越好。由表 2 可知, 铋硅酸盐玻璃的 Ω_4/Ω_6 比值只比其在硅酸盐和氟磷酸盐玻璃中的比值稍低, 说明铋硅酸盐玻璃是一种良好的近红外发光材料。

根据公式(3)(4)以及公式(5)(6)^[28], 可以计算自发

辐射跃迁几率、辐射寿命 τ_{rad} , 计算公式如下:

$$A(J \rightarrow J') = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3 (2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right] \quad (5)$$

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')} \quad (6)$$

计算得到 Ho^{3+} 在 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2$ 玻璃中的自发辐射跃迁几率 A 、辐射寿命 τ_{rad} 分别为 226.24 s^{-1} 、 4.42 ms 。

图 4 是 SBAB-THE 玻璃中 $\text{Ho}^{3+}:5I_7$ 980 nm 激发下在 2 060 nm 处的衰减曲线。由图可知, 该衰减曲线属于单指数衰减, 通过拟合得出 2 060 nm 处的荧光寿命 τ_{mea} 为 2.75 ms, 与计算的辐射寿命 τ_{rad} 为 4.42 ms 相近。由公式(7)^[29]计算得到的 Ho^{3+} 量子效率 η 为 62.2%, 相对于其他硅酸盐中 Ho^{3+} 量子效率(31%)更高, 可以减少光纤激光器中的热性能问题^[29]。

$$\eta = \frac{\tau_{\text{mea}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (7)$$

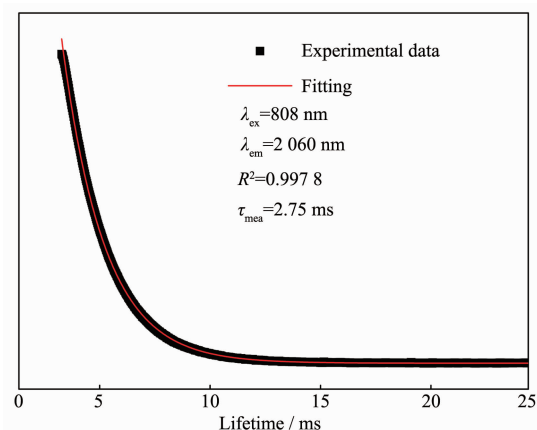


图 4 铋硅酸盐玻璃在 2 060 nm 处的衰减曲线

Fig.4 Fluorescence decay curve of bismuth silicate glasses at 2 060 nm

2.3 发射光谱

808 nm 激发下, $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3$ 的 ($x=0.5\sim 1.5$) 以及 $50\text{SiO}_2\text{-}$

表 2 不同玻璃中的 Ho^{3+} J-O 强度参数 Ω_i

Table 2 J-O intensity parameters Ω_i of Ho^{3+} in various glasses

Glass	Ω_2 / cm^2	Ω_4 / cm^2	Ω_6 / cm^2	Ω_4/Ω_6	Ref.
SBAB	5.23×10^{-20}	1.94×10^{-20}	0.87×10^{-20}	2.23	This work
Silicate	3.14×10^{-20}	3.04×10^{-20}	0.94×10^{-20}	3.23	[10]
Tellurite germanate	5.13×10^{-20}	1.82×10^{-20}	2.05×10^{-20}	0.89	[8]
Fluoride	8.68×10^{-20}	3.04×10^{-20}	2.37×10^{-20}	1.28	[24]
Fluorophosphate	2.50×10^{-20}	3.09×10^{-20}	1.31×10^{-20}	2.36	[25]

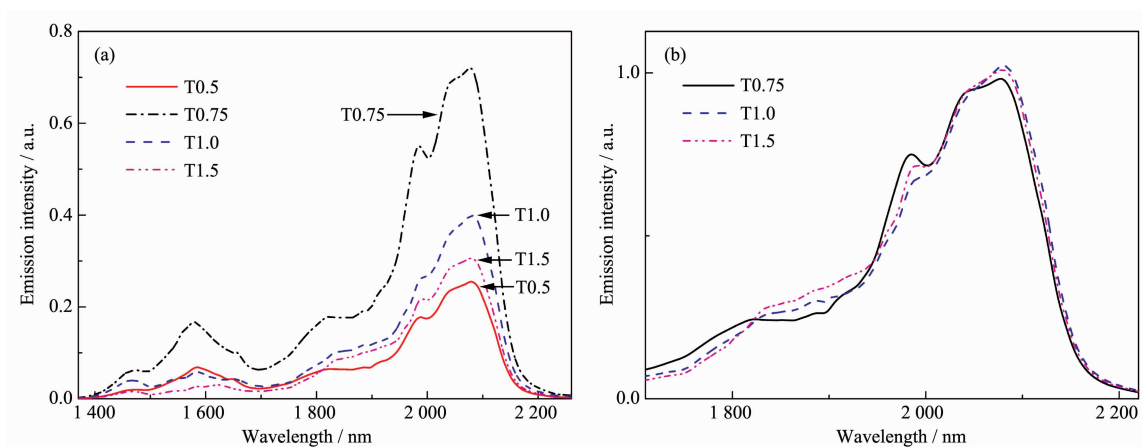


图5 808 nm 激发下 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=0.5\sim 1.5$) 的发射光谱 (a) 以及归一化发射光谱 (b)

Fig.5 (a) Emission spectra of $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=0.5\sim 1.5$) samples pumped at 808 nm, (b) Normalized emission spectra of $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=0.5\sim 1.5$) samples pumped at 808 nm

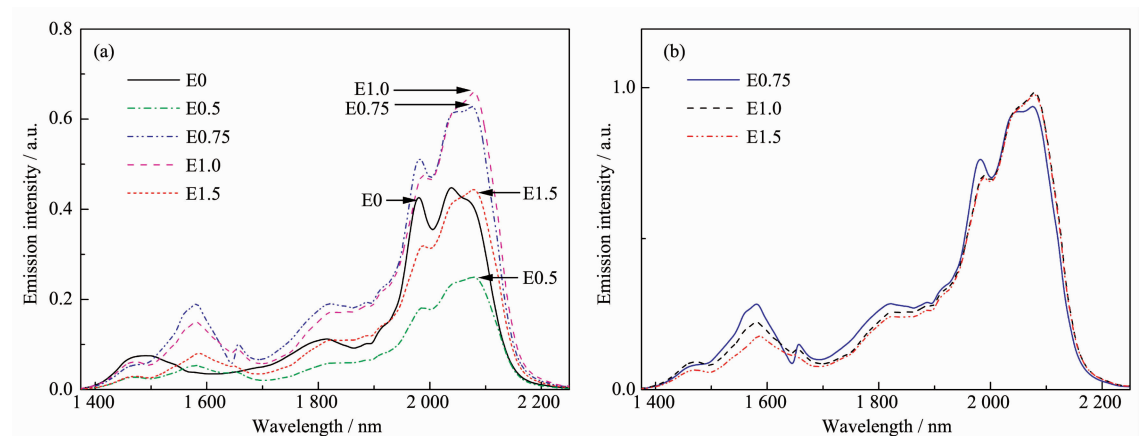


图6 808 nm 激发下 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Er}_2\text{O}_3$ ($y=0\sim 1.5$) 的发射光谱 (a) 以及归一化发射光谱 (b)

Fig.6 (a) Emission spectra of $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Er}_2\text{O}_3$ ($y=0\sim 1.5$) samples pumped at 808 nm, (b) Normalized emission spectra of $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Er}_2\text{O}_3$ ($y=0\sim 1.5$) samples pumped at 808 nm

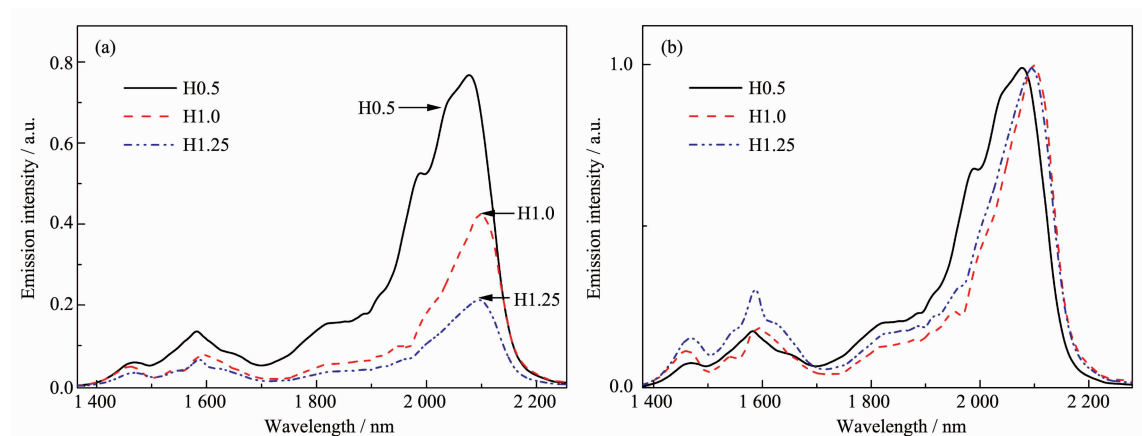


图7 808 nm 激发下 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}z\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3$ ($z=0.5\sim 1.25$) 的发射光谱 (a) 以及归一化发射光谱 (b)

Fig.7 (a) Emission spectra of $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}z\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3$ ($z=0.5\sim 1.25$) samples pumped at 808 nm, (b) Normalized emission spectra of $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}z\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3$ ($z=0.5\sim 1.25$) samples pumped at 808 nm

40Bi₂O₃-5AlF₃-5BaF₂-0.5Ho₂O₃-0.75Tm₂O₃-yEr₂O₃ 的 ($y=0\sim 1.5$) 的发射光谱分别如图 5(a)、图 6(a) 和图 7(a) 所示。发射光谱中有 4 个明显的特征峰: 1 470、1 570、1 840、2 060 nm 分别对应 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ (Tm³⁺)、 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺)、 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm³⁺)、 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ (Ho³⁺)。由于 Tm³⁺ 发生了交叉弛豫, 因此 Tm³⁺ 在 1 840 nm 处的发射峰更强。Tm³⁺ 吸收 808 nm 泵浦光后, 由基态 $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$, 再通过 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 辐射跃迁和 $^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$ 交叉弛豫过程到 3F_4 , 得到 2 份 3F_4 , Tm³⁺: $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 得到 1 840 nm 的荧光发射^[30]。因此观察到荧光发射图中, Tm³⁺ 在 1 840 nm 处的发光比 1 470 nm 处更强。由于存在 Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 Tm³⁺: $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 能量传递, Ho³⁺ 在 2 060 nm 处有一个强度很大的发射峰。Tm³⁺: $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 发射峰和 Tm³⁺: $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 发射峰分别与 Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射峰和 Ho³⁺: $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 发射峰部分重叠。

从图 5(a) 中可以看出, 随着 Tm³⁺ 浓度增加, 样品的发光强度先增加后减少, 在 Tm₂O₃ 含量为 0.75% 时, 发光强度达到最大。Tm³⁺ 在 808 nm 激发下会出现能级跃迁 $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ (路径 1)。如图 7 所示, Tm₂O₃ 含量为 0~0.75%, 增加 Tm³⁺ 浓度, Tm³⁺: $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ (路径 1) 以及 Tm³⁺: $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 增强, 促进 Tm³⁺: $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (路径 6)、Tm³⁺: $^3F_4 \rightarrow \text{Er}^{3+}: ^4I_{13/2}$ (路径 3) 以及 Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5I_7$ (路径 5) 跃迁发射, 导致 2 060 nm 处发射峰强度增强。Tm₂O₃ 含量继续增加, 由于 Ho³⁺ 相对于 Tm³⁺ 浓度降低, 缺少受体离子导致 Tm³⁺: $^3F_4 \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5I_7$ (路径 6) 减弱, 反而促进了 1 840 nm 处 Tm³⁺: $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁, 如图 5(b) 所示^[31]。

随着 Er³⁺ 掺杂浓度增加, Ho³⁺ 在 2 060 nm 处的发射强度先增大后减小, 在 Er₂O₃ 含量为 1.0% 时, 发光强度达到最大, 由于浓度淬灭, Er₂O₃ 掺杂浓度

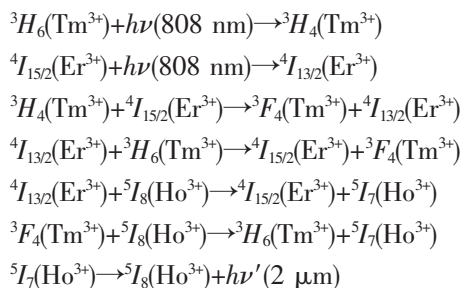
继续增加, 发光强度减弱。

由图 8 能级跃迁图可知, 在 808 nm 激发下, Tm³⁺: $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$, 也存在 Er³⁺: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ^[32]。

从图 6(a) 中可知, 玻璃样品中加入 Er³⁺, Er³⁺: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (路径 2) 以及 Tm³⁺: $^3H_4 \rightarrow \text{Er}^{3+}: ^4I_{13/2}$ (路径 3) 增强, 1 570 nm 处 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺) 以及 1 840 nm 处 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm³⁺) 跃迁增强, Tm³⁺: $^3F_4 \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5I_7$ 和 Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5I_7$ 总体跃迁强度基本不变。继续增加 Er³⁺, Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5I_7$ (路径 5) 增强, 虽然 Tm³⁺ 和 Er³⁺ 之间能量传递加强, 但由于 Er³⁺ 掺杂浓度较高, 同样促进 Ho³⁺: $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$, 整体发光强度增大。Er₂O₃ 掺杂浓度为 0.75% 和 1.0% 时, 2 060 nm 处 Ho³⁺ 的荧光强度变化不大。从图 6 (b) 中可以看出, Er₂O₃ 掺杂浓度大于 1.0% 时, 由于浓度淬灭, 引起发射峰强度减弱。

随着 Ho³⁺ 掺杂浓度增加, 在 2 060 nm 处的发射强度不断减弱, 最佳 Ho₂O₃ 含量为 0.5%。由图 7(b) 可知, Ho₂O₃ 掺杂浓度增加, 1 470 nm 处 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ (Tm³⁺), 1 570 nm 处 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺) 发光强度增加。由图 8 可知, Ho³⁺ 浓度增加, 导致 Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5I_7$ (路径 5) 反方向增强, 促进了 Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 以及 Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+}: ^3H_4$ (路径 3) 增强, 从而 Tm³⁺: $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 增强。反而在 2 060 nm 处的发射强度不断减弱。

图 8 是 Ho³⁺/Tm³⁺/Er³⁺ 的能级跃迁图, 离子间主要的能级跃迁如下:



2.4 发射截面与增益效应

根据吸收光谱图, Ho³⁺、Tm³⁺、Er³⁺ 的吸收截面 (σ_{abs}) 由公式 (8)^[28] 求得:

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303}{Nl} \text{OD}(\lambda) \quad (8)$$

根据 McCumber 理论^[33], 两能级间跃迁发射界面 (σ_{em}) 则由其对应的吸收截面 (σ_{abs}), 按公式 (9) 计算得到:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \exp \left[\frac{\varepsilon - h\nu}{kT} \right] \quad (9)$$

公式中, ε 是与温度相关的激发能量, k 和 T 分别为玻耳兹曼常数和样品温度。根据公式 (8) 和公式 (9),

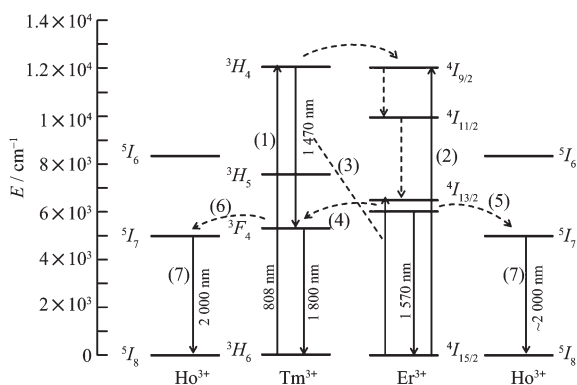


图 8 能级跃迁图

Fig.8 Energy level diagrams and energy transfer sketch map

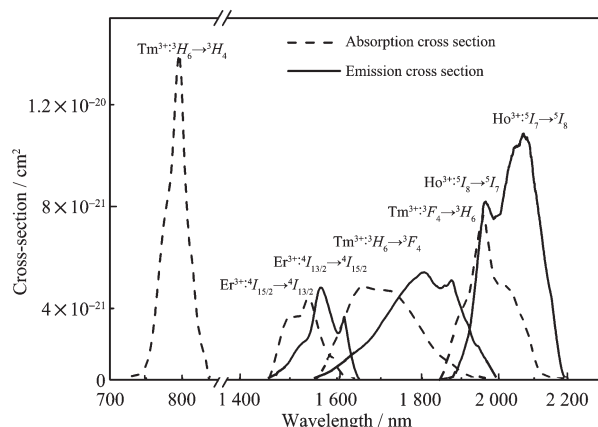


图9 SBAB玻璃中 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的吸收截面及发射截面

Fig.9 Calculated absorption and emission cross sections of $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped SBAB glass

计算得到的 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 的吸收截面和发射截面分别如图9所示。SBAB-HTE玻璃中, 1953 nm处 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 的最大的吸收截面为 $9.08 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。将吸收截面代入公式(9)计算表明, $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 发射截面在2060 nm处达到最大为 $1.168 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 高于硅酸盐玻璃 $3.07 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ [10], 碲锗酸盐玻璃 $4.52 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ [8], 氟磷酸盐玻璃 $4.53 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ [25], 氟化物 $7.0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ [18]。玻璃折射率越高, 自发跃迁概率越高, 玻璃的发射截面越大, 越有利于SBAB玻璃中 Ho^{3+} 在2 μm 处的近红外发光。

$\sigma_{\text{em}}\tau$ 是一个用来评估增益效果的重要参数, 增益质量和增益波宽越大, 增益效果越好。由荧光衰减曲线可知, SBAB中 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的实际辐射寿命 τ_{mea} 为2.75 ms, 计算得到 $\sigma_{\text{em}}\tau$ 的值为 $3.212 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$, 比碲酸盐的 $2.682 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$ [34] 要高, 比硅锗酸盐的 $3.941 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$ [10] 略低。表明了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的铋硅酸盐玻璃 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2$ (SBAB) 是一种性能优异的光纤激光器材料。

3 结论

应用 Judd-Oflet 理论计算了 Ho^{3+} 在铋硅酸盐玻璃 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2$ (SBAB) 中的谱线强度、自发辐射跃迁几率、辐射寿命等光谱参数, 并拟合了相应的 J-O 强度参数 $\Omega_t (t=2, 4, 6)$ 。

(1) 由计算所得的 J-O 强度参数 $\Omega_t (t=2, 4, 6)$ 可知, 铋硅酸盐玻璃中的 Ho-O 的共价性比磷酸盐中 Ho-O 的共价性稍弱, 比在硅酸盐、碲锗酸盐、氟磷酸盐中强, 且近红外发光性能良好。

(2) SBAB玻璃中, Tm_2O_3 和 Er_2O_3 掺杂浓度分别

为0.75%和1.0%时, 2060 nm处 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 发射峰强度达到最大。对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 3种离子的光谱性质和离子间可能的能量传递做了分析。SBAB玻璃的折射率高(1.975), Ho^{3+} 在1953 nm处的最大吸收截面为 $9.08 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 在2060 nm处的最大发射截面为 $1.168 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 增大了实际辐射寿命 τ_{mea} 为2.75 ms, 增益效应 $\sigma_{\text{em}}\tau$ 的值为 $3.212 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$ 。

$\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的铋硅酸盐玻璃 $50\text{SiO}_2\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{AlF}_3\text{-}5\text{BaF}_2$ (SBAB) 热稳性及化学稳定性良好, 其优异的红外发光性能以及增益效果, 使该铋硅酸盐玻璃在光纤激光器制备中具备优势。

参考文献:

- [1] Louchev O A, Urata Y, Yumoto M, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**, **104**:033114
- [2] Taniguchi A, Kuwayama T, Shirakawa A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**(20):3723-3725
- [3] Yu T, Zhang L J, Hu L L, et al. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **2010**, **102**(1):109-116
- [4] FANG Fang(芳芳). *OME Information* (光机电信息), **2006**, **2**:36-39
- [5] Ding J, Zhao G Y, Ying T, et al. *Opt. Mater.*, **2012**, **35**(1):85-88
- [6] Gao G J, Hu L L, Fan H Y, et al. *Opt. Mater.*, **2009**, **32**(2):402-405
- [7] Seshadri M, Barbosa L C, Radha M, et al. *J. Lumin.*, **2015**, **166**:8-16
- [8] Chen R, Ying T, Li B P, et al. *Opt. Mater.*, **2015**, **49**:116-122
- [9] Gao G J, Reibstein S, Spiecker E, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(22):2582-2588
- [10] Li M, Guo Y Y, Bai G X, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **2013**, **127**:70-77
- [11] Peng B, Izumitani T. *Opt. Mater.*, **1995**, **4**(6):797-810
- [12] Tanabe S, Yoshii S, Hirao K, et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1992**, **45**(45):4620-4625
- [13] Yousef E S, Elok M M, Aboudeif Y M. *J. Mol. Struct.*, **2015**, **1108**:257-262
- [14] Liu Y P, Feng D G, Xu S Q, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2013**, **360**(1):26-30
- [15] Zhao G Y, Tian Y, Wang S K, et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2012**, **407**(24):4622-4626
- [16] Yang Z Y, Luo T, Jiang S B, et al. *Opt. Lett.*, **2010**, **35**:3360-3362
- [17] Fan H Y, Wang G N, Hu L L, et al. *Solid State Commun.*, **2010**, **150**(25/26):1101-1103
- [18] Huang F F, Liu X Q, Li W W, et al. *Chin. Opt. Lett.*, **2014**,

- 12(5):051601(4 pages)
- [19]Lim K S, Vijaya N, Kesavulu C R, et al. *Opt. Mater.*, **2013**, **35**(8):1557-1563
- [20]GAO Qian-Xiang(高钦翔), TIAN Qiang(田强). *J. Chongqing Univ.: Nat. Sci. Ed.*(重庆大学学报:自然科学版), **2002**, **25**(1):106-108
- [21]Judd B R. *Phys. Rev.*, **1962**,**127**(3):750-761
- [22]Ofelt G S. *J. Chem. Phys.*, **1962**,**37**(3):511-520
- [23]Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. *J. Chem. Phys.*, **1968**, **49**(10):4424-4442
- [24]Rao C S, Kumar K U, Babu P, et al. *Opt. Mater.*, **2012**,**35**(2):102-107
- [25]Chen H F, Chen F Z, Tao W, et al. *Opt. Commun.*, **2014**, **321**(321):183-188
- [26]Jorgensen C K, Reisfeld R J. *J. Less-Common Met.*, **1983**,**93**(1):107-112
- [27]Watekar P R, Ju S, Han W T. *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, **354**(14):1453-1459
- [28]JIANG Zhong-Hong(姜中宏). *New Function of Optical Glass* (新型光功能玻璃). Beijing: Chemical Industry Press, **2008**.
- [29]Liu X X, Huang F F, Cheng J, et al. *J. Lumin.*, **2015**,**162**: 197-202
- [30]LI Chun(李春), ZHANG Xun-Jian(张学建), WANG Cheng-Wei(王成伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(1):6-10
- [31]YU Chun-Lei(于春雷), HE Dong-Bing(何冬兵), WANG Guo-Nian(汪国年), et al. *Acta Optic. Sin.*(光学学报), **2009**, **29**(11):3143-3147
- [32]Wang X, Li Z L, Li K F, et al. *Opt. Mater.*, **2013**,**35**(12): 2290-2295
- [33]McCumber D E. *Phys. Rev.*, **1964**,**134**(2A):A299-A306
- [34]Zhang W J, Lin J, Jia Y J, et al. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2015**,**134**(5):388-398