

Er³⁺/Tm³⁺ 共掺 TeO₂-ZnO-Na₂O 玻璃的近红外光谱特性及能量传递机理

殷丹丹^{1,2} 周亚训^{1,2} 郑世超^{1,2} 徐星辰^{1,2} 王训四^{1,2} 戴世勋^{1,2}

(¹ 宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)
(² 宁波大学红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要 采用高温熔融退火法制备了一系列 Er³⁺/Tm³⁺ 共掺碲酸盐玻璃, 通过测量玻璃样品的热差扫描 (DSC) 曲线、吸收光谱、荧光光谱和荧光衰减曲线, 结合计算 Tm³⁺ 离子的 Judd-Ofelt 强度参数、自发辐射跃迁几率和辐射寿命等光谱参数, 对 800 nm 激光二极管 (LD) 抽运下 Tm³⁺ 离子的 1.85 μm 波段红外光谱特性进行了研究。结果显示, Er³⁺/Tm³⁺ 共掺碲酸盐玻璃具有良好的热稳定性, 并随着玻璃中 Tm³⁺ 离子掺杂浓度的增加, Er³⁺ 离子 1.53 μm 波段荧光强度迅速减小, 而 Tm³⁺ 离子 1.85 μm 波段荧光强度相应增大。对 Tm³⁺ 离子的 1.85 μm 波段发光过程分析表明, Tm³⁺ 离子红外荧光强度的增强归结于 Tm³⁺:³H₄ → Er³⁺:⁴I_{9/2}、Er³⁺:⁴I_{11/2} → Tm³⁺:³H₅ 及 Er³⁺:⁴I_{13/2} → Tm³⁺:³F₄ 能级间能量传递的结果, 由此进一步计算了能量传递微观系数、临界半径和声子贡献比。研究表明, Er³⁺/Tm³⁺ 共掺碲酸盐玻璃有望作为 1.85 μm 波段光纤激光器的候选材料。

关键词 光纤光学; 碲酸盐玻璃; Er³⁺/Tm³⁺ 共掺; 1.85 μm 波段红外荧光; 能量传递

中图分类号 TQ174 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0906001

Near-Infrared Spectroscopic Properties and Energy Transfer Mechanism of Er³⁺/Tm³⁺-Codoped TeO₂-ZnO-Na₂O Glasses

Yin Dandan^{1,2} Zhou Yaxun^{1,2} Zheng Shichao^{1,2} Xu Xingchen^{1,2}
Wang Xunsi^{1,2} Dai Shixun^{1,2}

(¹ College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)
(² Laboratory of Infrared Material and Devices, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract A series of Er³⁺/Tm³⁺ codoped tellurite glasses are prepared using the high-temperature melt-quenching method and the 1.85 μm band infrared spectroscopic properties of Tm³⁺ under the 800 nm LD excitation are investigated by measuring the differential scanning calorimeter (DSC) curves, absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence decay curves of glass samples, together with the calculations of the Judd-Ofelt intensity parameters, spontaneous radiative transition rates and radiative lifetimes of Tm³⁺ ions. The results show that the Er³⁺/Tm³⁺ codoped tellurite glasses have good thermal stability and the 1.53 μm band fluorescence intensity of Er³⁺ ions decreases rapidly, while the 1.85 μm band fluorescence intensity of Tm³⁺ ions increases accordingly with the increase of Tm³⁺ ion doping concentration. The analysis of 1.85 μm band luminescence processes indicates that the improvement of the infrared fluorescence intensity of Tm³⁺ can be attributed to the comprehensive energy transfers of Tm³⁺:³H₄ → Er³⁺:⁴I_{9/2}, Er³⁺:⁴I_{11/2} → Tm³⁺:³H₅, and Er³⁺:⁴I_{13/2} → Tm³⁺:³F₄, and the micro-parameters, critical radius and phonon contribution for the above energy transfer processes are calculated and analyzed further. The research demonstrates that the Er³⁺/Tm³⁺ codoped tellurite glass is a promising host material applied for the 1.85 μm band fiber lasers.

Key words fiber optics; tellurite glass; Er³⁺/Tm³⁺ codoping; 1.85 μm band infrared fluorescence; energy transfer

OCIS codes 060.3510; 160.3380; 300.6360

收稿日期: 2013-03-01; 收到修改稿日期: 2013-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(61178063)、浙江省研究生创新科研项目(YK2010048)、宁波大学王宽诚幸福基金、胡岚优秀博士基金

作者简介: 殷丹丹(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事碲酸盐玻璃的近中红外光谱特性方面的研究。

E-mail: YDD.1986@163.com

导师简介: 周亚训(1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事光纤通信方面的研究。E-mail: zhouyaxun@nbu.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

由于在医疗、激光遥感、光纤探测以及大气污染监测等领域有着广泛的应用前景,稀土离子掺杂的 $2.0\ \mu\text{m}$ 近红外波段激光器引起人们的极大关注^[1-3]。为实现 $2.0\ \mu\text{m}$ 近红外波段区域的激光发射,目前主要采用三价稀土 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级间的辐射跃迁(约 $1.85\ \mu\text{m}$)和 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级间的辐射跃迁(约 $2.0\ \mu\text{m}$)。然而, Ho^{3+} 离子的 $2.0\ \mu\text{m}$ 近红外波段荧光无法通过当前商用的 $980\ \text{nm}$ 或 $800\ \text{nm}$ 的激光二极管(LD)直接抽运实现,需要引入其他稀土离子共掺,例如 Yb^{3+} 离子作为其敏化剂。而 Tm^{3+} 离子对于 $800\ \text{nm}$ 波段具有较宽的吸收波长范围、较大的吸收截面以及相对较长的激发态寿命,因此其 $1.85\ \mu\text{m}$ 近红外波段荧光可以直接采用 $800\ \text{nm}$ 的 LD 抽运实现。另外,引入三价稀土 Er^{3+} 离子作为敏化剂,通过 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子相应能级间基于声子辅助的非共振能量传递过程^[4],还可以进一步增加 $^3\text{F}_4$ 荧光能级上的 Tm^{3+} 离子数,从而增强 $1.85\ \mu\text{m}$ 波段的荧光发射强度。目前,采用 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺方式已是获得近红外和可见波段发光的一种有效手段^[5-6]。

相比于氟化物、卤化物和硫化物玻璃,作为一类氧化物玻璃,硝酸盐玻璃易于制备且具有较高的稀土离子溶解性、较高的折射率、较低的声子能量、良好的物化性能以及在 $0.4\sim 6\ \mu\text{m}$ 波长范围具有较高的红外透过率等一系列特点,一直被认为是稀土离子掺杂和制作光学器件较为理想的玻璃基质。2009年,Zhou等^[6]研究了 $808\ \text{nm}$ 的 LD 抽运下 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃($\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ln}_2\text{O}_3$)的近红外波段($1.3\sim 1.8\ \mu\text{m}$)的光谱特性。同年,张鹏君等^[7]报道了 $980\ \text{nm}$ 的 LD 抽运下 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃($\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$)的可见波段发光现象。但迄今为止,针对 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃 $1.85\ \mu\text{m}$ 近红外波段光谱特性,尤其是能量传递机理等方面的研究还非常欠缺。

为此,本文研制了 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺组分为 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ 的硝酸盐玻璃,通过测量不同掺杂浓度下 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 离子的荧光光谱,着重研究了 $800\ \text{nm}$ 抽运光激励下该玻璃中 Tm^{3+} 离子的 $1.85\ \mu\text{m}$ 近红外波段光谱特性,深入分析了 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间的能量传递机理,计算得到了基于声子辅助的能量传递微观速率、相互作用临界半径和声子贡献比等微观参数。这对于进一步了解 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺情形下 Tm^{3+} 离子的 $1.85\ \mu\text{m}$ 波段的发

光过程以及 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间的能量传递机理,提高 $1.85\ \mu\text{m}$ 近红外波段光谱特性都有实际意义。

2 实 验

选取 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺摩尔组分为 $75\text{TeO}_2\text{-}15\text{ZnO-(9-x)Na}_2\text{O-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3$ ($x=0,0.5,1.0,1.5$)的硝酸盐玻璃为实验研究对象。样品的制备原料 TeO_2 、 ZnO 、 Na_2CO_3 、 Er_2O_3 和 Tm_2O_3 均为分析纯。组分 Na_2O 是以 Na_2CO_3 化合物引入,稀土掺杂离子 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 分别由 Er_2O_3 和 Tm_2O_3 氧化物引入。根据 Tm_2O_3 组分掺杂含量的不同,玻璃样品依次命名为 TZNT0、TZNT1、TZNT2 和 TZNT3。精确称量 $20\ \text{g}$ 的玻璃样品原料,经充分混合后倒入 $30\ \text{mL}$ 的刚玉坩埚中,置于 $900\ \text{℃}\sim 1000\ \text{℃}$ 硅碳棒电炉中熔融反应 $1\ \text{h}$ 。然后将熔融态的液体倒入预先加热的铜模中,成型后迅速移入精密温控马弗炉中进行退火,在 $300\ \text{℃}$ 附近保温 $2\ \text{h}$ 后,自然冷却至室温。将退火后的玻璃研磨抛光,制成 $\Phi 10\ \text{mm}\times 2.0\ \text{mm}$ 大小的样品,用于各项光谱测试。

玻璃样品密度测试采用阿基米德法,折射率测试采用 Sairon 公司 SPA-4000 型棱镜耦合仪,吸收光谱测试采用 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/vis/NIR 型分光光度计,测试范围为 $400\sim 2000\ \text{nm}$ 。样品的荧光光谱测量采用卓立汉光 Omni-3015 型红外单色仪(采用液氮制冷的 InSb 探测器),激发源为美国相干公司 Mira 900-D 型钛宝石飞秒激光器,激发波长为 $800\ \text{nm}$,激发功率为 $0.87\ \text{W}$ 。荧光寿命测试采用美国 Tektronix 公司 100M TDS1012 数字存储示波器,由示波器中衰减曲线读出,激励波长为 $800\ \text{nm}$ 。玻璃样品的热稳定性采用美国 TA Instruments 公司 Q2000 型差热扫描量热仪进行测试,温度范围为 $100\ \text{℃}\sim 550\ \text{℃}$ 。

3 结果与讨论

3.1 热稳定性分析

图 1 是实验测量到的 TZNT $_x$ ($x=0,1,2,3$) 玻璃样品的差热扫描(DSC)曲线,测量温度范围为 $100\ \text{℃}\sim 550\ \text{℃}$ 。由 DSC 曲线可以得到各玻璃样品的转变温度 T_g 、析晶起始温度 T_x 和 $\Delta T(T_x-T_g)$ 参数值,分别列于表 1 中。通常,玻璃样品的热稳定性能常用参数 ΔT 的大小来衡量^[8]。 ΔT 越大,控制光纤时不会产生析晶的可操作温度范围就越广,相应

的热稳定性能就越好。由表 1 可见,研制的 Er^{3+} 离子单掺 TZNT0 玻璃样品的 ΔT 为 $127.2\text{ }^\circ\text{C}$,与其他文献上的报道结果相一致^[9],而 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TZNT1~3 玻璃样品的 ΔT 则达到了 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,说明所研制的 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃具有比较理想的热稳定性,适合于后续光纤放大器和光纤激光器等方面的应用。

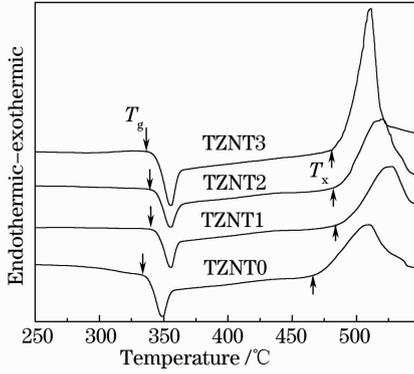


图 1 TZNT $_x$ ($x=0,1,2,3$)玻璃样品的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of TZNT $_x$ ($x=0,1,2,3$) glass samples

表 1 玻璃样品的热稳定性参数 T_g , T_x , ΔT 及折射率 n

Table 1 Thermal stability parameters T_g , T_x , ΔT and refractive index n of glass samples

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	n
TZNT0	339.0	466.2	127.2	2.042
TZNT1	345.7	485.1	139.4	2.039
TZNT2	345.1	483.3	138.2	2.037
TZNT3	344.6	486.2	141.6	2.036

3.2 吸收光谱和 Judd-Ofelt 分析

图 2 是实验测量到的 TZNT $_x$ ($x=0,1,2,3$) 玻璃样品在 $400\sim 2000\text{ nm}$ 波长范围内的吸收光谱。吸收光谱上的各吸收峰归因于 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的 $4f^N$ 电子组态间的跃迁,其中,峰值波长位于 1532 、 975 、 798 、 649 、 543 、 523 、 488 、 453 nm 的各吸收峰分别对应于 Er^{3+} 离子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 到激发态能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2}$ 的吸收跃迁,而峰值波长位于 1704 、 1209 、 793 、 687 、 466 nm 的各吸收峰则分别对应于 Tm^{3+} 离子从基态 $^3\text{H}_6$ 到激发态能级 $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{F}_3$ ($^3\text{F}_2$)、 $^1\text{G}_4$ 的吸收跃迁。同时看到, Tm^{3+} 离子在 793 nm 波长附近存在明显的吸收峰,且随着 Tm_2O_3 掺杂浓度的增加,对应 Tm^{3+} 离子的吸收峰强度也随之明显增强,因此研制的玻璃样品可以选择价格低廉的商用 800 nm 波长 LD 作为有效的抽运光源。由图 2 还可以看出,碲酸盐玻璃基质中 Tm^{3+} 离子的吸收峰

值位置和谱线形状与其在其他玻璃基质中的吸收情况相似^[10-11];随着 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的增加,吸收峰的峰值位置几乎不变。这说明 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的变化对于玻璃基质中各能级的斯塔克能级的位置影响不大。

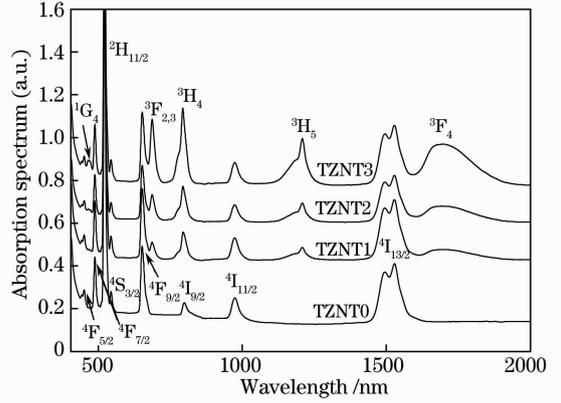


图 2 TZNT $_x$ ($x=0,1,2,3$)玻璃样品的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of TZNT $_x$ ($x=0,1,2,3$) glass samples

Judd-Ofelt 理论^[12-13] 常用来分析稀土离子 $4f^N$ 电子组态间的跃迁情况。根据实验测量到的吸收光谱, Tm^{3+} 离子由基态到激发态能级间的实验振子强度 F_{exp} , 可以根据下式计算得到^[12]:

$$F_{\text{exp}} = \frac{2.303 mc^2}{\pi e^2 N d \lambda^2} \int O(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

式中 e 和 m 分别表示电子电量和质量, c 为光速, $\bar{\lambda}$ 为吸收峰的中心波长, d 为样品厚度, N 为 Tm^{3+} 离子掺杂浓度, $O(\lambda)$ 为测量到的吸收光密度。

稀土离子 $4f^N$ 电子组态由 $|S, L, J\rangle$ 能级向 $|S', L', J'\rangle$ 能级发生电偶极吸收跃迁时的理论振子强度可由下式给出:

$$F_{\text{cal}} = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \times \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle S, L, J \| U^{\lambda} \| S', L', J' \rangle |^2, \quad (2)$$

式中 h 为普朗克常量, n 为玻璃样品折射率, $\frac{(n^2+2)^2}{9n}$ 为电偶极吸收跃迁的修正因子, J 为跃迁初态角动量, Ω_t ($t=2,4,6$) 为三个 Judd-Ofelt 强度参数, $| \langle S, L, J \| U^{\lambda} \| S', L', J' \rangle |^2$ 为吸收跃迁的约化矩阵元, 由相关文献查阅得到^[14]。

选取测量到的 Tm^{3+} 离子吸收光谱中的 $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{F}_3$ ($^3\text{F}_2$) 三个吸收峰, 对(1)式的实验振子强度与(2)式的理论振子强度进行最小二乘法拟合, 可以得到玻璃基质中 Tm^{3+} 离子的三个 Judd-Ofelt 强度参数 Ω_t ($t=2,4,6$), 其中用到的玻璃样品

折射率列于表 1 中。对于 Tm_2O_3 掺杂摩尔分数为 1.5% 的 TZNT3 硝酸盐玻璃样品, 计算得到的 Judd-Ofelt 强度参数分别为 $\Omega_2 = 3.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.61 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 拟合结果的均方根偏差为 0.16×10^{-6} 。由得到的三个 Judd-Ofelt 强度参数, 可以进一步计算得到 Tm^{3+} 离子的其他光谱参数, 如自发辐射跃迁几率、荧光分支比和辐射寿命。表 2 列出了 TZNT3 玻璃样品中

表 2 TZNT3 玻璃中 Tm^{3+} 的电偶极跃迁几率 A_{ed} 、磁偶极跃迁几率 A_{md} 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad}

Table 2 Calculated electric-dipole transition probability A_{ed} , magnetic-dipole transition probability A_{md} , branching ratio β and radiative lifetime τ_{rad} of Tm^{3+} in TZNT3 glass

Transition	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$	λ / nm	$A_{\text{ed}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}} / \text{s}^{-1}$	β	$\tau_{\text{rad}} / \text{ms}$
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.5374	0.7261	0.2382	1704	337.6		1	2.96
${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.1074	0.2314	0.6383	1209	354.7	134.2	0.982	2.01
${}^3\text{F}_4$	0.0913	0.1280	0.9276	4315	9.0		0.018	
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.2372	0.1090	0.5947	793	1950.7		0.911	0.47
${}^3\text{F}_4$	0.1292	0.1301	0.2055	1490	145.5		0.068	
${}^3\text{H}_5$	0.0131	0.4786	0.0093	2290	20.2	24.1	0.021	
${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.0000	0.3164	0.8497	687	3915.0		0.787	0.20
${}^3\text{F}_4$	0.0025	0.0005	0.1670	1130	146.5	161.0	0.062	
${}^3\text{H}_5$	0.6286	0.3458	0.0000	1550	748.8		0.150	
${}^3\text{H}_4$	0.0821	0.3536	0.2850	5552	5.5		0.001	

3.3 荧光光谱与能量传递

在 800 nm 的 LD 抽运下, 实验测量到的 TZNT x ($x=0, 1, 2, 3$) 硝酸盐玻璃样品在 1400~2100 nm 波长范围内的红外荧光光谱如图 3 所示。由图 3 可见, 在测量的波长范围内, 研制的 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃样品呈现出了两个红外发光峰, 分别对应于 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级间跃迁产生的 1.53 μm 波段荧光发射和 Tm^{3+} 离子 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 能级间跃迁产生的 1.85 μm 波段荧光发射。在 Er_2O_3 掺杂含量保持不变的情形下, 随着玻璃样品中 Tm_2O_3 掺杂含量的增加, Er^{3+} 离子的 1.53 μm 波

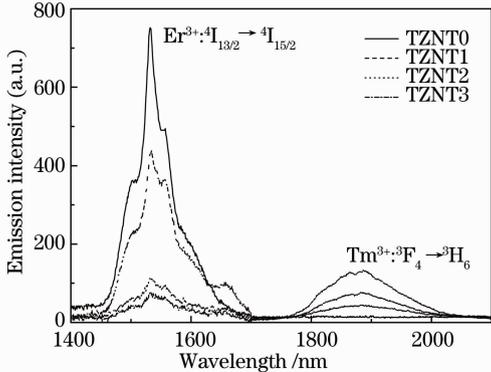


图 3 不同 Tm^{3+} 掺杂浓度下 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子荧光光谱
Fig. 3 Fluorescence spectra of Er^{3+} and Tm^{3+} under different Tm^{3+} concentrations

Tm^{3+} 离子各能级间的电偶极跃迁几率 (A_{ed}), 磁偶极跃迁几率 (A_{md}), 荧光分支比 (β) 及辐射寿命 (τ_{rad})。由表 2 可知, 相比于其他玻璃, 如硅酸盐玻璃^[15] 和氟化物玻璃^[16], 所研制的硝酸盐玻璃 $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 能级间的自发辐射跃迁几率更大, 达到了 337.6 s^{-1} , 意味着所研制的硝酸盐玻璃基质中更容易实现 1.85 μm 波段红外荧光发射。

段荧光强度迅速减弱, 而 Tm^{3+} 离子的 1.85 μm 波段荧光强度逐步增强, 说明玻璃样品中 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间发生了相互作用。分析显示, 这是由于 Er^{3+} 离子与 Tm^{3+} 离子相应能级间发生能量传递的结果, 如图 4 所示。

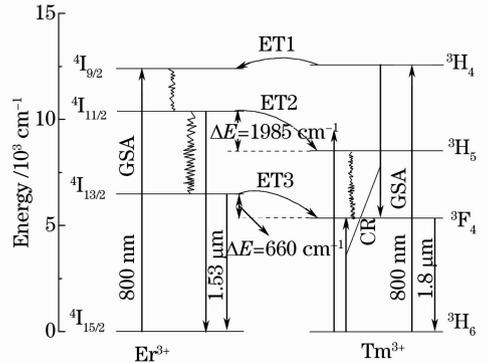


图 4 800 nm 抽运下 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子能级及能量转移示意图

Fig. 4 Energy level diagram and energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} under 800 nm pumping

在 800 nm LD 抽运下, Er^{3+} 离子通过基态吸收 (GSA) 过程由基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 能级激发至 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 能级, 然后迅速通过多声子弛豫过程无辐射返回到 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级直至 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级。当 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子返回到基

态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级时便发射出强烈的 $1.53\mu\text{m}$ 波段红外荧光。引入 Tm^{3+} 离子共掺后, Tm^{3+} 离子同样通过 GSA 过程由基态 $^3\text{H}_6$ 能级激发至 $^3\text{H}_4$ 能级。处于 $^3\text{H}_4$ 能级上的 Tm^{3+} 离子将通过以下两个主要过程进行弛豫: 一部分 Tm^{3+} 离子将与空间上临近的处于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子发生能量传递 (ET1): $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 + \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{9/2}$ 返回到基态 $^3\text{H}_6$, 而将处于基态的 Er^{3+} 离子激发至 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级。由图 2 吸收光谱可知, Tm^{3+} 离子 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 能级间跃迁间隔与 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 能级间跃迁间隔相当, 两者间可以发生共振的能量传递过程。这种能量传递过程不需要基质声子参与, 因此两者间的能量传递是非常有效的; 处于 $^3\text{H}_4$ 能级上的另一部分 Tm^{3+} 离子则通过与基态 $^3\text{H}_6$ 能级上 Tm^{3+} 离子发生交叉弛豫 (CR): $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4 + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$ 直接返回到 $^3\text{F}_4$ 能级。由于能量传递过程 ET1 及交叉弛豫过程 CR 的存在, 极大地减少了处于 $^3\text{H}_4$ 能级上的 Tm^{3+} 离子数, 因此研制的玻璃样品中很难观测到 Tm^{3+} 离子由 $^3\text{H}_4$ 能级向下面各能级的辐射跃迁所产生的红外荧光。

在 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺情形下, 通过能量传递过程 ET1 及 Er^{3+} 离子 GSA 过程激发至 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子数, 在向下弛豫至 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级及 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的过程中, 同时发生以下两种能量传递过程: 1) 处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的一部分 Er^{3+} 离子将与处于基态 $^3\text{H}_6$ 能级上的 Tm^{3+} 离子发生能量传递 (ET2): $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 \rightarrow \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_5$ 返回到基态 $^4\text{I}_{15/2}$, 而将处于基态 $^3\text{H}_6$ 上的 Tm^{3+} 离子激发至 $^3\text{H}_5$ 能级。 $^3\text{H}_5$ 能级上的 Tm^{3+} 离子将通过多声子弛豫过程快速返回到 $^3\text{F}_4$ 能级参与 $1.85\mu\text{m}$ 波段红外荧光发射; 2) 处于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的一部分 Er^{3+} 离子还将与处于基态 $^3\text{H}_6$ 能级上的 Tm^{3+} 离子发生能量传递 (ET3): $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 \rightarrow \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$ 返回到基态 $^4\text{I}_{15/2}$, 而将处于基态 $^3\text{H}_6$ 上的 Tm^{3+} 离子激发至 $^3\text{F}_4$ 能级。由于 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级与 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级的间隔 (或失配度) 小于 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级与 Tm^{3+} 离子 $^3\text{H}_5$ 能级的间隔, 可以预见, 能量传递过程 ET3 要强于能量传递过程 ET2。显然, 能量传递过程 ET2 和 ET3 的存在, 将极大地减少 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上参与 $1.53\mu\text{m}$ 波段红外荧光发射的 Er^{3+} 离子数, 而参与 $1.85\mu\text{m}$ 波段红外荧光发射的 $^3\text{F}_4$ 能级上 Tm^{3+} 离

子数将相应地增加。随着玻璃中 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的增加, $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间的能量传递过程逐步增强。因此, Er^{3+} 离子的 $1.53\mu\text{m}$ 波段红外荧光强度显著减弱, 而 Tm^{3+} 离子的 $1.85\mu\text{m}$ 波段红外荧光发射强度得到提高。

图 5 是在 800nm 抽运光激励下实验测量到的 Er^{3+} 离子单掺 TZNT0 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 TZNT3 硝酸盐玻璃样品中 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子的 1532nm 波长荧光衰减曲线。由图 5 可见, 引入 Tm^{3+} 离子后 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上 Er^{3+} 离子荧光衰减明显加快, 而且其荧光衰减行为由单掺时的单指数衰减特征演变为共掺时的非单指数衰减特征, 表明 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间确实发生了有效的能量传递。由图 2 吸收光谱可知, Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 能级跃迁间隔约在 6530cm^{-1} , 而 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 能级跃迁间隔约在 5870cm^{-1} 。可见, Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级与 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{F}_4$ 能级相差为 660cm^{-1} , 这对于基质声子能量在 700cm^{-1} 左右的硝酸盐玻璃而言^[17], 只需要一个声子参与就可以补偿。因此, $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间的能量传递是非常容易发生的, 其能量传递效率^[18]

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{Er}}}{\tau_{\text{Er}}^0}, \quad (3)$$

式中 τ_{Er} 和 τ_{Er}^0 分别表示掺杂和未掺受主离子 Tm^{3+} 离子时 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的荧光寿命。由图 5 测量到的荧光寿命数据, 得到在 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺的 TZNT3 硝酸盐玻璃样品中, $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$ 能级间的能量传递效率达到了 61% 左右。

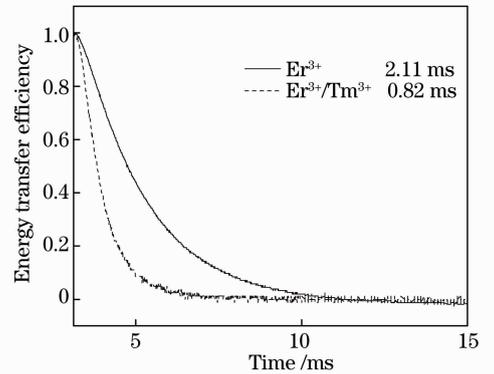


图 5 掺 Tm^{3+} 和未掺 Tm^{3+} 时硝酸盐玻璃 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ 能级的荧光衰减曲线

Fig. 5 Fluorescence decay curves of the $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ level in tellurite glasses doped with and without Tm^{3+}

3.4 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间能量传递机理及微观参数
如前所述, 在 800nm 抽运下, 通过 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$

$\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$ (ET3) 以及 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_5$ (ET2) 能级间的能量传递过程, 将进一步增加 $^3\text{F}_4$ 能级上 Tm^{3+} 离子数, 从而提高 1.85 μm 波段的红外荧光强度。因此, 有必要对它们的能量传递机理做深入分析。

稀土离子间的能量传递机理一般是基于电偶极-电偶极相互作用, 根据 Dexter 共振能量传递理论^[19], 施主离子(D)和受主离子(A)之间发生共振能量传递时, 其能量传递速率可以表示为

$$W_{\text{DA}} = \frac{C_{\text{DA}}}{R^6}, \quad (4)$$

式中 R 表示施主离子与受主离子间的相互作用距离, C_{DA} 表示能量传递微观系数, 单位为 cm^6/s , 定义为

$$C_{\text{DA}} = \frac{R_{\text{C}}^6}{\tau_{\text{D}}}, \quad (5)$$

式中 τ_{D} 表示施主离子的能级寿命, R_{C} 表示发生能量传递时施主离子与受主离子间的临界半径,

$$R_{\text{C}}^6 = \frac{6c\tau_{\text{D}}g_{\text{low}}^{\text{D}}}{(2\pi)^4 n^2 g_{\text{up}}^{\text{D}}} S_{\text{DA}}(\lambda) = \frac{6c\tau_{\text{D}}g_{\text{low}}^{\text{D}}}{(2\pi)^4 n^2 g_{\text{up}}^{\text{D}}} \int \sigma_{\text{emi}}^{\text{D}}(\lambda) \sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda, \quad (6)$$

式中 c 是光速, n 是玻璃基质折射率, g_{up}^{D} 和 $g_{\text{low}}^{\text{D}}$ 分别表示施主离子上、下能级的简并度, $\sigma_{\text{emi}}^{\text{D}}$ 和 $\sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}$ 分别表示施主离子的发射截面和受主离子的吸收截面, S_{DA} 表示施主离子与受主离子间的重叠积分。

当施主离子和受主离子发生能量传递的相应能级间存在着能量失配 ΔE , 这时施主离子和受主离子间能量传递过程的实现需要玻璃基质声子参与, 即是一种基于声子参与辅助的非共振能量传递过程。对于声子辅助下的非共振能量传递, 根据 Miyakawa 等^[20] 提出的非共振能量传递理论, (6) 式中施主离子与受主离子间的重叠积分 S_{DA} 应由一系

列施主离子的声子发射边带与受主离子的声子吸收边带间的积分和得到:

$$S_{\text{DA}}(\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{k=0}^N \int \sigma_{\text{emi}(m-p_{\text{homon}})}^{\text{D}}(\lambda) \sigma_{\text{abs}(k-p_{\text{homon}})}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda, \quad (7)$$

式中 $\sigma_{\text{emi}(m-p_{\text{homon}})}^{\text{D}}$ 和 $\sigma_{\text{abs}(k-p_{\text{homon}})}^{\text{A}}$ 分别表示施主离子的 m 与声子发射边带截面的差和受主离子的 k 与声子吸收边带截面的差, N 表示能量传递过程中参与的声子数总和 ($N = m + k$)。施主离子的 m 与声子发射边带截面的差和受主离子的 k 与声子吸收边带截面的差可由实验测量到的施主离子零声子受激发射截面 $\sigma_{\text{emi}(\text{expt})}^{\text{D}}$ 和受主离子零声子吸收截面 $\sigma_{\text{abs}(\text{expt})}^{\text{A}}$ 估算得到^[21]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{emi}(m-p_{\text{homon}})}^{\text{D}}(\lambda) &= \exp[-(2\bar{n}+1)s_0] \frac{s_0^m}{m!} (\bar{n}+1)^m \sigma_{\text{emi}(\text{expt})}^{\text{D}}(\lambda_m^+), \quad (8) \\ \sigma_{\text{abs}(k-p_{\text{homon}})}^{\text{A}}(\lambda) &= \exp[-2\bar{n}s_0] \frac{s_0^k}{k!} (\bar{n})^k \sigma_{\text{abs}(\text{expt})}^{\text{A}}(\lambda_k^-), \quad (9) \end{aligned}$$

式中 s_0 是电子-声子耦合的 Huang-Rhys 因子, $\bar{n} = 1/\{\exp[\hbar\omega_0/(kT)] - 1\}$ 表示温度 T 时的声子平均占有率, $\lambda_m^+ = 1/(1/\lambda - m\hbar\omega_0)$ 表示施主离子发射 m 声子后对应的截面波长, $\lambda_k^- = 1/(1/\lambda + k\hbar\omega_0)$ 表示受主离子吸收 k 声子后对应的截面波长, $\Delta E = (m+k)\hbar\omega_0$ 。

为简单起见, 忽略能量传递过程中受主离子的声子吸收 (即 $k=0$), 只考虑施主离子的声子发射 (这时 $m=N$), 则对于声子辅助情形下的非共振能量传递过程, 可以得到施主离子与受主离子间的能量传递速率 W_{DA} 、能量传递微观系数 C_{DA} 和临界半径 R_{C} ^[21]:

$$W_{\text{DA}} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2 R^6} \frac{g_{\text{low}}^{\text{D}}}{g_{\text{up}}^{\text{D}}} \sum_{N=0}^{\infty} \exp[-(2\bar{n}+1)s_0] \frac{s_0^N}{N!} (\bar{n}+1)^N \times \int \sigma_{\text{emi}(\text{expt})}^{\text{D}}(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs}(\text{expt})}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda, \quad (10)$$

$$C_{\text{DA}} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{low}}^{\text{D}}}{g_{\text{up}}^{\text{D}}} \sum_{N=0}^{\infty} \exp[-(2\bar{n}+1)s_0] \frac{s_0^N}{N!} (\bar{n}+1)^N \times \int \sigma_{\text{emi}(\text{expt})}^{\text{D}}(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs}(\text{expt})}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda, \quad (11)$$

$$R_{\text{C}}^6 = C_{\text{DA}} \tau_{\text{D}}. \quad (12)$$

玻璃样品中掺杂施主离子和受主离子的零声子吸收截面和受激发射截面, 可以由实验测量到的吸收光谱结合 McCumber 理论计算得到^[22]:

$$\sigma_{\text{abs}(\text{expt})}(\lambda) = \frac{2.303}{Nd} O(\lambda), \quad (13)$$

$$\sigma_{\text{emi}(\text{expt})}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}(\text{expt})}(\lambda) \frac{z_{\text{low}}}{z_{\text{up}}} \exp[(\epsilon - h\nu)/(kT)], \quad (14)$$

式中 z_{low} 和 z_{up} 分别为低能级和高能级的配分函数, ϵ 表示与温度有关的激发能量, ν 为光波频率, k 为玻尔兹曼常数, T 为样品温度, 其他参数同(1)式。

依据上面式子, 计算得到的 TZNT3 碲酸盐玻璃样品中 Tm^{3+} 离子 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 能级间跃迁的受激发射截面和 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 能级间跃迁的吸收截面、 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级间跃迁的受激发射截面和 Tm^{3+} 离子 ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ 能级间跃迁的吸收截面, 以及 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级间跃迁的受激发射截面和 Tm^{3+} 离子 ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 能级间跃迁的吸收截面如图 6~8 所示。受激发射截面是衡量增益材料激光性能优劣的一个重要参数, 它随着玻璃基质折射率的增大而增大, 因为高折射率能够增强稀土离子格点处的局域晶体场, 从而导致较强的辐射跃迁。由图 8 可见, 碲酸盐玻璃中 Tm^{3+} 离子 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 能级间跃迁的受激发射峰值截面达到了 $0.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 这要大于其在硅酸盐^[15] 和氟化物^[16] 玻璃中的相对值。

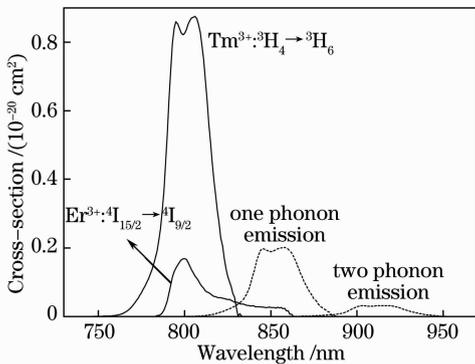


图 6 实线为 Tm^{3+} 离子发射截面和 Er^{3+} 离子吸收截面谱, 虚线为 Tm^{3+} 离子单声子和双声子发射边带

Fig. 6 Solid lines are emission cross-section of Tm^{3+} and absorption cross-section of Er^{3+} , dash lines are one-phonon and two-phonon emission sidebands of Tm^{3+}

由图 6~8 的截面谱数据, 依据(10)~(12)式, 计算得到的 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子相应能级间能量传递的相关微观参数如表 3 所示。由表 3 结果可以看出, $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_4 \rightarrow \text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{9/2}$ 能级间能量传递过程 (ET1) 的实现基本上不需要声子参与, 因此这是一种共振的能量传递过程, 与前面的定性分析相吻合。而 $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : {}^3\text{F}_4$ 和 $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_5$ 能级间能量传递过程的实现是需要声子参与的, 因此这是一种基于声子参与辅助的非共振能量传递过程。其中, $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : {}^3\text{F}_4$ 能级

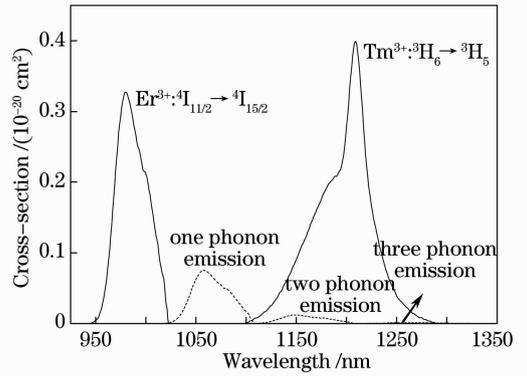


图 7 实线为 Er^{3+} 离子发射截面和 Tm^{3+} 离子吸收截面谱, 虚线为 Er^{3+} 离子单、双和三声子发射边带

Fig. 7 Solid lines are emission cross-section of Er^{3+} and absorption cross-section of Tm^{3+} , dash lines are one-phonon, two-phonon and three-phonon emission sidebands of Er^{3+}

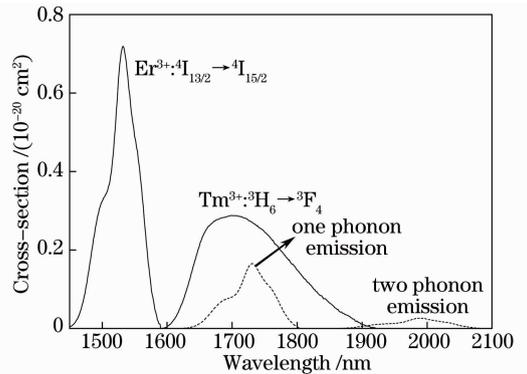


图 8 实线为 Er^{3+} 离子发射截面和 Tm^{3+} 离子吸收截面谱, 虚线为 Er^{3+} 离子单声子和双声子发射边带

Fig. 8 Solid lines are emission cross-section of Er^{3+} and absorption cross-section of Tm^{3+} , dash lines are one-phonon and two-phonon emission sidebands of Er^{3+}

间的能量传递 (ET3) 几乎是由单声子参与辅助完成的, 在整个能量传递实现过程中贡献了 99.9%, 而 $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_5$ 能级间的能量传递 (ET2) 则主要是由双声子参与辅助完成的, 所占贡献比为 63.8%。显然, 相对于需要双声子参与的能量传递过程 ET2, 只需要单声子参与的能量传递过程 ET3 更容易实现, 这可由表征能量传递过程强弱的能量传递微观系数值的大小得到进一步说明。对于 $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : {}^3\text{F}_4$ 能级间的能量传递, 能量传递系数为 $10.3 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$, 相比 $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_5$ 能级间的能量传递系数 ($0.39 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$) 大了 26 倍左右。

表 3 TZNT3 玻璃中 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 间的能量传递微观参数

Table 3 Energy transfer microscopic parameters between $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ in TZNT3 glass

Energy transfer	N (number of phonons) phonon assisted /%			Transfer coefficient $C_{DA}/(10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$	R_c/nm	
$\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 \rightarrow \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{9/2}$ (ET1)	0	1	2	3	8.49	0.92
$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_5$ (ET2)	94.5	5.5	0	0	0.39	0.76
$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$ (ET3)	0	33.9	63.8	2.3	10.30	1.16
	0	99.9	0.1	0		

4 结 论

研制得到了 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺组分为 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ 的碲酸盐玻璃,研究了该玻璃的热稳定性性能和红外波段的光谱特性,计算了 Tm^{3+} 离子的 Judd-Ofelt 强度参数、自发辐射跃迁几率、寿命和荧光分支比。结果显示,所研制的 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃具有良好的热稳定性。在 800 nm 的 LD 激发下,随着 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的增加, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级间跃迁发射的 1.53 μm 波段荧光强度迅速减小,而 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级间跃迁发射的 1.85 μm 波段荧光强度相应增大。分析表明,这主要归因于 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级与 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级间能量传递增强的结果。进一步计算显示, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级与 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级间的能量传递主要是基于单声子参与辅助的非共振能量传递过程,在该能量传递过程中单声子参与的贡献达到了 99.9%,传递系数为 $10.3 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$,相应能级间的能量传递效率为 61%。以上研究表明, $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃有望作为医疗诊断和遥感等领域的 1.85 μm 波段光纤激光器的候选材料。

参 考 文 献

- 1 B Richards, A Jha, Y Tsang, *et al.*. Tellurite glass lasers operating close to 2 μm [J]. *Laser Phys Lett*, 2010, 7(3): 177-193.
- 2 Li Chenxia, Yu Congcong, Zhang Puyang, *et al.*. Upconversion luminescence of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride silicate glass ceramics[J]. *Chinese J Lasers*, 2008, 35(52): 288-292.
李晨霞, 于聪聪, 张璞阳, 等. $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-BaF}_2$ 微晶玻璃上转换发光研究[J]. *中国激光*, 2008, 35(52): 288-292.
- 3 Xu Xingchen, Zhou Yaxun, Dai Shixun, *et al.*. Mid-infrared luminescence and energy transfer mechanism of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped tellurite glasses[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(10): 1006002.
徐星辰, 周亚训, 戴世勋, 等. $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的中红外发光及能量传递机理[J]. *中国激光*, 2012, 39(10): 1006002.
- 4 Y Tian, R R Xu, L L Hu, *et al.*. 2.7 μm fluorescence radiative dynamics and energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} ions in fluoride glass under 800 nm and 980 nm excitation[J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2011, 113(1): 87-95.

- 5 R R Xu, Y Tian, M Wang, *et al.*. Investigation on broadband near-infrared emission and energy transfer in $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ codoped germanate glasses[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(3): 299-302.
- 6 D C Zhou, Z G Song, G W Chi, *et al.*. NIR broadband luminescence and energy transfer in $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ -co-doped tellurite glasses[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 481(1-2): 881-884.
- 7 Zhang Pengjun, Dai Shixun, Wang Yanling, *et al.*. Luminescence and mechanism of energy transfer of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped tellurite glass[J]. *Chin J Lumin*, 2009, 30(6): 744-749.
张鹏君, 戴世勋, 王艳玲, 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃光谱特性及能量传递[J]. *发光学报*, 2009, 30(6): 744-749.
- 8 Wang Yanling, Dai Shixun, Xu Tiefeng, *et al.*. Thermal characteristics and optical band gap properties of $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(9): 1751-1757.
王艳玲, 戴世勋, 徐铁峰, 等. $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的热学特性及光学带隙研究[J]. *光学学报*, 2008, 28(9): 1751-1757.
- 9 J S Wang, E M Vogel, E Snitzer. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices [J]. *Opt Mater*, 1994, 3(3): 187-203.
- 10 Han Wanlei, Jia Yutao, Song Yinglin, *et al.*. Characters of luminescence from $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ tri-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(2): 0216001.
韩万磊, 贾玉涛, 宋瑛林, 等. $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧化物玻璃陶瓷的发光特性[J]. *光学学报*, 2011, 31(2): 0216001.
- 11 Wu Yi, Xu Tiefeng, Shen Xiang, *et al.*. Influence of Silver nanoparticles on the upconversion properties in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped bismuth germanate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(7): 0730002.
吴一, 徐铁峰, 沈祥, 等. 银纳米颗粒对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铋碲酸盐玻璃上转换发光性能的影响[J]. *光学学报*, 2011, 31(7): 0730002.
- 12 B R Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys Rev*, 1962, 127(3): 750-761.
- 13 G S Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *Chem Phys*, 1962, 37(3): 511-520.
- 14 N Spector, R Reisfeld, L Boehm, *et al.*. Eigen states and radiative transition probabilities for $\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$ in phosphate and tellurite glasses[J]. *Chem Phys Lett*, 1977, 49(1): 49-53.
- 15 Li Maohe, Hu Hefang, Qi Changhong, *et al.*. A method to calculate the emission cross section of rare-earth ions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, 21(5): 626-629.
李毛和, 胡和方, 祁长鸿, 等. 一种稀土离子发射截面的计算方法[J]. *光学学报*, 2001, 21(5): 626-629.
- 16 G G Bai, Y Y Guo, K F Li, *et al.*. 1.8 μm spectroscopic properties of Tm^{3+} doped silicate glass[J]. *J Chin Ceramic Soc*, 2011, 39(1): 139-142.
- 17 Y X Zhou, J Wang, S X Dai, *et al.*. Improvement of $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Ce}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$ energy transfer rate in $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ glasses[J]. *J Lumin*, 2009, 129(1): 1-5.
- 18 R Balda, J Fernández, J M Fernández-Navarro, *et al.*. Study of broadband near-infrared emission in $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ codoped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO}$ glasses[J]. *Opt Exp*, 2009, 17(11): 8781-8788.
- 19 D L Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids[J]. *J Chem Phys*, 1952, 21(5): 836-850.

20 T Miyakawa, D L Dexter. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids[J]. Phys Rev B, 1970, 1(7): 2961-2969.
 21 L V G Tarelho, L Gomes, I M Ranieri, *et al.*. Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes

in rare-earth-doped crystals[J]. Phys Rev B, 1997, 56(22): 14344-14351.
 22 D E McCumber. Theory of phonon-terminated optical masers[J]. Phys Rev, 1964, 134(2A): 299-306.

栏目编辑: 韩峰

宽频时域太赫兹雷达

宽频时域太赫兹雷达具有极高的距离分辨能力和信噪比,对于电磁对抗、目标识别和电磁隐身等领域具有十分重要的意义。近年来美、德、丹麦等国相继开展太赫兹雷达研究。目前我国对太赫兹雷达的研究仍处于空白阶段。采用飞秒激光振荡器作为抽运源,首次实现了基于全光导天线的宽频时域太赫兹雷达。并以坦克缩比模型作为被测物体,获得了 360° 太赫兹雷达散射截面(RCS)分布。

如图 1 所示,搭建成型的紧缩场结构太赫兹 RCS 雷达具有 $0\sim 1$ THz 的频谱宽度,经准直扩束后太赫兹光束全高宽为 92 mm。

图 2(a)为频率平均化的坦克模型 RCS 角度分布(单位: dB)。在 90° 与 270° ——两个坦克侧面——RCS 明显大于其他角度。图 2(b)为全方位角下坦克缩比模型太赫兹 RCS 分布的 3 个单频结果,单频 RCS 的角分辨率均明显高于平均化的结果。图 2(b)表明高频率下 RCS 随角度的变化比低频率更敏感,这与多表面物体的电磁波散射的频率相关这一特点相符合。

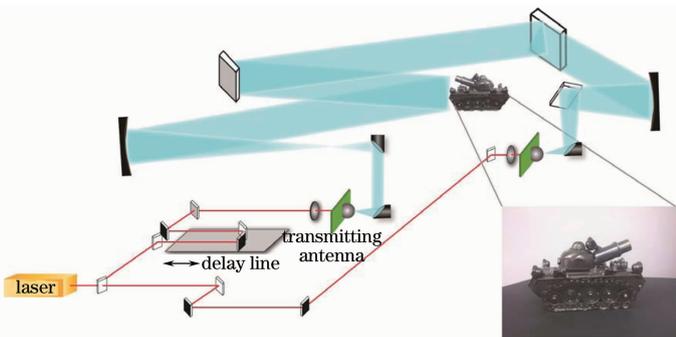


图 1 太赫兹时域雷达系统示意图
 Fig. 1 Schematic diagram of THz time-domain radar cross section setup

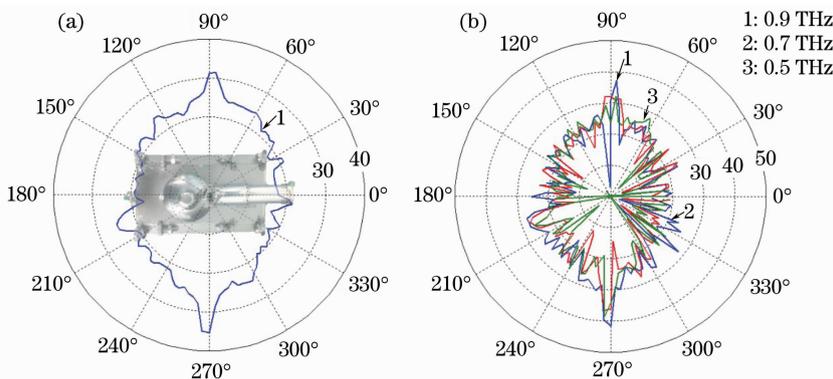


图 2 (a) 坦克模型在不同方位角下的频率平均化雷达散射截面;

(b) 坦克模型在 0.5, 0.7 和 0.9 THz 3 个频率下的单频方位角 RCS 结果

Fig. 2 (a) Frequency-averaged RCS of tank model at different polar angles; (b) frequency-resolved polar RCS of tank model for frequencies of 0.5, 0.7 and 0.9 THz

对比 2007 年崔铁军等给出的太赫兹 RCS 理论计算结果,本实验系统在探测频带和目标逼真度等方面具有优势。而与微波缩比模型测量结果相比,太赫兹 RCS 的灵敏度、频谱宽度和角分辨能力均明显提高,且有两项显著突破:1) 由微波延伸至太赫兹波段,简化了模型制备、场地配套和系统搭建;2) 由单频扫频探测升级至时域探测,提高了系统的信噪比和距离分辨能力。

梁达川 谷建强 韩家广 田震 欧阳春梅 何明霞 张伟力

(天津大学太赫兹研究中心,天津 300072)

* E-mail: gjq@tju.edu.cn

收稿日期: 2013-06-26; 收到修改稿日期: 2013-07-16