

Bi/Tm 共掺 TiO₂-BaO-SiO₂-Ga₂O₃ 玻璃光谱特性与能量转换机理研究

唐 汉, 夏海平

(宁波大学 光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

摘 要: 用高温熔融法制备了 Bi、Tm、Bi/Tm 掺杂 TiO₂-BaO-SiO₂-Ga₂O₃ 玻璃系统。在 808 nm 激光激发下, 与 Tm 单掺杂玻璃相比, Bi/Tm 共掺玻璃中 Tm³⁺的 ³H₄→³F₄ 跃迁荧光(~1485 nm)得到了显著的增强, 而 Tm³⁺的 ³F₄→³H₆ 跃迁荧光(~1810 nm)减弱。在 980 nm 激光激发下, Tm 单掺玻璃中没有观察到 Tm 离子的特征发光, 而在 Bi/Tm 共掺玻璃中观察到 Tm³⁺的 ³F₄→³H₆ 跃迁荧光(~1810 nm)。这是由于在 808 和 980 nm 激光二极管(LD)各自激发下, Bi/Tm 共掺玻璃中活性 Bi 离子的近红外发光能量传递给 Tm³⁺, 分别产生 ³F₄→³H₄ 与 ³H₆→³H₅ 跃迁所致。采用 Inokuti-Hirayama 模型, 分析了该玻璃体系中 Bi→Tm 的能量传递机理。结果表明, Bi→Tm 的能量传递属于电偶极-偶极相互作用。

关 键 词: 近红外发光; 活性 Bi 离子; Tm 离子; Inokuti-Hirayama 模型

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Spectra Properties and Energy Transfer of Bi/Tm Co-doped TiO₂-BaO-SiO₂-Ga₂O₃ Glasses

TANG Han, XIA Hai-Ping

(Key laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Bi, Tm singly doped and Bi/Tm co-doped titanate glasses were prepared by the conventional melt quenching method. The enhanced emission of Tm³⁺: ³H₄→³F₄ transition at ~1485 nm, and the quenched emission of Tm³⁺: ³F₄→³H₆ transition at ~1810 nm were observed in Bi/Tm co-doped glasses under 808 nm excitation. Under 980 nm excitation, no Tm-relevant emission was observed in Tm singly doped glasses, while the emission of Tm³⁺: ³F₄→³H₆ transition at ~1810 nm was observed in Bi/Tm co-doped glasses. These results indicated that the energy transfer occurred between active Bi ions and Tm³⁺ in Bi/Tm co-doped glasses, in which the energy corresponding to Bi-related emission level excited the Tm³⁺ from ³F₄ to the ³H₄ level under 808 nm excitation and from ³H₆ to the ³H₅ level under 980 nm excitation. The energy transfer processes were studied based on the Inokuti-Hirayama model, and the energy transfer of electric dipole-dipole interaction was confirmed to be dominant in Bi/Tm co-doped glasses. The energy transfer efficiency from Bi to Tm ions was estimated to be ~60% from the obtained lifetime of emission. Broadband emission covering 1200–1600 nm indicates Bi/Tm co-doped titanate glasses as potential material for broadband optical fiber amplifiers and tunable lasers.

Key words: near-infrared emission; active Bi ions; Tm ions; Inokuti-Hirayama model

收稿日期: 2012-08-26; 收到修改稿日期: 2012-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(50972061、51272109); 浙江省自然科学基金(R4100364), 宁波市自然科学基金(2012A610115); 宁波大学王宽诚幸福基金

National Natural Science Foundation of China(50972061, 51272109); Natural Science Foundation of Zhejiang Province(R4100364); Natural Science Foundation of Ningbo(2012A610115); K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University

作者简介: 唐 汉(1986–), 男, 硕士研究生. E-mail: th3408@163.com

通讯作者: 夏海平, 研究员. E-mail: hp_xcm@nbu.edu.cn

随着 Internet 以及多媒体通信业务的飞速发展, 现有的基于掺铒光纤放大器(EDFA)的光纤通信系统的带宽难以满足未来需求。因此, 研制一种近红外高增益、带宽宽的光纤放大器显得十分重要。目前, Tm^{3+} 掺杂的光纤放大器实现了 S 波段(1460~1530 nm)的光放大^[1], 而 S 波段的光在长波长方向毗邻于 EDFA 工作的 C 波段(1530~1560 nm), 因此可通过 Er/Tm 离子共掺的方法同时对 S 和 C 波段进行放大。最近有报道在 Er/Tm 共掺的石英光纤中实现了带宽超过 90 nm 的光放大^[2], 但是即使通过稀土共掺杂, 其带宽也很难覆盖整个石英光纤低损耗通信窗口(1200~1600 nm)。

近年来, 研究发现 Bi 离子在硅酸盐、锆酸盐、磷酸盐玻璃基质中能够产生位于 1300 nm 附近的超宽带发光现象, 荧光半宽高达 300 nm 左右^[3-8]。Bi 离子掺杂的玻璃有可能成为未来覆盖 O、E、S、C 和 L 波段的光纤放大器的增益介质。但是, Bi 离子掺杂玻璃的荧光强度和光增益在长波段方向上随着信号波长的增加会迅速降低。近期, 研究人员通过 Bi/Tm 离子共掺来增强 1450~1600 nm 波段的荧光强度, 在锆酸盐玻璃中取得了荧光增强及带宽增大的效果^[9-10]。

以 TiO_2 为主要化学成分的钛酸盐玻璃系统具有较好的红外透过性能, 并且质轻和折射率大。有研究表明, 玻璃基质的折射率越大, 受激发射截面越大^[9-10], 而决定基质玻璃折射率的是玻璃组分。在钛酸盐玻璃中, 通过 Bi 离子掺杂获得近红外超宽带发光在国内外尚未见报道。本工作以 $\text{TiO}_2\text{-BaO-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 玻璃为基质, 掺入 Bi/Tm 离子, 研究其光谱性能, 并用 Inokuti-Hirayama 理论分析其能量传递机理。

1 实验

1.1 样品的制备

玻璃的配方为 $45\text{TiO}_2\text{-}20\text{BaO}\text{-}20\text{SiO}_2\text{-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.7$), 制备的玻璃样品分别表示为 1.5Bi 和 1.5Bi-0.7Tm。为了比较, 还制备了 Tm 单掺杂的 $45\text{TiO}_2\text{-}20\text{BaO}\text{-}20\text{SiO}_2\text{-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Tm}$ 的玻璃, 表示为 0.7Tm。原料中 BaO 和 Al_2O_3 分别以 BaCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 引入, TiO_2 、 SiO_2 、 Ga_2O_3 、 Bi_2O_3 与 Tm_2O_3 直接以氧化物引入, 各原料均为分析纯。按上述配方称量相当于 20 g 的玻璃原料, 经充分混合均匀后放入刚玉坩埚中, 然后置于已预热至 1580℃ 的硅钼高温炉中熔制 2 h。将玻璃

液浇注到已预热至 300℃ 的模具上, 成型后, 迅速放入 500℃ 的马沸炉退火 2 h, 然后关闭电源, 自然冷却至室温。玻璃样品经切割, 抛光后, 加工成厚度为 2 mm 两面抛光的块体, 用于光学测试。

1.2 测试方法

玻璃的吸收光谱由 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS 吸收光谱仪测得; 荧光光谱由法国 J-Y 公司生产的 Triax320 荧光光谱仪测得, 分别用 808 和 980 nm LD 激发; 荧光衰减曲线由 Tektronix TDS 1012 数字储存示波器记录。所有的测试都是在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

图 1 是 Tm 离子单掺 0.7Tm 样品, Bi/Tm 离子共掺 1.5Bi-0.7Tm 玻璃样品在 350~2100 nm 波长范围内的吸收光谱图, 插图是 Bi 离子单掺 1.5Bi 玻璃样品的透射光谱图。在样品 1.5Bi-0.7Tm 和 0.7Tm 中均可观察到 5 个明显的吸收谱带, 位于 467、680、800、1200、1660 nm, 分别对应于 Tm^{3+} 从基态 $^3\text{H}_6$ 到激发态 $^1\text{G}_4$ 、 $^3\text{F}_{2,3}$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{F}_4$ 的跃迁^[11-12]。在 Bi 离子单掺样品中观察到位于 466、700、780 nm 附近的吸收峰和位于 800 nm 附近弱的吸收肩, 这归因于活性 Bi 离子在玻璃基质中的特征吸收^[11-12]。在 Tm^{3+} 掺杂量相同的情况下, 与 Tm 离子单掺玻璃样品相比, Bi-Tm 共掺样品在 400~1000 nm 范围内的吸收得到了显著的增强。

2.2 荧光光谱

图 2(a)是在 808 nm 激发下, Tm 离子单掺 0.7Tm 样品、Bi 离子单掺 1.5Bi 样品以及 Bi/Tm 共掺

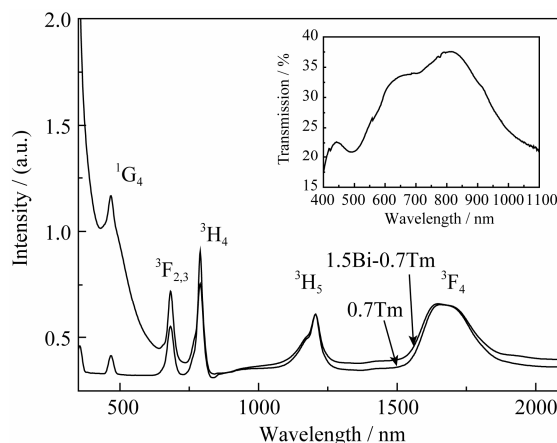


图 1 玻璃样品 0.7Tm 和 1.5Bi-0.7Tm 的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of samples 0.7Tm and 1.5Bi-0.7Tm
The inset shows the transmission spectra of 1.5Bi sample

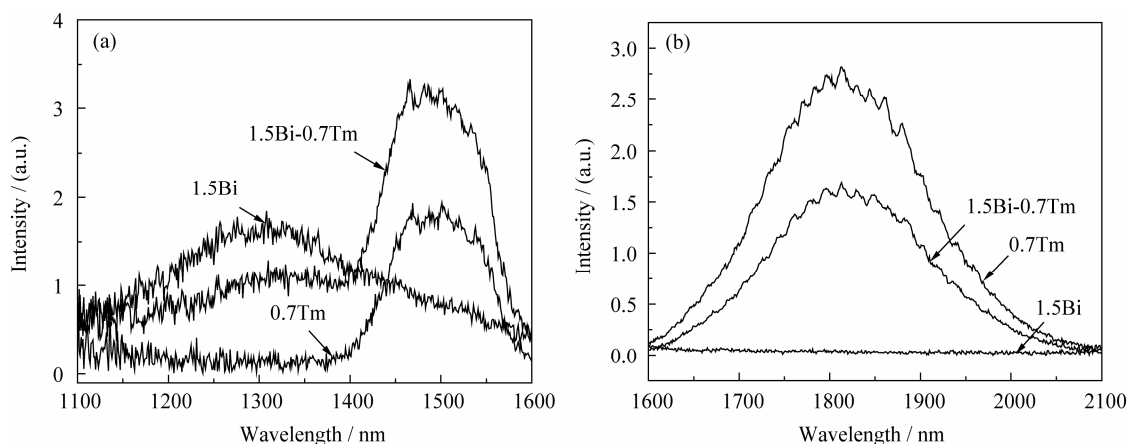


图 2 808 nm 激发下, 玻璃样品 1.5Bi、0.7Tm、1.5Bi-0.7Tm 在 1100~1600 nm (a)和 1600~2100 nm (b)的发射光谱图
Fig. 2 Emission spectra of samples 1.5Bi, 0.7Tm and 1.5Bi-0.7Tm samples in the range of 1100~1600 nm (a) and 1600~2100 nm (b) under 808 nm wavelength excitation

1.5Bi-0.7Tm 玻璃样品在 1100~1600 nm 范围的荧光光谱图。在 Tm 离子单掺玻璃中, 可以观察到位于 1485 nm 附近的发射峰, 这归因于 $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 跃迁。在 Bi 离子单掺样品中, 可以观察到位于 1320 nm 附近的宽带荧光, 该峰与 Bi 离子掺杂其他玻璃相类似^[13], 是 Bi 活性离子的特征发光。从图 2 可见, 由于 Bi 活性离子的 1320 nm 发光带与 Tm^{3+} 的 1485 nm 的发光带的相互交叉与叠加, Bi/Tm 共掺玻璃具有超宽的发光带, 共掺样品的发光带变为 1100~1600 nm。另外, 从图 2(a)还可看出, 与 Tm 离子单掺样品相比, Bi/Tm 共掺样品中来自 $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (~1485 nm) 荧光强度获得了显著的增强, 这归因于活性 Bi 离子将能量传递给 Tm^{3+} 。从图 2 还可发现共掺玻璃中活性 Bi 离子的荧光强度有所减弱。

图 2(b)是在 808 nm 激发下, Bi 离子单掺 1.5Bi 样品、Tm 离子单掺 0.7Tm 样品以及 Bi/Tm 共掺 1.5Bi-0.7Tm 玻璃样品在 1600~2100 nm 范围的荧光光谱图。在 Bi 离子单掺玻璃样品中没有观察到中红外荧光, 在 Tm 离子单掺和 Bi/Tm 共掺的玻璃样品中可以观察到峰值位于 ~1810 nm 的荧光带, 是由 $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁所产生的。在 Tm^{3+} 掺杂浓度相等情况下, Bi/Tm 共掺样品的荧光强度比 Tm 离子单掺样品弱。

为了进一步证实活性 Bi 离子和 Tm^{3+} 之间存在能量传递过程, 实验测量了在 980 nm 激发下, Bi 离子单掺 1.5Bi 样品、Tm 离子单掺 0.7Tm 样品以及 Bi/Tm 共掺 1.5Bi-0.7Tm 玻璃样品的荧光光谱, 荧光测量范围为 1150~2000 nm。从图 3 可以看出, 在 980 nm 激发下, Bi 离子单掺样品存在 ~1280 nm 的宽带荧光。由于 Tm^{3+} 在 980 nm 波段没有吸收, 在 Tm 离子单掺样品中没有观察到 1150~2000 nm 范围内的荧

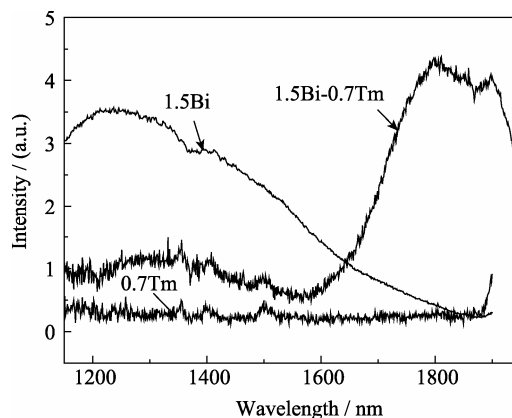


图 3 980 nm 激发下玻璃样品 1.5Bi、0.7Tm 和 1.5Bi-0.7Tm 的发射光谱
Fig. 3 Emission spectra of samples 1.5Bi, 0.7Tm and 1.5Bi-0.7Tm under 980 nm wavelength excitation

光发射, 而在 Bi/Tm 共掺样品观察到了 ~1280 nm 与 ~1810 nm 的荧光发射带。因为 Tm^{3+} 对 980 nm 的抽运光没有吸收, 所以 Bi/Tm 共掺杂样品中的 ~1810 nm 的荧光发射是由于活性 Bi 离子吸收 980 nm 光后将能量传递给 Tm^{3+} 所致。从图 3 还可看出, 活性 Bi 离子的荧光发射强度明显减弱。

2.3 能量传递机理

为了能够进一步地解释上述实验现象, 提出了 Bi 和 Tm 之间最可能的能量传递机理。图 4 是活性 Bi 离子和 Tm^{3+} 之间的能量传递示意图。根据吸收和发射光谱, 活性 Bi 离子的能级结构如图 4 所示。当样品受到 808 nm 波长的光激发时, Bi 活性中心被激发到激发态能级 ES4, 然后非辐射跃迁至激发态 ES1, 最后返回至基态, 产生 ~1320 nm 荧光。由于 Bi 活性离子的荧光 (~1320 nm) 和 $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 跃迁的能量十分匹配, 在 ${}^3\text{F}_4$ 能级上的 Tm^{3+} 离子

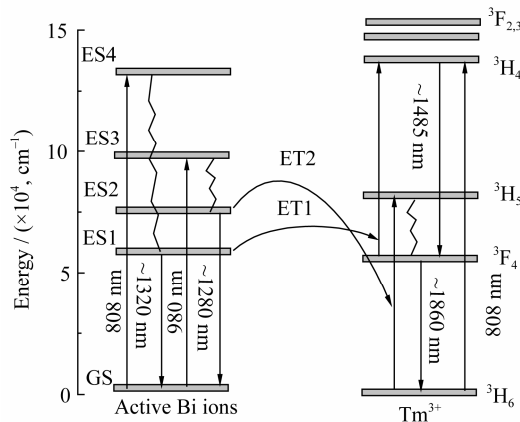


图 4 Bi/Tm 共掺玻璃样品中 Bi→Tm 能量传递机理示意图
Fig. 4 Possible energy-transfer process between active Bi ions and Tm³⁺ in Bi/Tm co-doped glass

可以借此激发到 ³H₄ 能级(ET1), 使 Tm³⁺ 处于 ³F₄ 能级上的粒子数大幅减少, 导致 Tm³⁺:³H₄→³F₄ 跃迁的 1485 nm 波段的荧光增强, ³F₄→³H₆ 能级跃迁的 1810 nm 波段的荧光减弱。在 980 nm 激发下, Bi 离子被激发到激发态能级 ES3, 产生~1280 nm 的光, 由于~1280 nm 荧光和 Tm³⁺:³H₆→³H₅ 跃迁的能量相匹配, 在 ³H₆ 能级上的 Tm³⁺ 被激发到 ³H₅ 能级(ET2), 然后非辐射跃迁至 ³F₄ 能级, 最后导致 Tm³⁺:³F₄→³H₄ 跃迁, 产生~1810 nm 荧光。

在 808 nm 激发下, Bi 离子单掺 1.5Bi 样品、Bi/Tm 离子共掺 1.5Bi-0.7Tm 样品中 Bi 离子在 1320 nm 波段荧光衰减曲线如图 5 所示。在没有受主(Tm³⁺)时, Bi 离子的荧光衰减只是简单的指数衰减, 荧光寿命为 420 μs。但当 Bi/Tm 共掺时, Bi 离子的荧光衰减变为非指数衰减, 荧光寿命减小为 180 μs。这说明 Bi→Tm 能量传递是无辐射的能量传递过程。

对于非指数衰减荧光, 可采用 Inokuti-Hirayama 模型进行拟合。施主荧光衰减与受主关系如下^[14-15]:

$$I(t) = I(0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3}\pi\Gamma\left(1-\frac{3}{s}\right)R_0^3N\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\frac{3}{s}}\right] \quad (1)$$

式中 τ_0 为施主的本征寿命, N 是受主的掺杂浓度, $s=6, 8, 10$ 分别表示电偶极-偶极, 偶极-四极和四极-四极相互作用。 $\Gamma(1-3/s)$ 是 Gamma 函数。对 Bi/Tm 共掺样品 Bi 离子荧光衰减曲线拟合, 结果如

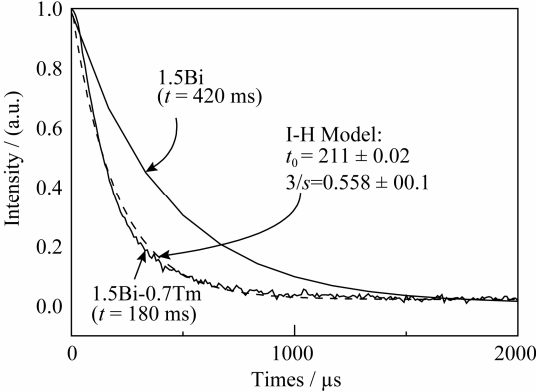


图 5 808 nm 激发下, Bi 单掺和 Bi/Tm 共掺样品中 Bi 离子在 1320 nm 处的荧光衰减曲线
Fig. 5 Fluorescence decay curves of active Bi ions near 1320 nm in Bi singly doped and Bi/Tm co-doped glasses
Solid lines show the experimental data, and the dotted lines show the fitting curves with I-H model

图 5 所示(图中虚线)。当 $s=6$ 时, 实验数据与采用(1)式拟合的理论结果最符合。这证实 Bi→Tm 间的能量传递是以电偶极-偶极相互作用为主。

能量传递效率可以根据公式(2)计算获得^[16]:

$$\eta_{ET} = 1 - \tau_{Bi/Tm} / \tau_{Bi} \quad (2)$$

其中, τ_{Bi} 和 $\tau_{Bi/Tm}$ 分别是玻璃中未添加和添加 Tm₂O₃ 时, 在 808 nm 光激发下 Bi 离子的荧光寿命。在 Bi/Tm 共掺玻璃中传递效率可以达到近 60%, 这比钨酸盐玻璃^[11]中 Bi 和 Tm 之间的传递效率(50%)要高。这说明在 Bi 活性离子和 Tm³⁺ 之间的能量传递是高效的。

2.4 荧光发射截面

荧光发射截面 σ_p 是一个重要的参数, 在荧光发射曲线近似为高斯形状时, 它可根据公式(3)进行估算^[16]:

$$\sigma_p = \frac{\lambda_c^4}{4\pi n^2 \tau c} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Delta\lambda}$$

式中 λ_c 、 τ 、 c 、 $\Delta\lambda$ 、 n 分别表示中心发射波长、荧光寿命、光速、荧光半宽高、折射率。玻璃样品参数(n 、 λ_c 、 $\Delta\lambda$ 、 τ 、 σ_p)的值列于表 1, 从表中可以看出 Bi 单掺钛酸盐玻璃的中 Bi 离子在 1320 nm 处的 σ_p 比掺 Bi 的钨酸盐, 磷酸盐都要大。这可能是由 TiO₂ 玻璃基质中较高的折射率引起的。

表 1 玻璃样品光学参数
Table 1 Optical parameters of Bi doped various glasses

Samples	<i>n</i>	λ_c /nm	$\Delta\lambda$ /nm	τ /μs	$\sigma_p/(\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$
50TiO ₂ -25BaO-15SiO ₂ -5B ₂ O ₃ -5Al ₂ O ₃ -1.5Bi ₂ O ₃	2.00	1320	200	420	1.12
90.5GeO ₂ -9BaOAl ₂ O ₃ -0.5Bi ₂ O ₃ ^[17]	1.66	1290	210	609	0.96
85P ₂ O ₅ -15Al ₂ O ₃ -1Bi ₂ O ₃ ^[16]	1.53	1300	300	500	1.00

$\sigma_p \times \tau$ 的值是评价光纤放大器的带宽性能和增益性能的重要参数。 $\sigma_p \times \tau$ 与激光阈值成反比^[16]; 样品 1.5Bi $\sigma_p \times \tau$ 值为 $4.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ s}$, 比 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ($1.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$)^[17]大。因此 Bi/Tm 共掺杂的钛酸盐玻璃是可以用于覆盖整个石英光纤通信波段光纤放大器的良好材料。

3 结论

在 808 nm 激发下, Bi/Tm 共掺的 $\text{TiO}_2\text{-BaO-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 玻璃中来自 $\text{Tm}^{3+}:\ ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁的荧光获得显著的增强, 还观察到了来自 $\text{Tm}^{3+}:\ ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁的荧光淬灭。在 980 nm 激发下, Bi/Tm 共掺玻璃中观察到 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁荧光($\sim 1810 \text{ nm}$), 这都归因于活性 Bi 离子和 Tm 离子之间的能量传递。Bi \rightarrow Tm 间的能量传递以电偶极-偶极相互作用为主, 其能量传递效率高达 $\sim 60\%$ 。在 808 nm 激发下, 由于 Bi 离子和 Tm^{3+} 的荧光叠加, Bi/Tm 共掺玻璃获得了从 1100~1600 nm 的宽带发光。Bi/Tm 共掺钛酸盐玻璃可用于制备超宽带光放大器。

参考文献:

- [1] Hughes M, Suzuki T, Ohishi Y. Advanced bismuth-doped lead-germanate glass for broadband optical gain devices. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2008, **25**(3): 1380–1386.
- [2] Xiao Z, Serna R, Afonso C N, *et al.* Broadband infrared emission from Er-Tm: Al_2O_3 thin films. 2005, *Appl. Phys. Lett.*, **87**(11): 111103.
- [3] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, *et al.* Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(17): 1998–2000.
- [4] Huang L, Jha A, Shen S, *et al.* Broadband emission in $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ codoped tellurite fiber. *Opt. Express*, 2004, **12**(18): 2429–2434.
- [5] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, *et al.* Broadband infrared luminescence from $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ glasses for super-broadband optical amplification. *Opt. Express*, 2005, **13**(18): 6892–6898.
- [6] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y, *et al.* Near infrared broadband emission of bismuth-doped r-aluminophosphate glass. *Opt. Express*, 2005, **13**(5): 1628–1634.
- [7] Razdobreev I, Bigot L. On the multiplicity of bismuth active centers in germano-aluminosilicate perform. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(6): 973–977.
- [8] Fujimoto Y, Nakatsuka M. Optical amplification in bismuth-doped silica glass. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(19): 3325–3326.
- [9] McCumber D E. Theory of photon-terminated optical masers. *Phys. Rev.*, 1964, **134**(2A): A299–A306.
- [10] Dexter D L, Seitz F, Turnbull D, eds. Solid State Physics. New York: Academic, 1958, **6**(8): 353–361.
- [11] Ruan J, Dong G P, Liu X F, *et al.* Enhanced broadband near-infrared emission and energy transfer in Bi-Tm-codoped germanate glasses for broadband optical amplification. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(16): 2486–2488.
- [12] Zhou B, Lin H, Chen B J, *et al.* Superbroadband near-infrared emission in Tm-Bi codoped sodium-germanium-gallate glasses. *Opt. Express*, 2011, **19**(7): 6514–6523.
- [13] Dai N L, Xu B, Jiang Z W, *et al.* Effect of Yb^{3+} concentration on the broadband near-infrared luminescence and optical amplification in Yb/Bi ions co-doped silica-based glasses. *Opt. Express*, 2010, **18**(18): 18642–18648.
- [14] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5): 836–850.
- [15] Inokuti M, Hirayama F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(6): 1978–1989.
- [16] Qiu J R, Peng M Y, Ren J J, *et al.* Novel Bi-doped glasses for broadband optical amplification. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**(12): 1235–1239.
- [17] Peng M Y, Qiu J, Chen D P, *et al.* Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses. *J. Opt. Lett.*, 2005, **30**(18): 2433–2435.