

Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺杂氟锗酸盐玻璃中红外光谱性质研究

钱国权¹ 唐国武¹ 钱 奇¹ 陈敢新^{2*}

¹华南理工大学光通信材料研究所发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640

²湖南人文科技学院信息学院, 湖南 娄底 417000

摘要 研究了 Ho³⁺/Yb³⁺ 掺杂的氟锗酸盐玻璃在 980 nm 激光二极管抽运下的中红外 2.0 μm、2.85 μm 和可见上转换发光特性以及两种稀土离子之间的能量转移机理。在氟锗酸盐玻璃中掺杂 1% (物质的量分数) Ho₂O₃ 和 9% Yb₂O₃ 的样品中, 获得了增强的中红外 2.0 μm 和 2.85 μm 发光。测得 Ho³⁺ 的 2.0 μm 荧光寿命为 6.19 ms, 理论计算得到 Ho³⁺ 在 2023 nm 处最大发射截面面积为 6.6×10⁻²¹ cm²。研究结果表明, Ho³⁺/Yb³⁺ 掺杂的氟锗酸盐玻璃是一种合适的中红外 2.0 μm 和 2.85 μm 激光材料。

关键词 材料; Ho³⁺/Yb³⁺; 中红外发光; 能量传递

中图分类号 O433; TB34 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.0616002

Study on Mid-Infrared Spectral Properties of Ho³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Fluorogermanate Glasses

Qian Guoquan¹ Tang Guowu¹ Qian Qi¹ Chen Ganxin²

¹ State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

² School of Information, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi, Hunan 417000, China

Abstract Emission properties of mid-infrared at 2.0 μm and 2.85 μm, and visible up-conversion as well as energy transfer mechanism between two rare earth ions, Ho³⁺ and Yb³⁺, are studied in Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorogermanate glasses pumped by a 980 nm laser diode. Enhanced mid-infrared 2.0 μm and 2.85 μm emission is obtained in fluorogermanate glass samples which is co-doped with 1% Ho₂O₃ and 9% Yb₂O₃ (mole fractions). The measured decay lifetime of Ho³⁺ is 6.19 ms, and the theoretically calculated maximum emission cross section at 2023 nm is about 6.6×10⁻²¹ cm². The results indicate that Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorogermanate glasses are suitable for mid-infrared 2.0 μm and 2.85 μm emission.

Key words materials; Ho³⁺/Yb³⁺; mid-infrared emission; energy transfer

OCIS codes 160.4670; 160.3380; 160.2750; 160.2290

1 引 言

近年来,位于人眼安全波段的 3 μm 和 2 μm 左右中红外激光在军事、激光医疗、远距离化学传感、光探测、激光雷达等方面的潜在应用备受关注^[1-3]。到目前为止,3 μm 左右波段的发光在不同稀土离子掺杂的玻璃基质中已经实现,如 Er³⁺ 和 Nd³⁺、Ho³⁺、Dy³⁺ 掺杂的玻璃^[4-6]。然而,Dy³⁺ 2.98 μm 光发射采用 808 nm 抽运,吸收截面较小,量子效率较低。与 Er³⁺ 掺杂光纤激光器 2.7 μm 激光相比,Ho³⁺ 掺杂光纤激光器 2.85 μm 激光覆盖了 OH⁻ 的基频振动(3400 cm⁻¹),更易于医学领域中对生物体浅组织层的激光操作^[7]。

收稿日期: 2016-01-13; **收到修改稿日期:** 2016-02-25

基金项目: 湖南省自然科学基金(10JJ6087)、湖南省教育厅项目(12A074)

作者简介: 钱国权(1992-),男,硕士研究生,主要从事稀土掺杂玻璃与光纤等方面的研究。

E-mail: msqianguoquan@mail.scut.edu.cn

导师简介: 钱 奇(1967-),男,博士,副研究员,主要从事光功能玻璃和光纤材料等方面的研究。

E-mail: qianqi@scut.edu.cn

* **通信联系人.** E-mail: 498470840@qq.com

Ho^{3+} 受激发射截面大,发射带宽较宽,荧光寿命长,是产生 $2\ \mu\text{m}$ 左右中红外激光的主要稀土离子。自 1962 年 Ho^{3+} 掺杂的 CaWO_3 晶体实现 $2.0\ \mu\text{m}$ 激光输出以来^[8],以 Ho^{3+} 掺杂的各种晶体和玻璃基质作为中红外激光 $3\ \mu\text{m}$ 和 $2\ \mu\text{m}$ 左右激光介质的研究广泛开展。由于 Ho^{3+} 没有合适的商用激光二极管抽运源,因此需采用敏化离子进行能量转移,使得掺 Ho^{3+} 激光介质在 $980\ \text{nm}$ 或 $808\ \text{nm}$ 商用激光二极管抽运下实现中红外激光输出。 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 或 Yb^{3+} 通常作为敏化离子与 Ho^{3+} 共掺,通过 $980\ \text{nm}$ 或 $808\ \text{nm}$ 激光二极管(LD)抽运,实现 Ho^{3+} 中红外发光性能。 Yb^{3+} 能级简单,可有效吸收 $980\ \text{nm}$ 的抽运光,是实现 Ho^{3+} 中红外发光的有效敏化离子^[9-10]。

常采用玻璃基质研究中红外激光输出,包括氟化物玻璃、硅酸盐玻璃、碲酸盐玻璃和锗酸盐玻璃^[11-14]。目前,仅在氟化物玻璃光纤中实现了 $3\ \mu\text{m}$ 左右的激光输出。然而,氟化物玻璃和碲酸盐玻璃的化学稳定性和抗热冲击性能差,抗损伤阈值低,限制了氟化物玻璃和碲酸盐玻璃在激光器方面的应用^[15-16]。硅酸盐玻璃声子能量高,量子效率低,也不适合用作 $3\ \mu\text{m}$ 左右激光的基质材料^[17]。锗酸盐玻璃,特别是钡镓锗酸盐玻璃声子能量低、红外透射性优异、机械性能和热学性能较好,是一种重要的中红外激光介质材料,已成功运用于军事和商业领域^[18]。目前,在 Er^{3+} 单掺、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺杂的钡镓锗酸盐玻璃中已经实现 $2.7\ \mu\text{m}$ 荧光发射^[19-21],可见利用钡镓锗酸盐玻璃实现 $3\ \mu\text{m}$ 左右中红外激光输出具有广阔前景。此外,在钡镓锗酸盐玻璃中添加 La_2O_3 ,可以提升钡镓锗酸盐玻璃的性能,如玻璃化转变温度、粘度和稀土离子的溶解度等^[22]。同时,在钡镓锗酸盐玻璃中添加氟化物可有效减少玻璃中 OH^- 的含量,提高中红外 $2.0\ \mu\text{m}$ 和 $2.85\ \mu\text{m}$ 波长的发光效率^[23]。

本文采用传统熔融-退火工艺制备了 Ho^{3+} 单掺、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃。在 $980\ \text{nm}$ 激光二极管抽运下,获得了中红外 $2.0\ \mu\text{m}$ 和 $2.85\ \mu\text{m}$ 波长的荧光发射。同时研究了玻璃中稀土离子上转换发光和能量传递机理。研究结果表明该 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的氟锗酸盐玻璃是实现中红外 $2.0\ \mu\text{m}$ 和 $2.85\ \mu\text{m}$ 激光输出的优良材料。

2 实 验

实验玻璃中组分的物质的量分数分别为: BaF_2 15%, Ga_2O_3 14%, GeO_2 70%, La_2O_3 1%, Ho_2O_3 1%, Yb_2O_3 $x\%$ ($x=0, 1, 3, 6, 9$)。制备样品纯度均为 99.99%,按配方称料 50 g,混合均匀后置于铂金坩埚中,于 $1450\ \text{C}$ 的高温熔炉中熔融澄清 1 h,浇注到预热至 $620\ \text{C}$ 的钢板上成型,并移入马弗炉中退火。将冷却后的样品打磨抛光加工为 $20\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 1.5\ \text{mm}$ 尺寸用于光谱测试。

拉曼光谱测量采用 Renishaw in Via 型拉曼光谱仪,用 $532\ \text{nm}$ 激光作为激发源。采用 Perkin-Elmer Lambda900 UV/VIS/NIR 型分光光度仪测量吸收光谱。在 $980\ \text{nm}$ LD 抽运下采用 TRIAX320 型荧光光谱仪(J-Y 公司,法国)测得荧光光谱。稀土离子能级的荧光寿命由示波器探测荧光强度信号随时间的变化获得,荧光寿命为荧光强度衰减到最高强度的 e^{-1} 时所经历的时间。所有的测试均在室温下进行。

3 实验结果及讨论

3.1 吸收光谱

图 1 所示为 Ho^{3+} 单掺和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃在 $400\sim 2100\ \text{nm}$ 波长范围内的吸收光谱,图中标出了吸收峰对应的稀土离子能级。在 Ho^{3+} 单掺的样品中,出现的 $536, 644, 889, 1155, 1920\ \text{nm}$ 吸收带分别对应 Ho^{3+} 的基态 $^5\text{I}_8$ 能级到激发态 $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_5, ^5\text{I}_5, ^5\text{I}_6$ 和 $^5\text{I}_7$ 能级的跃迁。在 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃样品中,除上述 5 个吸收带外,在 $980\ \text{nm}$ 处还出现了强吸收峰,对应 Yb^{3+} 的基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级到激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的跃迁。表明 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃可用 $980\ \text{nm}$ LD 抽运。

3.2 拉曼光谱

图 2 所示为 $532\ \text{nm}$ 激光激发下氟锗酸盐基质玻璃的拉曼光谱。图中可以看到两个明显的拉曼峰,其中 $515\ \text{cm}^{-1}$ 是 $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ 或者 $\text{Ga}-\text{O}-\text{Ga}$ 桥氧振动的对称弯曲和伸长模式;而 $845\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼峰是 $\text{Ge}-\text{O}$ 或者 $\text{Ga}-\text{O}$ 结构单元的非对称拉伸振动。同时,由图可知氟锗酸盐玻璃的最大声子能量为 $845\ \text{cm}^{-1}$,低

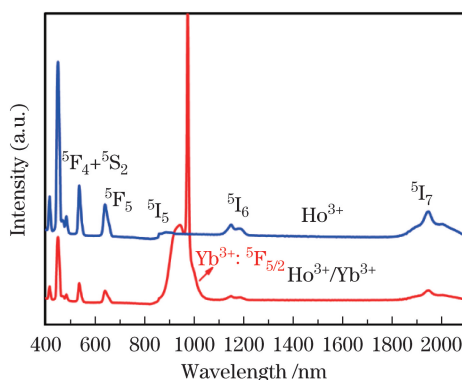
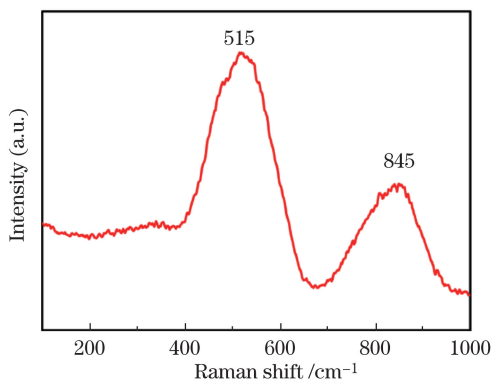
图 1 Ho^{3+} 单掺和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃的吸收光谱Fig.1 Absorption spectra of Ho^{3+} singly doped and $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped fluorogermanate glasses

图 2 氟锗酸盐基质玻璃的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectrum of fluorogermanate glasses

于硅酸盐玻璃 (1100 cm^{-1}) 和钨钨碲酸盐玻璃 (920 cm^{-1}) 的最大声子能量^[24-25]。低声子能量可以减小非辐射弛豫几率,有利于中红外发光。

3.3 荧光光谱

由图 3(a) 可知,在 980 nm LD 抽运下, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃获得了 $2.0 \mu\text{m}$ 的宽带发光,对应于 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级跃迁。荧光强度随 Yb^{3+} 含量的增加而增强, Ho^{3+} 与 Yb^{3+} 粒子数比为 1:9 时, $2.0 \mu\text{m}$ 荧光强度达到最大。这表明在 980 nm 抽运下, Yb^{3+} 能够很好地吸收抽运光,并将能量有效地传递给 Ho^{3+} 。此外,获得的宽带 $2.0 \mu\text{m}$ 发光的半峰全宽(FWHM)达到 169 nm,远高于 Ho^{3+} 掺杂的其他基质玻璃,如氟化物玻璃(118 nm)、磷酸盐玻璃(78 nm)、锗酸盐玻璃(84 nm)、硅酸盐玻璃(82 nm)以及氟磷酸盐玻璃(150 nm)^[26-27]。图 3 中插图所示为 Ho^{3+} 与 Yb^{3+} 的粒子数比为 1:9 时,共掺氟锗酸盐玻璃样品 $2.0 \mu\text{m}$ 荧光的衰减曲线,由图可知 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 能级寿命为 6.19 ms,比 Ho^{3+} 掺杂的钨碲酸盐玻璃(2.997 ms)、锗硅酸盐玻璃(2.0 ms)、锗酸盐玻璃(4.67 ms)以及氟磷酸盐玻璃(4.92 ms)的寿命都要长^[28-31]。长的激光上能级寿命有利于粒子数反转和 $2.0 \mu\text{m}$ 激光输出。由图 3(b)可知,在 980 nm LD 抽运下, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃中获得了 $2.85 \mu\text{m}$ 发光。荧光强度随 Yb^{3+} 的物质的量分数增加而增强, Ho^{3+} 与 Yb^{3+} 的粒子数比为 1:9 时, $2.85 \mu\text{m}$ 荧光强度达到最大值。因此, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃可同时实现中红外 $2.0 \mu\text{m}$ 和 $2.85 \mu\text{m}$ 荧光发射。

图 4 所示为 980 nm LD 抽运下 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟锗酸盐玻璃的上转换荧光光谱图。由图可知,在 $500 \sim 750 \text{ nm}$ 范围内存在 546 nm 和 660 nm 两个发射峰,分别对应 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级跃迁。发光强度随 Yb^{3+} 掺杂物质的量分数的增加而增强,掺杂 Ho^{3+} 与 Yb^{3+} 的粒子数比为 1:9 时,546 nm 和 660 nm 发光强度达到最大。这表明 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 之间存在有效的能量传递, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟锗酸盐玻璃可同时实现可见上转换以及中红外 $2.0 \mu\text{m}$ 和 $2.85 \mu\text{m}$ 发光。

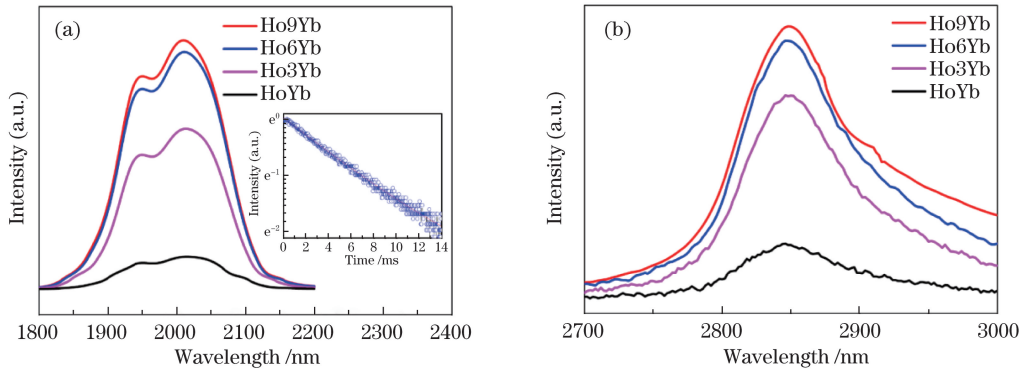


图 3 980 nm LD 抽运下 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺的氟锗酸盐玻璃中红外荧光光谱图。(a) 2.0 μm 带发光，插图为 2.0 μm 处荧光衰减曲线；(b) 2.85 μm 带发光

Fig. 3 Mid-infrared fluorescence spectra of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorogermanate glasses pumped at 980 nm. (a) 2.0 μm emission, the insert is fluorescence decay curve at 2.0 μm; (b) 2.85 μm emission

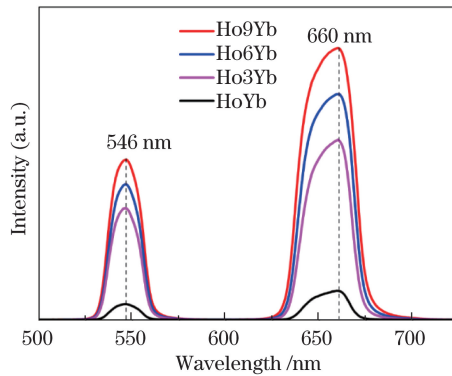


图 4 980 nm LD 抽运下 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺的氟锗酸盐玻璃上转换荧光光谱

Fig. 4 Up-conversion fluorescence spectra of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorogermanate glasses pumped with a 980 nm LD

3.4 能量传递机理分析

Yb³⁺ 在 980 nm 附近吸收带宽而强,与商用 980 nm 高功率 LD 的发射波长匹配。由于 Ho³⁺ 对 980 nm 抽运光没有吸收,所以 Ho³⁺ 的上转换发光以及中红外发光均依靠 Yb³⁺ 的能量转移。图 5 所示为 Yb³⁺ 和 Ho³⁺ 的能级图以及 Yb³⁺ 和 Ho³⁺ 间的能量传递机制。根据实验测试得到的玻璃样品吸收光谱、荧光光谱以及相关文献数据, Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺氟锗酸盐玻璃中可能存在如下能量传递机理。Yb³⁺ 吸收 980 nm LD 抽运光从基态 ²F_{7/2} 能级跃迁到 ²F_{5/2} 能级。Yb³⁺ 离子通过声子辅助的能量传递过程即 Yb³⁺: ²F_{5/2} + Ho³⁺: ⁵I₈ → Yb³⁺: ²F_{7/2} + Ho³⁺: ⁵I₆, 将能量传递给 Ho³⁺ 的 ⁵I₆ 能级。由于 Yb³⁺: ²F_{7/2} 能级和 Ho³⁺: ⁵I₆ 能级差为 1645 cm⁻¹, 因此这一能量传递过程需要一个或多个声子协助转换能量, 实验中氟锗酸盐玻璃的声子能量为 845 cm⁻¹。Ho³⁺ 的 ⁵I₆ 能级上一部分粒子通过辐射弛豫到 ⁵I₇ 能级, 发出 2.85 μm 荧光; 同时, ⁵I₆ 能级上另一部分粒子通过无辐射弛豫到激光亚稳态 ⁵I₇ 能级。最后 ⁵I₇ 能级上的粒子辐射弛豫到 ⁵I₈ 能级, 发出较强的 2.0 μm 荧光。

由于能级相匹配, Yb³⁺ 与 Ho³⁺ 存在能量上转换。Ho³⁺ ⁵I₇ 能级和 ⁵I₆ 能级上的粒子数能够继续吸收能量抽运到 ⁵F₅ 和 ⁵F₄ 能级, 即 ETU1: Yb³⁺: ²F_{5/2} + Ho³⁺: ⁵I₇ → Yb³⁺: ²F_{7/2} + Ho³⁺: ⁵F₅; ETU2: Yb³⁺: ²F_{5/2} + Ho³⁺: ⁵I₆ → Yb³⁺: ²F_{7/2} + Ho³⁺: ⁵F₄。布居在 ⁵F₄ 能级的 Ho³⁺ 通过无辐射弛豫到激光亚稳态 ⁵S₂ 能级, 然后辐射弛豫到 ⁵I₈ 基态能级发出 546 nm 上转换荧光。同时, 布居在 ⁵F₄ 能级上的另一部分 Ho³⁺ 通过无辐射弛豫到激光亚稳态 ⁵F₅ 能级, 与通过 ETU1 转移到 ⁵F₅ 能级上的 Ho³⁺ 一起辐射弛豫到 ⁵I₈ 基态能级发出 660 nm 荧光, 如图 4 所示。

3.5 吸收和发射截面

根据测得的吸收光谱数据, 利用比尔-朗伯方程计算 Ho³⁺ 的吸收截面 $\sigma_a(\lambda)$ ^[32]:

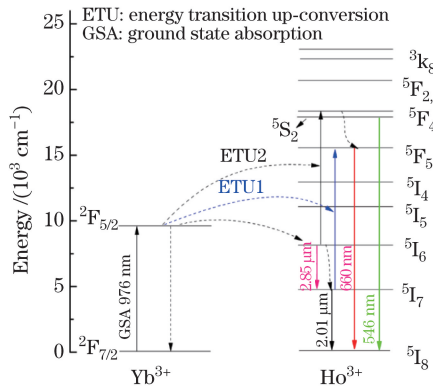


图 5 能级简图及 Yb³⁺ 和 Ho³⁺ 能量传递机理

Fig. 5 Energy level diagram and energy transfer mechanism between Yb³⁺ and Ho³⁺

$$\sigma_a = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{Nl}, \quad (1)$$

式中 $\lg(I_0/I)$ 为光波长为 λ 时的吸收率, I_0 为入射光强度, I 为通过厚度为 l 的玻璃后的光强, N 为玻璃中稀土离子的浓度。

采用倒易法计算受激发射截面 $\sigma_e(\lambda)$ ^[33]:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_1}{Z_u} \exp\left[\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{z_1}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right], \quad (2)$$

式中 Z_1 、 Z_u 分别代表下能级和上能级的配分函数, 在室温下 Z_1/Z_u 近似为简并度的比; k 为玻尔兹曼常数; λ_{z_1} 为稀土离子上能级的最低 Stark 能级与下能级的最高 Stark 能级间对应的波长。计算得到的 Ho³⁺ 吸收截面和发射截面如图 6 所示。

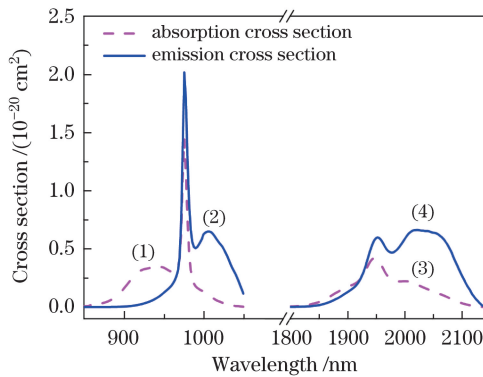


图 6 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺氟锗酸盐玻璃吸收和发射截面。(1)976 nm 处 Yb³⁺ 吸收截面;(2)976 nm 处 Yb³⁺ 发射截面;
(3)2.0 μm 处 Ho³⁺ 吸收截面;(4)2.0 μm 处 Ho³⁺ 发射截面

Fig. 6 Absorption cross sections and emission cross sections of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorogermanate glasses.

(1) Absorption cross section of Yb³⁺ at 976 nm; (2) emission cross section of Yb³⁺ at 976 nm;

(3) absorption cross section of Ho³⁺ at 2.0 μm; (4) emission cross section of Ho³⁺ at 2.0 μm

由图 6 可知, Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺氟锗酸盐玻璃中 Yb³⁺ 在 976 nm 处吸收和发射截面都很大, 表明 Yb³⁺ 可有效地吸收 980 nm LD 抽运光。Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺氟锗酸盐玻璃中 Ho³⁺ 离子在 2023 nm 峰值处的发射截面面积为 $6.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 大于氟化物玻璃 ($4.3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) 和锗酸盐玻璃 ($4.0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) 的发射截面^[27,34]。通常可以用半峰全宽与发射截面峰值的乘积估计增益性能, 乘积的值越大表明带宽越宽, 增益性能越高。实验中 Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺氟锗酸盐玻璃 Ho³⁺: ⁵I₇ → ⁵I₈ 能级跃迁的半峰全宽与发射截面峰值的乘积达到 $11.15 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$, 高于 Ho³⁺ 单掺或双掺杂的其他玻璃基质, 如表 1 所示。这些结果表明, Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺的氟锗酸盐玻璃是 2.0 μm 波段激光的优质增益材料。

表 1 不同基质玻璃中 $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$ 能级的激光光谱性质
 Table 1 Laser spectral properties of $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$ level in different glass hosts

Glass	$N / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	FWHM /nm	$\sigma_e^{\text{peak}} / (10^{-21} \text{ cm}^2)$	Product of FWHM and $\sigma_e^{\text{peak}} / (10^{-26} \text{ cm}^3)$	Reference
Fluoride	2.00	118	5.3	6.25	[27]
Gallate	2.00	141	3.8	5.36	[27]
Germanate	2.00	84	4.0	3.36	[27]
Silicate	2.00	82	7.0	5.74	[27]
Phosphate	2.00	78	6.2	4.84	[27]
Fluorophosphate	1.53	150	5.5	8.25	[26]
Fluorogermanate	3.76	169	6.6	11.15	This study

4 结 论

研究了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氟锗酸盐玻璃在 980 nm 激光二极管抽运下的中红外 2.0 μm 和 2.85 μm 荧光以及可见上转换发光特性,分析了 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 两种稀土离子之间的能量转移机制,证实了 Yb^{3+} 在中红外区域对 Ho^{3+} 具有敏化发光作用。测得 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟锗酸盐玻璃中 2.0 μm 发光的寿命长达 6.19 ms;通过理论计算得到 Ho^{3+} 在 2023 nm 处的峰值发射截面面积为 $6.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,并且计算出 FWHM 与发射截面峰值的乘积达到 $11.15 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$,高于 Ho^{3+} 单掺或双掺杂的其他玻璃基质。研究结果表明, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氟锗酸盐玻璃是一种优良的中红外 2.0 μm 和 2.85 μm 波段激光增益介质。

参 考 文 献

- Auzel F, Meichenin D, Poignant H. Laser cross-section and quantum yield of Er^{3+} at 2.7 μm in a ZrF_4 -based fluoride glass[J]. Electronics Letters, 1988, 24(15): 909-910.
- Zhong H, Chen B, Ren G, *et al.*. 2.7 μm emission of Nd^{3+} , Er^{3+} codoped tellurite glass[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(8): 083114.
- De Sousa D F, Zonetti L F C, Bell M J V, *et al.*. On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped low silica calcium aluminate glasses[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(7): 908-910.
- Zhao Guoying, Fang Yongzheng, Zhang Na, *et al.*. Efficient emission of 2.7 μm from diode-pumped $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped bismuth germanate glass[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(7): 0706004.
赵国营, 房永征, 张 娜, 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 共掺铋锗酸盐玻璃 2.7 μm 光谱性质研究[J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0706004.
- 罗鸿禹, 李剑峰, 何雨莲, 等. 高功率 2.97 μm 中红外被动调 Q 掺铈 ZBLAN 光纤激光器[J]. 中国激光, 2014, 41(2): 0202003-5.
- Zhang Mingjie, Yang Anping, Zhang Bin, *et al.*. 3~5 μm luminescence of Dy^{3+} -doped Ga-Sb-S chalcogenide glasses[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(8): 0806001.
张鸣杰, 杨安平, 张 斌, 等. Dy^{3+} 掺杂 Ga-Sb-S 玻璃的 3~5 μm 发光研究[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0806001.
- He J, Zhou Z, Zhan H, *et al.*. 2.85 μm fluorescence of Ho-doped water-free fluorotellurite glasses[J]. Journal of Luminescence, 2014, 145(12): 507-511.
- Johnson L F, Boyd G D, Nassau K. Optical maser characteristics of Ho^{3+} in CaWO_4 [J]. Proceedings of IRE, 1962, 50(87): 45.
- Zhang L M, Wang Z X, Lu Z X, *et al.*. Synthesis of $\text{LiYF}_4 : \text{Yb}$, Er upconversion nanoparticles and its fluorescence properties[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(6): 4710-4713.
- Yu S Y, Zhi Y X, Su H Q. Hydrothermal synthesis and upconversion properties of $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(5): 3380-3386.
- Richards B, Jha A, Tsang Y, *et al.*. Tellurite glass lasers operating close to 2 μm [J]. Laser Physics Letters, 2010, 7(3): 177-193.
- Rangel-Rojo R, Kosa T, Hajto E, *et al.*. Near-infrared optical nonlinearities in amorphous chalcogenides[J]. Optics Communications, 1994, 109(1): 145-150.
- Walsh B M, Barnes N P. Comparison of $\text{Tm} : \text{ZBLAN}$ and $\text{Tm} : \text{silica}$ fiber lasers; spectroscopy and tunable pulsed laser

- operation around $1.9 \mu\text{m}$ [J]. Applied Physics B, 2004, 78(3-4): 325-333.
- 14 Geng J H, Wu J F, Jiang S B, *et al.*. Efficient operation of diode-pumped single-frequency thulium-doped fiber lasers near $2 \mu\text{m}$ [J]. Optics Letters, 2007, 32(4): 355-357.
- 15 Lilly C M, McLaughlin J M, Zhao H F, *et al.*. A multicenter study of ICU telemedicine reengineering of adult critical care[J]. CHEST Journal, 2014, 145(3): 500-507.
- 16 Brida D, Cirimi G, Manzoni C, *et al.*. Sub-two-cycle light pulses at $1.6 \mu\text{m}$ from an optical parametric amplifier[J]. Optics Letters, 2008, 33(7): 741-743.
- 17 Kostencka J, Kozacki T, Kuś A, *et al.*. Accurate approach to capillary-supported optical diffraction tomography[J]. Optics Express, 2015, 23(6): 7908-7923.
- 18 Bayya S S, Chin G D, Sanghera J S, *et al.*. VIS-IR transmitting BGG glass windows[C]. SPIE, 2003, 5078: 208-215.
- 19 Guo Y Y, Li M, Hu L L, *et al.*. Intense $2.7 \mu\text{m}$ emission and structural origin in Er^{3+} -doped bismuthate ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) glass[J]. Optics Letters, 2012, 37(2): 268-270.
- 20 Xu R R, Tian Y, Hu L L, *et al.*. Origin of $2.7 \mu\text{m}$ luminescence and energy transfer process of $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ transition in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped germanate glasses[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(3): 033524.
- 21 Tian Y, Xu R R, Zhang L Y, *et al.*. Observation of $2.7 \mu\text{m}$ emission from diode-pumped $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -codoped fluorophosphate glass[J]. Optics Letters, 2011, 36(2): 109-111.
- 22 Jewell J M, Higby P L, Aggarwal I D. Properties of $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ($R = \text{Y, Al, La, and Gd}$) glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(3): 697-700.
- 23 Bai G X, Tao L L, Li K F, *et al.*. Enhanced light emission near $2.7 \mu\text{m}$ from Er-Nd co-doped germanate glass[J]. Optical Materials, 2013, 35(6): 1247-1250.
- 24 Li M, Bai G X, Guo Y Y, *et al.*. Investigation on Tm^{3+} -doped silicate glass for $1.8 \mu\text{m}$ emission[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132(7): 1830-1835.
- 25 Li K F, Zhang Q, Bai G X, *et al.*. Energy transfer and $1.8 \mu\text{m}$ emission in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped lanthanum tungsten tellurite glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(2): 573-578.
- 26 Yi L X, Wang M, Feng S Y, *et al.*. Emissions properties of $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ transition sensitized by Er^{3+} and Yb^{3+} in fluorophosphate glasses[J]. Optical Materials, 2009, 31(11): 1586-1590.
- 27 Peng B, Izumitani T. Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in Tm^{3+} , Ho^{3+} and $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ doped near-infrared laser glasses sensitized by Yb^{3+} [J]. Optical Materials, 1995, 4(6): 797-810.
- 28 Yuan J, Shen S X, Chen D D, *et al.*. Efficient $2.0 \mu\text{m}$ emission in $\text{Nd}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped tungsten tellurite glasses for a diode-pump $2.0 \mu\text{m}$ laser[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(17): 173507.
- 29 Wei T, Tian C, Cai M, *et al.*. Broadband $2 \mu\text{m}$ fluorescence and energy transfer evaluation in $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped germanosilicate glass[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 161: 95-104.
- 30 Xu R, Wang M, Tian Y, *et al.*. $2.05 \mu\text{m}$ emission properties and energy transfer mechanism of germanate glass doped with Ho^{3+} , Tm^{3+} , and Er^{3+} [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(5): 053503.
- 31 Zhang L, Yang Z, Tian Y, *et al.*. Comparative investigation on the $2.7 \mu\text{m}$ emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped fluorophosphate glass[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(9): 093106.
- 32 Chen G X, Zhang Q Y, Yang G F, *et al.*. Mid-infrared emission characteristic and energy transfer of Ho^{3+} -doped tellurite glass sensitized by Tm^{3+} [J]. Journal of Fluorescence, 2007, 17(3): 301-307.
- 33 McCumber D E. Theory of phonon-terminated optical masers[J]. Physical Review, 1964, 134(2A): A299-A306.
- 34 Huang F F, Cheng J M, Liu X Q, *et al.*. $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped fluoride glass sensitized by Ce^{3+} pumped by 1550 nm LD for efficient $2.0 \mu\text{m}$ laser applications[J]. Optics Express, 2014, 22(17): 20924-20935.