文章编号：1000-7032(2023)06-1032-10

Er^{3+}掺杂锗酸盐激光玻璃猝灭浓度的计算与预测

万　杰，欧阳莎，姬　瑶，段太宇，王伟超*
（华南理工大学 物理与光电学院，发光材料与器件国家重点实验室，
广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室，广东 广州　510640）

摘要：稀土掺杂激光玻璃光纤是光纤激光器的核心增益介质，其中稀土离子掺杂浓度是决定激光玻璃增益特性的重要参数，如何快速有效地确定最佳掺杂浓度是稀土掺杂激光玻璃光纤的关键科学问题之一。本文以Er^{3+}掺杂锗酸盐激光玻璃为例，利用Er^{3+}：$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$跃迁的自发辐射跃迁寿命和实测寿命，预测了锗酸盐激光玻璃的猝灭浓度。研究表明，在该玻璃体系中，理论预测与实际值的最大绝对误差小于0.4%。对比唯象模型和有限扩散模型分别拟合多个样品发光强度和实测寿命确定猝灭浓度的方法，本文提出的方法仅需通过少量样品的测试参数即可确定激光玻璃猝灭浓度，简单快捷且计算误差小，对高增益激光玻璃与光纤研究具有指导意义。

关　键　词：锗酸盐玻璃；稀土离子；Er^{3+}；猝灭浓度；理论计算
中图分类号：O482. 31　　**文献标识码：**A　　**DOI：**10. 37188/CJL. 20230014

Calculation and Prediction of Quenching Concentration of Er^{3+}-doped Germanate Glass

WAN Jie, OUYANG Sha, JI Yao, DUAN Taiyu, WANG Weichao*
(*Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou* 510640, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: wangweichao@scut. edu. cn*

Abstract: Rare-earth doped laser glass fiber is the core gain medium of fiber laser. The concentration of the rare-earth ions is one of the important parameters to determine the gain characteristics of laser glass. How to determine the quenching concentration (QC) of laser glass quickly and effectively is a key scientific problem. In this paper, the QC of Er^{3+}-doped germanate glass is predicted by using the spontaneous emission lifetime and the measured lifetime of the Er^{3+}: $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ transition. The results show that the maximum absolute error between the theoretical prediction and the actual value is less than 0. 4%. Compared with the phenomenological model and finite diffusion model to determine the QC by fitting the luminescent intensity and measured lifetime of multiple experimental samples, our proposed method can determine the QC of laser glass by the test parameters of one or two samples, which is simple, fast and has little calculation error. It has a guiding significance for the research of high-gain laser glass and optical fiber.

Key words: germanate glass; rare-earth ions; Er^{3+}; quenching concentration; theoretical calculation

1　引　　言

光纤激光器是大功率激光、卫星激光通信、引力波探测等国家安全与科学前沿领域发展的迫切与重大需求[1-3]。稀土掺杂激光玻璃光纤是光纤激光器的核心增益介质，稀土离子掺杂浓度是决定激

收稿日期：2023-01-28；**修订日期：**2023-02-10
基金项目：国家自然科学基金(52172003)
Supported by National Natural Science Foundation of China(52172003)

光玻璃增益特性的重要参数。提高激光玻璃与光纤的稀土离子掺杂浓度，有利于增加激发态上能级粒子数，从而提高激光输出功率和斜率效率，同时可以缩短激光腔长而有利于器件的小型化和集约化。然而，如何快速有效地确定稀土最佳掺杂浓度是稀土掺杂激光玻璃光纤的关键科学问题之一[4-5]。

掺杂离子发光猝灭主要由多声子弛豫和浓度猝灭所致。其中，多声子弛豫发生几率与掺杂浓度相关性较小，更多地取决于玻璃基质的最大声子能量。浓度猝灭作为限制发光效率的重要因素，主要由掺杂浓度引起。当掺杂离子浓度增加到一定值时，离子间过强的相互作用一方面会增加交叉弛豫等能量传递过程；另一方面，也会增加能量传递到杂质（包括羟基、过渡金属离子、其他稀土离子）的几率，从而导致非辐射跃迁作用增强，使得激发态粒子布居数降低，最终导致上能级寿命和发光强度等降低[6]。当前，研究者们一般通过实验，基于不同稀土离子浓度掺杂，判断荧光强度最大值对应的浓度为猝灭浓度。该方法依赖一系列实验判定，准确性较高。然而，由于缺乏理论指导，实际工作中实验周期长、效率低下、成本高。探寻简洁快速的理论预测研究方法对研发新材料具有重要的理论和实际意义。

美国贝尔实验室 Van Uitert[7]建立了一种唯象模型描述了发光强度与掺杂离子浓度之间的关系，但并未涉及猝灭浓度计算；Auzel 等[8-9]在稀土掺杂单晶中利用有限扩散模型提出了荧光寿命与掺杂浓度之间的定量关系公式，一些学者也将其应用在激光玻璃中计算理论猝灭浓度[10-12]。黄莉蕾等[13-14]基于 Burshtein 模型描述的荧光衰减规律推导了激发态粒子布居数与掺杂浓度的关系，利用少量实验数据计算了不同稀土离子单掺 YAG 激光晶体的最佳掺杂浓度，为理论预测猝灭浓度提供了一种新的方法[15]。徐淑君等[16]利用效应面优化模型，优化了红色荧光粉中两种离子的最佳掺杂浓度，提供了一种直接寻找荧光粉最佳掺杂浓度的方法。上述关于猝灭浓度理论预测的研究主要集中于晶体材料，鲜有关于激光玻璃的报道。不同于晶体，玻璃中稀土离子处于复杂的网络结构中，难以建立玻璃结构与发光性质之间的定量关系，这也是本工作的难点之一。目前激光玻璃猝灭浓度的理论预测研究尚处于初步阶段，建立简单快捷准确的猝灭浓度理论预测方法仍需要大量的研究探索。

锗酸盐玻璃具有声子能量低、红外透过率高、玻璃形成能力好、热稳定性和化学耐久性好等特点[17]。Er^{3+}：$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$跃迁产生的 1.5 μm 发光波长位于第三通信窗口，在通信和传感等领域具有重要应用[18]。因此，本文以 Er^{3+}掺杂锗酸盐激光玻璃为例，利用 Er^{3+}：$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$跃迁的自发辐射跃迁寿命和实测寿命计算了猝灭浓度，通过实验值进行了验证与分析对比，并讨论了该方法与其他不同方法计算猝灭浓度的简易性与准确性。

2　计算猝灭浓度理论基础

2.1　荧光强度衰减规律

考虑稀土离子的无辐射跃迁作用 W，荧光强度衰减规律为[19-22]：

$$I(t)=I(0)\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_0}-Wt},\tag{1}$$

其中，τ_0是 Judd-Ofelt（简记为 J-O）理论计算的自发辐射跃迁寿命，$I(0)$和$I(t)$分别表示时间为 0 和 t 时的荧光强度。在不考虑其他稀土离子与过渡金属离子引起的非辐射作用时，W 主要由稀土与基质晶格振动之间相互作用的多声子弛豫几率 W_{MP}、稀土离子间能量传递几率 W_{ET}、稀土离子和 OH^-基团间的能量传递几率 W_{OH^-}构成，即 $W=W_{MP}+W_{ET}+W_{OH^-}$。若只考虑无辐射跃迁作用中稀土离子间的能量传递，Inokuti-Hirayama（简记为 I-H）和 Burshtein 分别假设稀土离子间主要通过供体-受体、供体-供体进行能量传递和能量迁移，提出了荧光强度衰减规律的 I-H 模型（公式（2））和 Burshtein 模型（公式（3））[23-24]：

$$I(t)=I(0)\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_0}-\gamma\sqrt{t}},\tag{2}$$

$$I(t)=I(0)\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_0}-\gamma\sqrt{t}-\omega t},\tag{3}$$

其中，γ 为稀土离子间的偶极-偶极相互作用，$\gamma=\gamma_0x_A$，x_A是受体离子的相对浓度；ω 为稀土离子间的迁移作用，$\omega=\omega_0x_Ax_D$，x_D是施主离子的相对浓度，γ_0和 ω_0均为不随掺杂离子浓度变化的常数。在单掺情况下，$\omega=\omega_0x^2$，$\gamma=\gamma_0x$，x 为稀土离子掺杂浓度。

由于激发态布居数 $N(t)$与荧光强度 $I(t)$成正比，$N(t)$可写成公式（3）的形式。在连续抽运情况下，t 时刻激发态布居数可看作 0~t 时刻无数个 δ 脉冲在 t 时刻抽运的累积结果，即

$$N\propto\int_0^\infty N(t)\mathrm{d}t,\tag{4}$$

故得到在单掺时激发态粒子布居数 N 与掺杂浓度 x 之间的关系[13]：

$$N \propto \frac{x\tau_0\left[2 + 2\tau_0\omega_0 x^2 - \sqrt{\pi}\,\tau_0\gamma_0 x\sqrt{\omega_0 x^2 + \frac{1}{\tau_0}}\,erfc\left(\frac{\gamma_0 x}{2\sqrt{\omega_0 x^2 + \frac{1}{\tau_0}}}\right)e^{\frac{\tau_0\gamma_0^2 x^2}{4 + 4\tau_0\omega_0 x^2}}\right]}{2(1 + \tau_0\omega_0 x^2)^2}, \tag{5}$$

其中$erfc(x)$为互补误差函数。根据荧光衰减规律模型拟合荧光寿命曲线得到参数(ω、γ、ω_0和γ_0)，再建立N与x之间的关系曲线，可以在曲线极值处得到理论猝灭浓度X_q。需要指出的是，公式(5)只考虑了激发态粒子布居数，未考虑激光下能级，因此该方法主要适用于激光下能级为基态或不考虑激光下能级的情况。

2.2 理论猝灭浓度近似解

进一步简化公式(5)得到三种特殊情况：(1)当ω=0、γ=0时，$N\propto x$，即没有离子间的相互作用。激发态粒子布居数与掺杂浓度成正比，这与发光效率和掺杂浓度成正比的规律一致。(2)当ω=0、$\gamma\neq0$时，离子间相互作用以偶极-偶极相互作用为主，黄莉蕾等得到了猝灭浓度近似解[14]。(3)当γ=0、$\omega\neq0$时，离子间相互作用以迁移作用为主，本文推导了猝灭浓度X_q近似解：

$$X_q = \sqrt{\frac{1}{\omega_0\tau_0}} = \sqrt{\frac{x_0^2}{\omega\tau_0}}, \tag{6}$$

当荧光寿命符合单指数衰减时(γ=0)，结合公式(1)和(3)得到$W=\omega$，进一步推导X_q：

$$X_q = \sqrt{\frac{x_0^2}{\frac{\tau_0}{\tau_m} - 1}}, \tag{7}$$

相比于公式(6)，公式(7)的X_q可根据掺杂浓度x_0以及相应的自发辐射跃迁寿命τ_0和实测寿命τ_m计算。值得注意的是，BN模型忽略了多声子弛豫以及OH^-引起的非辐射跃迁，只考虑了稀土离子间的迁移作用，所以基于BN模型推导的公式(6)和(7)存在一定的理论近似和误差。为了直观描述计算结果的准确性，本文采用绝对误差而非相对误差。由于稀土离子浓度变化间隔一般取0.5%或1%(wt)，因此以绝对误差在±0.5%范围内判定为精确计算，±1%范围内为准确计算，大于±1%为不可以计算。

3 实 验

3.1 样品制备

采用熔融-冷却法制备Er^{3+}掺杂锗酸盐玻璃，其玻璃组成为$70GeO_2$-$10Ga_2O_3$-20BaO(简记为GGB玻璃)，外掺质量分数1%、2%、3%、4%、5% Er_2O_3。原料包括GeO_2(99.99%, Aladdin)、Ga_2O_3(99.99%, Aladdin)、$BaCO_3$(99.99%,Aladdin)和Er_2O_3(99.99%,Aladdin)。所有玻璃样品按如下步骤制备：根据玻璃组分准确称取原料15 g，将称好的原料转移至玛瑙研钵中均匀混合，置于刚玉坩埚，放入1 400 ℃的玻璃熔炉中保温30 min后得到锗酸盐熔体，浇注于预热石墨模具上成型；随后于600 ℃的马弗炉中退火2 h。所有样品切割研磨至约1 mm厚并抛光以备测试表征。

3.2 样品表征

样品的密度根据阿基米德原理确定，浸泡液为蒸馏水，测量精度为±0.01 g/cm^3。折射率采用Metricon Model 2010棱镜耦合仪测量，准确度为±0.000 5。吸收光谱由Perkin-Elmer Lambda 900紫外/可见/近红外双光束分光光度计(Waltham, MA)测定，分辨率为1 nm。荧光光谱通过iHR320光谱仪(JobinYvon Corp.，Horiba Scientific)和液氮冷却的PbSe探测器在980 nm LD激发下测得。荧光衰减曲线用数字示波器(Tektronix TDS3012C)记录。红外透过光谱用傅里叶红外光谱仪(Vector-33, Bruker, 瑞士)测量。所有测试在室温下进行。

4 结果与讨论

4.1 实验结果

图1是不同浓度Er_2O_3掺杂GGB玻璃的光谱性质。根据图1(a)吸收光谱的366，378，407，489，521，546，652，801，979 nm吸收峰，结合J-O理论采用最小二乘法拟合得到Er^{3+}离子的J-O强度参数Ω_t(t=2，4，6)，拟合得到的均方差δ仅为1.22×10^{-6}，表明拟合结果可以接受，采用的约化矩阵元见参考文献[25]。Ω_t反映了稀土离子周围的局域结构和键合特性。Ω_2越大，稀土离子周围局域环境的对称性越小；Ω_6越大，稀土离子与配体阴离子之间的共价性越弱[26-27]。Ω_t还可以进一步计算用于拟合荧光寿命曲线及预测猝灭浓度的τ_0，计算结果见表1。从表1中可以看出，J-O强度

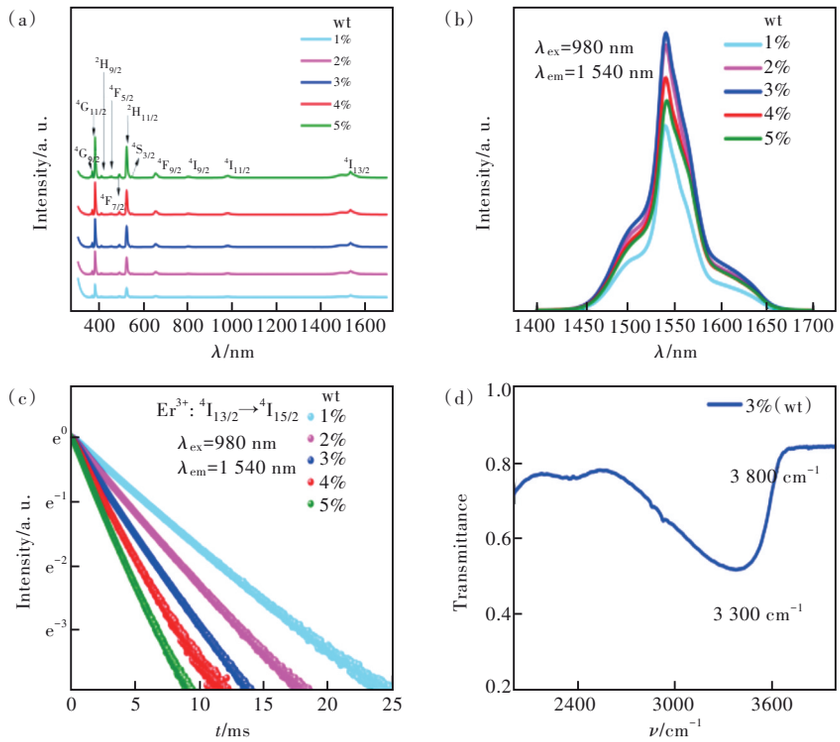


图 1　不同浓度 Er_2O_3 掺杂 GGB 玻璃的光谱性质。(a)吸收光谱；(b)荧光光谱；(c)实测寿命衰减曲线；(d)红外透过光谱。

Fig. 1　Spectral properties of different concentrations Er_2O_3-doped GGB glass. (a)Absorption spectra. (b)Emission spectra. (c)Measured decay curves. (d)Infrared transmission spectroscopy.

表 1　不同浓度 Er_2O_3 掺杂 GGB 玻璃的 J-O 强度参数 Ω_2、Ω_4、Ω_6、自发辐射跃迁寿命 τ_0、实验寿命 τ_m(R^2 为拟合度)

Tab. 1　J-O strength parameters Ω_2, Ω_4, Ω_6, spontaneous emission transition lifetime τ_0, and measured lifetime τ_m(R^2 is the fitting degree) with different concentrations Er_2O_3-doped GGB glass

x_0/%	Ω_2/(10^{-20} cm^2)	Ω_4/(10^{-20} cm^2)	Ω_6/(10^{-20} cm^2)	τ_0/ms	τ_m/ms	R^2
1	7.75	1.69	0.74	6.70	5.68	0.999
2	7.20	1.86	0.79	6.63	4.20	0.999
3	8.18	2.09	0.96	6.30	3.26	0.999
4	7.01	1.99	0.76	6.50	2.58	0.999
5	6.98	2.01	0.89	6.43	2.11	0.999

参数和自发辐射跃迁寿命随掺杂浓度增加变化很小，表明玻璃中稀土离子周围配位场受稀土掺杂浓度的影响较小，自发辐射跃迁寿命可认为不随掺杂浓度变化。

Er^{3+}的 1.5 μm 发光属于三能级系统，其发光强度由上能级($^4I_{13/2}$)粒子布居数决定，这满足公式(5)的前提条件。图 1(b)是 980 nm LD 泵浦 Er^{3+}的荧光发射光谱，随着 Er_2O_3 浓度增加，源自 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 跃迁的 1 540 nm 发光强度先上升后下降。发光材料的猝灭浓度可根据发光强度或荧光寿命这两个指标的变化确定。在稀土掺杂激光玻璃体系中，因为随着稀土掺杂浓度的增加，无辐射跃迁几率增大，荧光寿命大多单调降低，因此通常以发光强度开始下降时的浓度作为猝灭浓度。据此可知，GGB 玻璃发生明显浓度猝灭现象，实验猝灭浓度为 3%。

不同掺杂浓度 Er^{3+}：$^4I_{13/2}$ 能级的实测寿命(τ_m)均呈单指数衰减，如图 1(c)所示，结果列于表 1。τ_m 随 Er_2O_3 浓度增加而逐渐降低，归因于无辐射跃迁几率不断增加。图 1(d)是 Er_2O_3 掺杂 3% 的红外透过光谱，根据红外透过光谱 2 600 nm 和 3 000 nm 处透过率[24]计算该玻璃体系 OH 吸收系数约为 4~5 cm^{-1}。以上实验结果表明，Er^{3+}掺杂 GGB 玻璃发生明显浓度猝灭效应，基于 Er^{3+}三能

级跃迁特点及荧光寿命呈单指数衰减特性，可利用公式(4)~(6)计算猝灭浓度。

4.2 基于I-H模型拟合荧光寿命曲线计算猝灭浓度

图2(a)~(e)是基于I-H模型拟合不同浓度Er_2O_3掺杂GGB玻璃荧光寿命曲线及拟合参数γ。拟合公式为$y=\exp(-t/\tau_0-\gamma t^{1/2})$，固定$\tau_0$为1%时的计算值(6.7 ms)，忽略了不同浓度$\tau_0$的细微差异。从图中可以看出，随着$Er_2O_3$浓度增加，拟合参数$\gamma$和$\gamma_0$增大，拟合度减小。这表明稀土离子浓度增加，$Er^{3+}$离子间的偶极-偶极相互作用增强。然而，在高浓度时偶极相互作用不是导致荧光强度衰减的主要原因。Er^{3+}:$^4I_{13/2}$激发态粒子布居数与掺杂浓度之间的关系如图2(f)所示。所有曲线都呈现出随Er_2O_3浓度增加，激发态布居数先增加后降低的趋势。4%与5%两条曲线由于参数γ_0相近，两条曲线重合。曲线极大值处对应猝灭浓度X_q随Er_2O_3浓度(1%~5%)增大而减小，所有X_q在6.4%~12.6%范围内与实验猝灭浓度3%相差较大。尽管泵浦功率增大，锗酸盐玻璃中Er^{3+}有较强的上转换发光，会影响$^4I_{13/2}$能级上的粒子数布居，但总体上1.5 μm发光强度会随泵浦功率增大而变强，$^4I_{13/2}$能级粒子数布居增多。然而，本文的激发态布居数与掺杂浓度的关系基于荧光寿命曲线得到，实际上泵浦功率对荧光寿命的测量以及猝灭浓度值影响不明显。

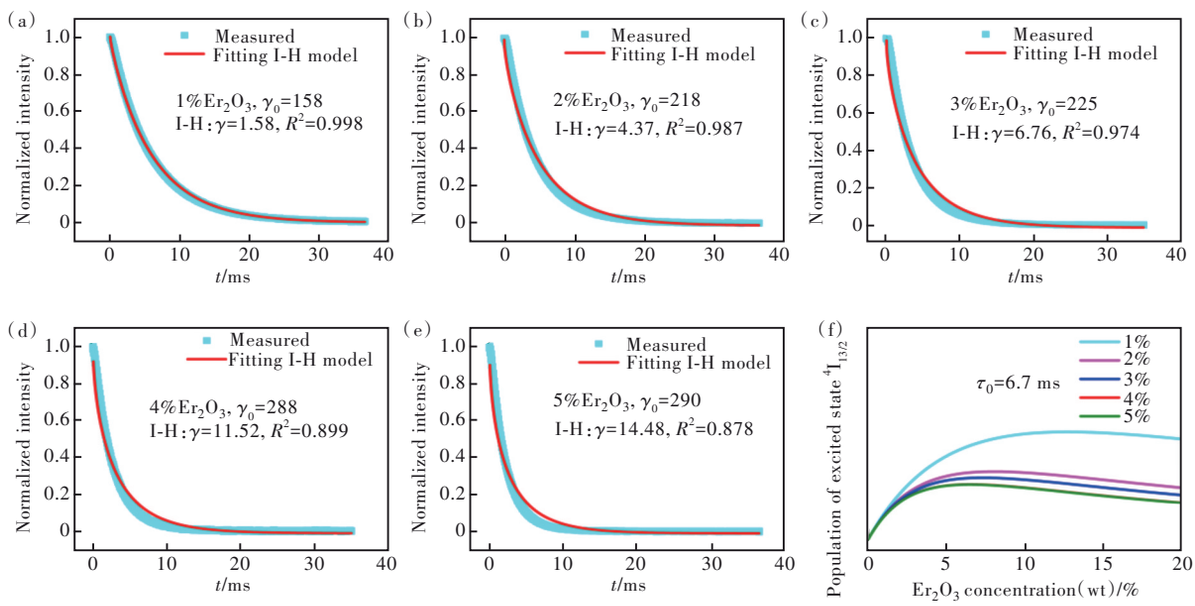


图2 (a)~(e)基于I-H模型拟合不同浓度Er_2O_3掺杂GGB玻璃荧光强度衰减曲线；(f)激发态布居数与掺杂浓度的关系。

Fig. 2 (a)-(e)The fluorescence decay curve of different Er_2O_3 concentrations in GGB glass fitted by the I-H model. (f)The relationship between $^4I_{13/2}$ population and Er_2O_3 concentration.

4.3 基于BN模型拟合荧光寿命曲线计算猝灭浓度

图3(a)~(e)是BN模型拟合不同Er_2O_3浓度掺杂GGB玻璃荧光寿命曲线及拟合参数γ和ω，拟合公式为$y=\exp(-t/0.0067-\gamma t^{1/2}-\omega t)$。对比图2和图3可知，相比于I-H模型，Burshtein模型拟合度更好。不同Er_2O_3浓度的拟合参数γ都为0，而拟合参数ω随浓度增加而增大，这表明离子间的迁移作用大于离子间偶极-偶极相互作用，且迁移作用随Er_2O_3浓度增加而增强。Er^{3+}:$^4I_{13/2}$激发态粒子布居数与掺杂浓度之间的关系见图3(f)，所有曲线仍呈现出随Er_2O_3浓度增加，激发态布居数先增加后降低的趋势。随Er_2O_3浓度增加，ω_0减小，X_q增大。这与X_q与ω_0成反比结论一致，见公式(6)。X_q在2.6%~3.6%范围内与实验猝灭浓度3%相差较小。由于不同Er_2O_3浓度计算自发辐射跃迁寿命τ_0存在些许差异，我们探究了自发辐射跃迁寿命τ_0及Er_2O_3掺杂浓度x_0对Burshtein模型拟合参数γ、ω及计算猝灭浓度X_q的影响。计算了τ_0为6.3, 6.5, 6.7 ms时GGB玻璃的猝灭浓度，结果见表2。由表2可知，固定τ_0时，γ都等于0，ω随x_0增大而增大。X_q在2.6%~3.7%范围内。当τ_0=6.3 ms与6.5 ms时，随x_0增大，X_q先减小后增大。这是因为当掺杂浓度在1%~2%时，ω与x_0^2的斜率分别大于k_1和k_2；而在2%~5%时斜率小于k_1和k_2，见图4(a)、(b)。当τ_0=6.7 ms时，随x_0增大，

X_q增大，ω与x_0^2的斜率一直小于k_3，见图 4(c)。k_1、k_2、k_3分别是不同τ_0时，掺杂浓度为 1% 时ω与x_0^2的斜率。X_q随x_0增大而增大的主要原因在于x_0越大，ω_0越小，而在理论公式(5)中假设参数ω_0为常数。此外，在图 4(c)中，随掺杂浓度增大，ω与x_0^2的斜率与k_3的偏离度越大。偏离度增大的原因可能是Er_2O_3浓度增加，Er^{3+}离子之间的能量迁移到 OH 基团的几率变大。由于拟合参数ω近似等于无辐射跃迁几率W时包含了W_{OH}，而W_{OH}主要与x_0成正比，不与x_0^2成正比，则当W_{OH}增大，易使ω与x_0^2的关系偏离线性关系。以上结果表明，当τ_0一定时，X_q的变化取决于ω_0，即ω与x_0^2的斜率。而当x_0一定时，X_q随τ_0增加而减小，这从表 2 和公式(6)都可看出。

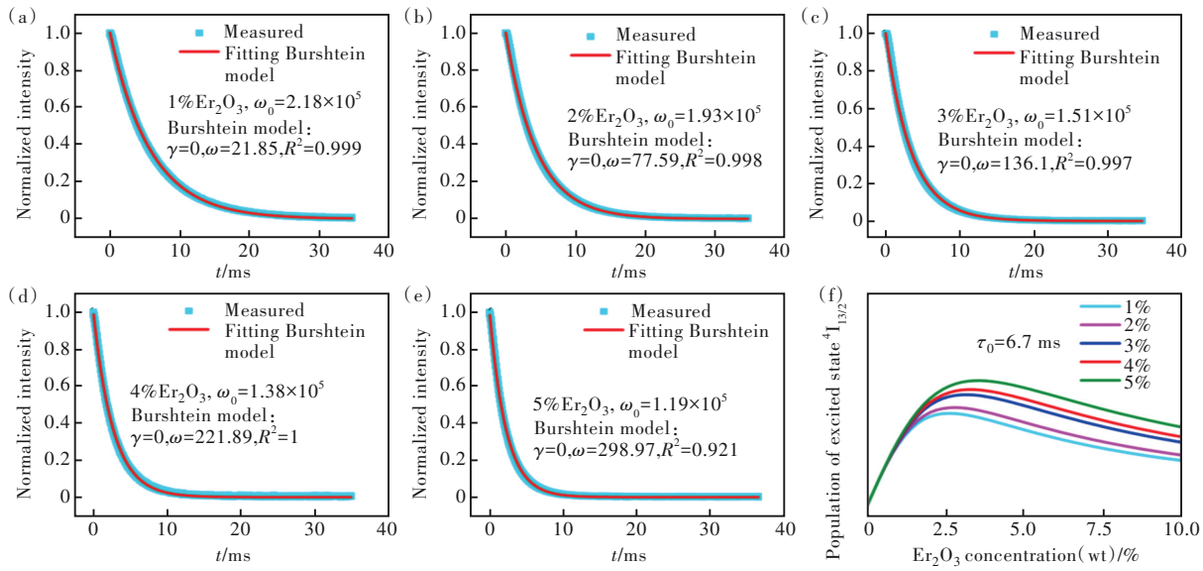


图 3　(a)~(e)基于 Burshtein 模型拟合不同浓度Er_2O_3掺杂 GGB 玻璃荧光强度衰减曲线；(f)激发态布居数与掺杂浓度的关系。

Fig.3　(a)-(e) The fluorescence decay curve of different Er_2O_3 concentrations in GGB glass fitted by the Burshtein model. (f) The relationship between $^4I_{13/2}$ population and Er_2O_3 concentration.

表 2　不同自发辐射寿命τ_0、不同掺杂浓度x_0时，拟合的稀土离子间迁移作用参数ω和理论预测猝灭浓度X_q(由 Burshtein 模型计算)

Tab. 2　Fitting parameter ω and calculating quenching concentration X_q for different spontaneous emission lifetime τ_0 and doping concentration x_0(calculated by the Burshtein model)

x_0(wt)/%	τ_0/ms	γ/s^{-1}	ω/s^{-1}	γ_0/s^{-1}	ω_0/s^{-1}	X_q/%
1		0	12.27	0	1.23×10^5	3.6
2		0	66.39	0	1.66×10^5	3.1
3	6.3	0	126.20	0	1.40×10^5	3.4
4		0	212.42	0	1.33×10^5	3.5
5		0	289.41	0	1.16×10^5	3.7
1		0	17.15	0	1.72×10^5	3.0
2		0	71.27	0	1.78×10^5	2.9
3	6.5	0	131.08	0	1.46×10^5	3.2
4		0	217.30	0	1.36×10^5	3.4
5		0	294.30	0	1.18×10^5	3.6
1		0	21.85	0	2.19×10^5	2.6
2		0	77.59	0	1.94×10^5	2.8
3	6.7	0	136.10	0	1.51×10^5	3.1
4		0	221.89	0	1.39×10^5	3.3
5		0	298.97	0	1.20×10^5	3.5

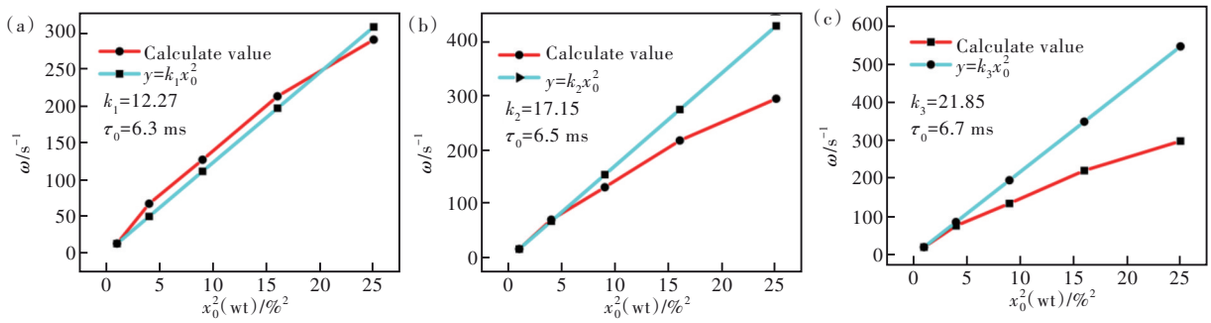


图4 不同τ_0时，参数ω与x_0^2之间的关系。(a)τ_0=6.3 ms；(b)τ_0=6.5 ms；(c)τ_0=6.7 ms。红线为拟合参数ω随x_0^2的变化曲线，蓝线为Er_2O_3浓度为1%时ω与x_0^2之间的线性关系。

Fig. 4 The relationship between the parameter ω and x_0^2 under different τ_0. (a)τ_0=6.3 ms. (b)τ_0=6.5 ms. (c)τ_0=6.7 ms. The red line is the variation curve of fitted parameter ω with x_0^2 and the blue line is the linear relationship between ω and x_0^2 at 1% Er_2O_3.

4.4 利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命计算猝灭浓度

通过本文方法(公式(7))计算了不同τ_0、x_0时非辐射跃迁几率W以及猝灭浓度X_q，见表3。对比表2和表3可以看出，ω与W两者相近，X_q亦相近。图5(a)、(b)分别对比了基于BN模型和利用自发辐射跃迁寿命与实测寿命计算的X_q与实验猝灭浓度。由图可知，这两种方法计算X_q均随掺杂浓度增加而增大，在掺杂浓度2%~3%时计算结果最准确，预测误差均小于0.4%。以上两种理论计算猝灭浓度的方法都做了必要的近似，存在一定误差。如γ=0即忽略了离子间的偶极-偶极相互作用以及参数W、ω实际上包含了多声子弛豫和OH^-引起的非辐射跃迁，理论上忽略了W_{OH}和

表3 不同自发辐射寿命τ_0、不同掺杂浓度x_0时，计算的辐射跃迁几率W和理论预测的猝灭浓度X_q(由本文提出的方法计算)

Tab. 3 Calculated radiative transition probability W and theoretically predicted quenching concentration X_q for different spontaneous radiative lifetime τ_0 and doping concentrations x_0(calculated by the method proposed in this paper)

x_0/%	τ_0/ms	τ_m/ms	W/s^{-1}	X_q/%
1		5.68	17.33	3.0
2		4.20	79.37	2.8
3	6.3	3.26	148.02	3.1
4		2.58	228.87	3.3
5		2.11	315.20	3.5
1		5.68	22.21	2.6
2		4.20	84.25	2.7
3	6.5	3.26	152.90	3.0
4		2.58	233.75	3.2
5		2.11	320.09	3.5
1		5.68	26.80	2.4
2		4.20	88.84	2.6
3	6.7	3.26	157.49	2.9
4		2.58	238.34	3.2
5		2.11	324.68	3.4

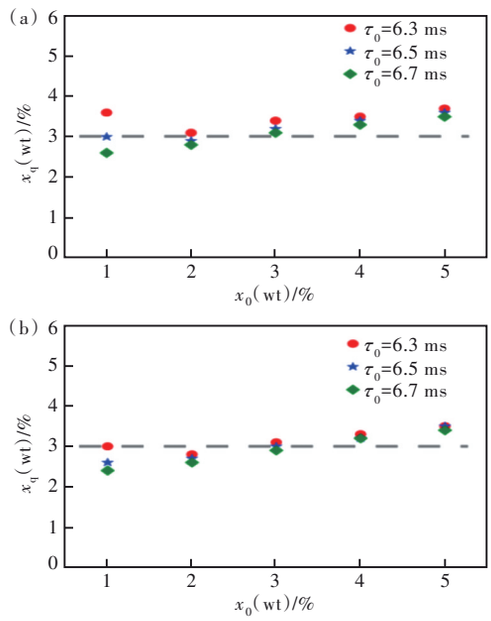


图5 理论预测猝灭浓度与实验猝灭浓度对比。(a)基于BN模型；(b)基于本文方法。虚线是实验猝灭浓度为3%，实心点是不同x_0和不同τ_0时的理论计算猝灭浓度。

Fig.5 Comparison of theoretical predicted and experimental quenching concentrations. (a)The result was calculated based on the BN model. (b)The result was calculated based on the method proposed in this paper. The dotted line represents the experimental quenching concentration 3%, and the solid points represent the quenching concentration calculated theoretically with different x_0 and τ_0.

W_{MP}的影响。根据文献[1]可知锗酸盐玻璃的最大声子能量约为 900 cm^{-1}，计算 OH^-吸收系数约为 4~5 cm^{-1}，这两部分将引起一定误差。此外，利用 BN 模型计算猝灭浓度的其他误差来源还包括：J-O 理论计算 τ_0的计算误差，如不同浓度下的计算值存在一定差异；名义掺杂浓度和实际浓度之间的差异；由于荧光寿命曲线精度有限，拟合参数过程中的拟合误差。相较而言，直接利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命计算猝灭浓度的方法不需要拟合荧光寿命曲线。

4.5　不同方法计算理论猝灭浓度的简易性与准确性

除本文方法外，根据唯象模型[7]和有限扩散模型[8]分别可以计算 Er^{3+}掺杂 GGB 玻璃的理论猝灭浓度。本文通过对比不同方法得到的 Er_2O_3掺杂 GGB 玻璃的猝灭浓度理论值与实验值，进一步对不同方法的简易性与准确性进行了探讨：

（1）根据唯象模型计算的猝灭浓度理论值为 2.67%，绝对误差较小，仅为 0.33%。表明该方法可以精确计算猝灭浓度，但该方法基于多个实验值拟合发光强度，没有减少实验量，且影响发光强度的因素较多，易使不同浓度样品的发光强度值偏离唯象模型，难以拟合参数。

（2）根据有限扩散模型计算的猝灭浓度理论值为 3.41%，绝对误差较小，为 0.41%。表明该方法也可以精确计算猝灭浓度，但拟合所需参数也基于多个实验值，且存在寿命变化趋势拟合度差等问题。

（3）基于 I-H 和 Burshtein 模型拟合荧光寿命曲线得到拟合参数并建立激发态布居数与浓度的关系，可利用一个或两个浓度样品的光谱数据（吸收光谱、荧光寿命）计算猝灭浓度，减少了实验量。其中 I-H 模型预测猝灭浓度的绝对误差范围为 3.4%~9.6%，误差过大，不可以计算；Burshtein 模型绝对误差范围<0.7%，可以准确计算。对比两种模型可知，I-H 模型没有参数 ω，Burshtein 模型没有参数 γ（$\gamma=0$ 时），这表明相比于 γ，ω 对计算猝灭浓度准确性具有重要影响，Burshtein 模型也因此计算准确高。利用不同浓度下的光谱数据根据 Burshtein 模型可以计算猝灭浓度，为获得较小的预测误差，需选择相对较低浓度下（2%~3%）的光谱数据。

（4）利用自发辐射跃迁寿命和实测寿命计算预测猝灭浓度的方法，也只需要一个或两个浓度样品的光谱数据，且采用掺杂浓度 2%~3% 的样品参数，误差小于 0.4%，可精确预测。相比实验试错法，该方法需要样品数少，预测误差小；相比基于 Burshtein 模型拟合荧光寿命曲线的方法，该方法不需要拟合荧光寿命曲线，更简单快捷。

对于该方法的适用性和准确性，仍需进行更多探究。我们利用同样的方法对 Yb^{3+}、Er^{3+}和 Nd^{3+}掺杂磷酸盐玻璃也做了初步研究。结果发现，磷酸盐玻璃体系由于 OH^-含量较高，计算得到猝灭浓度误差较大，如果采用低浓度下的实测寿命代替自发辐射跃迁寿命，计算较准确。因此，该方法对不同的玻璃体系和稀土离子具有一定的适用性，通过适当优化后其适用范围更广。

5　结　　论

本文提出了直接利用 Er^{3+}：$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$跃迁的自发辐射跃迁寿命和实测寿命预测 Er^{3+}掺杂锗酸盐激光玻璃猝灭浓度的方法。研究表明，利用低浓度下 Er_2O_3掺杂样品参数，理论预测与实际值的最大绝对误差小于 0.4%。与以往利用唯象模型和有限扩散模型拟合不同浓度下的荧光寿命和 Burshtein 模型拟合荧光寿命曲线的方法相比较，本方法仅需利用一个或两个浓度样品的参数，极大地减少了实验工作量，同时保持了较高的预测准确性。本工作对新型高增益激光玻璃与光纤研究具有指导意义。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：http://cjl. lightpublishing. cn/thesisDetails#10. 37188/CJL. 20230014.

参　考　文　献：

[1] WANG W C, ZHOU B, XU S H, *et al*. Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2019, 101: 90-171.

[2] ZERVAS M N, CODEMARD C A. High power fiber lasers: a review [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2014, 20(5): 0904123-1-23.

[3] 张炳涛，陈月娥，赵兹罡，等．有源光纤的进展与应用［J］．应用物理，2018，8(5)：256-268.
ZHANG B T，CHEN Y E，ZHAO Z G，*et al*. Progress and applications of active optical Fibers［J］. *Appl. Phys.*，2018，8(5)：256-268.（in Chinese）

[4] SNOEKS E，KIK P G，POLMAN A. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses［J］. *Opt. Mater.*，1996，5(3)：159-167.

[5] MYSLINSKI P，NGUYEN D，CHROSTOWSKI J. Effects of concentration on the performance of erbium-doped fiber amplifiers［J］. *J. Lightwave Technol.*，1997，15(1)：112-120.

[6] HOUDE-WALTER S N，PETERS P M，STEBBINS J F，*et al*. Hydroxyl-contents and hydroxyl-related concentration quenching in erbium-doped aluminophosphate，aluminosilicate and fluorosilicate glasses［J］. *J. Non. Cryst. Solids*，2001，286(1-2)：118-131.

[7] VAN UITERT L G. Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions［J］. *J. Electrochem. Soc.*，1967，114(10)：1048.

[8] AUZEL F，BONFIGLI F，GAGLIARI S，*et al*. The interplay of self-trapping and self-quenching for resonant transitions in solids；role of a cavity［J］. *J. Lumin.*，2001，94-95：293-297.

[9] AUZEL F，BALDACCHINI G，LAVERSENNE L，*et al*. Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb^{3+}，Er^{3+}，and Ho^{3+} doped Y_2O_3［J］. *Opt. Mater.*，2003，24(1-2)：103-109.

[10] PUGLIESE D，BOETTI N G，LOUSTEAU J，*et al*. Concentration quenching in an Er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers［J］. *J. Alloys Compd.*，2016，657：678-683.

[11] GEBAVI H，MILANESE D，LIAO G H，*et al*. Spectroscopic investigation and optical characterization of novel highly thulium doped tellurite glasses［J］. *J. Non Cryst. Solids*，2009，355(9)：548-555.

[12] RAVAGL A，BOETTI N G，CRUZ F A G，*et al*. Structural and spectral characterisation of Er^{3+} and Nd^{3+} doped Ga-La-S-Se glasses［J］. *RSC Adv.*，2018，8(48)：27556-27564.

[13] 黄莉蕾，陈继勤，赵渭忠，等．*RE*：YAG晶体中掺杂离子(Ho，Nd，Tm)的最佳浓度［J］．量子电子学，1995，12(2)：227-231.
HUANG L L，CHEN J Q，ZHAO W Z，*et al*. The optimal concentrations of doped rare-earth ions Nd，Ho，Tm in *RE*：YAG crystals［J］. *Chin. J. Quant. Electron.*，1995，12(2)：227-231.（in Chinese）

[14] 黄莉蕾，陈晓竹．激光晶体YAG中Er^{3+}离子最佳掺杂浓度［J］．中国计量学院学报，1996(2)：15-20.
HUANG L L，CHEN X Z. Optimal concentrations doped Er^{3+}ions in YAG laser crystal［J］. *J. China Inst. Metrol.*，1996(2)：15-20.（in Chinese）

[15] 胡晓，洪方煜，邬良能．四能级和准四能级激活离子的最佳掺杂浓度［J］．物理学报，2002，51(9)：2002-2010.
HU X，HONG F Y，WU L N. Optimal concentration of active particles in four-level and quasi-four-level laser systems［J］. *Acta Phys. Sinica*，2002，51(9)：2002-2010.（in Chinese）

[16] 徐淑君，陈静，陈礼元，等．效应面优化模型获取Y_4GeO_8：Bi^{3+}，Eu^{3+}红色荧光粉掺杂浓度［J］．发光学报，2022，43(5)：633-641.
XU S J，CHEN J，CHEN L Y，*et al*. Optimal doping content of red emitting Y_4GeO_8：Bi^{3+}，Eu^{3+} phosphor designed by response surface methodology［J］. *Chin. J. Lumin.*，2022，43(5)：633-641.（in Chinese）

[17] WEN X，TANG G W，YANG Q，*et al*. Highly Tm^{3+} doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0 μm laser［J］. *Sci. Rep.*，2016，6：20344-1-10.

[18] LIPINSKA K，CAVALLO F，AYITOU A J L，*et al*. Quench-free enhanced emission in cluster-free Er-doped heavy metal oxide glasses［J］. *Opt. Mater. Express*，2019，9(3)：1072-1084.

[19] 房喻，王辉．荧光寿命测定的现代方法与应用［J］．化学通报，2001，64(10)：631-636.
FANG Y，WANG H. Fluorescence lifetime measurements：modern methods and applications［J］. *Chemistry*，2001，64(10)：631-636.（in Chinese）

[20] CAMPBELL J H，SURATWALA T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers［J］. *J. Non. Cryst. Solids*，2000，263-264：318-341.

[21] 刘永皓，徐权．不同Er^{3+}离子掺杂浓度下硼铋酸盐玻璃荧光浓度猝灭研究［J］．齐齐哈尔大学学报，2010，26(2)：41-45.
LIU Y H，XU Q. The effect of Er^{3+} concentrations on the fluorescence concentration quenching in bismuth borate glasses

[J]. *J. Qiqihar Univ.*, 2010, 26(2): 41-45. (in Chinese)

[22] RISEBERG L A, MOOS H W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals [J]. *Phys. Rev.*, 1968, 174(2): 429-438.

[23] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(6): 1978-1989.

[24] BURSHTEIN A I. Hopping mechanism of energy transfer [J]. *Sov. J. Exp. Theor. Phys.*, 1972, 35(5): 882-885.

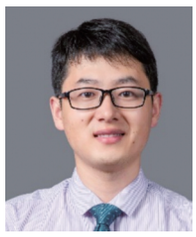
[25] CARNALL W T, FIELDS P R, WYBOURNE B G. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, and Yb^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 42(11): 3797-3806.

[26] KESAVULU C R, SREEDHAR V B, JAYASANKAR C K, *et al*. Structural, thermal and spectroscopic properties of highly Er^{3+}-doped novel oxyfluoride glasses for photonic application [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2014, 51: 336-344.

[27] ZHAO Y G, SHI D M. Effect of alkali metal oxides R_2O (R=Na, K) on 1.53 μm luminescence of Er^{3+}-doped Ga_2O_3-GeO_2 glasses for optical amplification [J]. *J. Rare Earths*, 2013, 31(9): 857-863.

万杰(1996-)，女，重庆人，博士研究生，2019年于重庆交通大学获得学士学位，主要从事稀土掺杂激光玻璃的研究。

E-mail: wanjie_12345@163.com



王伟超(1988-)，男，陕西咸阳人，博士，副教授，2017年于华南理工大学获得博士学位，主要从事特种激光玻璃及光纤激光器的研究。

E-mail: wangweichao@scut.edu.cn