

# Er<sup>3+</sup> 单掺与 Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 共掺碲酸盐玻璃的 2.7 μm 光谱性质及能量转移过程

范小康<sup>1,2</sup> 王欣<sup>1,2</sup> 李夏<sup>1,2</sup> 李科峰<sup>1\*</sup> 胡丽丽<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; <sup>2</sup> 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 采用高温熔融法制备了不同浓度 Er<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 共掺的 60TeO<sub>2</sub>-30WO<sub>3</sub>-10La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃。研究了玻璃的红外透过光谱, 吸收光谱以及在 980 nm LD 抽运下的荧光光谱和 Er<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级荧光寿命。根据红外光谱计算了玻璃中 OH<sup>-</sup> 的吸收系数 α。应用 Judd-Ofelt 理论计算了 J-O 参量, 自发辐射系数 A<sub>rad</sub>, 荧光分支比 β; 利用 Fuchtbauer-Laderburg 理论计算了 2.7 μm 受激发射截面。分析了 980 nm 抽运时 Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 共掺的能量转移过程。计算得到 OH<sup>-</sup> 吸收系数 α 为 0.57 cm<sup>-1</sup>, 2.7 μm 自发辐射系数 A<sub>rad</sub> 为 60.6 s<sup>-1</sup>, 荧光分支比 β 为 16.3%, 最大受激发射截面达到 1.13 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>。结果表明, 这种碲酸盐玻璃适合作为获得 2.7 μm 输出的激光材料。

**关键词** 材料; 碲酸盐; Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>; 2.7 μm 荧光; 能量转移

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0116001

## 2.7 μm Fluorescence and Energy Transfer Process in Er<sup>3+</sup>-Doped and Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> Co-Doped Tellurite Glasses

Fan Xiaokang<sup>1,2</sup> Wang Xin<sup>1,2</sup> Li Xia<sup>1,2</sup> Li Kefeng<sup>1</sup> Hu Lili<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optical and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)  
(<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** Er<sup>3+</sup> singly doped and Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> co-doped tellurite glasses 60TeO<sub>2</sub>-30WO<sub>3</sub>-10La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are prepared by conventional melting method. The fluorescence spectra and lifetime of Er<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> level pumped by 980 nm laser diode (LD) are investigated. The infrared and absorption spectra are measured. The absorption coefficient α is calculated based on the infrared spectrum. The spontaneous radiative coefficient A<sub>rad</sub> and fluorescence ratio β are acquired by Judd-Ofelt theory. Fuchtbauer-Laderburg theory is applied to calculate the stimulated emission cross section around 2.7 μm. The energy transfer processes and spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>-doping and Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> co-doping are analyzed under 980 nm LD excitation. The calculated absorption coefficient α of OH<sup>-</sup> is 0.57 cm<sup>-1</sup>, the spontaneous radiative coefficient A<sub>rad</sub>, fluorescence ratio β and the maximum stimulated emission cross section of Er<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> to <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> transition are 60.6 s<sup>-1</sup>, 16.3%, and 1.13 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>, respectively. The results indicate that this kind of tellurite glass is a promising matrix for 2.7 μm laser.

**Key words** materials; tellurite; Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>; fluorescence of 2.7 μm; energy transfer

**OCIS codes** 160.2290; 160.2750; 160.3380; 160.5690; 160.4670

## 1 引言

中红外(2~5 μm)光纤激光器由于在外科手

术、红外对抗、遥感探测等方面有着广阔的应用前景,因而引起了广泛关注<sup>[1-2]</sup>。Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>

收稿日期: 2013-07-12; 收到修改稿日期: 2013-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(60937003, 61308084)、上海市自然科学基金(12ZR1451600)

作者简介: 范小康(1988—), 男, 博士研究生, 主要从事中红外波段稀土掺杂重金属氧化物玻璃发光及光纤方面的研究。

E-mail: fxx198811@163.com

导师简介: 胡丽丽(1963—), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事特种激光玻璃、特种光纤以及 PCF 等方面研究。

E-mail: hulili@siom.ac.cn

\* 通信联系人。E-mail: kfli@siom.ac.cn

跃迁作为  $3\ \mu\text{m}$  中红外发射的理想选择,已经在晶体和 ZBLAN 玻璃里获得了激光输出<sup>[3-4]</sup>。由于  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{I}_{11/2}$  和  $^4\text{I}_{13/2}$  能级间距小,为了降低无辐射跃迁引起的热效应,应选择声子能量较低的材料作为基质。因此,早期的研究主要集中在声子能量较小的晶体和非氧化物玻璃基质如氟化物玻璃<sup>[4]</sup>,硫系玻璃<sup>[5]</sup>等,但这些基质制备困难,物化性能不稳定,不易于实用化<sup>[6]</sup>。与氟化物和硫系玻璃相比,氧化物玻璃制备过程简单,物化性能稳定,机械性能较好。硝酸盐玻璃除以上优点外,还具有熔化温度较低,成纤性能好等特点,因而受到研究者的青睐<sup>[6-7]</sup>;  $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$  玻璃声子能量适中(约  $920\ \text{cm}^{-1}$ )、折射率大(约 2.13)、红外透过范围宽(约  $5\ \mu\text{m}$ )、透射率高,因而发射截面较大,无辐射跃迁几率小,在  $2.7\ \mu\text{m}$  处损耗较低<sup>[6]</sup>,适合作为  $3\ \mu\text{m}$  波段激光输出的基质材料。

一般认为,由于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{I}_{13/2}$  能级寿命大于  $^4\text{I}_{11/2}$ ,且能级寿命较长(大于 5 ms),在受激发射时,会出现上下能级粒子数反转困难,基态漂白等问题,因此在  $2.7\ \mu\text{m}$  难以获得连续的激光输出<sup>[8]</sup>。已经报道的解决途径主要有:1)通过与  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  等敏化离子共掺,利用稀土离子间的能量转移过程(ET)降低  $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数密度,从而获得连续输出。但其斜率效率低于 Stokes 极限( $\eta_s = \lambda_{\text{pump}}/\lambda_{\text{laser}}$ )<sup>[9]</sup>;2)利用高掺杂时相邻  $\text{Er}^{3+}$  间  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的能量上转换过程(ETU)消耗该能级粒子数,循环利用激光下能级的能量,使理论斜率效率最大可达 Stokes 极限的 2 倍<sup>[9]</sup>,该过程已成功在块体晶体激光器中实现。但目前实验上并未获得高的斜率效率<sup>[10]</sup>;3)利用激光下能级  $^4\text{I}_{13/2}$  在 980 nm 抽运时的激发态吸收(ESA),但该过程仅适用于低掺杂浓度的芯层低功率抽运的激光输出<sup>[11]</sup>。

本文研究了  $\text{Er}^{3+}$  单掺和  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  共掺  $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{WO}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$  基质玻璃中的光谱性质,简要分析其能量转移过程,探究  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  在该硝酸盐玻璃中的最佳掺杂方式,为实现  $2.7\ \mu\text{m}$  激光输出奠定基础。

## 2 实 验

实验制备了  $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{WO}_3\text{-}(9-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Pr}_2\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2$ ) 玻璃样品,编号分别为 TWL0、TWL1、TWL2、TWL3、TWL4、TWL5;同时还制备了  $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{WO}_3\text{-}(9.8-y)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Pr}_2\text{O}_3$  ( $y = 0,$

$0.1$ ) 样品,编号为 TWL01、TWL11,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  与  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  纯度均大于 99.95%,其他原料均为分析纯。每次称取混合料 20 g,充分混合后加入到刚玉坩埚中,在  $850\ ^\circ\text{C}$  下密闭熔融 20 min 后,通入干燥氧气 10 min 除去玻璃中的  $\text{OH}^-$ 。然后将玻璃液倾倒在预热的模具中,待玻璃完全成型后,放入  $430\ ^\circ\text{C}$  的退火炉中保温 5 h,随炉降至室温后取出。退火后的玻璃加工成  $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}$  的薄片,两大面抛光,用于光谱测试。

折射率采用棱镜耦合法测量,所用仪器为 Metricon2010/M;采用阿基米德排水法测量玻璃密度;用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度计测量玻璃的吸收光谱;采用 Thorlabs FT 红外光谱仪测量红外光谱,波长范围  $2.5\sim 8\ \mu\text{m}$ ;使用 FLS920 型时间分辨光谱仪测量玻璃的荧光光谱和荧光寿命,抽运源为波长 980 nm 的激光二极管。所有测量均在室温下进行。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 吸收光谱与红外光谱

图 1 是样品 TWL5 在  $400\sim 1700\ \text{nm}$  范围内的吸收光谱,插图为该样品的傅里叶红外透过谱。图 1 中标出了各个吸收峰对应的基态跃迁。从图中可以看出样品在 980 nm 附近有一个吸收峰,对应  $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{15/2}\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  的基态吸收,因此它便于利用商用 980 nm 激光二极管抽运。红外透过谱显示该玻璃基质在  $3\ \mu\text{m}$  附近的透射率达到 75.8%,红外截止波长达到  $5.2\ \mu\text{m}$ 。玻璃样品中 OH 基团的吸收系数可由下述关系式得到<sup>[12]</sup>:

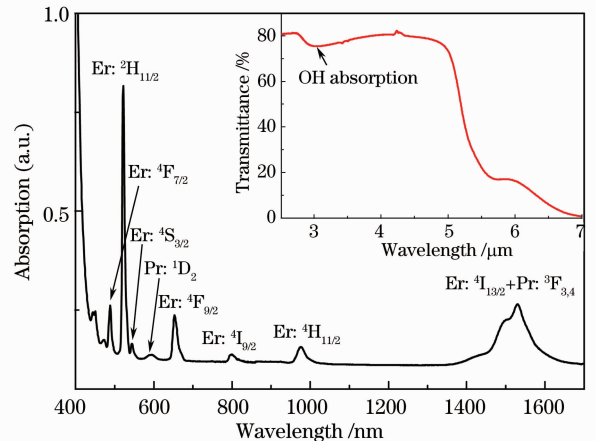


图 1 TWL5 玻璃样品的吸收光谱及红外透过光谱  
Fig. 1 Absorption and IR transmittance spectra of TWL5 sample

$$\alpha_{\text{OH}} = l^{-1} \ln(T_0/T), \quad (1)$$

式中  $l$  是样品的吸收长度,  $T_0$  是基质玻璃的透射率,  $T$  是样品在  $2880 \text{ cm}^{-1}$  处的透射率。计算可得吸收系数  $\alpha_{\text{OH}} = 0.57 \text{ cm}^{-1}$ 。

应用 J-O 理论计算了 Er<sup>3+</sup> 离子的跃迁振子强度, 谱线强度, J-O 强度参量, 并据此进一步计算了自发辐射系数, 荧光分支比等。表 1 中给出了样品的实验振子强度  $f_{\text{exp}}$  和理论振子强度  $f_{\text{cal}}$ 。表 2 列出了该样品以及其他 Er<sup>3+</sup> 掺杂基质的 J-O 强度参量  $\Omega_i (i=2, 4, 6)$ 。从表 1 可知, 实验振子强度和计算振子强度的值吻合较好, 均方根偏差  $\delta_{\text{rms}}$  为  $1.4 \times 10^{-7}$ , 表明使用 J-O 理论计算 Er<sup>3+</sup> 的光谱参数得到的结果较为可靠。

表 1 Er<sup>3+</sup> 掺杂碲酸盐的振子强度的实验值和理论值

Table 1 Experimental and calculated oscillator strength of Er<sup>3+</sup> doped tellurite glass sample

Absorption	Wavelength /nm	Oscillator strength /10 <sup>-6</sup>	
		$f_{\text{exp}}$	$f_{\text{cal}}$
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	976	0.875	0.85
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	799	0.449	0.53
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	653	3.014	2.943
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	544	0.432	0.578
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> H <sub>11/2</sub>	522	15.04	15.041
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	489	2.363	2.531

表 2 中列举了几种玻璃基质的 J-O 强度参量。一般认为,  $\Omega_2$  对稀土离子配位环境的对称性以及配位负离子的共价性最为敏感,  $\Omega_2$  越大, 表明配位环境的对称性越低, 而  $\Omega_6$  与稀土离子和氧离子间成键的共价性或者非桥氧含量有关, 且随着二者的增加而减小,  $\Omega_6$  与基质的刚性也有关, 基质刚性越小, 即 RE-O(RE 为稀土离子)平均作用力常数越小,  $\Omega_6$  越大<sup>[13]</sup>。从表 2 中可知, TWL 样品的  $\Omega_2$  和  $\Omega_6$  较

表 3 不同能级之间的自发辐射系数  $A_{\text{J}}$ , 荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$

Table 3 Radiative transition rates, branching ratio and radiative life for different energy levels

Transition	$k / \text{cm}^{-1}$	$A_{\text{ed}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}} / \text{s}^{-1}$	$\beta / \%$	$\tau_{\text{rad}} / \text{ms}$
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6536	90.1	215.7	100	3.27
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10246	311.1	0	83.7	2.69
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3710	35.2	25.4	16.3	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12516	294.3	0	76.4	2.59
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5980	85.0	0	22.1	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2270	1.0	5.3	1.59	

## 3.2 荧光光谱和荧光寿命

### 3.2.1 1.5 μm 的荧光光谱和荧光寿命

图 2 为在 980 nm LD 抽运下, Er<sup>3+</sup> 以及不同浓度 Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 共掺样品 TWL0 ~ TWL5 在 1.5 μm

大, 则 Er<sup>3+</sup> 在玻璃基质中配位环境的非对称性较强, Er-O 键的共价性小, 这可能是由于 W<sup>6+</sup> 的极化率较大<sup>[13]</sup>。电偶极跃迁谱线强度  $S_{\text{ed}}$  与基质玻璃的结构和组分相关。而磁偶极跃迁谱线强度对于相应的跃迁为常数, 与配位场无关<sup>[14]</sup>。由 J-O 理论可知, Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 对应的电偶极谱线跃迁强度  $S_{\text{ed}}$  可表示为

$$S_{\text{ed}} = |\langle U^{(2)} \rangle| \times \Omega_2 + |\langle U^{(4)} \rangle| \times \Omega_4 + |\langle U^{(6)} \rangle| \times \Omega_6 = 0.021\Omega_2 + 0.11\Omega_4 + 1.04\Omega_6. \quad (2)$$

由(2)式可知,  $\Omega_6$  对  $S_{\text{ed}}$  的值影响最大。从表 2 可知, TWL 玻璃有较大的  $\Omega_6$  值, 相应的 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 谱线跃迁强度  $S_{\text{ed}}$  也较大, 而  $S_{\text{ed}}$  与自发辐射几率  $A$  成正比<sup>[14]</sup>, 所以在 TWL 玻璃中容易获得较强的 2.7 μm 发光。

表 2 Er<sup>3+</sup> 在不同玻璃基质中的 J-O 参数

Table 2 J-O strength parameter of Er<sup>3+</sup> in different glasses

Glass	$\Omega_2 /$	$\Omega_4 /$	$\Omega_6 /$
	(10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	(10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	(10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )
ZBLAN <sup>[15]</sup>	2.20	1.40	0.91
Phosphate <sup>[15]</sup>	6.28	1.03	1.39
Silica <sup>[16]</sup>	3.01	1.65	1.07
Germanate <sup>[15]</sup>	2.84	0.5	0.75
This work	6.26 ± 1.0	1.56 ± 0.2	0.94 ± 0.1

表 3 中列出了计算所得的 Er<sup>3+</sup> 在 TWL 玻璃中的自发辐射系数  $A$ , 荧光分支比  $\beta$ , 辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$ ; 其中 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 跃迁对应的自发辐射系数  $A_{\text{rad}}$  为  $60.6 \text{ s}^{-1}$ , 大于氟磷玻璃的  $24.35 \text{ s}^{-1}$ <sup>[17]</sup>, 与铋锗玻璃的  $64.8 \text{ s}^{-1}$  相当<sup>[18]</sup>, 荧光分支比达到了 16.3%。较大的自发辐射系数和荧光分支比都有利于获得较强的 2.7 μm 荧光。

(<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 处的荧光光谱。图 3 是 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级寿命随 Pr<sup>3+</sup> 浓度变化的曲线。从图 2 中可知, Er<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 共掺时 1.5 μm 发射强度降低。这是因为共掺时存在着如图 4 所示的能量转移过程: Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, Pr<sup>3+</sup>: <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, Pr<sup>3+</sup>: <sup>3</sup>F<sub>4,3</sub>

(ET2), 然后从  $\text{Pr}^{3+} : ^3\text{F}_{3,4}$  无辐射跃迁到基态能级  $\text{Pr}^{3+} : ^3\text{H}_{3,4}$ <sup>[19]</sup>,  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$  能级上的粒子数减小, 所以  $1.5 \mu\text{m}$  的荧光强度减弱。根据 Forster-Dexter 理论<sup>[20]</sup>, 稀土离子间的能量传递速率与离子间距关系可描述为<sup>[21]</sup>:

$$W_{D-A}(R) = \frac{C_{D-A}}{R^6}, \quad (3)$$

式中  $R$  为施主和受主离子的间距,  $C_{D-A}$  为稀土离子间的能量传递系数。当  $\text{Pr}^{3+}$  浓度增大时,  $\text{Er-Pr}$  离子间距逐渐减小, 能量传递速率  $W_{D-A}$  随之增大, 从而使  $1.5 \mu\text{m}$  的荧光强度逐渐减弱。

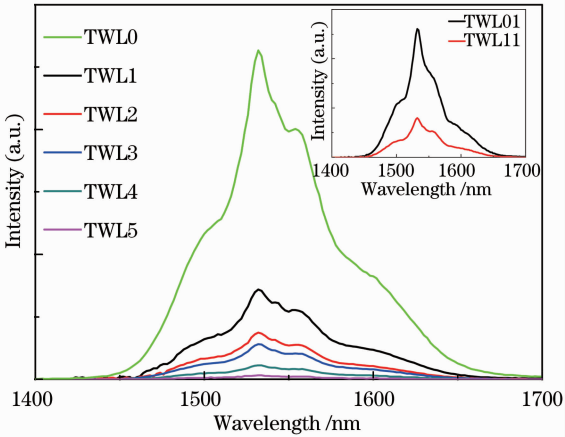


图2 TWL0~5 以及 TWL01, TWL11(插图) 在  $1.5 \mu\text{m}$  处的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of TWL0~TWL5 and TWL01, TWL11 (the inset) at  $1.5 \mu\text{m}$

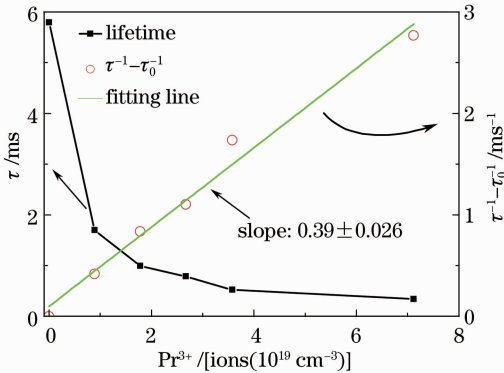


图3  $^4\text{I}_{13/2}$  能级荧光寿命(黑点)以及  $\tau^{-1} - \tau_0^{-1}$  (红圈) 与  $\text{Pr}^{3+}$  浓度的关系曲线。测量误差为  $\pm 10 \mu\text{s}$

Fig. 3 Lifetime (solid symbols) of  $^4\text{I}_{13/2}$  and  $\tau^{-1} - \tau_0^{-1}$  (red hollows) versus  $\text{Pr}^{3+}$  concentration. Measurement error is  $\pm 10 \mu\text{s}$

从图3可知,  $\text{Pr}^{3+}$  能极大降低  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$  能级的寿命, ET2 过程逐渐增强,  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的寿命逐渐减少, 表达式为<sup>[22]</sup>

$$\tau^{-1} = W_{\text{ET}} N_{\text{Pr}} + \tau_0^{-1}, \quad (4)$$

式中  $\tau$  是共掺时  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$  的寿命,  $\tau_0$  是本征寿命,  $N_{\text{Pr}}$  是  $\text{Pr}^{3+}$  浓度(ions/ $\text{cm}^3$ ), 对寿命曲线进行拟合, 可以得到  $\text{Er}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$  宏观能量转移系数  $W_{\text{ET2}}$ 。从图3中的拟合结果知,  $\tau^{-1} - \tau_0^{-1}$  基本随  $\text{Pr}^{3+}$  浓度增大线性变化, 并得到  $W_{\text{ET2}}$  为  $(3.9 \pm 0.26) \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $W_{\text{ET2}}$  的值与  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂浓度无关, 这一结果和文献<sup>[23]</sup>报道的一致。而根据公式

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{Er/Pr}}}{\tau_{\text{Er}}}, \quad (5)$$

计算得到 ET2 过程的能量转移效率最大达到了 94.1%, 可以有效促进  $^4\text{I}_{11/2}$  和  $^4\text{I}_{13/2}$  能级上的粒子数反转, 有利于  $2.7 \mu\text{m}$  荧光的连续输出和降低激光输出阈值。

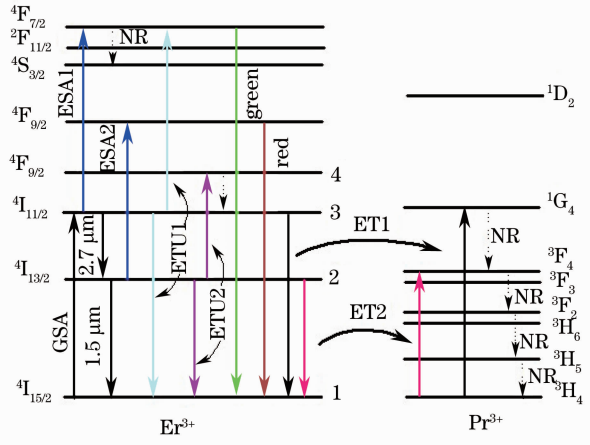


图4  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  离子间的能量转移过程

Fig. 4 Energy transfer processes between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  ions

### 3.2.2 上转换荧光光谱

图5列举了 TWL0~TWL3 4 个样品的上转换荧光光谱, 图中 3 个荧光峰对应的跃迁分别为  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , 和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 。  $^4\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  能级激发态粒子主要来自于:  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}$ ,  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow$

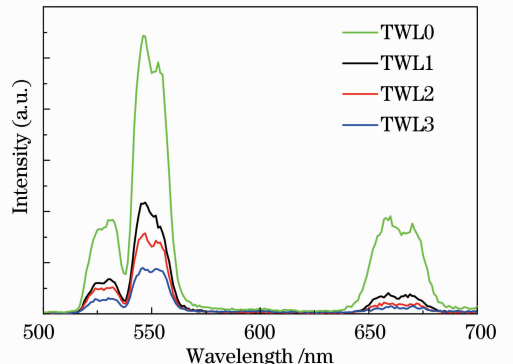


图5 TWL0~TWL3 的上转换荧光光谱

Fig. 5 Upconversion fluorescence of TWL0~TWL3

$\text{Er}^{3+} : ^4\text{F}_{7/2}$ ,  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2}$  (ETU1) 和  $^4\text{I}_{11/2} \xrightarrow{h\nu} ^4\text{F}_{7/2}$  (ESA1), 并从  $^4\text{F}_{7/2}$  能级无辐射跃迁至  $^4\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ;  $^4\text{F}_{9/2}$  能级粒子主要源于  $^4\text{I}_{13/2} \xrightarrow{h\nu} ^4\text{F}_{9/2}$  (ESA2)<sup>[24]</sup>; 当加入  $\text{Pr}^{3+}$  时, 首先, ET1 能量转移过程减少了  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的粒子数, 削弱了 ETU1 和 ESA1 过程, 绿光上转换荧光强度降低。其次, ET2 过程使  $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数急剧减少, 也会使得  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ ,  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{9/2}$ ,  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2}$  (ETU2) 过程<sup>[25]</sup> 减弱,  $^4\text{I}_{9/2}$  能级粒子数减少。该过程间接减少  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的粒子数, 进一步减弱绿光上转换荧光。而红光上转换荧光也因  $^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数的减少而降低 (ESA2 减弱)。随着  $\text{Pr}^{3+}$  浓度的增大, 上述能级间跃迁几率

也随之增大, 上转换荧光强度则逐渐减弱<sup>[25]</sup>。

### 3.2.3 $2.7 \mu\text{m}$ 荧光光谱

图 6 中的 (a)、(b) 分别是 TWL0~TWL5 和 TWL01、TWL11 在  $2.7 \mu\text{m}$  ( $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ) 处的荧光光谱。从图 6(a) 中可知, 随着  $\text{Pr}^{3+}$  浓度的增加,  $2.7 \mu\text{m}$  荧光强度呈逐渐减弱趋势, 这一结果与 Tian 等<sup>[25]</sup> 报道的不同, 而图 6(b) 中的结果则与文献<sup>[25]</sup> 一致。图 6(a) 中的曲线 TWL3 和 TWL4 发光强度略有偏差, 其原因可能是不同玻璃样品的  $\text{OH}^-$  含量有所差别和测量误差, 而  $\text{OH}^-$  对  $2.7 \mu\text{m}$  发光的强度影响较大<sup>[12]</sup>。

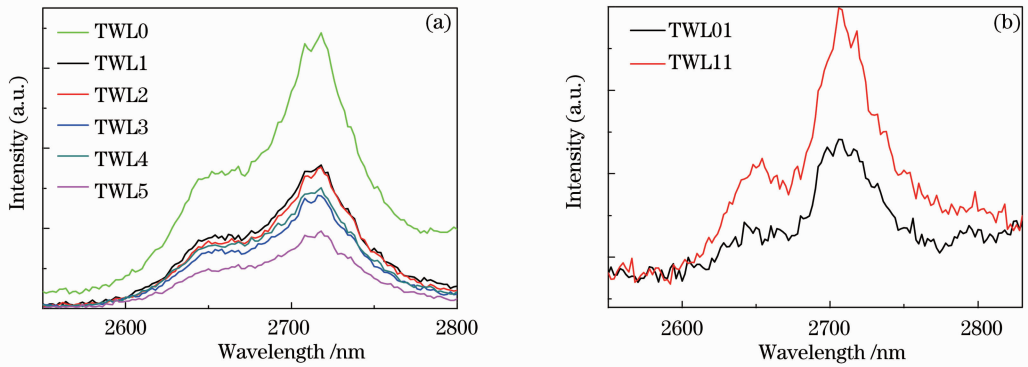


图 6 (a) TWL0~TWL5 在  $2.7 \mu\text{m}$  处荧光光谱; (b) TWL01 和 TWL11 在  $2.7 \mu\text{m}$  处荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of all glass samples at  $2.7 \mu\text{m}$ . (a) TWL0~TWL5; (b) TWL01 and TWL11

当  $\text{Er}^{3+}$  单掺浓度逐渐增加时, ETU2 过程随之增强, 间接增加  $^4\text{I}_{11/2}$  能级上的粒子数, 有利于荧光发射<sup>[25]</sup>。但  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的上转换发光也会随之增强, 从而降低  $2.7 \mu\text{m}$  发光。当  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  共掺时, 由于 ET1 和 ET2 过程, 使  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}$  和  $^4\text{I}_{13/2}$  能级上的粒子数减少; ET1 过程直接减少  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数, 削弱  $2.7 \mu\text{m}$  荧光发射; ET2 过程则会极大降低  $^4\text{I}_{13/2}$  能级上粒子数, 削弱 ETU2 过程, 间接减少了  $^4\text{I}_{11/2}$  能级上的粒子数, 进一步削弱  $2.7 \mu\text{m}$  荧光发射; 但上转换荧光被减弱, 减少了  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数消耗, 有利于  $2.7 \mu\text{m}$  发光。由文献<sup>[22]</sup> 可知,  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  共掺时,  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的速率方程

$$\frac{dN_3}{dt} = RN_{\text{Er}} + W_{\text{ETU2}} N_2^2 - \frac{N_3}{\tau} - W_{\text{ET1}} N_3 N_{\text{Pr}} - 2W_{\text{ETU1}} N_3^2 - W_{\text{ESA1}} N_3, \quad (6)$$

式中  $R$  为基态抽运速率,  $W_{\text{ETU1}}$ ,  $W_{\text{ETU2}}$  为宏观能量上转换系数,  $N_{\text{Er}}$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  分别是  $\text{Er}^{3+}$  基态  $^4\text{I}_{15/2}$  和激发态  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的粒子数,  $W_{\text{ESA1}}$  是  $^4\text{I}_{11/2}$  能级的激发态吸收系数,  $\tau$  是  $^4\text{I}_{11/2}$  能级本征寿命。当加入  $\text{Pr}^{3+}$  时, ESA1 和 ETU1 过程减弱, 但 ET1 过程

和 ET2 过程增强 ( $N_2$  减少); 前者降低上转换荧光, 减少了  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数消耗; 后者则直接减少  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数, 两者共同决定  $2.7 \mu\text{m}$  荧光发射强度是否增强。根据文献<sup>[23]</sup> 可知,  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度逐渐增大,  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}$  能级寿命变化不大, 而  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$  能级的 ETU2 过程几率增加, 对  $2.7 \mu\text{m}$  荧光贡献逐渐增加。TWL0~TWL5 样品的  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度较大 ( $3.7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ), ETU2 过程对  $2.7 \mu\text{m}$  发光贡献较大; 当  $\text{Pr}^{3+}$  加入时, 尽管上转换荧光强度大幅减弱, 减少  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数消耗, 但  $1.5 \mu\text{m}$  荧光强度降低更为显著, ETU2 过程急剧下降, 间接减少了  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数。且  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  共掺的 ET1 过程也直接减少  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数, 从而导致  $^4\text{I}_{11/2}$  能级粒子数显著减少,  $2.7 \mu\text{m}$  荧光减弱。

而当  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度较低时, ETU2 过程发生几率小<sup>[9]</sup>, 对  $2.7 \mu\text{m}$  发光影响也较小, 与  $\text{Pr}^{3+}$  共掺时, 如图 6(b) 所示,  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度较低的 TWL01 和 TWL11 的  $2.7 \mu\text{m}$  荧光图谱,  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度约为  $3.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ,  $2.7 \mu\text{m}$  的发射强度随着  $\text{Pr}^{3+}$  的加入而得到

了较大的增强,样品 TWL01 和 TWL11 的  $\text{OH}^-$  吸收系数分别为  $0.63 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.71 \text{ cm}^{-1}$ , 较为接近;  $1.5 \mu\text{m}$  荧光寿命分别为  $4.60 \text{ ms}$  和  $1.56 \text{ ms}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$  能级寿命明显降低。从图 2 的插图可知,  $1.5 \mu\text{m}$  荧光也明显降低。这一结果证实对不同  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度,  $\text{Pr}^{3+}$  对于  $1.5 \mu\text{m}$  荧光的影响相同,但由于  $^4\text{I}_{13/2}$  能级上转换效率不同,因而对  $2.7 \mu\text{m}$  发光的影响不同。

根据 Fuchtbauer-Laderburg 理论, 荧光发射截面公式表示为<sup>[17]</sup>

$$\sigma_{\text{em}} = \frac{\lambda^4 A_{\text{rad}}}{8\pi cn^2} \cdot \frac{\lambda I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (7)$$

式中  $I(\lambda)$  是荧光发射强度,  $n$  是折射率,  $c$  是真空光速,  $A_{\text{rad}}$  是自发辐射跃迁几率。  $2.7 \mu\text{m}$  波段荧光发射截面如图 7 所示, 最大荧光发射截面为  $1.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 高于氟磷酸盐玻璃中的  $0.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ <sup>[25]</sup>。而受激发射截面较大, 有利于  $2.7 \mu\text{m}$  的激光输出。

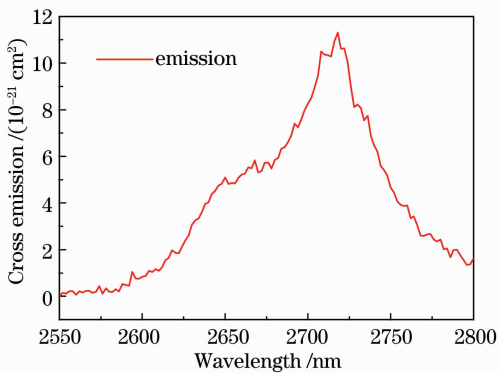


图 7  $\text{Er}^{3+}$  掺杂 TWL 玻璃在  $2.7 \mu\text{m}$  处受激发射截面

Fig. 7 Stimulated emission cross section of  $\text{Er}^{3+}$ -doped TWL glass at  $2.7 \mu\text{m}$

## 4 结 论

本文研究了  $\text{Er}^{3+}$  单掺以及  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  共掺磷酸盐玻璃的光谱性能和能量转移机理。根据玻璃红外光谱, 计算得到玻璃中  $\text{OH}^-$  吸收系数为  $0.57 \text{ cm}^{-1}$ , 表明  $2.7 \mu\text{m}$  附近的吸收损耗较小, 有利于获得较强的荧光发射。分析了  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  共掺的荧光光谱和能量转移过程, 发现在相同抽运光密度下, 不同  $\text{Er}^{3+}$  浓度所产生的 ET、ESA、ETU 等过程之间的强弱关系不同, 因此对  $2.7 \mu\text{m}$  发光强度的影响也不同。根据吸收光谱和荧光光谱计算了  $\text{Er}^{3+}$  掺杂磷酸盐玻璃  $2.7 \mu\text{m}$  波段的光谱参数, 其自发辐射系数为  $60.6 \text{ s}^{-1}$ , 荧光分支比为  $16.3\%$ 。峰值受激发射截面优于此前在 ZBLAN 等玻璃基质中报道的结果, 达到了  $1.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。上述结果表明, 尽

管  $\text{Er}/\text{Pr}$  共掺不能获得增强的荧光输出, 但  $\text{Er}^{3+}$  单掺磷酸盐玻璃适合作为获得  $2.7 \mu\text{m}$  激光输出的基质材料。

## 参 考 文 献

- 1 L Shaw, B Cole, P Thielen, *et al.*. Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber [J]. IEEE J Quantum Electron, 2001, 37(9): 1127–1137.
- 2 B M Walsh. Review of Tm and Ho materials spectroscopy and lasers [J]. Laser Phys, 2009, 19(4): 855–866.
- 3 M Bernier, D Faucher, N Caron, *et al.*. Highly stable and efficient erbium-doped  $2.8 \mu\text{m}$  all fiber laser [J]. Opt Express, 2009, 17(19): 16941–16946.
- 4 X Zhu, Ravi Jain. 10-W-level diode-pumped compact  $2.78 \mu\text{m}$  ZBLAN fiber laser [J]. Opt Lett, 2007, 32(1): 26–28.
- 5 D J Coleman, P Golding, T A King, *et al.*. Spectroscopic and energy-transfer parameters for  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ -codoped GeGaS glasses [J]. J Opt Soc Am B, 2002, 19(9): 1982–1989.
- 6 K Li, G Zhang, L Hu. Watt-level  $2 \mu\text{m}$  laser output in Tm<sup>3+</sup>-doped tungsten tellurite glass double-cladding fiber [J]. Opt Lett, 2010, 35(24): 4136–4138.
- 7 P Zhou, X Wang, Y Ma, *et al.*. Review on recent progress on mid-infrared fiber lasers [J]. Laser Phys, 2012, 22(11): 1744–1751.
- 8 M Pollnan. The route toward a diode-pumped 1-W erbium  $3\text{-}\mu\text{m}$  fiber laser [J]. IEEE J Quantum Electron, 1997, 33(11): 1982–1990.
- 9 M Pollnau, S D Jackson. Erbium  $3\text{-}\mu\text{m}$  fiber lasers [J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2001, 1(7): 30–40.
- 10 K S Bagdasarov, V Zhekov, V Lobachev, *et al.*. Steady-state emission from a  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$  laser ( $\lambda = 2.94 \mu\text{m}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ) [J]. Soviet J Quantum Electron, 1983, 13(2): 262–263.
- 11 M Pollnau, C Ghisler, G Bunea, *et al.*. 150 mW unsaturated output power at  $3 \mu\text{m}$  from a single-mode-fiber erbium cascade laser (fluorozirconate fiber) [J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(26): 3564–3566.
- 12 Y Yan, A J Faber, H de Waal. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 181(3): 283–290.
- 13 Li Kefeng, Wang Guonian, Hu Lili, *et al.*. Effects of  $\text{WO}_3$  contents on the thermal and spectroscopic properties of Tm<sup>3+</sup>-doped  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  glasses [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(4): 429–434.
- 李科峰, 汪国年, 胡丽丽, 等.  $\text{WO}_3$  含量对 Tm<sup>3+</sup> 掺杂  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  玻璃热学性能及光谱性质的影响 [J]. 无机材料学报, 2010, 25(4): 429–434.
- 14 S Xu, S Dai, J Zhang, *et al.*. Broadband  $1.5\text{-}\mu\text{m}$  emission of erbium-doped  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  glass for potential WDM amplifier [J]. Chin Opt Lett, 2004, 2(2): 106–108.
- 15 J McDougall, D Hollis, M Payne. Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  in fluorozirconate, germanate, tellurite and phosphate glasses [J]. Phys Chem Glasses, 1996, 37(2): 73–75.
- 16 Wang Xin, Li Kefeng, Fan Sijun, *et al.*. The Spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  glass [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(2): 165–170.
- 王 欣, 李科峰, 凡思军, 等. 铋掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$  玻璃的  $2 \mu\text{m}$  发光光谱性质 [J]. 无机材料学报, 2013, 28(2): 165–170.
- 17 Y Tian, R Xu, L Hu, *et al.*. Spectroscopic properties and energy transfer process in  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{ZrF}_4$ -based fluoride glass for  $2.7 \mu\text{m}$  laser materials [J]. Opt Mater, 2011, 34(1): 308–312.
- 18 G Zhao, Y Tian, H Fan, *et al.*. Efficient  $2.7\text{-}\mu\text{m}$  emission in  $\text{Er}^{3+}$ -doped bismuth germanate glass pumped by 980-nm laser

- diode [J]. Chin Opt Lett, 2012, 10(9): 091601.
- 19 M Pollnau, S D Jackson. Energy recycling versus lifetime quenching in erbium-doped  $3\text{-}\mu\text{m}$  fiber lasers [J]. IEEE J Quantum Electron, 2002, 38(2): 162–169.
- 20 D L Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. J Chemical Phys, 1953, 5(21): 836–850.
- 21 L Tarelho, L Gomes, I Ranieri. 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 S Knowles, H P Jenssen. Upconversion versus Pr-deactivation for efficient  $3\ \mu\text{m}$  laser operation in Er [J]. IEEE J Quantum Electron, 1992, 28(4): 1197–1208.
- 23 P S Golding, S D Jackson, T A King, *et al.*. Energy transfer processes in  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ -codoped ZBLAN glasses [J]. Phys Rev B, 2000, 62(2): 856–864.
- 24 X Zou, T Izumitani. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for  $\text{Er}^{3+}$ -doped glasses [J]. J Non-Crystalline Solids, 1993, 162(1-2): 68–80.
- 25 Y Tian, R Xu, L Hu, *et al.*. Observation of  $2.7\ \mu\text{m}$  emission from diode-pumped  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -codoped fluorophosphate glass [J]. Opt Lett, 2011, 36(2): 109–111.

栏目编辑: 李志兰