

掺铥钬离子碲锗酸盐玻璃 2 μm 发光性能研究

王震, 谢文青, 豆奥举, 华有杰, 叶仁广, 蔡沐之, 徐时清, 张军杰*

中国计量大学光电材料与器件研究院, 浙江 杭州 310018

摘要 采用高温熔融法制备了 Tm^{3+} 离子单掺杂及 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的碲锗酸盐玻璃, 并研究了其在 2 μm 波段的发光性能。在 808 nm 激光二极管泵浦下, 在 Tm^{3+} 单掺杂的碲锗酸盐玻璃中获得了 1.81 μm 波长的荧光, 荧光的半峰全宽达 211 nm, 发射截面为 $6.32 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。在 980 nm 激光二极管泵浦下, 在 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的碲锗酸盐玻璃中获得了 2.03 μm 波长的荧光, 荧光的最大半峰全宽为 170 nm, 发射截面为 $3.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。研究结果表明, 稀土离子掺杂的碲锗酸盐玻璃不仅具有优良的物化性能, 而且具有优良的中红外 2 μm 发光性能, 在中红外超短脉冲激光玻璃光纤材料领域具有潜在的应用价值。

关键词 材料; 碲锗酸盐玻璃; 稀土离子掺杂; 2 μm 发光性能; 中红外发光

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1003004

2 μm Fluorescence Properties of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions Doped Tellurite-Germanate Glass

Wang Zhen, Xie Wenqing, Dou Aoju, Hua Youjie, Ye Renguang, Cai Muzhi,
Xu Shiqing, Zhang Junjie*

Institute of Optoelectronic Materials and Devices, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

Abstract In this paper, Tm^{3+} doped and $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite-germanate glasses were prepared by the high-temperature melting method, and their mid-infrared fluorescence performances at 2 μm were studied. The results showed that as for the Tm^{3+} doped tellurite-germanate glass pumped by the 808 nm laser diode, the full width at half maximum of its fluorescence at 1.81 μm was 211 nm and the corresponding emission cross-section was $6.32 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. In contrast, when the $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite-germanate glass pumped by the 980 nm laser diode, the widest fluorescence full width at half maximum of its fluorescence at 2.03 μm was 170 nm and the corresponding emission cross-section was $3.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. The research results demonstrate that the rare earth ions doped tellurite-germanate glass has not only the excellent physicochemical properties, but also the excellent fluorescence performances at 2 μm , which is one of the most promising gain materials for fiber lasers in the mid-infrared wavelength range.

Key words materials; tellurite-germanate glass; rare earth ions doping; 2 μm fluorescence performance; mid-infrared emission

OCIS codes 160.2750; 170.6280; 160.5690

1 引言

随着科技与社会的快速发展, 激光的应用越来越广, 国防与工业等领域对激光性能的要求不断提高。2 μm 波段激光在红外遥感、时间分辨光谱技术、光通讯、中红外超连续光谱学及远红外光谱学等领域具有 1 μm 波段激光所不具有的独特优势, 引

起了人们的重视^[1-2]。光纤材料是光纤激光器的核心部件。目前, 适用于中红外 2 μm 激光的玻璃光纤基质材料主要包括石英玻璃、氧化物玻璃(硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和硼酸盐玻璃)、重金属氧化物玻璃(碲酸盐玻璃和锗酸盐玻璃)以及非氧化物玻璃(氟化物玻璃和硫系玻璃)等。

尽管已在石英光纤中实现了 2 μm 波段千瓦级

收稿日期: 2020-05-07; 修回日期: 2020-05-20; 录用日期: 2020-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(U1909211)

* E-mail: jjzhang@cjlu.edu.cn

功率激光的输出,但由于石英基质材料具有高声子能量、低稀土离子掺杂浓度和低量子效率,尤其是窄增益线宽,因此在石英光纤中一直难以实现 $2\ \mu\text{m}$ 波段的飞秒脉冲激光输出。在硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和硼酸盐玻璃等氧化物玻璃中同样难以实现 $2\ \mu\text{m}$ 波段的宽带光谱输出和长荧光寿命,以及 $2\ \mu\text{m}$ 飞秒级超短脉冲激光输出。氟化物玻璃的声子能量低,有利于获得高效的 $2\ \mu\text{m}$ 发光,但氟化物玻璃的热学与化学稳定性较差,在实际使用中光纤脆性大,端面易潮解,其应用受到较大限制^[3]。对于硫化物玻璃光纤而言,其声子能量更低,但由于玻璃的物化与热学性能差,光纤损耗及抗激光损伤性能仍是目前需解决的难点问题^[4]。重金属氧化物玻璃主要包括碲酸盐玻璃和锗酸盐玻璃,具有组分可调性大、物化性能与抗析晶性能好、基质声子能量较低及易于拉制成光纤等优点,尤其在 $2\ \mu\text{m}$ 宽带调谐和 $2\ \mu\text{m}$ 超短脉冲激光输出方面,重金属氧化物玻璃材料具有宽且平坦的中红外增益图谱等潜在优势。碲酸盐玻璃具有较宽的形成区,但玻璃熔点以及玻璃转变温度较低,故光纤抗激光损伤阈值较低,光纤易发生热破坏效应^[5]。与碲酸盐玻璃相比,锗酸盐玻璃的熔点和玻璃转变温度远高于碲酸盐玻璃,但高温拉丝时光纤内部易产生析晶现象^[6]。碲锗酸盐玻璃结合了碲酸盐和锗酸盐玻璃各自的优点,具有较低的声子能量且热稳定性好,作为中红外激光光纤增益材料具有重要的研究价值。碲锗酸盐玻璃中多样的结构单元有助于稀土离子溶解度的提高^[7-8]。在 $\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级跃迁中,产生的发射中心波长均在 $2\ \mu\text{m}$ 附近, Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 是实现中红外 $2\ \mu\text{m}$ 波段激光输出的重要掺杂离子。目前,关于稀土离子掺杂碲锗酸盐玻璃的红外发光性能方面的系统性研究鲜有报道。本文通过高温熔融法制备了 Tm^{3+} 离子单掺杂和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子共掺杂的碲锗酸盐玻璃,并对其玻璃结构、热学性能以及 $2\ \mu\text{m}$ 发光性能进行了研究。

2 实验方法

实验中采用高温熔融法制备了系列稀土离子掺杂的碲锗酸盐玻璃,玻璃组分为 $80(\text{TeO}_2 + \text{GeO}_2) - 17(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}) - (3-x-y-z)\text{Al}_2\text{O}_3$, 如表 1 所示,其中 x 为 Tm_2O_3 的摩尔分数, y 为 Ho_2O_3 的摩尔分数, z 为 Yb_2O_3 的摩尔分数。

原料均为分析纯,按配方精确计算并称取 15 g 玻璃配合料,将其放在干燥的玛瑙研钵内进行充分

研磨,混合均匀后倒入洁净干燥的刚玉坩埚内,并转移到炉温为 $900\ \text{℃}$ 的井式炉中熔制 25 min,玻璃熔制过程中通入高纯氧气,以消除玻璃中的羟基。待玻璃液透明澄清,将高温玻璃熔融液迅速浇注到钢模中,待固态玻璃成型,将其移入 $350\ \text{℃}$ 退火炉中退火 2 h,以去除玻璃内应力。最后将系列玻璃加工成尺寸为 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ 并对两面进行抛光处理以便测试。

表 1 碲锗酸盐玻璃中掺杂的稀土离子含量

Table 1 Molar content of rare earth ions doped in tellurite-germanate glass

Sample No.	x	y	z
S0	0	0	0
S1	0.2	0	0
S2	0.3	0	0
S3	0.4	0	0
S4	0.5	0	0
S5	0.6	0	0
Q1	0	1	0
Q2	0	0.25	0.5
Q3	0	0.5	0.5
Q4	0	0.75	0.5
Q5	0	1	0.5
Q6	0	1.25	0.5
Q7	0	0	0.5

热学性能通过 404PC 型微分差式扫描仪 (DSC) 测试得到,温度范围为 $60 \sim 950\ \text{℃}$,升温速度为 $10\ \text{℃}/\text{min}$ 。使用 Renishaw 公司的 InVia 型显微拉曼光谱仪测试玻璃的拉曼光谱,用波长为 $532\ \text{nm}$ 的激光作为测试激发光。紫外分光光度计型号为岛津 UV-3600,测量范围为 $260 \sim 3300\ \text{nm}$,分辨率为 $0.1\ \mu\text{m}$ 。荧光光谱由英国 Edinburgh 公司制造的 FLS980 时间分辨稳态/瞬间光谱仪测定,利用商用 $808\ \text{nm}$ 半导体激光器作为抽运源,分辨率为 $0.05\ \mu\text{m}$,波长精确度为 $\pm 0.2\ \text{nm}$ 。另配以型号为 TDS3012C Digital Phosphor Oscilloscope 的示波器对样品寿命进行测试。以上所有的测试都是在室温下进行。

3 结果与分析

3.1 碲锗酸盐玻璃的热学与结构性能

图 1(a) 所示为碲锗基质玻璃 S0 样品的差热曲线图,样品中未掺入稀土离子。分析可知,样品 S0 的玻璃转化温度为 $T_g = 386\ \text{℃}$,玻璃的析晶起始温度 $T_x = 534\ \text{℃}$,两温度的差值可反映玻璃样品热稳定性的好坏,即 $\Delta T = T_x - T_g = 148\ \text{℃}$ 。相比于碲

酸盐^[9],本文研究的碲锗酸盐玻璃具有更好的热稳定性。图1(b)所示为玻璃样品S0的拉曼光谱图,在400~950 cm⁻¹的测试范围内,可观察到明显的四个拉曼特征峰,分别位于463.7, 673.9, 776.4, 890.4 cm⁻¹处。其中,463.7 cm⁻¹处的拉曼特征峰由玻璃网络结构中 Te—O—Te 键的伸缩振动引起,结构单元包括三角双锥 TeO₄、TeO₃₊₁ 结构中的 Te—O⁻ (中间态结构)和三方锥 TeO₃; 673.9 cm⁻¹处的拉曼特征峰由 Te—O—Te 键的反对称伸缩振动引起,结构单元包括 TeO₃₊₁、TeO₄、

TeO₄ 和 TeO₃; 776.4 cm⁻¹ 处的拉曼特征峰由 Ge—O⁻ 键的反对称伸缩振动引起,说明形成了非桥氧键;890.4 cm⁻¹ 处的拉曼特征峰由玻璃架构中 Nb—O—Nb 的伸缩振动引起。由此可知,本文研究的碲锗酸盐玻璃的主要玻璃形成体为 Te—O 结构单元,同时碲氧结构中包含有 Ge—O 和 Nb—O 网络结构,这使得碲氧玻璃的结构脆性得以改善^[10],在热力学上体现为较高的玻璃软化温度和更大的 ΔT 值,从而有利于获得更宽的玻璃光纤拉丝温度区间以及提高光纤的抗激光损伤阈值。

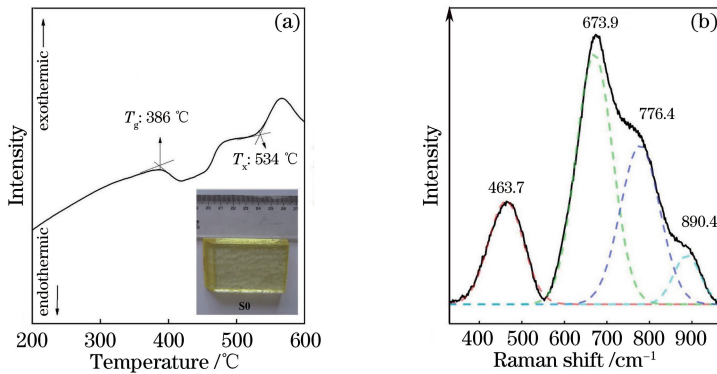


图1 未掺杂稀土离子的碲锗酸盐玻璃的差热分析曲线和拉曼光谱图。

(a) 差热分析曲线和玻璃样品实物图; (b) 拉曼光谱图

Fig. 1 Differential thermal analysis curve and Raman spectrum of tellurite-germanate glass undoped with rare earth ions.

(a) Differential thermal analysis curve and picture of glass sample; (b) Raman spectrum

3.2 碲锗酸盐玻璃的吸收光谱特性

如图2(a)所示,Tm³⁺离子在400~1800 nm 波段范围内有多个特征吸收峰,分别对应³H₆→³F₄ (1678 nm), ³H₆→³H₅ (1211 nm), ³H₆→³H₄ (792 nm), ³H₆→³F₂+³F₃ (687 nm)和³H₆→¹G₄ (473 nm)能级跃迁。分别对单掺 Ho³⁺、单掺 Yb³⁺和共掺 Ho³⁺/Yb³⁺ 稀土离子的玻璃样品进行了吸

收光谱测试,如图2(b)所示。Ho³⁺离子在400~2000 nm 测试范围内有多个吸收峰,分别对应⁵I₈→⁵I₇ (1916 nm), ⁵I₈→⁵I₆ (1151 nm), ⁵I₈→⁵I₅ (900 nm), ⁵I₈→⁵F₅ (642 nm), ⁵I₈→⁵F₅+⁵S₂ (534 nm), ⁵I₈→⁵F₃ (484 nm), ⁵I₈→⁵F₁+⁵G₆ (449 nm)及⁵I₈→⁵G₅ (416 nm)能级跃迁。从吸收光谱中可见, Ho³⁺离子在980 nm 附近无明显吸收

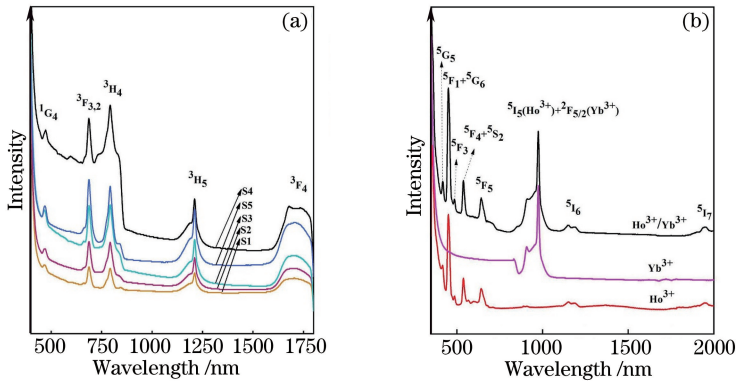


图2 稀土离子掺杂的碲锗酸盐玻璃的吸收光谱。(a)掺 Tm₂O₃ 的玻璃样品的吸收光谱;

(b) 分别掺 Ho³⁺/Yb³⁺、Yb³⁺、Ho³⁺ 离子的玻璃样品的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of rare earth ions doped tellurite-germanate glass. (a) Absorption spectra of Tm₂O₃ doped glass samples; (b) absorption spectra of glass samples doped with Ho³⁺/Yb³⁺, Yb³⁺, and Ho³⁺, respectively

峰,即不能被 980 nm 激光激发。因此实验掺入 Yb³⁺ 离子并将其作为敏化剂,其起到传递能量的作用,从而通过 980 nm 连续激光器可激发 Ho³⁺ 离子在中红外波段发光。实验证明,敏化剂 Yb³⁺ 离子成功敏化了 Ho³⁺ 离子。

采用 Judd-Ofelt (J-O) 理论,对样品 S3 (Tm³⁺ 的摩尔分数为 0.4%) 和 Q5 (Ho³⁺ 的摩尔分数为 1%, Yb³⁺ 的摩尔分数为 0.5%) 进行了 J-O 光谱参量计算,结果如表 2 所示。样品 S3 的强度参量 $\Omega_2 = 1.38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 高于锗酸盐玻璃^[6], 样品 Q5 的 Ω_2 值高于碲酸盐玻璃^[11], 说明本文研究的碲锗酸盐玻璃中 Tm³⁺ 和 Ho³⁺/Yb³⁺ 离子的周围结构具有多样性, Tm³⁺ 和 Ho³⁺/Yb³⁺ 离子处于良好的共价局域环境中。利用吸收光谱和 J-O 强度参量, 计算了 Tm³⁺ (³H₆ → ³F₄) 和 Ho³⁺ (⁵I₈ → ⁵I₇) 离子的自发辐射跃迁几率 A_{rad} 、荧光分支比和辐射寿命参量, 如表 2 所示。从表 2 中可见, Tm³⁺ : ³H₆ → ³F₄ (1678 nm) 的 A_{rad} 为 222.24 s⁻¹, 高于硅酸盐玻璃的自发辐射跃迁几率 A_{rad} (127.23 s⁻¹)^[12]; Ho³⁺ : ⁵I₈ → ⁵I₇ 的自发辐射跃迁几率为 $A_{\text{rad}} = 98.793 \text{ s}^{-1}$, 高于锗酸盐玻璃的自发辐射跃迁几率

A_{rad} ^[13], 表明铥钬离子掺杂的碲锗酸盐玻璃具有优良的光谱性能。

表 2 Tm³⁺ 单掺和 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺的碲锗酸盐玻璃的 J-O 参数

Table 2 J-O parameters of Tm³⁺ doped and Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite-germanate glass

Doping ion	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$\Omega_2/(10^{-20} \text{ cm}^2)$
0.4% Tm ³⁺	222.24	1.38
1% Ho ³⁺ /0.5% Yb ³⁺	98.793	5.38

3.3 碲锗酸盐玻璃的 2 μm 发光特性

图 3 为 Tm₂O₃ 单掺和 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺杂的碲锗酸盐玻璃的荧光光谱图及衰减寿命图谱。从图 3 (a) 可见, 在 808 nm 激光泵浦下, Tm³⁺ 离子在 1.81 μm 处发射出较强的荧光, 荧光强度随 Tm³⁺ 离子掺杂浓度的增大而增大, 并在掺杂浓度(摩尔分数, 全文同)为 0.4% 时取得最大值。其中, S3 样品的荧光发射半峰全宽(FWHM)达 211 nm, 远大于锗酸盐玻璃^[14]。图 3(b) 为 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺杂的碲锗酸盐玻璃的荧光光谱图, 在 980 nm 激光泵浦下, Ho³⁺ 在 2.03 μm 处发射出较强的荧光, 荧光强度随稀土 Ho³⁺/Yb³⁺ 的掺杂浓度的增大而增大, 并在

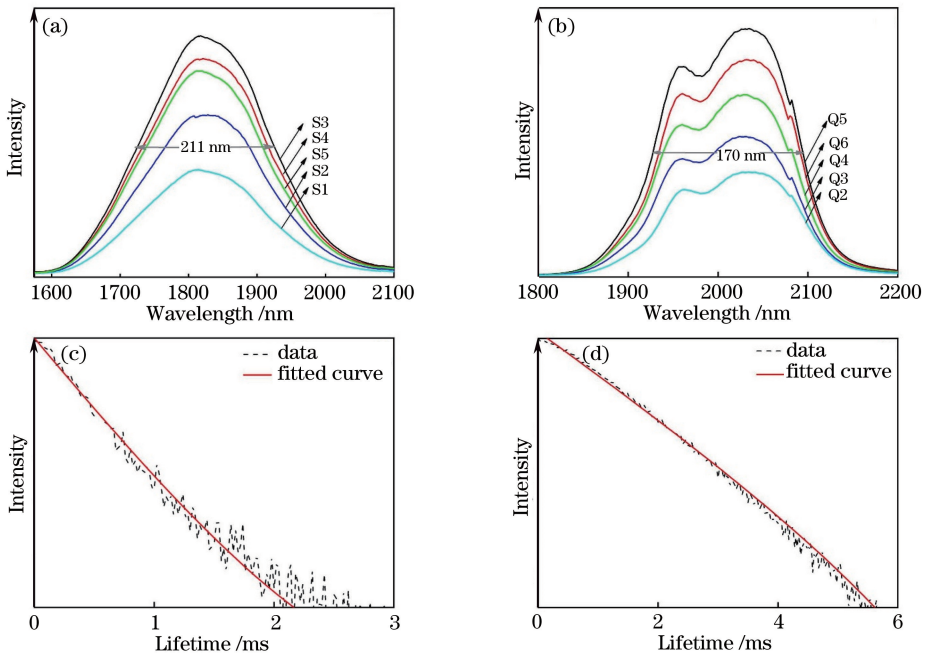


图 3 稀土离子掺杂的碲锗酸盐玻璃的荧光光谱和衰减寿命曲线。(a) 掺 Tm₂O₃ 的玻璃样品的荧光光谱图; (b) Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺的玻璃样品的荧光光谱图; (c) 掺杂 0.4% Tm³⁺ 的玻璃样品的衰减寿命曲线; (d) 掺杂 1% Ho³⁺/0.5% Yb³⁺ 的玻璃样品的衰减寿命曲线

Fig. 3 Fluorescence spectra and decay lifetime curves of rare earth ions doped tellurite-germanate glass. (a) Fluorescence spectra of Tm₂O₃ doped glass samples; (b) fluorescence spectra of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped glass samples; (c) decay life curve of glass sample doped with 0.4% Tm³⁺; (d) decay life curve of glass sample doped with 1% Ho³⁺ and 0.5% Yb³⁺

1% Ho³⁺/0.5% Yb³⁺时取得最大值,随着稀土掺杂浓度的进一步增大,荧光强度开始下降。Q5样品的FWHM为170 nm,略高于铋锗酸盐玻璃Bi₂O₃-GeO₂-ZnO^[15]。在室温下测试获得的S3样品(0.4% Tm³⁺)的荧光寿命为820 μs,样品Q5(1% Ho³⁺/0.5% Yb³⁺)的荧光寿命为2.78 ms,如图3(c)、(d)所示。实验得到的Q5玻璃样品的荧光寿命数值高于硝酸盐玻璃^[5],但稀土离子在发光过程中发生的非辐射跃迁现象会导致荧光寿命测量值略低于J-O计算值。发光寿命的持续时间与各种高能态下的电子的寿命有关,处于激发态的电子最终将辐射到基态,这一过程的发光强度呈指数衰减,即

$$I = I_0 \exp(-\alpha t), \quad (1)$$

式中:*I*为任意时刻玻璃样品的发光强度;*I*₀为初始时刻玻璃样品的发光强度; α 为比例常数,表示电子跃迁到基态的几率;*t*为衰减时间。电子在激发态的平均寿命为 α^{-1} ,因此发光强度衰减为初始强度的1/e时所对应的时间即为荧光寿命^[13]。

铥钬离子掺杂铋锗酸盐玻璃的能量转移过程如图4所示。如图4(a)所示,Tm³⁺离子在808 nm激光泵浦下,通过基态吸收(GSA)从基态³H₆跃迁到

激发态³H₄,³H₄能级粒子经过非辐射跃迁至³F₄能级,同时这一过程激发邻近的Tm³⁺离子从³H₆能级跃迁至³F₄能级,即发生交叉弛豫(CR)现象³H₄+³H₆→³F₄+³F₄,最终促进³F₄→³H₆辐射跃迁,导致1.81 μm荧光得到增强。如图4(b)所示,在980 nm激光泵浦下,Yb³⁺离子通过基态吸收从²F_{7/2}能级跃迁至激发态²F_{5/2},Yb³⁺离子通过共振能量转移方式将能量传递到Ho³⁺离子,即Yb³⁺:²F_{5/2}→Ho³⁺:⁵I₆。⁵I₆能级的Ho³⁺离子将一部分能量辐射,并跃迁至⁵I₇能级,产生2.9 μm荧光,⁵I₇能级粒子经过Ho³⁺:⁵I₇→⁵I₈辐射跃迁至⁵I₈能级,产生2.03 μm的荧光。在玻璃高温熔融状态下,玻璃样品内部结构中出现羟基—OH,其中红外波段具有较强的吸收,这将减弱玻璃中红外发光性能^[16]。对于Tm³⁺离子而言,—OH可吸收³F₄能级的能量,从而使³F₄→³H₆辐射跃迁强度减弱;对于Ho³⁺/Yb³⁺共掺离子而言,两个—OH基团可减弱钬离子⁵I₇→⁵I₈辐射跃迁强度,因此通过物理化学等手段降低玻璃中羟基—OH的含量对提高稀土离子中红外发光性能具有重要意义。

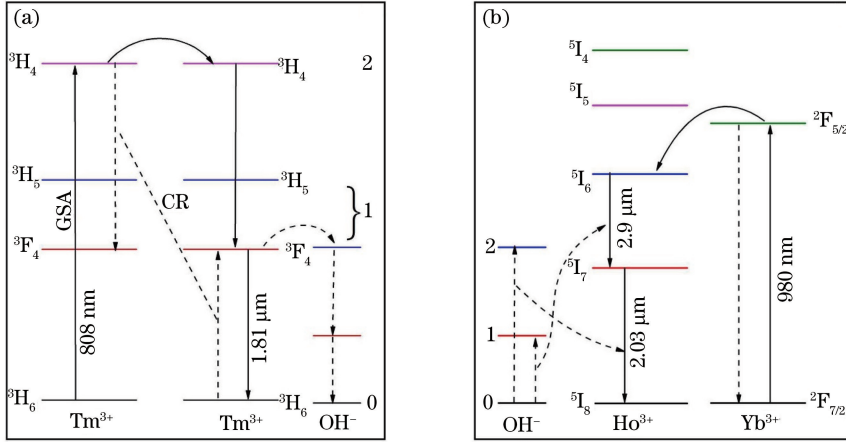


图4 铥钬离子的能级简化图。(a) Tm³⁺离子;(b) Ho³⁺/Yb³⁺离子

Fig. 4 Simplified energy level diagrams of Tm³⁺ and Ho³⁺/Yb³⁺ ions. (a) Tm³⁺ ion; (b) Ho³⁺/Yb³⁺ ions

根据Fuchtbauer-Ladensburg公式,对Tm³⁺单掺杂和Ho³⁺/Yb³⁺离子共掺杂的铋锗酸盐玻璃的吸收截面和发射截面进行了计算与分析,如图5(a)、(b)所示。玻璃样品S3(0.4% Tm³⁺) 在1.81 μm(Tm³⁺:³F₄→³H₆)处的最大吸收截面为7.22×10⁻²¹ cm²(波长为1.71 μm),最大发射截面为6.32×10⁻²¹ cm²(波长为1.85 μm),该结果高于锗酸盐玻璃(4.92×10⁻²¹ cm²)^[17]和氟化物玻璃(2.4×10⁻²¹ cm²)^[18]。玻璃样品Q5(1% Ho³⁺/

0.5% Yb³⁺) 在2 μm(Ho³⁺:⁵I₇→⁵I₈)处的荧光发射截面为3.2×10⁻²¹ cm²(波长为2.03 μm),高于硝酸盐玻璃(3.1×10⁻²¹ cm²)^[19]。

$$G(\lambda, P) = N \times [P \times \sigma_{em} - (1 - P) \times \sigma_{abs}], \quad (2)$$

式中:*G*(λ, P)为增益系数;*N*为单位体积稀土离子浓度;*P*为稀土离子上能级粒子数与上下能级粒子总数的比; σ_{em} 为样品的发射截面值; σ_{abs} 为样品的吸收截面值。根据(2)式,计算了铥离子(样品S3)

和铥离子(样品 Q5)的荧光增益截面,如图 5(c)、(d)所示,计算结果反映了稀土离子的上能级粒子数情况。如图 5(c)所示,当 $P > 0.6$ 时,样品 S3 (0.4% Tm^{3+}) 在 $1.8 \mu\text{m}$ 处的增益系数为正,即获得有效增益。如图 5(d)所示,在样品 Q5

(1% $\text{Ho}^{3+}/0.5\% \text{Yb}^{3+}$) 中,当 P 大于 0.4 即超过 40% 的上能级粒子反转时,样品在 $2.0 \mu\text{m}$ 处获得正增益。随着激发能量的变化,上能级粒子数增加,增益峰值中心向短波方向移动,这符合准三能级激光系统的典型特征^[19]。

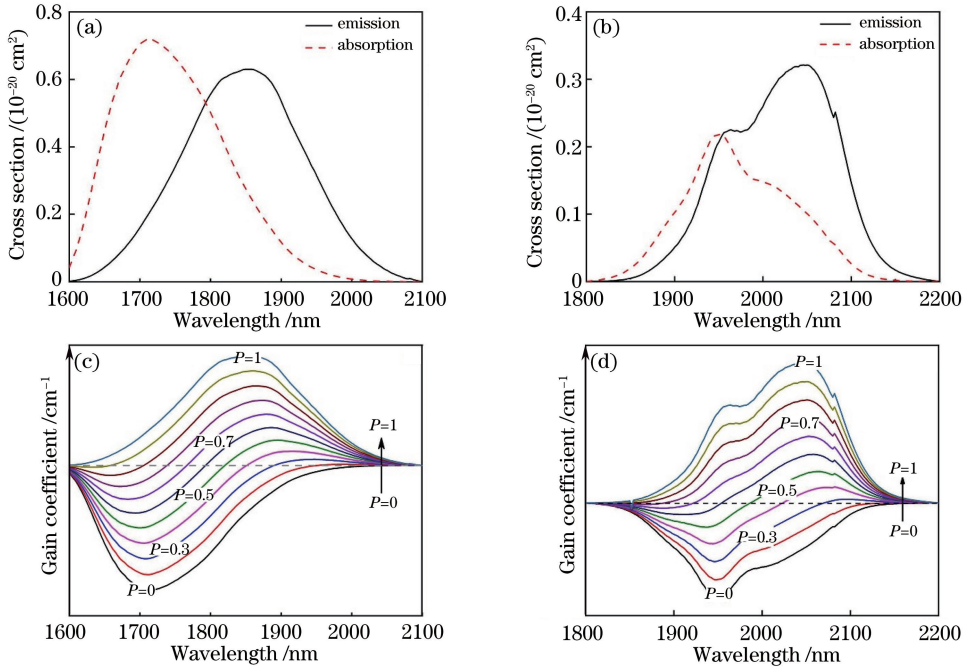


图 5 稀土离子掺杂的碲锗酸盐玻璃的吸收发射截面和增益图谱。(a) 掺杂 0.4% Tm^{3+} 的玻璃样品的吸收发射截面;(b) 掺杂 1% $\text{Ho}^{3+}/0.5\% \text{Yb}^{3+}$ 的玻璃样品的吸收发射截面;(c) 掺杂 0.4% Tm^{3+} 的玻璃样品的增益图谱;(d) 掺杂 1% $\text{Ho}^{3+}/0.5\% \text{Yb}^{3+}$ 的玻璃样品的增益图谱

Fig. 5 Absorption and emission cross sections and gain coefficient of rare earth ions doped tellurite-germanate glass. (a) Absorption and emission cross sections of glass sample doped with 0.4% Tm^{3+} ; (b) absorption and emission cross sections of glass sample doped with 1% $\text{Ho}^{3+}/0.5\% \text{Yb}^{3+}$; (c) gain coefficient of glass sample doped with 0.4% Tm^{3+} ; (d) gain coefficient of glass sample doped with 1% $\text{Ho}^{3+}/0.5\% \text{Yb}^{3+}$

4 结 论

利用高温熔融法制备了铥铥离子掺杂的碲锗酸盐玻璃,其以氧化碲为主要玻璃形成体。差热与拉曼光谱测试分析结果表明,碲锗酸盐玻璃具有优良的热学性能,玻璃转变温度 $T_g = 386 \text{ }^\circ\text{C}$,且 $\Delta T = 148 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在 808 nm 激光的激发下,在掺 Tm^{3+} 碲锗酸盐玻璃中获得了 $1.81 \mu\text{m}$ 的荧光,荧光的半峰全宽达 211 nm ,发射截面为 $6.32 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,最优掺杂浓度为 0.4%。在 980 nm 激光的激发下,在掺 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 碲锗酸盐玻璃中获得了 $2.03 \mu\text{m}$ 的荧光,荧光的半峰全宽为 170 nm ,发射截面为 $3.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,最优掺杂浓度为 1% (Ho^{3+}), 0.5% (Yb^{3+})。研究表明,掺铥铥离子的碲锗酸盐玻璃具有优良的 $2 \mu\text{m}$ 发光性能,是一种十分有潜力

的中红外 $2 \mu\text{m}$ 超短脉冲激光光纤增益材料。

致谢 感谢浙江省稀土光电材料与器件重点实验室的资助。

参 考 文 献

[1] Zhu X N, Bao W X. Fundamentals of ultrashort pulse laser and its applications[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 1200001.
朱晓农, 包文霞. 超短脉冲激光及其相关应用的一些基本知识[J]. 中国激光, 2019, 46(12): 1200001.

[2] Yu X, Luo J Q, Xiao X S, et al. Research progress of high-power ultrafast fiber lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(5): 0508007.
余霞, 罗佳琪, 肖晓晟, 等. 高功率超快光纤激光器研究进展[J]. 中国激光, 2019, 46(5): 0508007.

[3] Tian Y, Xu S Q, Huang F F, et al. Research

- progress of rare earth doped fluorophosphate glass fiber for 2-3 μm fiber laser application[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170608.
- 田颖, 徐时清, 黄飞飞, 等. 面向 2~3 μm 光纤激光应用的稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170608.
- [4] Guo H T, Cui J, Xu Y T, et al. Progress in preparation and applications of low-loss chalcogenide infrared fibers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170606.
- 郭海涛, 崔健, 许彦涛, 等. 低损耗硫系红外光纤制备及其应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170606.
- [5] Wang C Z, Tian Y, Gao X Y, et al. Mid-infrared fluorescence properties, structure and energy transfer around 2 μm in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped tellurite glass [J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 194: 791-796.
- [6] Wang W C, Yuan J, Liu X Y, et al. An efficient 1.8 μm emission in Tm^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped fluoride modified germanate glasses for a diode-pump mid-infrared laser [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 404: 19-25.
- [7] Lu Y, Cai M Z, Cao R J, et al. Enhanced effect of Er^{3+} ions on 2.0 μm and 2.85 μm emission of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped germanate-tellurite glass [J]. *Optical Materials*, 2016, 60: 252-257.
- [8] Gao S, Kuan P W, Li X, et al. Tm^{3+} -doped tellurium germanate glass and its double-cladding fiber for 2 μm laser[J]. *Materials Letters*, 2015, 143 (15): 60-62.
- [9] Chen R, Tian Y, Li B P, et al. 2 μm fluorescence of $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ transition sensitized by Er^{3+} in tellurite germanate glasses [J]. *Optical Materials*, 2015, 49: 116-122.
- [10] Shimoda M, Uchida M, Hayakawa T, et al. Synthesis and structure of transparent zinc-niobate-tellurite glasses with low hydroxyl content [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(3): 2962-2968.
- [11] Richards B, Shen S X, Jha A, et al. Infrared emission and energy transfer in Tm^{3+} , $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped tellurite fiber [J]. *Optics Express*, 2007, 15(11): 6546-6551.
- [12] Xie J H, Zhang Q, Zhuang Y X, et al. Enhanced mid-IR emission in $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(6): 3032-3037.
- [13] Cai M Z, Zhou B E, Wang F C, et al. Highly efficient mid-infrared 2 μm emission in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germanate glass [J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(6): 1431-1439.
- [14] Gomes L, Lousteau J, Milanese D, et al. Energy transfer and energy level decay processes in Tm^{3+} -doped tellurite glass[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(6): 063105.
- [15] Biswas K, Sontakke A D, Sen R, et al. Enhanced 2 μm broad-band emission and NIR to visible frequency up-conversion from $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ glasses [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 112: 301-308.
- [16] Jiao M J, Wang X, Hu L. Influences of Tm_2O_3 doping concentration on thermal stability and spectroscopic properties of germanate glass [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0603001.
- 焦孟珺, 王欣, 胡丽丽. Tm_2O_3 掺杂浓度对锗酸盐玻璃热稳定性及光谱性质的影响[J]. *中国激光*, 2018, 45(6): 0603001.
- [17] Wen X, Tang G W, Wang J W, et al. Tm^{3+} doped barium gallo-germanate glass single-mode fibers for 2.0 μm laser [J]. *Optics express*, 2015, 23 (6): 7722-7731.
- [18] Doualan J L, Girard S, Haquin H, et al. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8 μm [J]. *Optical Materials*, 2003, 24(3): 563-574.
- [19] Zhang Q, Chen G R, Zhang G, et al. Spectroscopic properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped lanthanum aluminum germanate glasses with efficient energy transfer[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106 (11): 113102.