

# 激光与光电子学进展

## 稀土离子掺杂碲酸盐上转换发光玻璃及光纤的 荧光传感应用

程同蕾<sup>\*†</sup>, 尹智远<sup>†</sup>, 刘伟, 宋殿昌, 闫欣, 王方, 张学楠

东北大学信息科学与工程学院流程工业综合自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819

**摘要** 稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤具有荧光特性、良好的抗结晶热稳定性、低转变温度、高非线性、高折射率以及强穿透性等显著优势。随着人们对碲酸盐玻璃研究的不断深入,基于稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤制成的荧光传感器因响应速度快、抗电磁干扰能力强、分辨率高和稳定性好等特性在传感领域备受关注。综述了稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的制备方法、特性、工作原理及其在传感领域的应用,从温度传感、压力传感、浓度传感三个方面展开介绍并对其传感应用前景进行了展望。

**关键词** 材料; 稀土离子掺杂碲酸盐玻璃; 光纤; 荧光特性; 低转变温度; 温度传感

中图分类号 O439

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516017

### Rare Earth Ion-Doped Tellurite Upconversion Luminescent Glass and Optical Fiber for Fluorescence Sensing Applications

Cheng Tonglei<sup>\*†</sup>, Yin Zhiyuan<sup>†</sup>, Liu Wei, Song Dianchang, Yan Xin, Wang Fang,  
Zhang Xuenan

State Key Laboratory of Synthetical Automation for Process Industries, College of Information Science and  
Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China

**Abstract** Rare earth ion-doped tellurite glasses and optical fibers have significant advantages such as fluorescence properties, good thermal stability against crystallization, low transition temperature, high nonlinearity, high refractive index and strong penetration. With the deepening of the research on tellurite glass, fluorescence sensors based on rare earth ion-doped tellurite glass and optical fibers have attracted much attention in the sensing field due to their fast response, strong anti-electromagnetic interference, high resolution, and good stability. In this paper, the preparation method, characteristics, working principle and application in the field of sensing of rare earth ion-doped tellurite glass and optical fiber are reviewed, three aspects of temperature sensing, pressure sensing and concentration sensing are introduced and the prospect of its sensing applications are prospected.

**Key words** materials; rare earth ion-doped tellurite glass; optical fiber; fluorescence properties; low transition temperature; temperature sensing

## 1 引言

稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤由碲酸盐玻璃基质材料和稀土离子组成。碲酸盐玻璃是稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的理想基质材料。相比氟化物玻璃和硫系玻璃基质材料,碲酸盐玻璃具有更好的化学稳

定性和热稳定性、机械性能、简单的制备工艺以及更强的稀土溶解能力,且碲酸盐玻璃的熔制温度较低,一般在 800 °C 左右。相比铋酸盐玻璃基质材料,碲酸盐玻璃的发光中心更稳定,发光理论也更成熟。基于稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤制成的荧光传感器具有响应速度快、抗电磁干扰能力强、分辨率高和稳定性好等

收稿日期: 2022-05-05; 修回日期: 2022-06-10; 录用日期: 2022-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(61775032, 11604042)

通信作者: \*chengtonglei@ise.neu.edu.cn

† 共同第一作者

特性,在传感领域备受关注。荧光传感器可分为荧光强度型传感器、荧光寿命型传感器和荧光强度比(FIR)型传感器等。

研究温度与稀土离子掺杂硝酸盐玻璃及光纤荧光特性之间的关系对实现非接触式温度传感、提高探测灵敏度、寻找新材料机制等方面具有重要意义。Liu等<sup>[1]</sup>用熔融退火法制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-AlF}_3\text{-NaF-BaF}_2\text{-LaF}_3$ 玻璃,通过测量该玻璃的X射线衍射图、拉曼光谱、差热分析(DTA)曲线以及荧光光谱等图谱研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂硝酸盐玻璃的宽带近红外(NIR)发射及荧光特性,该材料可以应用于温度传感。此外,稀土离子掺杂硝酸盐玻璃的独特性使其在光电催化<sup>[2]</sup>、生物传感、光纤放大器<sup>[3]</sup>、固态激光器和光子集成器件的制造等领域具有巨大的应用价值。

本文综述了稀土离子掺杂硝酸盐玻璃及光纤在温度传感领域应用的研究进展,主要从稀土离子掺杂硝酸盐玻璃及光纤的工作原理、制备方法、玻璃性能、传感应用四个方面展开讨论,并展望了稀土离子掺杂硝酸盐玻璃及光纤在温度传感领域的应用前景。

## 2 稀土离子掺杂硝酸盐玻璃的合成及光纤制备

### 2.1 稀土离子发光原理

稀土离子发光利用上转换(UC)发光,斯托克斯定理认为,材料只能受到高能量光(短波长)激发并发射出低能量的光(长波长),而UC发光现象违背了斯托克斯定理,因而也被称为反斯托克斯发光现象<sup>[4]</sup>。其原理主要有基态吸收(GSA)、激发态吸收(ESA)、能量传递上转换(ETU)和光子雪崩(PA)四种。图1为 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃的UC发光机制。

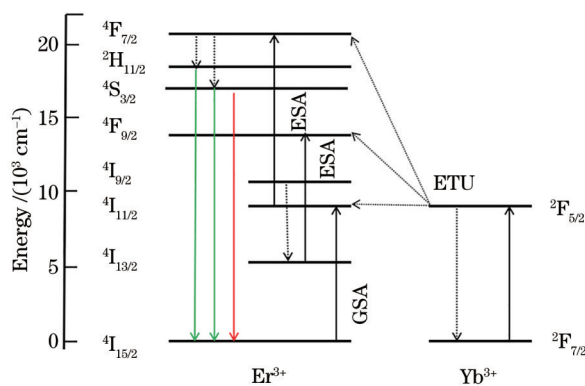


图1  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的UC发光机制

Fig. 1 UC luminescence mechanism of the  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

### 2.2 稀土离子掺杂硝酸盐玻璃的合成

稀土离子掺杂硝酸盐玻璃通常由摩尔分数为50%~90%的氧化物 $\text{TeO}_2$ 、多种第二组分( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaF}_2$ 等碱金属氧化物、氟化物)以及稀土离子组合而成。单独的 $\text{TeO}_2$ 并不能制成玻璃,原因是Te—O

键的共价性太强,无法形成玻璃。加入一定比例的碱金属氧化物或碱金属氟化物可以切断Te—O—Te链使其发生变形,进而达到玻璃的形成条件。硝酸盐玻璃的组分及其摩尔分数的选择需要在实验中不断探索,在 $\text{TeO}_2$ 中添加一种组分形成硝酸盐玻璃时可将其称为二元硝酸盐玻璃系统,常见的二元系统有 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ 、 $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ (TZ)等。在二元系统的基础上添加碱金属氧化物及其他氧化物可形成三元系统以及多元系统,常见的三元系统有 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-K}_2\text{O}$ 等,常见的多元系统有 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ 等。Azam等<sup>[5]</sup>研究了在二元 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃系统中添加碱金属氧化物对稀土离子掺杂硝酸盐玻璃绿色荧光强度的影响,基于TZ系统,稀土离子掺杂硝酸盐玻璃在532 nm和553 nm波长中心的UC发射带产生高强度的绿色荧光。向TZ系统中添加 $\text{WO}_3$ 形成 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-WO}_3$ (TZW)三元系统,可将荧光强度增强约6.1倍。向TZW系统中添加 $\text{TiO}_2$ 形成 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-WO}_3\text{-TiO}_2$ (TZWTi)多元系统,可将荧光强度增强约1.4倍。从声子能量角度考虑,三元系统的发光强度比二元系统低,但 $\text{WO}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的引入会使系统的吸收截面变大,相关发射跃迁的辐射跃迁概率和受激发射截面增加,且吸收截面增加的优势较大,从而增强系统的荧光强度。

在硝酸盐玻璃系统中可以掺杂很高浓度的稀土离子,且不易发生猝灭:一方面,高掺杂浓度可以保证粒子在传递能量时有大的吸收和受激发射截面,且稀土离子掺杂浓度可调节范围大,更易于探索适用温度传感的最佳浓度,从而完成对荧光光谱性质的优化选择;另一方面,掺杂高浓度的稀土离子有助于提高玻璃本身的化学稳定性和热稳定性,更适合制备能在恶劣环境中应用的光纤。

### 2.3 稀土离子掺杂硝酸盐玻璃的制备

常见的稀土离子掺杂硝酸盐玻璃制备方法有熔融退火法、溶胶-凝胶法和气相沉积法等。熔融退火法先对玻璃混合料进行加热熔融,之后在一定温度下进行退火处理,最终经冷却形成玻璃。溶胶-凝胶法先对溶液进行化学处理,使溶液中出现细微的颗粒,将溶液浓缩或调节其pH值使溶胶缩聚形成凝胶,再经加热处理去除凝胶中的有机物和水分,最后烧结冷却得到玻璃。气相沉积法主要是以气体为原料或通过固体原料先气化成气体,再加热发生化学反应制备玻璃。气相沉积法主要分为化学气相沉积法和物理气相沉积法两种。传统熔融退火法是目前制备稀土离子掺杂硝酸盐玻璃最常见的工艺。图2为稀土离子掺杂硝酸盐玻璃的制备流程。

本课题组利用熔融退火法制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{CO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (TZLB)玻璃,具体制备步骤:1)查找各元素精确的相对原子质量并计算出各组分的



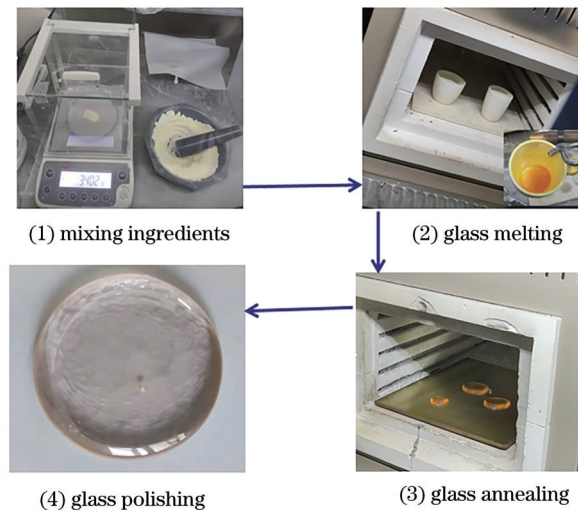


图 2 稀土离子掺杂碲酸盐玻璃的制备流程

Fig. 2 Preparation process of the rare earth ion-doped tellurite glass

相对分子质量,根据各组分的摩尔分数推算出所需组分的质量,用精度为 0.001 g 的电子秤称量各种组分后混入研磨钵里手动充分研磨 30 min,再用药匙盛取适量的玻璃混合料放入提前准备好的刚玉坩埚中并加盖(玻璃配料);2)将刚玉坩埚转移到 850 °C 的马弗炉中加热 75 min 得到熔融状态的淡红色碲酸盐玻璃液,同时在另外一个马弗炉里将铜板预热 75 min(预热温度稍低于起始转变温度)后用坩埚钳取下坩埚盖,取出刚玉坩埚并摇匀,得到澄清的玻璃液(玻璃熔融);3)将玻璃液倒在预热好的铜板上进行退火处理 210 min(退火温度稍低于起始转变温度),以去除碲酸盐玻璃冷却过程中产生的应力;4)用研磨抛光机将玻璃加工成直径为 4~5 cm,厚度约为 1.5 mm 的样品以备后续进行性能测试。在 TZLB 玻璃体系中掺杂不同摩尔比例的稀土离子,制备的一系列玻璃如图 3 所示。其中,数值为

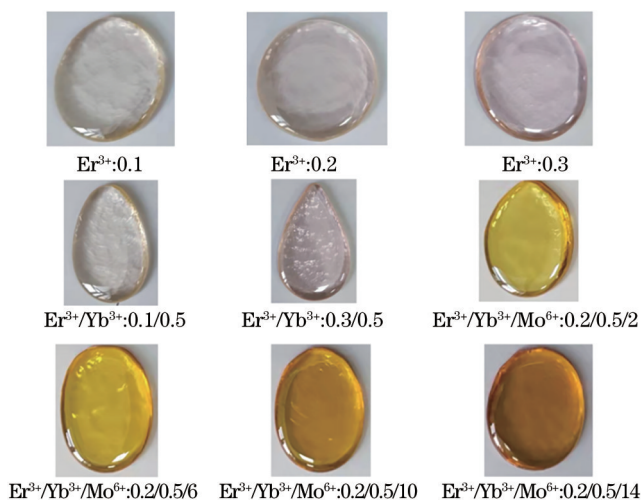


图 3 采用熔融退火法制造的稀土离子掺杂碲酸盐玻璃

Fig. 3 Rare earth ion-doped tellurite glasses fabricated by melt-annealing method

对应稀土离子的摩尔分数。

稀土离子掺杂碲酸盐玻璃制备过程中经常会遇见玻璃析晶、破碎、粘黏、透明度不高以及玻璃粉末未形成熔融态液体等问题,这与玻璃各组分的摩尔分数、退火温度、熔融温度、退火时间和制备环境等条件息息相关。为了解决这些问题,需在氧气充足且干燥的手套箱内完成整个制备过程。通过调试马弗炉的退火、熔融程序可以避免破碎、粘黏等问题。此外,还需对玻璃混合料与玻璃制备过程进行除水除杂,避免外界因素的干扰。将精确称量的玻璃混合料搅拌均匀后置入真空干燥箱内进行干燥(真空环境的压强为 1~2 Pa、温度为 140 °C、干燥时间为 24~48 h)。同时,需对玻璃熔制过程中使用的器具进行高温干燥,防止玻璃熔制过程中引入杂质,如将玻璃熔制过程中使用的刚玉坩埚、石英搅拌杆等器具在酒精溶液中浸泡 5 min,然后在恒温干燥箱进行干燥处理,最后将刚玉坩埚放入高温熔炉中加热至 480 °C 并保温 2 h。

Zhang 等<sup>[6]</sup>采用熔融退火方法制备了紫外和 NIR 激发下用于光纤测温的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂亚碲酸盐玻璃  $0.70\text{TeO}_2-0.15\text{BaF}_2-0.15\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE 为 La、Gd 和 Y),分别命名为 TBL、TBG 和 TBY。其中,0.70、0.15、0.15 为对应组分所占的摩尔分数。将 10 g 原料批次称重后充分混合并在电子炉(温度为 900 °C)中熔化 1 h,将玻璃熔体倒在预热的铜模具上形成玻璃块,在 350 °C 下退火 4 h 后缓慢冷却至室温,最后将得到的透明亚碲酸盐玻璃块样品进行切割和抛光。

使用熔融退火法制备不同摩尔比的玻璃,可以对玻璃的性能进行优化。Lei 等<sup>[7]</sup>在  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{YbF}_3-\text{ErF}_3$  中添加了不同比例的  $\text{TeO}_2$ ,制备的稀土离子掺杂氟碲酸盐玻璃能用于基于上变频荧光强度比技术的光学温度传感。Dagupati 等<sup>[8]</sup>采用熔融退火法制备了一系列  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂的  $\text{TeO}_2-\text{ZnO}-\text{YF}_3-\text{NaF}$  玻璃,然后将获得的玻璃样品切割成所需的形状并用氧化铈仔细抛光消除了表面粗糙度的影响,最后对该玻璃的光学温度传感进行了分析。

## 2.4 稀土离子掺杂碲酸盐光纤的制备

稀土离子掺杂碲酸盐光纤具有微结构和阶跃型光纤两种类型。与碲酸盐光纤一样,稀土离子掺杂碲酸盐光纤的制备一般分为预制棒的制备和光纤拉制两个过程。

1) 预制棒的制作。稀土离子掺杂微结构光纤预制棒的制作方法有堆积法<sup>[9]</sup>、挤压法<sup>[10-11]</sup>、铸造法<sup>[12]</sup>、超声打孔法等。制作阶跃型光纤预制棒使用最广泛的是管棒法和吸铸法。本课题组在预制棒制备过程中主要采用了吸铸法。先将熔融状态的包层材料倒入底部封闭的圆柱形空心模具中,在包层材料未完全凝固成玻璃前将熔融状态的纤芯材料浇铸在包层材料上,热胀冷缩会使包层玻璃的体积随温度冷却发生收缩,从而引起纤芯玻璃沿轴向的吸力流,最终获得均匀的纤芯/包层比。这种制备方法是针对低损耗氟化物单模光纤

提出来的,但也完全适用于稀土离子掺杂硝酸盐玻璃及其他材料的软玻璃光纤制作。

2) 光纤拉制。光纤拉制是将预制棒直径从十几毫米减小到几百微米的过程。图 4 为管棒牵引技术制作阶跃型稀土掺杂硝酸盐光纤的具体流程。预制棒的制作结合了吸铸法和旋转浇铸法,熔融及浇铸过程中

的所有操作都是在清洁干燥的气体环境中进行的。一次预制棒使用吸铸法进行制备,而外套管使用旋转浇铸法制备。当退火炉温度降至室温时,取出预制棒和外套管进行表面抛光处理。然后将一定纤芯/包层比例的预制棒插入外套管内组装成二次棒并送入光纤拉丝塔拉制形成稀土离子掺杂硝酸盐玻璃光纤。

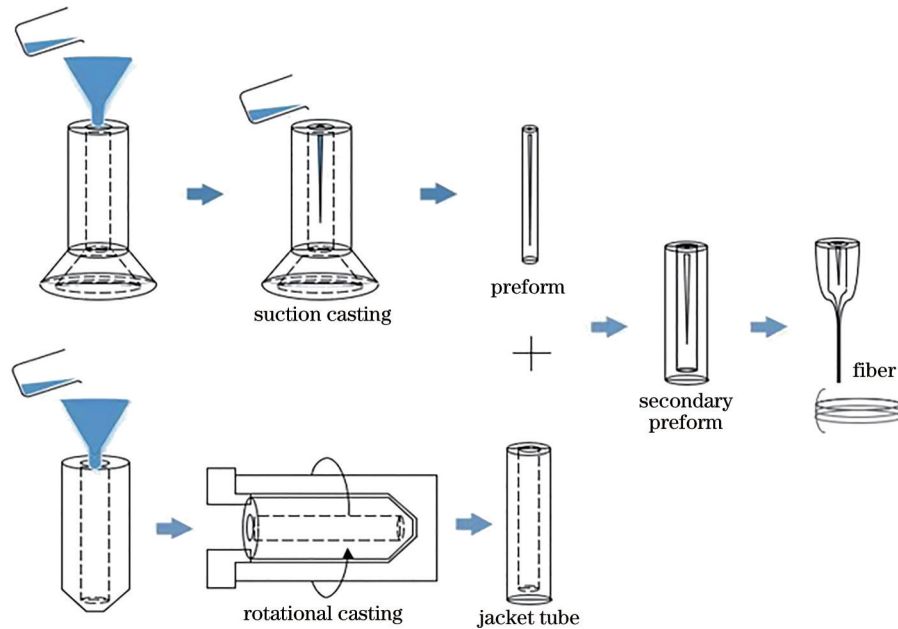


图 4 结合吸铸法和旋转浇铸法制造硝酸盐光纤的流程

Fig. 4 Process of manufacturing tellurite fiber by combining suction casting method and rotational casting method

### 3 稀土离子掺杂硝酸盐玻璃及光纤的热稳定性和光学特性

#### 3.1 热稳定性

长时间研究发现,热稳定性是决定玻璃性能和成纤质量的关键因素,其与玻璃组分、药品摩尔比和稀土离子掺杂浓度等因素密切相关。一般来说,玻璃的热稳定性取决于特征温度,如玻璃转变温度( $T_g$ )、起始结晶温度( $T_x$ )以及  $T_g$  和  $T_x$  之间的温差( $\Delta T = T_x - T_g$ )。  $\Delta T$  通常用作热稳定性参数估计玻璃样品结晶的趋势<sup>[13]</sup>,一般认为  $\Delta T$  大于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时玻璃具有良好的热稳定性,且  $\Delta T$  越大,玻璃的热稳定性越好,越容易拉制成光纤。图 5 为  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnF}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TWNZN) 的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺硝酸盐玻璃的 DTA 曲线<sup>[13]</sup>。可以发现,该玻璃的  $\Delta T$  为  $131.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,高于氟化物( $73\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[14]</sup>、氟磷酸盐( $97\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[15]</sup>、氟氧化物( $124.6\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[16]</sup>、 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$  ( $124\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[17]</sup>、 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$  ( $131\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[18]</sup> 和  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  ( $98\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[19]</sup>,具有良好的热稳定性,有利于光纤的拉制。

#### 3.2 光学特性

稀土离子掺杂硝酸盐玻璃通过改变基质材料、掺杂不同的稀土离子以及使用不同摩尔比的材料影响玻璃的光学特性,常见的稀土离子有  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、

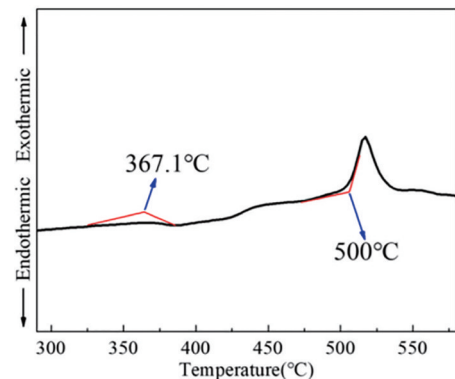


图 5  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TWNZN 玻璃的 DTA 曲线<sup>[13]</sup>

Fig. 5 DTA curve of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped TWNZN glass<sup>[13]</sup>

$\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  等。玻璃的光学特性通常用稀土离子的发射光谱、吸收光谱、荧光光谱等图谱进行表征。

$\text{Er}^{3+}$  掺杂的硝酸盐玻璃在可见光谱显示出很强的 UC 特性,此外,  $\text{Er}^{3+}$  在 NIR 区域的宽发射带使其成为开发宽带光放大器最有前途的候选方案。当  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  一起掺杂到硝酸盐玻璃时,能量从  $\text{Yb}^{3+}$  转移到  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  提供了更强的 UC 发射强度。  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂玻璃材料与单个  $\text{Er}^{3+}$  掺杂玻璃相比具有更高效的 UC 发射强度。 Dogan 等<sup>[20]</sup> 研究了  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$  (TZB) 玻璃的光谱输出特性,图 6

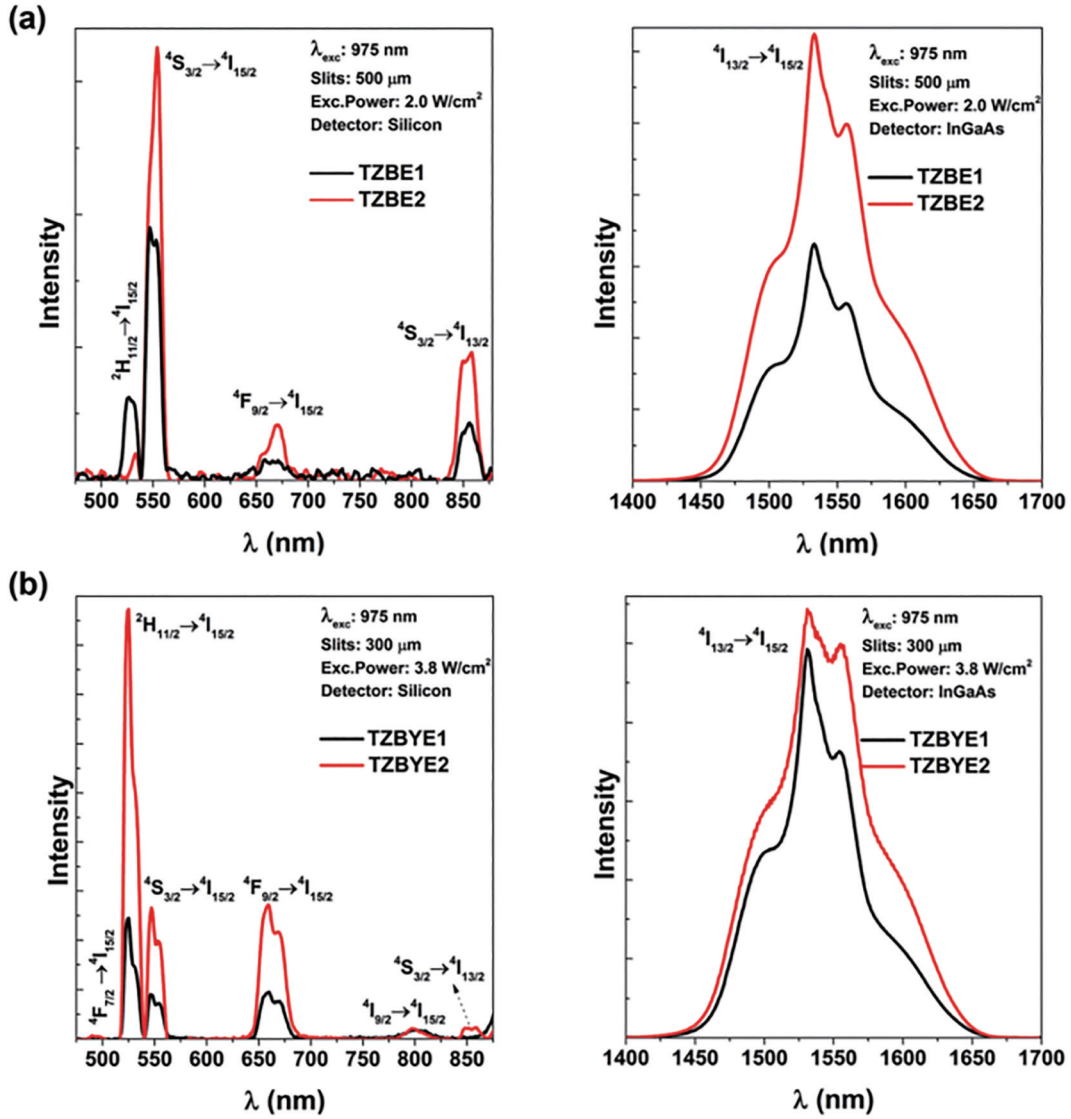


图 6 可见光区域的 UC 和 NIR 发光光谱。(a) TZBE 玻璃; (b) TZBEY 玻璃<sup>[20]</sup>  
 Fig. 6 UC and NIR luminescence spectra of visible light region. (a) TZBE glass; (b) TZBEY glass<sup>[20]</sup>

为在激光波长  $\lambda=975\text{ nm}$  泵浦下,  $\text{Er}^{3+}$  单掺  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$  (TZBE) 和  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$  (TZBEY) 玻璃在可见光区域的 UC 和 NIR 发光光谱。对于 TZBE 玻璃, 在可见光区域 (525、547、670 nm) 和 NIR 区域 (850、1532 nm) 可以观察到玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  的发射峰。相比 TZBE 玻璃,  $\text{Yb}^{3+}$  的加入使 TZBEY 玻璃为  $\text{Er}^{3+}$  的发射提供了更多能量。此外,  $\text{Er}^{3+}$  在 493 nm 和 800 nm 波长处也出现了发射峰, 且发射强度随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加而增加。在可见光区域, TZBE 玻璃中的  $\text{Er}^{3+}$  从激发态能级  $^2\text{H}_{11/2}$  向基态能级  $^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的发射峰强度随  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加而降低, 但 TZBEY 玻璃中的  $\text{Yb}^{3+}$  增加了  $\text{Er}^{3+}$  从  $^2\text{H}_{11/2}$  向  $^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的发射强度以及可见光和 NIR 区域的其他跃迁。在激发功率值相同的情况下, 由于  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间的能量转移机制, 绿光发射比红光发射的峰值强度比低。

稀土离子的三价离子铱离子 ( $\text{Ho}^{3+}$ ) 能级位置适合可见光和红外光子的吸收以及辐射发射。Azam

等<sup>[21]</sup>研究了  $\text{Ho}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂/共掺碲化铅玻璃的发光特性, 阐述了  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂亚碲酸铅玻璃吸收光谱性能的敏化作用。图 7 为 350~2000 nm 范围内观

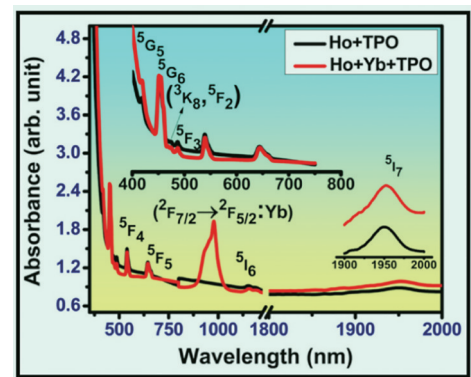


图 7 350~2000 nm 范围内共掺杂 TPO 玻璃的吸收光谱<sup>[21]</sup>  
 Fig. 7 Absorption spectrum of co-doped TPO glass in the range of 350~2000 nm<sup>[21]</sup>



察到的  $\text{Ho}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂/共掺杂  $\text{TeO}_2\text{-Pb}_3\text{O}_4$  (TPO) 玻璃样品的吸收光谱。通过在 TPO 玻璃中引入两种不同的活性离子 ( $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$ ) 可观察到吸收光谱的复杂性。 $\text{Ho}^{3+}$  掺杂和  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂 TPO 玻璃分别出现 8 个和 9 个吸收带。在  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂 TPO 玻璃中, 在单掺杂玻璃中引入了  $\text{Yb}^{3+}$  后观察到了一个额外的吸收峰。 $\text{Ho}^{3+}$  在 418.5、451、471、487、539.5、643、1149、1950.5 nm 附近达到峰值的 8 个吸收带分别归因于  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$ 、 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$ 、 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{K}_8$ 、 $^5\text{F}_2$ 、 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_3$ 、 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_4$ 、 $^5\text{S}_2$ 、 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ 、 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ 、 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$  跃迁。由于  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收,  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  跃迁在 978 nm 附近出现了额外的吸收带。由于晶体场强的位点变化, 吸收跃迁不均匀地变宽。从图 7 可以发现, 487 nm 附近存在高强度的蓝色吸收带, 在 1950 nm 附近的红外区域可以观察到宽吸收带。此外, 对应于  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  跃迁约以 978 nm 为中心的吸收带强度随着  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增加而增加也证实了强吸收带的形成。

为了获取高性能的玻璃, 人们向玻璃中添加碱金属氧化物以及其他氧化物, 通过改变基质材料的组成影响玻璃的特性。Jlassi 等<sup>[22]</sup>研究了氧化物  $\text{P}_2\text{O}_5$  对钕共掺碲酸盐玻璃热稳定性和光学性能的影响。结果表明, 玻璃的起始结晶温度随着少量  $\text{P}_2\text{O}_5$  的增加而持续增加。能量转移 (ET) 以及  $\text{P}_2\text{O}_5$  浓度对光谱性质的影响研究发现,  $\text{P}_2\text{O}_5$  的加入可以增强  $\text{Er}^{3+}$  的对称性使荧光寿命变得更长。一般情况下, 碱金属氧化物或其他成玻氧化物的引入在一定程度上会引起基质材料或

稀土离子结构的变化, 从而提高玻璃的荧光强度、热稳定性和荧光寿命。

通过掺杂不同的稀土离子可以调控玻璃的颜色以及性质, 满足不同的传感需要。Lakshminarayana 等<sup>[23]</sup>研究了掺杂  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  对碲酸盐玻璃光谱性质的影响。结果表明:  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂碲酸盐玻璃在 980 nm 半导体激光器 (LD) 激发下, 在 1535 nm ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) 中心位置获得了半峰全宽 (FWHM) 约 100 nm 和 120 nm ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) 的宽 NIR 发射, 最大  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂玻璃在 1535 nm 处  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的守恒衰减时间分别为 7.24 ms 和 7.68 ms;  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  掺杂玻璃存在以 1510 nm ( $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) 和 1637 nm ( $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) 为中心的 NIR 发光, FWHM 分别约为 52 nm 和 60 nm, 对于 C 波段 (1530~1565 nm) 和 U 波段 (1625~1675 nm) 的同时光学放大具有重要意义。Yang 等<sup>[24]</sup>研究了不同稀土离子掺杂的  $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-PbO-GeO}_2$  (TNZPG) 玻璃对发光颜色的影响,  $\text{Er}^{3+}$  具有强烈的绿光 UC 发光,  $\text{Ho}^{3+}$  具有均衡的绿光和红光 UC 发射,  $\text{Tm}^{3+}$  具有主要的三光子蓝光 UC 荧光, 通过 974 nm 波长半导体激光二极管的激发在  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  三掺杂玻璃体系中可获得一系列绿色和白色荧光。

表 1 为不同基质材料和稀土离子掺杂的碲酸盐玻璃及光纤荧光特性。利用稀土离子具有温度依赖性的荧光光谱构建不同的稀土掺杂碲酸盐体系, 可以改变光谱性质、调控玻璃的发光颜色, 获得高性能玻璃。

表 1 不同基质材料和稀土离子掺杂碲酸盐玻璃的特性

Table 1 Properties of tellurite glasses doped with different host materials and rare earth ions

Glasses type	Doped	Property	Ref.
$\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	$\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$	long fluorescence lifetime with green, orange and red emission	[25]
$\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	$\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	transparent in the 500–2000 nm spectral region, strong absorption is observed in the region below 370 nm	[26]
$\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$	$\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	emission intensity is dependent on the pump power	[27]
$\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	as $\text{Tm}^{3+}$ concentration increases, each emission line turns red	[28]
$\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$	$\text{Gd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$	fluoresces in the orange region	[29]
$\text{TeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	$\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	strong emission of 2 $\mu\text{m}$ is achieved	[30]
$\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$	$\text{Pr}^{3+}$	life value decreases with the increase of $\text{Pr}^{3+}$ content	[31]
$\text{TeO}_2\text{-ZnO-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	ultra-wide light emission characteristics, large signal-to-noise ratio	[32]
$\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	exhibits RGB ( Red, Green, Blue ) light emission	[33]

本课题组制作了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的 TZLB 玻璃并测试了其荧光光谱, 结果如图 8 所示。其中,  $m$ 、 $n$  分别为  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂摩尔分数。从图 8(a) 可以发现, 在  $\text{Yb}^{3+}$  摩尔分数固定后, 随着  $\text{Er}^{3+}$  摩尔分数的增加, 光谱位置没有明显变化; 当  $\text{Er}^{3+}$  的摩尔分数为 0.2% 时, 荧光强度达到最大值; 当  $\text{Er}^{3+}$  的摩尔分数超过 0.2% 时, 荧光强度发生猝灭。从图 8(b) 可以发现: 保持  $\text{Er}^{3+}$  摩尔分数为 0.2% 不变, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  摩尔分数的增加, 光谱位置没有明显变化; 当  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的摩尔分数为 0.2%/

1.2% 时, 玻璃材料的发光强度达到最大值, 之后发生荧光强度猝灭。因此, 可以用摩尔分数为 0.2%/1.2% 的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  作为传感器探针材料。

在 980 nm 激光泵浦下, 温度从 296 K 变化到 328 K 时  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  掺杂 TZLB 玻璃的 UC 荧光光谱如图 9 所示。可以发现: 位于 523 nm 和 545 nm 的两个峰位置几乎没有发生变化, 但荧光强度却发生了明显变化; 随着温度的升高,  $\text{Er}^{3+}$  从  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的绿光 UC 荧光强度先升高后降低, 而  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的绿光 UC 荧光

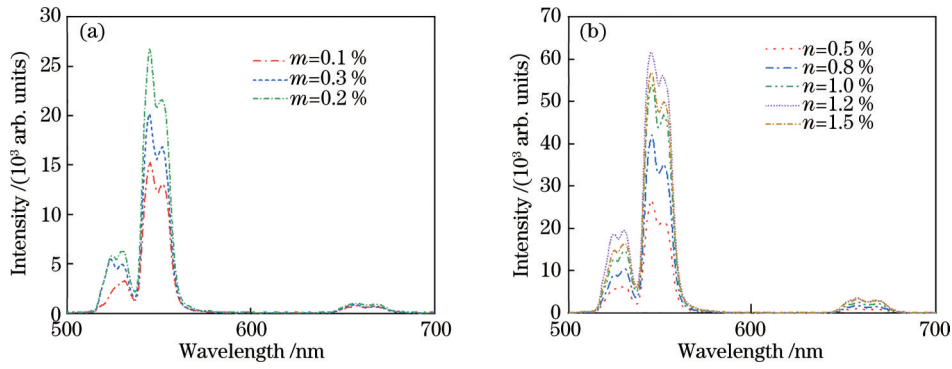


图 8 TZLB 玻璃在 980 nm 激发的下 UC 发光光谱; (a) 不同 Er<sup>3+</sup> 摩尔分数; (b) 不同 Yb<sup>3+</sup> 摩尔分数

Fig. 8 UC luminescence spectrum of TZLB glass excited at 980 nm; (a) Different Er<sup>3+</sup> mole fractions; (b) different Yb<sup>3+</sup> mole fractions

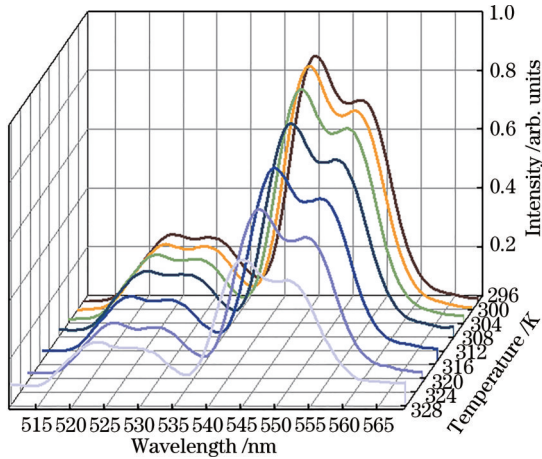


图 9 TZLB 玻璃的发射光谱随温度的变化曲线

Fig. 9 Change curve of emission spectrum of TZLB glass with temperature

强度逐渐降低。

## 4 稀土离子掺杂硝酸盐玻璃及光纤的传感原理和应用

### 4.1 玻尔兹曼分布

当大量粒子组成的系统处于热平衡状态时,能级之间的粒子分布可表示为玻尔兹曼分布。对于具有两个不同能级的系统(标记为  $x$  和  $y$ ),其玻尔兹曼分布可表示为

$$\frac{N_x}{N_y} = \exp\left[\frac{-(E_x - E_y)}{k_B T}\right], \quad (1)$$

式中:  $N_x$  和  $N_y$  分别为能级  $E_x$  和  $E_y$  ( $E_x > E_y$ ) 的相对粒子数;  $k_B$  为玻尔兹曼常数 ( $1.38041 \times 10^{-23}$  J/K);  $T$  为绝对温度。当系统温度升高时,能级  $E_x$  上的粒子数比  $E_y$  高。

### 4.2 荧光强度比技术

近年来,基于荧光强度比技术的光学温度传感器一直是温度传感领域研究的热点话题。荧光强度比是稀土离子两个相邻热耦合能级粒子布居数(荧光强度)的比。当温度变化时,两个热耦合能级上的离子会发生无辐射跃迁,每个能级上的粒子布居数也会发生变化,但在极短的时间内就能达到热平衡。Er<sup>3+</sup> 中 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>、

<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级相邻较近,能级差( $\Delta E$ )很小,因此可通过改变温度使高 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 和低 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级之间的电子发生跃迁。<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 和 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级在热平衡状态下的电子数服从玻尔兹曼分布,可表示为

$$N_H \propto \exp\left(-\frac{E_H}{k_B T}\right), \quad (2)$$

$$N_S \propto \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right), \quad (3)$$

式中,  $\propto$  为成正比符号。激发态能级  $E_H$  和  $E_S$  跃迁到基态能级的荧光强度比可表示为

$$X_{\text{FIR}} = \frac{N_H}{N_S} = \frac{I_H}{I_S} = \frac{g_H \sigma_H \omega_H}{g_S \sigma_S \omega_S} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right), \quad (4)$$

式中:  $I_H$  和  $I_S$  分别为 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁的综合强度;  $g_H$  和  $g_S$  分别为能级 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 的简并因子;  $\sigma_H$  和  $\sigma_S$  分别为 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 相应能级到基态能级的发射横截面面积;  $\omega_H$  和  $\omega_S$  分别为 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的光子角频率;  $C$  为常数。可以发现,电子数的变化会影响荧光强度比的变化。

灵敏度是衡量一个传感器性能的重要参量,可表示为

$$S_a = \frac{dX_{\text{FIR}}}{dT} = X_{\text{FIR}} \left(\frac{\Delta E}{k_B T^2}\right). \quad (5)$$

Er<sup>3+</sup> 中 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级相邻较近且能级差较小: 当荧光玻璃受到波长为 980 nm 的泵浦光照射时,基态的离子会吸收能量跃迁至激发态; 当激发态离子重新弛豫回到基态时,在 522 nm 和 553 nm 处会产生荧光辐射发出绿光,且绿色荧光的强度会受到温度的影响。通过建立荧光强度比与温度的数学模型可以将温度变化转变为 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 两个能级上荧光强度比的变化,进而达到温度测量的目的。图 10 为光学测温基本机理示意图<sup>[34]</sup>。其中:  $h\nu$  为激光器提供的能量;  $I_u$  和  $I_l$  分别为上、下热耦合能级到基态的辐射跃迁产生的荧光强度;  $T_1$  和  $T_2$  为不同的温度。

### 4.3 稀土离子掺杂硝酸盐玻璃的传感应用

对于生物医学领域,温度是一个至关重要的参数,无论是细胞还是整个生命体都需要适宜的温度,因此

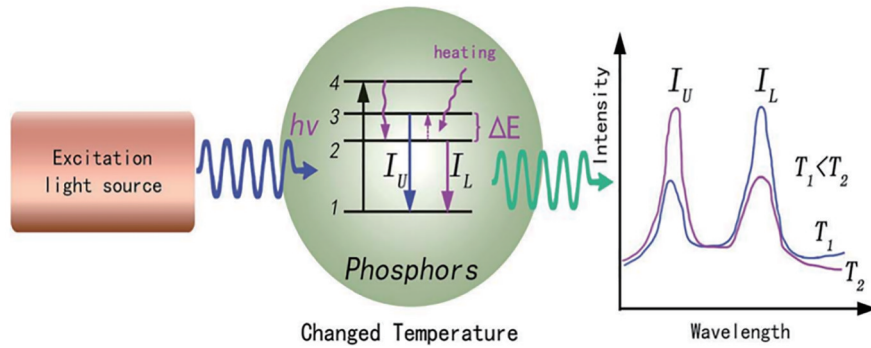


图 10 稀土离子玻璃及光纤光学测温的基本机理<sup>[34]</sup>

Fig. 10 Basic mechanism of rare earth ion glass and optical fiber optical temperature measurement<sup>[34]</sup>

在大多情况下都需要检测温度甚至将温度控制在合适的范围内。Musolino 等<sup>[35]</sup>研究了用于体内脑温度测量的便携式光纤探头,选择的玻璃主体材料为  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$  玻璃。图 11 为温度敏感光纤头的制造方法。纤维被切割后安装在针头中并包裹在保护性缓冲套内。将该组件浸入  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的碲酸盐玻璃中,以快速使尖端功能化。将常规二氧化硅光纤的尖端浸入熔融的碲酸盐玻璃中约 1 s 后取出并在环境气氛中冷却至室温。在光纤尖端上使用稀土涂层可以将传感区域在空间上定位到光纤纤芯正前方的薄区域,最小化温度敏感区域允许在大脑内的特定位置观察温度。

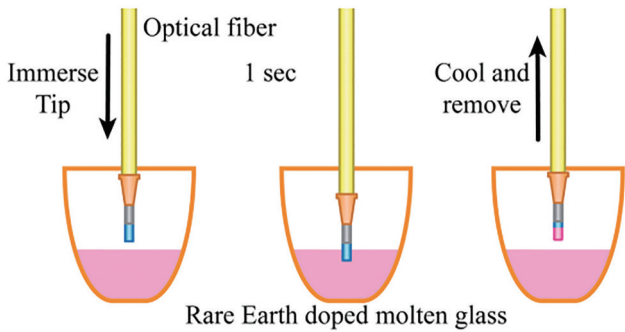


图 11 温度敏感光纤头的制造方法<sup>[35]</sup>

Fig. 11 Manufacturing method of temperature-sensitive optical fiber head<sup>[35]</sup>

图 12 为用于对比大脑和体温的活体测量实验装置。用该装置对小鼠脑内温度进行测量,每 2 min 记录一次无线电数据。结果表明,稀土离子掺杂的碲酸盐玻璃光纤传感器能在较长时间内测量小鼠脑内的温度,且由于传感方法的物理性质,预计长时间记录不会出现探针信号的光漂白或退化现象。

稀土离子掺杂碲酸盐玻璃也可应用于压力传感领域。Marek 等<sup>[36]</sup>介绍了一种单掺  $\text{Pr}^{3+}$  的  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$  玻璃,可用于制作真空测量的高灵敏度新型非接触式发光压力传感器,并对该传感器性能进行了初步测试。在 445 nm 半导体二极管激光器的激发下,观察到  $\text{Pr}^{3+}$  强烈的绿光和红光发射。在室温下,

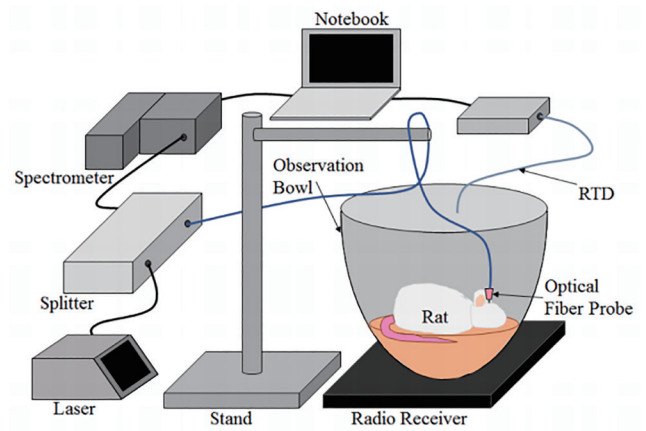


图 12 测量大脑和体温的实验装置<sup>[35]</sup>

Fig. 12 Experimental setup for measuring brain and body temperature<sup>[35]</sup>

147 Pa 和 99700 Pa 压力之间实现了绝对发光强度与  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  和  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  跃迁发光强度比的依赖性。结果表明,在该压力范围内,绝对发光强度与压力呈线性关系。这表明该材料可用作真空测量的光学传感器。

通过建立荧光强度比与气体浓度之间的数学模型实现对气体浓度的测量,可应用于材料的化学特性分析、生物医学研究、治疗应用等方面。Zhang 等<sup>[37]</sup>介绍了一种利用 UC 荧光强度比测量水中氨浓度的新型光学传感器,如图 13 所示。该传感器由  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺

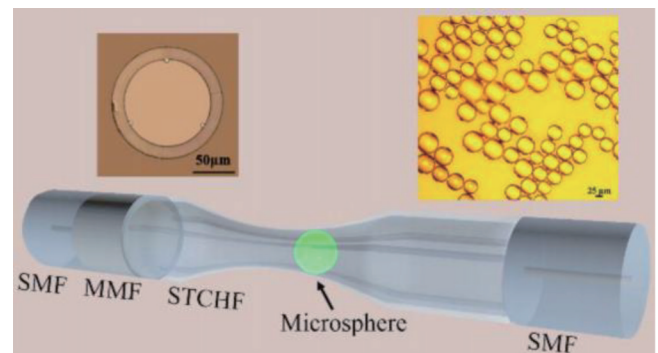


图 13 集成微球传感结构示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 13 Schematic diagram of the integrated microsphere sensing structure<sup>[37]</sup>



杂硝酸盐玻璃 ( $72\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}5\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1.5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) 微球和 pH 指示剂酚红 (PR) 组成。微球集成在一段由 2 个单模光纤 (SMF)、1 个多模光纤 (MMF) 以及由 1 个直径为  $4\ \mu\text{m}$  的悬浮圆形芯、1 个直径为  $80\ \mu\text{m}$  的中心气孔和 1 个直径为  $125\ \mu\text{m}$  的环形包层组成的悬浮式三芯空心光纤 (STCHF) 中。

图 14 为用于氨水浓度检测的实验装置。光纤传感单元被放置在一个透明的密封盒内并浸入 PR 溶液中。采用  $980\ \text{nm}$  激光二极管对  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺硝酸盐玻璃微球进行泵浦,  $\text{Er}^{3+}$  产生绿色和红色 UC 发射。将光谱仪光学探针固定在密封盒下方, 收集微球的 UC 荧光并通过计算机分析软件处理收集到的信号获得发射光谱。观察发现, 微球暴露在氨气中会导致酚红在  $560\ \text{nm}$  处的吸收强烈增加, 酚红可作为绿色荧光发射的滤光材料, 而红色荧光发射则不受影响。通过滴管连续添加氨溶液时监测 UC 绿/红荧光发射的比率, 在荧光强度比和氨水浓度之间建立了简单的线性关系, 从而快速检测水中的氨水浓度。

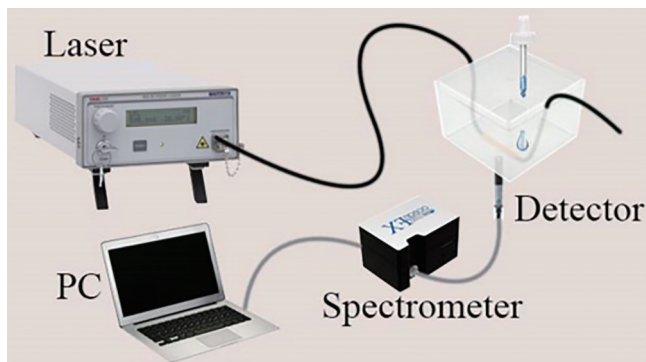


图 14 监测水中氨含量的实验装置<sup>[37]</sup>

Fig. 14 Experiment setup for monitoring ammonia content in water<sup>[37]</sup>

#### 4.4 稀土离子掺杂硝酸盐光纤的传感应用

传感器的性能可以用灵敏度、误差等特性来表征。灵敏度越高, 误差越小, 表明传感器的性能越好。稀土

离子掺杂硝酸盐光纤具有高灵敏度、低误差的特点。Tu 等<sup>[19]</sup>研究设计了基于荧光强度比技术的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (TWLN) 玻璃的便携式全光纤温度计, 并详细测定了其在  $293\sim 569\ \text{K}$  温度范围内的温度传感性能。TWLN 玻璃的高玻璃化转变温度 ( $T_g=439\ ^\circ\text{C}$ ) 有助于拓宽其温度测量范围。 $\text{Er}^{3+}$  的光谱分析和  $\text{Er}^{3+}$  的 Judd-Ofelt 分析表明, 稀土离子在 TWLN 玻璃中处于低对称环境中。这表明预期会有较大的荧光强度比变化和高温敏感性。 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂 TWLN 玻璃光纤在  $980\ \text{nm}$  激发下以低泵浦功率 ( $1.4\ \text{mW}$ ) 很容易观察到强烈的绿色 UC 发射。便携式全光纤温度计的最大温度灵敏度在  $553\ \text{K}$  时达到  $86.7\times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$ 。实验结果表明, 在  $285\sim 563\ \text{K}$  温度范围内, 绝对误差在  $\pm 1\ \text{K}$  左右。

随着人们对稀土离子掺杂硝酸盐光纤研究的不断深入, Yang 等<sup>[13]</sup>设计了一种基于荧光强度比的全光纤温度传感器, 该传感器可用于小型复杂环境下化学反应系统温度的在线实时测量。传感器探针由  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}\text{-ZnF}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (TWNZN) 玻璃制成, 与放电熔融法全光传感系统相结合。通过制备不同浓度的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  玻璃, 研究了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂 TWNZN 玻璃的最佳发光强度, 分析了不同激发功率对荧光玻璃传感性能的影响以及材料的热性能和光学性能, 并从实验和理论上探讨了将其用作温度传感器材料的可能性。测试范围内传感器探头的灵敏度在  $290\ \text{K}$  时为  $0.0044\ \text{K}^{-1}$ , 在  $420\ \text{K}$  时为  $0.0067\ \text{K}^{-1}$ , 传感器的最高温度灵敏度可达到  $0.0067\ \text{K}^{-1}$ , 在实际 NaOH 溶于水的放热反应中得到了应用, 其工作原理如图 15 所示。 $980\ \text{nm}$  半导体激光器的泵浦光通过隔离器和 Y 型光纤到达传感器探头, UC 发光通过 Y 型光纤光谱仪由光谱仪接收, 数据最终由计算机接收处理。

表 2 为不同稀土离子掺杂硝酸盐玻璃及光纤的传感参数和绝对灵敏度 (SA), 对今后稀土离子掺杂硝酸盐玻璃的应用有一定的参考价值。

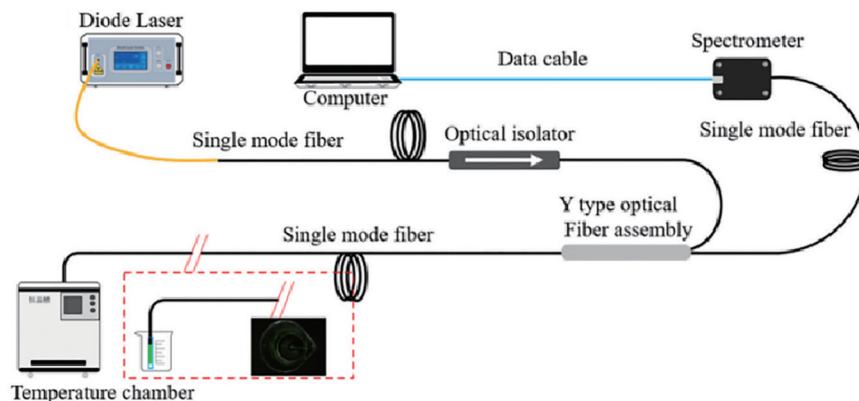


图 15 全光纤温度传感系统示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 15 Schematic diagram of the all-fiber temperature sensing system<sup>[13]</sup>

表 2 不同稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的传感参数与 SA

Table 2 Sensing parameters and SA of different rare earth ion-doped tellurite glasses and optical fibers

Glass materials	Excitation wavelengt /nm	Excitation power /mW	SA /( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\Delta E_{\text{M}}/\text{cm}^{-1}$	Ref.
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	980	0.95	59@480 K	669	[38]
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{WO}_3$	980 and 808	108	28@690 K	678.94	[39]
$\text{Er}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{ZnO}$	975	—	72@429 K	862.05	[40]
$\text{Er}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{BaF}_2$	476.5 or 514	—	72@550 K	775	[41]
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{ZnO}/\text{BaO}$	975	—	67@353 K	525	[20]
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{ZnO}/\text{ZnF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$	980	—	60@353 K	745	[42]
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{WO}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{NaO}_2$	980	1.4	86.7@553 K	755	[19]
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{ZnO}/\text{Nb}$	976	1	95@363 K	880	[43]
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$	980	—	103@623 K	863	[44]
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2/\text{BaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$	978	—	47.7@587.5 K	784	[45]

## 5 结 论

稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤具有低功耗、荧光寿命长、良好的机械热稳定性、耐腐蚀性、高增益等优势,在传感技术、固态照明、光通信、医疗、可见光和红外激光器、彩色显示器、电信放大器、开关和波长转换设备等领域得到了广泛的研究。其传感能力是通过建立外界待测量(如温度、磁场、折射率和应变)与荧光参数之间的数学模型实现的。此外,基质材料、稀土离子的选择以及合理的制备过程是合成高性能稀土离子掺杂玻璃的关键。良好的热稳定性以及机械强度是拉制光纤的前提。通过调整材料组分的摩尔比可以对玻璃和光纤的性能进行优化,获得最好的传感性能。

虽然稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤在各领域的传感应用已经被相继报道,但在实际应用中仍然受到很多条件限制:1)与其他稀土离子掺杂氧化物玻璃相比,稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的热稳定性较差;2)受稀土离子浓度猝灭的限制,稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的 UC 发光效率难以提高;3)稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的析晶过程难以控制,容易发生表面析晶,析晶过程复杂易失透;4)国内外关于稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的报道很少,未形成系统的稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的理论体系。接下来的研究中,还需通过不断改变基质材料和稀土离子的掺杂方式提高稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的热稳定性以及 UC 发光效率,优化玻璃制备以及光纤拉制工艺,掌握稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤的析晶规律,从而有效控制析晶现象,研制出稳定性好、灵敏度高、损耗低的高性能玻璃和光纤。此外,稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤还可以与其他功能型材料结合,有望实现集多种功能于一体的功能型稀土离子掺杂碲酸盐玻璃和光纤。选择合适的封装技术实现稀土离子掺杂碲酸盐玻璃及光纤传感元件的微型化和智能化,在光学数据存储、医疗手术、军事设备等领域有巨大的应用潜力。

## 参 考 文 献

- [1] Liu J M, Huang X, Pan H, et al. Broadband near infrared emission of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped fluorotellurite glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 866: 158568.
- [2] Li Y J, Cheng Z Y, Yao L, et al. Boosting NIR-driven photocatalytic activity of  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  nanosheets by enhanced green upconversion emissions via energy transfer from  $\text{Er}^{3+}$  to  $\text{Ho}^{3+}$  ions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(21): 18185-18196.
- [3] 任康宇, 史伟, 张雅婷, 等. 铒镱共掺光纤放大器的高温老化输出功率[J]. 光学学报, 2022, 42(4): 0406002. Ren K Y, Shi W, Zhang Y T, et al. Output power of erbium-ytterbium co-doped fiber amplifier after high temperature aging[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(4): 0406002.
- [4] Zhu X H, Zhang J, Liu J L, et al. Recent progress of rare-earth doped upconversion nanoparticles: synthesis, optimization, and applications[J]. Advanced Science, 2019, 6(22): 1901358.
- [5] Azam M, Rai V K.  $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite based glasses in visible lasers and optical devices: Judd-Ofelt analysis and frequency upconversion[J]. Solid State Sciences, 2017, 66: 7-15.
- [6] Zhang Y, Xiao Z H, Lei H, et al.  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glasses for optical fiber thermometry upon UV and NIR excitations[J]. Journal of Luminescence, 2019, 212: 61-68.
- [7] Lei H, Zeng L W, Lin F L, et al.  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  incorporated fluorotellurite glasses with varying  $\text{TeO}_2$  content for optical temperature sensing based on upconverted FIR technique[J]. Journal of Luminescence, 2021, 229: 117677.
- [8] Dagupati R, Klement R, Galusek D.  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoro tellurite glasses: analysis of optical temperature sensing based on up-conversion luminescence[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2021, 12 (4): 462-471.
- [9] Pysz D, Kujawa I, Stępień R, et al. Stack and draw

- fabrication of soft glass microstructured fiber optics[J]. Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 2014, 62(4): 667-682.
- [10] Ebendorff-Heidepriem H, Monro T M. Soft glass microstructured optical fibres: recent progress in fabrication and opportunities for novel optical devices [C]//2009 11th International Conference on Transparent Optical Networks, June 28-July 2, 2009, Ponta Delgada, Portugal. New York: IEEE Press, 2009.
- [11] Kumar V V R K, George A K, Reeves W H, et al. Extruded soft glass photonic crystal fiber for ultrabroad supercontinuum generation[J]. Optics Express, 2002, 10(25): 1520-1525.
- [12] 刘兆伦. 光子晶体光纤的光学特性分析与优化设计[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2007.
- Liu Z L. Simulation of optical properties and optimal designing of photonic crystal fibers[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2007.
- [13] Yang K, Shen Y, He K, et al. An optical fiber temperature sensor based on fluorescence intensity ratio used for real-time monitoring of chemical reactions[J]. Ceramics International, 2021, 47(23): 33537-33543.
- [14] Qi F W, Huang F F, Lei R S, et al. Emission properties of 1.8 and 2.3  $\mu\text{m}$  in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fluoride glass[J]. Glass Physics and Chemistry, 2017, 43(4): 340-346.
- [15] Li R B, Tian C, Tian Y, et al. Mid-infrared emission properties and energy transfer evaluation in  $\text{Tm}^{3+}$  doped fluorophosphate glasses[J]. Journal of Luminescence, 2015, 162: 58-62.
- [16] Ma Y Y, Wang X, Zhang L Y, et al. Increased radiative lifetime of  $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  transition in oxyfluoride tellurite glasses[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 64: 262-266.
- [17] Tang W H, Tian Y, Li B P, et al. Effect of introduction of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  oxides on thermal stability and 2  $\mu\text{m}$  luminescence properties of tellurite glasses[J]. Ceramics International, 2019, 45(13): 16411-16416.
- [18] He J L, Zhan H, Lin A X. Solid-core bismuth-tellurite glass fiber with low propagation loss and high nonlinearity [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 122: 110619.
- [19] Tu Y Y, Zhao S L, He D Y, et al. A portable all-fiber thermometer based on the fluorescence intensity ratio (FIR) technique in rare earth doped  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  glass[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(26): 7063-7069.
- [20] Doğan A, Yıldırım S M, Erdem M, et al. Investigation of spectral output of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$  glasses for photonic applications[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(8): 3790-3799.
- [21] Azam M, Mohanty D K, Rai V K, et al. Luminescence and Judd-Ofelt study of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  doped/codoped lead tellurite glasses for multifunctional applications[J]. Journal of Luminescence, 2021, 239: 118319.
- [22] Jlassi I, Elhouichet H, Ferid M, et al. Judd-Ofelt analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding  $\text{P}_2\text{O}_5$ [J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(12): 2394-2401.
- [23] Lakshminarayana G, Qiu J R, Brik M, et al. Spectral analysis of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - and  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-WO}_3\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  glasses[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2008, 20(37): 375101.
- [24] Yang D L, Gong H, Pun E Y B, et al. Rare-earth ions doped heavy metal germanium tellurite glasses for fiber lighting in minimally invasive surgery[J]. Optics Express, 2010, 18(18): 18997-19008.
- [25] Trindade C M, Alves R T, Silva A C A, et al. Tunable greenish to reddish luminescence and two-way energy transfer in  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{: ZnO}$  glass[J]. Optical Materials, 2020, 99: 109574.
- [26] Alves R T, Silva A C A, Dantas N O, et al. Raman and optical spectroscopy studies in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ -codoped zinc tellurite glasses[J]. Journal of Luminescence, 2021, 230: 117738.
- [27] Doğan A, Erdem M, Esmer K, et al. Upconversion luminescence and temperature sensing characteristics of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 571: 121055.
- [28] Doğan A, Erdem M. Investigation of the optical temperature sensing properties of up-converting  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-BaO}$  activated with  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  glasses[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 322: 112645.
- [29] Sangwaranatee N, Yasaka P, Rajaramakrishna R, et al. Photoluminescence properties and energy transfer investigations of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  co-doped  $\text{ZnO-BaO-TeO}_2$  glasses for solid state laser application[J]. Journal of Luminescence, 2020, 224: 117275.
- [30] Mao L Y, Liu J L, Li L X, et al.  $\text{TeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  ternary tellurite glass doped with  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  for 2  $\mu\text{m}$  fiber lasers[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 531: 119855.
- [31] Rao V H, Prasad P S, Babu K S. Visible luminescence characteristics of  $\text{Pr}^{3+}$  ions in  $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  glasses [J]. Optical Materials, 2020, 101: 109740.
- [32] Xia L Z, Zhang Y, Ding J L, et al.  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  tri-doping tellurite glass with ultra-wide NIR emission[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 158626.
- [33] Seshadri M, Bell M J V, Anjos V, et al. Spectroscopic investigations on  $\text{Yb}^{3+}$  doped and  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite glasses for photonic applications[J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(1): 33-42.
- [34] Wang X F, Liu Q, Bu Y Y, et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors[J]. RSC Advances, 2015, 5(105): 86219-86236.
- [35] Musolino S, Schartner E P, Tsiminis G, et al. Portable optical fiber probe for *in vivo* brain temperature measurements[J]. Biomedical Optics Express, 2016, 7(8): 3069-3077.
- [36] Marek Ł, Sobczyk M. Highly sensitive luminescent pressure sensor for vacuum measurement based on  $\text{Pr}^{3+}:\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-L}_2\text{O}_3$  glasses[J]. Materials Letters, 2021, 290: 129492.
- [37] Zhang M, Wang R N, Tian K, et al. Optical detection of ammonia in water using integrated up-conversion fluorescence in a fiberized microsphere[J]. Journal of Lightwave Technology, 2021, 39(22): 7303-7306.



- [38] Leal J J, Narro-García R, Flores-De los Ríos J P, et al. Effect of  $\text{TiO}_2$  on the thermal and optical properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glasses for optical sensor[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 208: 342-349.
- [39] Pandey A, Som S, Kumar V, et al. Enhanced upconversion and temperature sensing study of  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  codoped tungsten-tellurite glass[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 202: 1305-1312.
- [40] Tabanlı S, Eryurek G. Optical investigation of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped zinc-tellurite glass for solid-state lighting and optical thermometry[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, 285: 448-455.
- [41] Haouari M, Maaoui A, Saad N, et al. Optical temperature sensing using green emissions of  $\text{Er}^{3+}$  doped fluoro-tellurite glass[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 261: 235-242.
- [42] Yang K, Xu R, Meng Q Y, et al.  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  glass with a high fluorescence intensity ratio for an all-fiber temperature sensor[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 222: 117145.
- [43] Wu T, Tong R, Liao L W, et al. A point temperature sensor based on upconversion emission in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite-zinc-niobium glass[J]. *Sensors*, 2017, 17(6): 1253.
- [44] Ma Z L, Gou J, Zhang Y, et al.  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{Lu}_2\text{TeO}_6$  nanophosphors: hydrothermal synthesis, upconversion luminescence and highly sensitive temperature sensing performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 772: 525-531.
- [45] Yang J X, Lin P J, Pun E Y B, et al. Quantification of upconversion photon and thermosensitive feedback in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped fluorotellurite glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 222: 117184.