

Tm³⁺掺杂 Bi₂O₃-SiO₂-PbO 玻璃的~2 μm 发光光谱性质

王 欣^{1,2}, 李科峰¹, 凡思军^{1,2}, 白功勋¹, 胡丽丽¹

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 用高温熔融法制备了 Tm₂O₃ 摩尔掺杂浓度分别为 0.1%、0.25%、0.5%、0.75% 和 1% 的 33Bi₂O₃-50SiO₂-17PbO 玻璃。采用 DSC 方法对该种玻璃的析晶性能进行研究, 发现其 T_x-T_g 为 138℃, 说明该玻璃抗析晶性能良好。基于其吸收光谱, 采用 Judd-Ofelt 理论计算了 Tm³⁺ 离子的 J-O 参数和部分激发态能级的跃迁几率、荧光寿命和分支比等光谱参量。分析 ³F₄ 能级寿命随掺杂浓度变化关系, 发现产生自淬灭的临界浓度为 3.54×10^{20} ions/cm³。用 McCumber 理论计算在 33Bi₂O₃-50SiO₂-17PbO 玻璃中 Tm³⁺ 离子 ³F₄→³H₆ 能级跃迁的吸收截面和发射截面, 最大吸收截面和最大受激发射截面分别为 3.7×10^{-21} 和 7.2×10^{-21} cm²。研究结果表明 33Bi₂O₃-50SiO₂-17PbO 玻璃具有较好的光谱性质, 是一种实现~2 μm 激光的较理想玻璃基质。

关 键 词: 铋硅酸盐玻璃; Tm³⁺ 掺杂; 光谱性质

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Spectral Properties of ~2 μm Emission of Tm³⁺ Doped Bi₂O₃-SiO₂-PbO Glass

WANG Xin^{1,2}, LI Ke-Feng¹, FAN Si-Jun^{1,2}, BAI Gong-Xun^{1,2}, HU Li-Li¹

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Silicate glasses 33Bi₂O₃-50SiO₂-17PbO doped with 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75% and 1% Tm₂O₃ were prepared by the conventional melting method. Thermal property was studied by the DSC (Differential Scanning Calorimeter) method. Its T_x-T_g value is 138℃. According to the absorption spectra and Judd-Ofelt theory, J-O strength parameters, radiative transition properties, the radiative lifetimes and the branching ratio of some excited state energy levels were calculated. Analysis on the relationship between ³F₄ lifetime and Tm³⁺ doped concentration showed that the critical concentration for self-quenching is 3.54×10^{20} ions/cm³. The absorption and emission cross-sections of Tm³⁺:³F₄→³H₆ transition were obtained using McCumber theory. The maximum absorption cross-section is 3.7×10^{-21} cm² at 1658 nm and the maximum emission cross-section is 7.2×10^{-21} cm² at 1842 nm. The results show that Tm³⁺ doped 33Bi₂O₃-50SiO₂-17PbO material is an ideal candidate to realize ~2 μm laser.

Key words: bismuth-lead-silicate glass; Tm³⁺ doping; spectral properties

由于在激光遥感、激光治疗、大气监测和军事等方面的诸多应用, 对人眼安全的~2 μm 波段激光器和激光材料得到了飞速的发展^[1]。稀土掺杂的玻璃其相对于激光晶体来说具有稀土溶解度高、光学

参数优良、成品率高和成本低等优点, 被广泛应用在固体激光器和光纤激光器当中^[2]。Tm³⁺ 离子的 ³F₄→³H₆ 能级的跃迁能产生~2 μm 的荧光, 受到人们的广泛关注, 并在石英^[3]、硅酸盐^[4]、碲酸盐^[5]、

收稿日期: 2012-04-09; 收到修改稿日期: 2012-05-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(60937003) National Natural Science Foundation of China(6097003)

作者简介: 王 欣(1987-), 男, 博士研究生. E-mail: mijinsan@163.com

通讯作者: 胡丽丽, 研究员. E-mail: hulili@siom.ac.cn

铈酸盐^[6]和氟化物^[7]等玻璃基质中实现了 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 激光输出。石英玻璃声子能量较大,不利于有效地实现 $2\ \mu\text{m}$ 激光输出^[7];碲酸盐和铈酸盐虽然相对于石英和硅酸盐玻璃来说具有较小的声子能量,但是其原料成本高,机械性能较差,限制了其广泛的应用;氟化物玻璃声子能量很低,但因其制备工艺复杂,化学稳定性和机械性能差使其难以实用化^[8]。铈酸盐玻璃具有较高的折射率,声子能量较低为 $500\ \text{cm}^{-1}$,制备原料便宜等优点,为实现 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 激光输出提供了有利条件。虽然已有铈酸盐玻璃 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 荧光的报道^[9],但并没有实现 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 的激光输出。另外,铈酸盐玻璃机械性能和制备工艺特性差,因此,有必要对铈酸盐玻璃进行改进,使其性能得到优化。

为了在铈酸盐玻璃中获得 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 激光输出,同时改善铈酸盐玻璃的机械性能和制备工艺特性,本工作研究了铈硅酸盐玻璃。制备了不同 Tm_2O_3 掺杂浓度的 $33\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}17\text{PbO}$ 玻璃(以下简称 BSP 玻璃)。测量了玻璃的吸收光谱和荧光光谱,通过 J-O 理论计算了 J-O 参数和相关光谱参数,利用 McCumber 理论得到了 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 波段的吸收截面和受激发射截面。

1 实验

以 $33\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}17\text{PbO}$ (以下简称 BSP)的玻璃为基质,制备了 Tm_2O_3 掺杂摩尔浓度为 0.1%、0.25%、0.5%、0.75%和 1%的五种玻璃,它们的编号分别为 G1、G2、G3、G4 和 G5。 PbO 由 Pb_3O_4 引入,其纯度为分析纯, Bi_2O_3 和 SiO_2 也为分析纯, Tm_2O_3 纯度 $>99.95\%$ 。每次称取混合料 40 g,充分混匀后添加到刚玉坩埚中,之后在 1050°C 下熔融 40 min,将熔融的玻璃倾倒在预热的模具中。待玻璃液定型后放在 465°C 的退火炉中,保温 10 h 后随炉冷却到室温。退火后的玻璃加工成 $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}$,并且两面抛光,用于光谱测量。

采用排水法测量玻璃的密度。DSC 曲线由 NETZSCH STA409PC 测得,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。热膨胀系数由 NETZSCH 公司 402EP 型热膨胀仪测得。折射率采用棱镜耦合法测量,所用仪器为 Metricon2010/M。用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度计测量玻璃的吸收光谱。采用 FLS920 型时间分辨光谱仪测量玻璃的荧光强度和荧光寿命。测量荧光强度和寿命时所用到的激发源分别为 $808\ \text{nm}$ 的连续和脉冲激光器,所用到的探测器型号分别为 InAs1600 型和 NIR301/2 型。

用 ICP-AES 仪器测试分析了所有玻璃中的 Tm^{3+} 含量。所有测量均在室温下进行。

2 实验结果与讨论

2.1 差热分析和热膨胀性能

为了研究玻璃的析晶性能,测试了 BSP 玻璃的 DSC 曲线,得出玻璃转变温度 T_g 为 451.4°C ,析晶起始温度 T_x 为 589.3°C ,结晶峰值温度 T_c 为 641.1°C 。 $\Delta T=T_x-T_g$ 是表征玻璃热稳定性的一个重要标志, $\Delta T>100^\circ\text{C}$ 时就可以认为该种玻璃具有良好的热稳定性,抗析晶性能较好,在光纤拉制过程中不容易出现析晶。本文报道的 BSP 玻璃的 ΔT 为 137.9°C ,说明该种玻璃具有良好的热稳定性。相对于文献[10]中报道的 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$ 来说,BSP 玻璃的 T_g 和 ΔT 都更高。这是由于 BSP 玻璃中 Si 的配位主要是四配位和五配位,而 PbO 的加入使得四配位的 Si 增加,加强了玻璃网络结构。同时阳离子配位数的减少令相邻氧离子之间的静电斥力减小,阴阳离子间相互作用更强,玻璃结构更加紧密^[11]。

玻璃的热膨胀系数是光纤预制棒制作过程中必须考虑的一个重要因素。测试结果表明 BSP 玻璃在 30°C 到 200°C 温度范围内膨胀系数为 $9.57\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

2.2 玻璃的吸收光谱和 J-O 理论分析

图 1 为不同掺杂浓度 BSP 玻璃在 $370\sim 2000\ \text{nm}$ 范围内的吸收光谱。从图中可以看出样品在 464 、 686 、 792 、 1208 和 $1658\ \text{nm}$ 处有较强的吸收峰,分别对应于从基态能级 $^3\text{H}_6$ 到激发态能级 $^1\text{G}_4$ 、 $^3\text{F}_{2,3}$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{F}_4$ 的跃迁。图 1 标出了各个吸收峰对应的能级跃迁。由图 1 可见,随着 Tm_2O_3 掺杂浓度的升高,吸收光谱的峰值也随之增加,但是吸收峰的峰位并没有变化,这与 Tm 在其它基质中的变化规律相似。

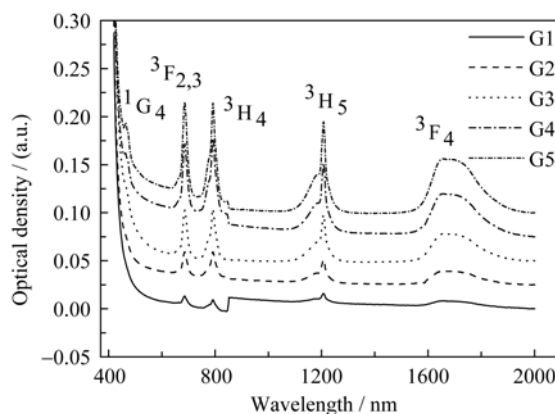


图 1 Tm^{3+} 在铈硅铅玻璃中的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of Tm^{3+} -doped lead bismuth silicate glasses

应用 J-O 理论可以计算出稀土离子的跃迁振子强度、强度参数, 进一步获得自发跃迁概率、荧光分支比和寿命等数据。表 1 给出了计算所得到的 J-O 参数和 Tm^{3+} 离子在其它一些基质中的 J-O 参数。表 2 列出了计算所得 Tm^{3+} 离子在 BSP 玻璃的自发跃迁几率、荧光分支比和辐射寿命。计算中所用到的 Tm^{3+} 离子约化矩阵元由文献[7]给出。 Ω_2 与玻璃中稀土离子周围环境的对称性以及阴离子键的极化强度和共价性有关, 当 Ω_2 较大时, 表示对称性弱, 极化强度大, 与阴离子配位的共价性强^[12-13]。 Ω_6 与玻璃的刚性有关, 当 Ω_6 较大时说明 Tm-O 之间的键强较大^[14]。由表 1 可以看出, BSP 玻璃相对于 $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 玻璃来说, Ω_2 和 Ω_6 都比较大, 说明在 BSP 玻璃中, Tm^{3+} 与配位离子之间的化学键共价性和强度更大一些, 这可能是由于玻璃中含有 SiO_2 的缘故。

2.3 荧光光谱

图 2 为在 808 nm 激发下, 不同 Tm^{3+} 掺杂浓度的 BSP 玻璃产生的荧光光谱。图 3 为归一化的荧光光谱。从图中可以看到, 在 1440 和 1800 nm 处存在荧光峰, 分别对应于 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的跃迁。

表 1 Tm^{3+} 在不同玻璃基质中的 J-O 参数

Table 1 J-O strength parameters of Tm^{3+} in different glasses / ($\times 10^{-20}, \text{cm}^{-2}$)

Glass	J-O parameters/ ($\times 10^{-20}, \text{cm}^{-2}$)		
	Ω_2	Ω_4	Ω_6
This work	3.01	1.65	1.07
ZBLAN ^[7]	1.96	1.36	1.16
Silica ^[7]	6.23	1.91	1.36
TWL30 ^[15]	4.48	1.77	1.39
$\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ^[16]	2.84	0.5	0.75

从图 2 可以看到掺杂浓度从 0.1%变化到 0.5%时, 1800 nm 荧光呈增强趋势, 但是从 0.5%变化到 1% 时荧光强度反而减弱。这是由于在较低浓度时, 掺杂浓度提高使得参与荧光发光的离子数增加; 在较高浓度时, 随着离子浓度的进一步增加, 浓度猝灭效应表现得更加明显。

在 808 nm 激发下, Tm^{3+} 存在交叉弛豫效应, 使得 1 个 808 nm 光子产生 2 个 1800 nm 光子, 理论量子效率为 200%。这一过程同时消耗了 $^3\text{H}_4$ 能级上的离子, 使得 1420 nm 荧光减弱, 所以 1800 nm 发光强度相对于 1420 nm 荧光强度比值是表征 Tm^{3+} 离子交叉弛豫强度的一个重要参量。图 3 对 1800 nm 发光强度进行了归一化, 可以看出, 随着掺杂 Tm^{3+} 离子浓度的提高, 1800 nm 荧光峰相对于 1420 nm 荧光峰的强度先增强, 在掺杂 0.75% 时出现最大值, 然后随浓度增加两峰强度比在减弱。这是由于在掺杂浓度进一步提高时, 虽然 Tm^{3+} 离子间的交叉弛豫过程较强, 但处于 $^3\text{F}_4$ 能级的 Tm^{3+} 离子的荧光淬灭表现得更明显。

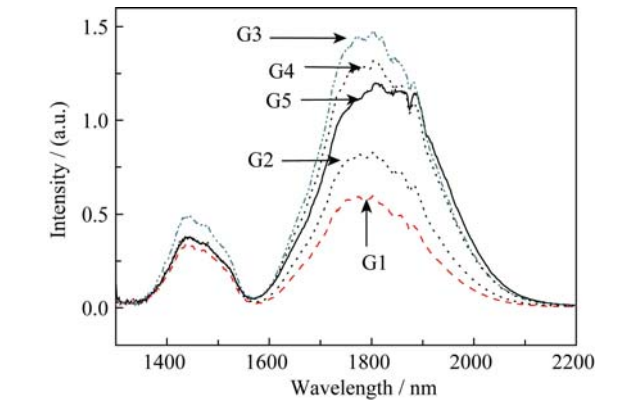


图 2 掺 Tm^{3+} 铋硅铅玻璃的荧光光谱
Fig. 2 Fluorescence spectra of the lead bismuth silicate glasses

表 2 不同能级的自发辐射几率 $A_{J,J'}$ 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_r

Table 2 Radiative transition rates, branching ratio and radiative life for different energy levels

Initial state	Final state	λ/nm	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	β	τ_r/ms
$^3\text{F}_{2,3}$	$^3\text{H}_4$	5126	1.92	0	0.001	0.35
	$^3\text{H}_5$	1588	286.14	0	0.101	
	$^3\text{F}_4$	1170	15.41	117.36	0.047	
	$^3\text{H}_6$	686	2400.26	0	0.851	
$^3\text{H}_4$	$^3\text{H}_5$	2300	20.00	19.22	0.050	1.28
	$^3\text{F}_4$	1516	22.76	0	0.029	
	$^3\text{H}_6$	792	734.04	0	0.945	
$^3\text{H}_5$	$^3\text{F}_4$	445	5.81	0	0.019	3.31
	$^3\text{H}_6$	1208	166.76	129.82	0.981	
$^3\text{F}_4$	$^3\text{H}_6$	1729	432.99	0	1	2.62

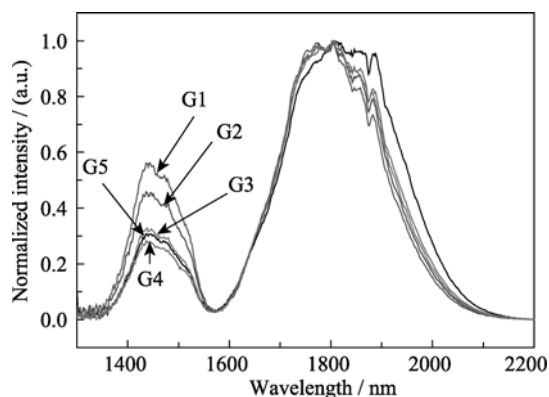
图 3 掺 Tm^{3+} 铋硅铅玻璃的归一化荧光光谱

Fig. 3 Normalized fluorescence spectra of the lead bismuth silicate glasses

2.4 荧光寿命与分析

通过比较由 J-O 理论所得的辐射寿命和测量的荧光寿命可以计算量子效率 η 。

$$\eta = \frac{\tau_m}{\tau_c} \times 100\% \quad (1)$$

τ_m 和 τ_c 分别为 $^3\text{F}_4$ 到 $^3\text{H}_6$ 能级跃迁的测量寿命和辐射寿命。表 3 列出了不同掺杂浓度玻璃的 τ_m 和 η 。表 3 数据显示该玻璃的荧光寿命和量子效率都随 Tm_2O_3 含量增加而下降。这是由浓度猝灭效应引起的。在 Tm^{3+} 离子浓度增加时, Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级向猝灭中心传递能量的几率增加, 从而降低了荧光寿命。

Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级向猝灭中心的传递能量过程可分为能量扩散受限和快速能量扩散两种情况。对于前者, 在施主间和施主与受主能量传递几率同量级时发生, 考虑施主和受主间的相互作用为偶极—偶极相互作用, 则能级寿命和离子浓度存在如下定量关系^[17]:

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_R} = K N_A N_D \quad (2)$$

τ 为测量的荧光寿命。 τ_R 为固有的能级衰减寿命, 主要是由荧光衰减和多声子弛豫等引起。 K 为常数, N_A 和 N_D 分别为受主离子和施主离子浓度。处于 $^3\text{F}_4$ 能级的 Tm^{3+} 离子作为施主, 既可以向处于基态的 Tm^{3+} 离子传递能量又可以向猝灭中心传递能量。在

表 3 $^3\text{F}_4$ 到 $^3\text{H}_6$ 跃迁的测量荧光寿命和量子效率
Table 3 Measured lifetime and quantum efficiency

	G1	G2	G3	G4	G5
$N/(10^{20} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.35	0.88	1.75	2.63	3.51
$\tau_m/\mu\text{s}$	1534	1321	1030	789	588
$\eta/\%$	58.5	50.4	39.3	30.1	22.4

铒含量较高时, Tm^{3+} 离子间的能量传递应起主要作用, 掺杂浓度较低时, Tm^{3+} 离子和猝灭中心之间能量传递作用表现出来。图 4 为测量的能级寿命的倒数与 Tm^{3+} 离子掺杂浓度之间的关系。可以看出, 掺杂浓度高时, 能级寿命的倒数与离子浓度的平方成线性关系, 说明能量传递过程为能量扩散受限的情况, 且施主离子与受主离子之间的相互作用为偶极—偶极相互作用。在掺杂浓度较低时, 主要表现为 Tm^{3+} 离子向猝灭中心的能量传递效应, 故能级寿命的倒数和离子掺杂浓度成线性关系, 如图 4 中插图所示。

掺杂浓度高时, 铒离子之间自淬灭可由式(3)表示^[18]:

$$\tau(N) = \frac{\tau_w}{\left[1 + \frac{9}{2\pi} \left(\frac{N}{N_0}\right)^2\right]} \quad (3)$$

τ_w 为低浓度测得的寿命, N_0 为施主离子产生自淬灭的临界浓度, N 为施主离子浓度。可以将式(3)转换为:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_w} + \frac{9}{2\pi\tau_w N_0^2} N^2 \quad (4)$$

通过对掺杂浓度不小于 0.25% 的 $^3\text{F}_4$ 能级寿命进行线性拟合得到 N_0 值为 $3.54 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$, τ_w 为 1.41 ms。该临界浓度大于锆酸盐玻璃^[19]、碲酸盐玻璃^[17]和磷酸盐玻璃^[20]。所以铒离子在 BSP 玻璃中比在其它玻璃中更不易引起自淬灭效应, 掺杂浓度可以更高。拟合得到的 τ_w 比掺杂浓度为 0.1% 所测得的荧光寿命短, 这是荧光俘获造成的。

材料的增益是激光材料的一个重要性质, 它和 $N \times \tau(N)$ 有关, 可由式(5)表示:

$$G = \exp[\sigma_g \sigma_a N \tau(N) l] \quad (5)$$

l 为增益长度, σ_g 和 σ_a 分别为增益截面和吸收截面。

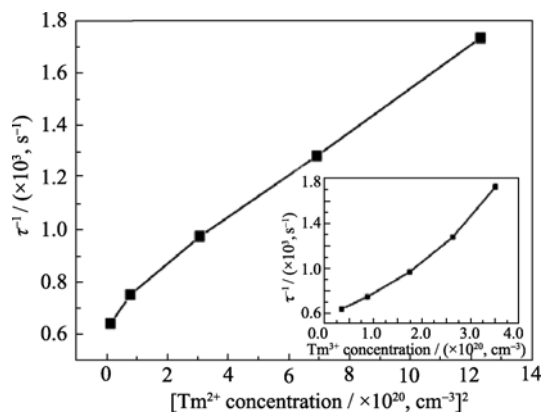
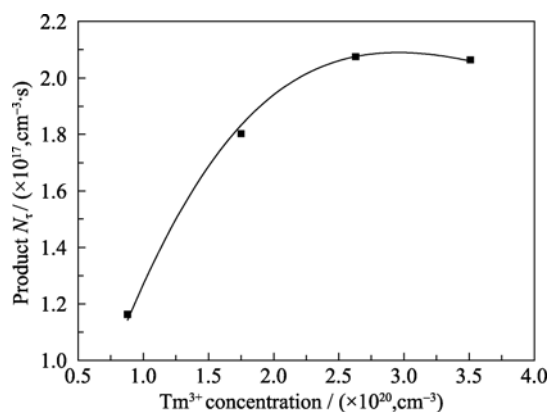
图 4 $^3\text{F}_4$ 能级寿命随 Tm^{3+} 离子浓度变化关系

Fig. 4 Relationship between lifetime of $^3\text{F}_4$ and Tm^{3+} concentration

图5 $N \times \tau(N)$ 随离子浓度的变化关系曲线Fig. 5 The product $N \times \tau(N)$ for different Tm^{3+} concentration

由于离子浓度对增益截面和吸收截面的影响不大,所以在相同增益长度下,增益主要由 $N \times \tau(N)$ 决定,该乘积越大则增益越大。由掺杂浓度不小于 0.25% 情况下的拟合曲线,得到了 $N \times \tau(N)$ 随离子浓度的变化关系曲线,如图 5 所示。可见,该曲线在离子浓度为 $2.95 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$ 时存在最大值,也就说明在该掺杂浓度时增益最大。将 $N \times \tau(N)$ 对 N 求导,可得在 $N/N_0 = \sqrt{2\pi/9} = 0.83$ 时, $N \times \tau(N)$ 最大。拟合得到的 N/N_0 为 0.86,与计算值偏差很小。

2.5 吸收截面和发射截面

利用 McCumber 理论可以计算 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级间跃迁的受激发射截面 $\sigma_e(\lambda)$ 。

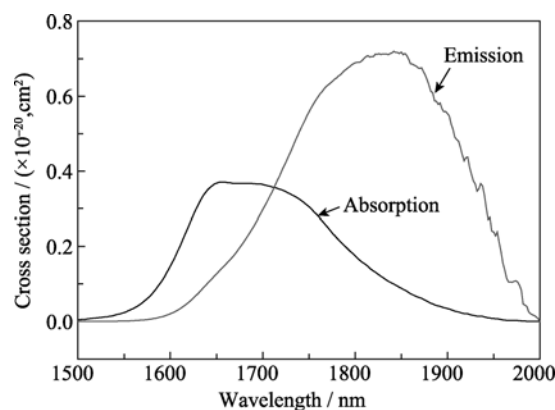
$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp \left[\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{lu}} - \frac{1}{\lambda} \right) \right]$$

式中 Z_l 和 Z_u 分别代表下能级($^3\text{H}_6$)和上能级($^3\text{F}_4$)的配分函数, λ_{lu} 代表保持温度不变把一个 Tm^{3+} 离子从下能级($^3\text{H}_6$)激发到上能级($^3\text{F}_4$)的激发波长。根据文献[21]的报道, Z_l/Z_u 可取 1.512, 而 λ_{lu} 可取 1739 nm。c 为光速, h 为普朗克常数, k 为波尔兹曼常数, T 为实验样品温度。吸收截面 $\sigma_a(\lambda)$ 可由下式求得:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303}{Nl} OD$$

其中 N 为玻璃中 Tm^{3+} 离子浓度, l 为样品厚度, OD 为光密度,可由吸收光谱得到。

图 6 为 G5 玻璃的吸收截面和受激发射截面。从图中可以看出该玻璃的最大受激发射截面位于 1845 nm 处为 $7.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 最大吸收截面位于 1652 nm 处为 $3.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。由于 Stokes 位移和形状变化,当波长小于 1711 nm 时吸收截面大于发射截面,当波长大于 1711 nm 时发射截面大于吸收截面。相比已报道的氟磷酸盐玻璃^[22]、铋酸盐玻璃^[9]氟化物玻璃、硅酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、铝酸盐玻

图6 掺 Tm^{3+} 铋硅铅玻璃 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的吸收截面和受激发射截面Fig. 6 Absorption cross section and emission cross section of $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ in lead bismuth silicate glass

璃和铋酸盐玻璃, BSP 玻璃最大发射截面更大,但略小于磷酸盐玻璃^[23]和碲酸盐玻璃^[15]。相对于文献[16]报道的铋锗铋铅玻璃, BSP 玻璃的受激发射截面略小。

3 结论

本工作研究了具有良好抗析晶性能的铋硅铅玻璃的光谱性能。玻璃中 Tm^{3+} 的吸收系数随着 Tm_2O_3 浓度的提高而增强; $\sim 2\ \mu\text{m}$ 荧光强度先随掺杂浓度提高而增强,在掺杂浓度为 0.5% 时出现最大值,之后荧光强度随着掺杂浓度的提高而减小。由于交叉弛豫的作用,1800 nm 荧光强度与 1420 nm 荧光强度之比随 Tm^{3+} 离子掺杂浓度提高而增大。应用 J-O 理论计算了玻璃的自发辐射几率,荧光分支比、荧光寿命和量子效率,发现随 Tm^{3+} 离子掺杂浓度增加玻璃的荧光寿命和量子效率均下降。对 $^3\text{F}_4$ 能级寿命随掺杂浓度变化分析得到产生自淬灭效应的临界浓度为 $3.54 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$ 。计算得到最大增益浓度为 $2.95 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$ 。利用 McCumber 理论计算了 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 迁移的最大吸收截面和最大发射截面分别为 3.7×10^{-21} 和 $7.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 该值与掺 Tm^{3+} 的锗铋酸盐玻璃的相当。 $33\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}17\text{PbO}$ 具有优良光谱性能,是实现 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 激光输出的较理想玻璃基质。

参考文献:

- [1] Walsh B. Review of Tm and Ho materials; spectroscopy and lasers. *Laser Phys.*, 2009, **19**(4): 855–866.
- [2] 姜中宏, 刘粤惠, 戴世勋. 新型光功能玻璃. 北京: 化学工业出版社, 2008: 13–14.

- [3] Frith G, Lancaster D G, Jackson S D. 85 W Tm³⁺-doped silica fibre laser. *Electron Lett.*, 2005, **41**(12): 687–688.
- [4] Wang Q, Geng J, Luo T, *et al.* Mode-locked 2 μ m laser with highly thulium-doped silicate fiber. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(23): 3616–3618.
- [5] Li K F, Zhang G, Hu L L. Watt-level 2 μ m laser output in Tm³⁺-doped tungsten tellurite glass double-cladding fiber. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(24): 4136–4138.
- [6] Wu J F, Yao Z D, Zong J, *et al.* Highly efficient high-power thulium-doped germanate glass fiber laser. *Opt. Lett.*, 2007, **32**(6): 638–640.
- [7] Walsh B M, Barnes N P. Comparison of Tm : ZBLAN and Tm : silica fiber lasers; spectroscopy and tunable pulsed laser operation around 1.9 μ m. *Appl Phys B-Lasers O*, 2004, **78**(3/4): 325–333.
- [8] Lin H, Wang X, Li C, *et al.* Near-infrared emissions and quantum efficiencies in Tm³⁺-doped heavy metal gallate glasses for S- and U-band amplifiers and 1.8 μ m infrared laser. *J. Luminescence*, 2008, **128**(1): 74–80.
- [9] Fan H Y, Gao G J, Wang G N, *et al.* Tm³⁺ doped Bi₂O₃-GeO₂-Na₂O glasses for 1.8 μ m fluorescence. *Opt. Mater.*, 2010, **32**(5): 627–631.
- [10] Pan Z, Henderson D O, Morgan S H. Vibrational spectra of bismuth silicate glasses and hydrogen-induced reduction effects. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **171**(2): 134–140.
- [11] Witkowska A, Rybicki J, Bosko J, *et al.* A molecular dynamics study of lead-bismuth-silicate glasses. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2001, **8**(3): 385–389.
- [12] Yu S L, Yang Z M, Xu S H. Spectroscopic properties and energy transfer analysis of Tm³⁺-doped BaF₂-Ga₂O₃-GeO₂-La₂O₃ glass. *J. Luminescence*, 2010, **20**(3): 745–751.
- [13] Tanabe S, Ohyagi T, Todoroki S, *et al.* Relation between the Ω_6 intensity parameter of Er³⁺ ions and the ¹⁵¹Eu isomer shift in oxide glasses. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(12): 8451–8454.
- [14] Yeh D C, Petrin R R, Sibley W A, *et al.* Energy transfer between Er³⁺ and Tm³⁺ ions in a barium fluoride-thorium fluoride glass. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**(1): 80.
- [15] LI Ke-Feng, WANG Guo-Nian, HU Li-Li *et al.* Effects of WO₃ contents on the thermal and spectroscopic properties of Tm³⁺-doped TeO₂-WO₃-La₂O₃ glasses. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(04): 429–434.
- [16] Shi D M, Zhang Q Y, Yang G F, *et al.* Spectroscopic properties and energy transfer in Ga₂O₃-Bi₂O₃-PbO-GeO₂ glasses codoped with Tm³⁺ and Ho³⁺. *J Non-Cryst Solids*, 2007, **353**(16/17): 1508–1514.
- [17] Balda R, Fernandez J, Garcia-Revilla S, *et al.* Spectroscopy and concentration quenching of the infrared emissions in Tm³⁺-doped TeO₂-TiO₂-Nb₂O₅ glass. *Opt. Express*, 2007, **15**(11): 6750–6761.
- [18] Auzel F, Baldacchini G, Laversenne L, *et al.* Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃. *Opt. Mater.*, **24**(1/2): 103–109.
- [19] Balda R, Fernández J, Arriandaga M A, *et al.* Effect of concentration on the infrared emissions of Tm³⁺ ions in lead niobium germanate glasses. *Opt. Mater.*, 2006, **28**(11): 1253–1257.
- [20] Auzel F. A fundamental self-generated quenching center for lanthanide-doped high-purity solids. *J. Luminescence*, 2002, **100**(1-4): 125–130.
- [21] Fusari F, Lagatsky A A, Richards B, *et al.* Spectroscopic and lasing performance of Tm³⁺-doped bulk TZN and TZNG tellurite glasses operating around 1.9 μ m. *Opt. Express*, 2008, **16**(23): 19146–19151.
- [22] Tian Y, Xu R R, Zhang L Y, *et al.* 1.8 μ m emission of highly thulium doped fluorophosphate glasses. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(8): 3504–1–7.
- [23] Peng B, Izumitani T. Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in Tm³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺-Ho³⁺ doped near-infrared laser glasses, sensitized by Yb³⁺. *Opt. Mater.*, 1995, **4**(6): 797–810.