

doi: 10.3788/gzxb20124109.1028

# Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺碲酸盐玻璃的近红外 发光及能量传递机理

徐星辰, 周亚训, 王森, 魏淑林, 戴世勋, 王训四

(宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

**摘 要:**采用高温熔融法制备了组分为 TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O 的 Tm<sup>3+</sup> 离子单掺和 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺碲酸盐玻璃,应用 Judd-Ofelt 理论计算分析了玻璃样品的强度参量  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), 自发辐射跃迁几率  $A$ , 荧光分支比  $\beta$  和荧光辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  等光谱参量, 测量得到了不同 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度下玻璃样品的 Tm<sup>3+</sup> 离子上转换发光谱. 结果显示, 在 980 nm 泵浦光激励下玻璃样品发射出强烈的近红外上转换荧光. 对 Tm<sup>3+</sup> 离子上转换发光分析表明, 强烈的 Tm<sup>3+</sup> 离子近红外上转换发光主要来自于 Yb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 离子间的共振能量传递以及基于单声子和双声子辅助的 Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 离子间的非共振能量传递过程, 并进一步计算得到了声子贡献比和能量传递系数. 最后, 计算分析了 Tm<sup>3+</sup>: <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 能级间跃迁的 1.8 μm 波段吸收截面、受激发射截面和增益系数. 研究表明, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 共掺 TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O 玻璃可以作为近红外波段固体激光器的潜在增益基质.

**关键词:**碲酸盐玻璃; Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺; 能量传递; 上转换

**中图分类号:** TQ171.1<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2012)09-1028-8

## 0 引言

稀土掺杂光学材料在信息处理、光纤通信、激光技术、医学等领域有着广泛的应用, 已给人类生产实践带来了巨大的社会变革<sup>[1-2]</sup>. 最近几年来, 可见光到近红外波段上转换发光的光器件发展, 探索新型和高性能的稀土掺杂上转换激光材料日益成为人们研究的热点之一<sup>[3-4]</sup>. 选择一个合适的玻璃基质对固体上转换激光器的设计来说十分重要. 碲酸盐玻璃具有较高的稀土离子溶解性、相对较低的声子能量 ( $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ )、较高的折射率、良好的热稳定性和较低的热膨胀系数, 一直被认为是稀土离子掺杂和制作光学器件的理想玻璃基质. 因此, 研究碲酸盐玻璃作为可见和红外波段固体激光器的基质材料具有很高的应用价值.

在稀土离子中, Tm<sup>3+</sup> 离子以其非常丰富的能级分布<sup>[5]</sup>, 被认为是用于近红外光器件和上转换固体激光器的优异稀土离子. 然而, Tm<sup>3+</sup> 离子在 980 nm 波段没有任何吸收峰, 也就无法利用目前商用的 980 nm 激光二极管 (Laser Diode, LD) 作为抽运源. 为了克服这一缺点, 通过引入 Yb<sup>3+</sup> 离子作为

Tm<sup>3+</sup> 离子的敏化剂<sup>[6]</sup>, 使处于激发态的 Yb<sup>3+</sup> 离子再通过单声子或多声子协助下的非共振能量转移过程将能量传递给 Tm<sup>3+</sup> 离子<sup>[7]</sup>, 引起 Tm<sup>3+</sup> 离子的激发, 从而实现可见、近红外和中红外荧光发射. Yb<sup>3+</sup> 离子在 980 nm 波段具有较宽的吸收波长范围、较大的吸收截面以及相对较长的激发态寿命, 可以有效吸收激励的泵浦光源, 大大缩短激光工作物质的长度. 但目前, 对于 Tm<sup>3+</sup> 离子和 Yb<sup>3+</sup> 离子间的能量传递尤其对于能量传递机理的定量分析还比较欠缺, 需要进行更深入的研究以便进一步提高 Tm<sup>3+</sup> 离子的发光效率.

本文熔制了 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺组分为 TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O 的碲酸盐玻璃, 通过测量不同 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂下 Tm<sup>3+</sup> 离子的吸收光谱和上转换发光特性, 研究了 980 nm 泵浦光激励下 Yb<sup>3+</sup> 离子对于 Tm<sup>3+</sup> 离子近红外上转换发光特性的影响, 着重研究分析了 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 离子间的能量传递及其机理, 并计算得到了能量传递微观系数和声子贡献比.

## 1 实验

实验中, Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺碲酸盐玻璃的摩尔组

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 61178063)、浙江省研究生创新科研项目(No. YK2010048)、宁波市自然科学基金(No. 2010A610172)、宁波大学王宽诚幸福基金和胡岚优秀博士基金资助

**第一作者:**徐星辰(1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为稀土离子发光及能量传递. Email: 349510119@qq.com

**导师(通讯作者):**周亚训(1965-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为稀土共掺光纤放大器. Email: zhouyaxun@nbu.edu.cn

**收稿日期:**2012-03-08; **修回日期:**2012-06-07

分百分比为  $75\text{TeO}_2-(19-x)\text{ZnO}-5\text{Na}_2\text{O}-1.0\text{Tm}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ ). 其中, 稀土掺杂离子  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  分别由  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  组分引入. 根据  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  组分含量的不同, 玻璃样品依次命名为  $\text{TZN}_0$ 、 $\text{TZN}_1$ 、 $\text{TZN}_2$ 、 $\text{TZN}_3$  和  $\text{TZN}_4$ . 样品的制备原料  $\text{TeO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  均为分析纯. 制备中, 精确称量玻璃样品原料 10 克, 将其混合搅拌均匀后倒入 30 mL 的刚玉坩埚中, 置于  $950^\circ\text{C}$  左右的硅碳棒电炉中熔融反应 1 h. 然后, 将熔融态的液体倒入至预热到一定温度的铜模具中, 成型后迅速移入至精密温控马弗炉中进行退火, 在  $300^\circ\text{C}$  附近保温 2 h 后, 自然冷却至室温. 将退火后的玻璃研磨抛光, 制成  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1.0\text{ mm}$  大小的玻璃样品, 用于各项光谱测试.

采用阿基米德法测量玻璃样品密度, 用蒸馏水作为浸没介质. 采用韩国 SAIRON 公司 SPA-4000 型棱镜耦合仪测量玻璃样品折射率. 采用美国 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测量玻璃样品的吸收光谱, 测量范围为  $400\sim 2\ 200\text{ nm}$ . 采用法国的 Jobin Yvon 公司的 Triax 型荧光光谱仪测量玻璃样品的上转换荧光光谱, 采用波长为  $980\text{ nm}$  的激光二极管 (LD) 作为泵浦源. 所有测试均在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论分析

实验测量到的  $\text{Tm}^{3+}$  离子单掺碲酸盐玻璃样品 ( $\text{TZN}_0$ ) 和  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  离子共掺碲酸盐玻璃样品 ( $\text{TZN}_4$ ) 在  $400\sim 2\ 200\text{ nm}$  波长范围内的吸收光谱如图 1. 图中标出了各吸收峰所对应的稀土离子及其激发态能级. 其中,  $464\text{ nm}$ 、 $687\text{ nm}$ 、 $793\text{ nm}$ 、 $1\ 210\text{ nm}$ 、 $1\ 700\text{ nm}$  波长处的 5 个吸收峰分别对应

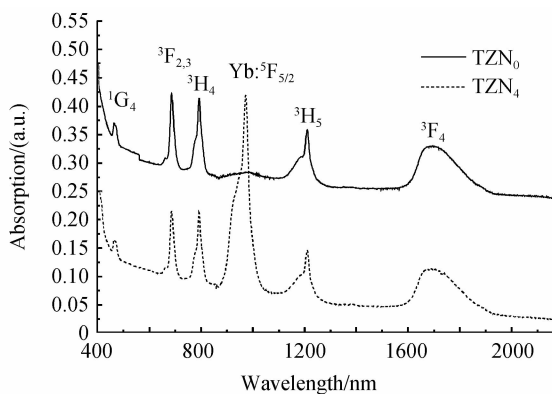


图 1  $\text{Tm}^{3+}$  离子单掺和  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  离子共掺  $\text{TZN}_4$  玻璃样品的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped and  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{TZN}_4$  glasses

于  $\text{Tm}^{3+}$  由基态  $^3\text{H}_6$  能级到激发态  $^1\text{G}_4$ 、 $^3\text{F}_{2,3}$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{H}_5$  和  $^3\text{F}_4$  能级的吸收跃迁. 引入  $\text{Yb}^{3+}$  离子共掺后,  $980\text{ nm}$  波长附近的吸收得到显著增强, 而其它几个吸收峰的强度几乎没有变化, 显然  $980\text{ nm}$  处吸收峰对应于  $\text{Yb}^{3+}$  离子的基态  $^2\text{F}_{7/2}$  能级到激发态  $^2\text{F}_{5/2}$  能级的跃迁. 由吸收峰强度可知,  $\text{Yb}^{3+}$  离子在此波段内具有很高的吸收截面, 因此可以将其作为敏化剂, 再通过  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$  离子间的能量转移实现将  $\text{Tm}^{3+}$  离子泵浦到激发态能级产生上转换发光的目的.

对于掺杂玻璃中稀土离子  $4f^N$  电子组态间的跃迁, 一般常用 Judd-Ofelt 理论进行分析<sup>[8-10]</sup>. 由图 1 实验测量到的吸收光谱, 可以计算  $\text{Tm}^{3+}$  离子由基态到各激发态能级的实验振子强度

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

式中,  $c$  为光速,  $m$  和  $e$  分别表示电子质量和电量,  $d$  为样品厚度,  $N$  为  $\text{Tm}^{3+}$  离子掺杂浓度,  $\text{OD}(\lambda)$  为吸收光密度.

根据 Judd-Ofelt 理论, 稀土离子  $4f^N$  电子组态的  $|S, L, J\rangle$  能级向  $|S', L', J'\rangle$  能级发生电偶极吸收跃迁的理论振子强度为

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

式中,  $\lambda$  为谱线中心波长,  $n$  为在波长  $\lambda$  处的玻璃折射率,  $h$  为普朗克常量.  $S, L, J$  分别对应某一特定能级的自旋角动量量子数、轨道角动量量子数和总角动量量子数.  $|\langle S, L, J || U^{\lambda} || S' L' J' \rangle|$  为约化矩阵元, 其数值与选用的基质材料无关.  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) 为 Judd-Ofelt 强度参量, 可以通过最小二乘法拟合得到. 表 1 是根据式 (1)、(2) 计算得到的  $\text{TZN}_4$  玻璃样品的理论和实验振子强度, 可以看出同一跃迁的理论和实验振子强度彼此非常吻合, 说明计算得到的 Judd-Ofelt 参量是可靠的.

表 1  $\text{TZN}_4$  玻璃中的理论和实验振子强度值

Table 1 Measured and calculated values for the oscillator strength in  $\text{TZN}_4$  glass

Transitions	$\lambda/\text{nm}$	Oscillator strength	
		Measured/ $(\times 10^{-6})$	Calculated/ $(\times 10^{-6})$
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$	1 700	2.479	2.479
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$	793	2.897	2.896
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$	687	3.065	3.064
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$	464	0.854	0.823

表 2 是通过吸收跃迁的实验振子强度与理论振子强度进行最小二乘法拟合, 得到的三个 Judd-Ofelt 强度参量  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ). 拟合结果的均方根偏

差为  $0.03 \times 10^{-6}$ , 由式(3)得到

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum (F_{\text{exp}} - F_{\text{theory}}^{\text{ED}})^2}{N_{\text{tran}} - N_{\text{para}}}} \quad (3)$$

式中,  $N_{\text{tran}}$  和  $N_{\text{para}}$  分别为吸收跃迁数目和所要确定的参量个数. 一般认为, 强度参量  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) 是与玻璃基质材料结构密切相关, 其中参量  $\Omega_2$  是与玻璃结构的对称性密切相关<sup>[11]</sup>. 由表 2 可知, TZN 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $\Omega_2$  参量值要大于其在 ZBLAN 玻璃中的值, 但小于其在硅酸盐、锆酸盐、磷酸盐和

氟磷酸盐玻璃中的值, 说明重金属氧化物 TZN 玻璃的非对称性较 ZBLAN 玻璃要高, 但低于硅酸盐、锆酸盐、磷酸盐和氟磷酸盐玻璃.  $\Omega_4/\Omega_6$  的比值决定了基质材料的光谱品质<sup>[12]</sup>. 由表 2 可以看出, 除了氟磷酸盐玻璃的  $\Omega_4/\Omega_6$  参量的比值最高以外, TZN 玻璃与其他几种玻璃基质  $\Omega_4/\Omega_6$  参量的比值大体相当, 但考虑到 TZN 玻璃优异的稳定性, 可以说明  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TZN 玻璃是一种性能优良的光学玻璃.

表 2 各种玻璃基质中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) 参量  
Table 2 The intensity parameters of  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) in the different glasses

Glass host	$\Omega_2 / (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 / (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4/\Omega_6$	Ref.
ZBLAN	1.96	1.36	1.16	1.17	13
Silica	6.23	1.91	1.36	1.40	13
Germanate	5.55	2.03	1.26	1.61	14
Phosphate	5.63	1.75	1.11	1.58	15
Fluorophosphate	4.12	1.47	0.72	2.04	13
TZN <sub>4</sub>	2.61	1.19	1.05	1.13	This paper

根据表 2 中计算得到的三个 Judd-Ofelt 强度参量值, 利用  $\text{Tm}^{3+}$  离子发射跃迁的约化矩阵元(列于表 3 中), 依据下式可以进一步计算得到  $\text{Tm}^{3+}$  离子各能级的自发辐射跃迁几率

$$A[(S, L)J; (S', L')J'] = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3 (2J+1)} \times \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right] \quad (4)$$

式中,  $S_{\text{ed}}$  和  $S_{\text{md}}$  分别表示电偶极辐射跃迁强度和磁偶极辐射跃迁强度,  $A_{\text{ed}}$  和  $A_{\text{md}}$  分别表示电偶极辐射跃迁几率和磁偶极辐射跃迁几率.  $S_{\text{md}}$  可以表示为

$$S_{\text{md}} = \left( \frac{h}{2mc} \right)^2 |\langle S, L, J || L + 2S || S', L', J' \rangle|^2 \quad (5)$$

只有当满足选择跃迁定则  $\Delta S = \Delta L = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  时,  $|\langle S, L, J || L + 2S || S', L', J' \rangle|^2$  项才是非零的. 这样, 根据式(4)进一步计算得到  $\text{Tm}^{3+}$  离子各能级的辐射寿命和荧光分支比

$$\tau_{\text{rad}} = \left\{ \sum_{S', L', J'} A[(S, L)J; (S', L')J'] \right\}^{-1} \quad (6)$$

$$\beta_{JJ'} = \frac{A[(S, L)J; (S', L')J']}{\sum A[(S, L)J; (S', L')J']} \quad (7)$$

计算得到的  $\text{Tm}^{3+}$  离子各能级自发辐射寿命、自发辐射跃迁几率和荧光分支比见表 3. 约化矩阵元与基质材料的选择几乎是无关的, 因此表中的矩阵元直接采用了其他文献中的参量值<sup>[13]</sup>. 由表 3 可知,  $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  能级的自发辐射跃迁几率达到了  $314.7 \text{ s}^{-1}$ , 要远远高于锆酸盐和硅酸盐玻璃中<sup>[16]</sup>. 稀土离子的自发辐射跃迁几率与玻璃基质的折射率密切相关. 玻璃基质的折射率越高, 掺杂其中的稀土离子的自发辐射跃迁几率就越高, 因此很容易推断出高折射率的 TZN 玻璃 ( $\sim 2.0$ ) 能获得较高的自发辐射跃迁几率. 从表中还可以看出, 对应于  $\text{Tm}^{3+} : {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  能级之间的荧光分支比和自发辐射几率分别达到了  $90.6\%$  和  $1995.7 \text{ s}^{-1}$ , 要远高于  ${}^3\text{H}_4$  能级向其他下能级跃迁所对应的参量值, 预示着  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TZN 玻璃能够产生较强烈的近红外荧光发射.

表 3 TZN<sub>4</sub> 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的自发辐射寿命、跃迁几率和荧光分支比

Table 3 Calculated radiative rates, lifetimes, and branching ratios of  $\text{Tm}^{3+}$  in TZN<sub>4</sub> glass

Transition	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$	$\lambda/\text{nm}$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	$\beta$	$\tau_{\text{rad}}/\mu\text{s}$
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.537 4	0.726 1	0.238 2	1 785	314.7		1	3 178
${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.107 4	0.231 4	0.638 3	1 200	412.8	137.3	0.978	1 179
${}^3\text{F}_4$	0.091 3	0.128 0	0.927 6	4 315	12.1		0.022	
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.237 2	0.109 0	0.594 7	788	1 995.7		0.906	454
${}^3\text{F}_4$	0.129 2	0.130 1	0.205 5	1 490	152.2		0.069	
${}^3\text{H}_5$	0.013 1	0.478 6	0.009 3	2 290	29.7	24.1	0.025	
${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.000 0	0.316 4	0.849 7	685	3 608.9		0.863	239
${}^3\text{F}_4$	0.002 5	0.000 5	0.167 0	1 130	89.9	160.9	0.060	
${}^3\text{H}_5$	0.628 6	0.345 8	0.000 0	1 550	320.6		0.076	
${}^3\text{H}_4$	0.082 1	0.353 6	0.285 0	5 552	3.9		0.001	

## 2.2 上转换谱及发光机理分析

在 980 nm 的 LD 泵浦下,实验测量到的  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TZN}_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的上转换发光谱如图 2. 对于  $\text{Tm}^{3+}$  离子单掺的  $\text{TZN}_0$  玻璃而言,由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子在 980 nm 附近没

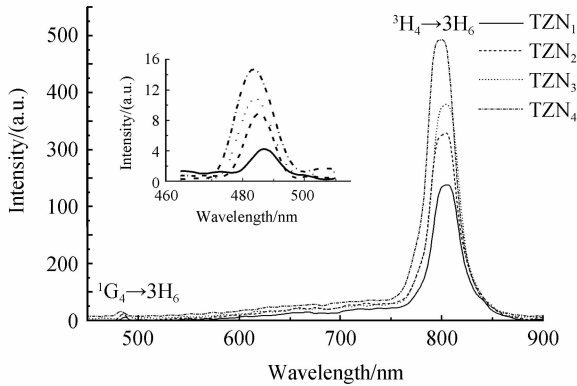


图 2  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TZN 玻璃的上转换发光谱,插图是  $\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级的上转换光谱

Fig. 2 Upconversion emission spectra of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped TZN glasses. The inset is the Upconversion emission spectra of  $\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$

有相匹配的吸收能级存在,因此无法吸收激励的泵浦光,也就观察不到上转换荧光.但在玻璃中引入对 980 nm 泵浦光具有强烈吸收的敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  离子,通过  $\text{Yb}^{3+}$  离子向  $\text{Tm}^{3+}$  离子的能量传递, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的 TZN 玻璃实现了上转换荧光发射.由图 2 上转换发光谱可见,存在着一个强烈的位于 796 nm 波长附近的近红外上转换发光和一个微弱的位于 477 nm 波长附近的可见蓝光上转换发射峰(参见插图),分别是由  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  和  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级间的辐射跃迁产生.近红外上转换发光(796 nm)的峰值强度要远远大于可见蓝光(477 nm)的峰值强度,此结果与荧光分支比和自发辐射跃迁几率的结果分析相吻合.由于  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递, $\text{Tm}^{3+}$  离子的上转换发光强度随着掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加而增强.图 3 是

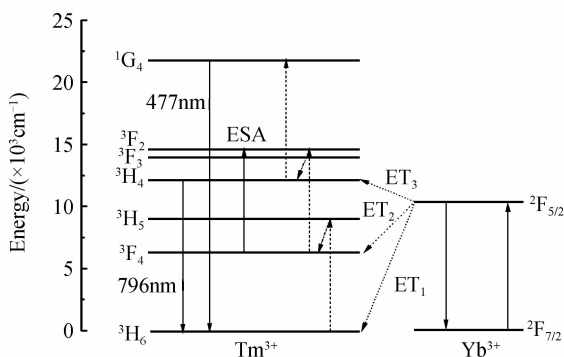


图 3 TZN 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  能级及上转换发光示意图  
Fig. 3 The schematic diagram of  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  levels and the upconversion emission process

TZN 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  能级及上转换发光示意图.通过图 1 的吸收光谱和图 3 的能级图,可以对  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TZN 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的上转换发光机理作如下分析:首先,在 980 nm 泵浦光激励下, $\text{Yb}^{3+}$  离子首先被激发至  $^2\text{F}_{5/2}$  能级,然后处于激发态  $^2\text{F}_{5/2}$  能级上的  $\text{Yb}^{3+}$  离子通过能量传递过程(ET1)将能量传递给  $\text{Tm}^{3+}$  离子,这样  $\text{Tm}^{3+}$  离子从基态  $^3\text{H}_6$  能级跃迁到  $^3\text{H}_5$  能级.但由于  $\text{Yb}^{3+} : ^5\text{F}_{5/2}$  能级和  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_5$  能级之间存在着  $1500 \text{ cm}^{-1}$  左右的能量失配,因此该过程是一个声子参与辅助的能量传递过程,需要 1~2 个声子参与,该能量传递过程可以表示为方程式:  $\text{Yb}^{3+} : ^5\text{F}_{5/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6 \rightarrow \text{Yb}^{3+} : ^5\text{F}_{7/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_5 + 1 \sim 2 \text{ phonons}$ .然后,处于激发态  $^3\text{H}_5$  能级上的  $\text{Tm}^{3+}$  离子经多声子弛豫过程迅速返回到  $^3\text{F}_4$  能级,再通过与  $\text{Yb}^{3+}$  离子相似的能量传递过程(ET<sub>2</sub>):  $\text{Yb}^{3+} : ^5\text{F}_{5/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4 \rightarrow \text{Yb}^{3+} : ^5\text{F}_{7/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_2$  或激发态吸收(ESA)过程,在  $^3\text{F}_2$  能级上形成大量的  $\text{Tm}^{3+}$  离子数布居.最后,  $^3\text{F}_2$  能级上的  $\text{Tm}^{3+}$  离子经多声子弛豫跃迁返回到  $^3\text{H}_4$  能级.  $^3\text{H}_4$  能级上的大部分  $\text{Tm}^{3+}$  离子跃迁返回到基态  $^3\text{H}_6$  能级从而发射出强烈的 796 nm 的近红外荧光;而另外少部分  $\text{Tm}^{3+}$  离子则与  $\text{Yb}^{3+}$  离子再次通过能量传递过程(ET<sub>3</sub>):  $\text{Yb}^{3+} : ^5\text{F}_{5/2} + \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 \rightarrow \text{Yb}^{3+} : ^5\text{F}_{7/2} + \text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4$ ,在  $^1\text{G}_4$  能级上形成粒子数布居,进而跃迁返回到基态  $^3\text{H}_6$  能级形成微弱的 477 nm 蓝光发射.

## 2.3 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间的能量传递机理

分析可知,在  $\text{Tm}^{3+}$  离子单掺的碲酸盐玻璃中引入  $\text{Yb}^{3+}$  离子进行共掺,通过  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  离子间相应能级的能量传递过程,可以实现  $\text{Tm}^{3+}$  离子强烈的近红外上转换发射.因此,对  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递机理作进一步的分析很有必要.

稀土离子间的能量传递机理一般是基于电偶极-电偶极相互作用,按照 Dexter 的能量传递理论<sup>[17]</sup>,两个相距为  $R$  的电偶极子发生相互作用进行能量传递时,其能量传递几率可以表示为

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6} = \frac{R_C^6}{R^6 \tau_D} \quad (8)$$

式中,  $\tau_D$  表示施主离子(D)的能级寿命,  $C_{D-A}$  表示施主离子与受主离子(A)间的能量传递微观参量,而  $R_C$  则表示发生能量传递时的临界半径,定义为<sup>[17]</sup>

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{low}}^D}{g_{\text{up}}^D} S_{DA}(\lambda) \quad (9)$$

$$S_{DA}(\lambda) = \int \sigma_{\text{emis}}^D(\lambda) \sigma_{\text{abs}}^A(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

式中,  $g_{\text{up}}^D$  和  $g_{\text{low}}^D$  分别表示施主离子上、下能级的简并度,  $c$  是光速,  $n$  是玻璃基质折射率,  $\sigma_{\text{abs}}^A(\lambda)$  和  $\sigma_{\text{emis}}^D(\lambda)$

分别表示受主离子的吸收截面和施主离子的受激发射截面,  $S_{DA}(\lambda)$  表示重叠积分。

对于  $\text{Yb}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_{5/2}$  能级与  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_6$  能级间的能量传递, 计算得到的  $\text{TZN}_4$  玻璃样品中  $\text{Yb}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_{5/2} \leftrightarrow ^5\text{F}_{7/2}$  能级间的吸收截面、受激发射截面以及  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  能级间的吸收截面如图 4. 其中,  $\text{Tm}^{3+}$  离子、 $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收截面以及  $\text{Yb}^{3+}$  离子的受激发射截面是根据测量到的图 1 吸收光谱, 分别利用 McCumber 和 Beer-Lambert 理论依据下式计算得到<sup>[18]</sup>

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303\text{OD}(\lambda)}{N \cdot L} \quad (11)$$

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right) \quad (12)$$

式中,  $L$  为玻璃样品的厚度,  $N$  为稀土离子掺杂浓度.  $Z_l$  和  $Z_u$  分别表示稀土离子低能级和高能级的配分函数,  $E_{zl}$  是零线能量, 其物理意义是: 保持温度不变, 把一个离子从低能级激发到高能级时所需的自由能<sup>[19]</sup>. 对于  $\text{Yb}^{3+}$  离子,  $Z_l/Z_u$  的比值可取为 1.3<sup>[20]</sup>. 而  $h$ 、 $c$ 、 $k$  和  $T$  则分别表示普朗克常量、光速、波尔兹曼常量和室温温度。

由图 4 可见,  $\text{Yb}^{3+}$  离子在 980 nm 波长附近具有较大的吸收截面和受激发射截面. 较大的吸收截面能够提高对泵浦光子的吸收, 从而提高泵浦效率以及增强  $\text{Tm}^{3+}$  离子的上转换发光. 而受激发射截面是衡量增益材料激光性能优劣的一个重要参量, 它随着玻璃基质折射率的增大而增大, 因为高折射率能够增强稀土离子格点处的局域晶体场, 从而导致较强的辐射跃迁。

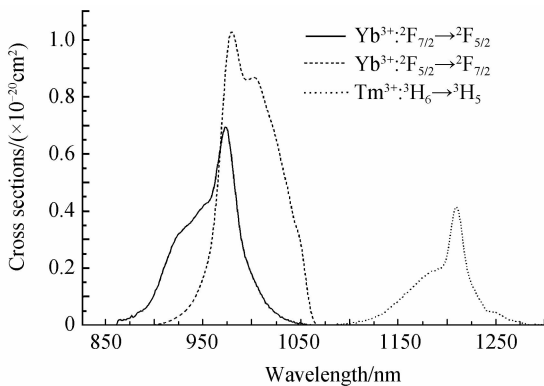


图 4  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收截面、受激发射截面和  $\text{Tm}^{3+}$  离子的吸收截面

Fig. 4 The absorption and emission cross-sections of  $\text{Yb}^{3+}$ , and the absorption cross-section of  $\text{Tm}^{3+}$

同时看到,  $\text{Yb}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_{5/2} \rightarrow ^5\text{F}_{7/2}$  能级间的发射跃迁与  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  能级间的吸收跃迁存在着一定的能量失配, 因此,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递是一种非共振的即需要声子参与辅助的能

量传递过程. 对于声子参与辅助情形下的能量传递过程, 按照 Miyakawa 和 Dexter 理论<sup>[18]</sup>, 式(11)中的重叠积分应修正为一系列施主离子 (这里是  $\text{Yb}^{3+}$ ) 的  $m$  声子发射边带与受主离子 (这里是  $\text{Tm}^{3+}$ ) 的  $k$  声子吸收边带间的重叠积分的叠加, 即

$$S_{DA}(\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m=0}^N \int \sigma_{\text{emis}(m\text{-phonon})}^D(\lambda) \sigma_{\text{abs}(k\text{-phonon})}^A(\lambda) d\lambda \quad (13)$$

式中,  $N$  是能量传递过程中参与的声子数 ( $N = m + k$ ),  $\sigma_{\text{emis}(m\text{-phonon})}^D$  和  $\sigma_{\text{abs}(k\text{-phonon})}^A$  分别表示施主离子的  $m$  声子发射边带和受主离子的  $k$  声子吸收边带, 它们可以由测量到的施主离子零声子发射截面和受主离子零声子吸收截面得到<sup>[21]</sup>

$$\sigma_{\text{emis}(m\text{-phonon})}^D(\lambda) = e^{[-(2\bar{n}+1)s_0]} \frac{S_0^m}{m!} (\bar{n}+1)^m \cdot \sigma_{\text{emis(expt)} }^D(\lambda_m^+) \quad (14)$$

$$\sigma_{\text{abs}(k\text{-phonon})}^A(\lambda) = e^{[-2\bar{n}s_0]} \frac{S_0^k}{k!} (\bar{n})^k \sigma_{\text{abs(expt)} }^A(\lambda_k^-) \quad (15)$$

式中,  $s_0$  是 Huang-Rhys 因子, 其值取为 0.31,  $\bar{n} = 1/(e^{h\omega_0/kT} - 1)$  表示温度  $T$  时的声子平均占有率.  $\lambda_m^+ = [1/(1/\lambda - m\hbar\omega_0)]$  表示施主离子发射  $m$  声子后对应的截面波长,  $\lambda_k^- = [1/(1/\lambda + k\hbar\omega_0)]$  表示受主离子吸收  $k$  声子后对应的截面波长,  $\hbar\omega_0$  是玻璃基质最大声子能量. 如果忽略能量传递过程中受主离子的声子吸收 ( $k=0$ ), 只考虑施主离子的声子发射 ( $m=N$ ), 则对于声子辅助情形下的能量传递过程, 可以得到施主离子与受主离子间的能量传递几率<sup>[21]</sup>

$$W_{DA} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2 R^6} \frac{g_{\text{low}}^D}{g_{\text{up}}^D} \sum_{N=0}^{\infty} e^{[-(2\bar{n}+1)s_0]} \frac{S_0^N}{N!} (\bar{n}+1)^N \times \int \sigma_{\text{emis(expt)} }^D(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs(expt)} }^A(\lambda) d\lambda \quad (16)$$

能量传递微观参量

$$C_{DA} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{low}}^D}{g_{\text{up}}^D} \sum_{N=0}^{\infty} e^{[-(2\bar{n}+1)s_0]} \frac{S_0^N}{N!} (\bar{n}+1)^N \times \int \sigma_{\text{emis(expt)} }^D(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs(expt)} }^A(\lambda) d\lambda \quad (17)$$

以及临界半径

$$R_C^6 = C_{DA} \tau_D \quad (18)$$

表 4 列出了根据式(16)-(18)计算得到的  $\text{TZN}_4$  玻璃样品中  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  离子间的各项能量传递参量. 由表可知,  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  离子间的能量传递主要是通过共振能量传递完成的, 基本上不需要声子参与协助, 因而具有较大的能量传递微观参量  $C_{D,D}$ , 这是由于硝酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  离子具有较大的吸收截面和受激发射截面, 同时两者相互间重叠得很为理想的缘故(图 4). 能量传递微观参量值较大, 意味着  $\text{Yb}^{3+}$  离子间的能量传递是容易发生的, 这有利于将已吸收泵浦光子处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子将其能量传递给临近  $\text{Tm}^{3+}$  离子的基态

$\text{Yb}^{3+}$  离子上,从而使后者参与下一步  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递,提高 980 泵浦下  $\text{Tm}^{3+}$  离子的激发效率并最终提高其发光效率. 但从图 4 可知,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的受激发射截面谱与  $\text{Tm}^{3+}$  离子的吸收截面谱之间几乎没有重叠,因此两者之间的能量传递需要声子参与协助. 计算结果显示,  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递过程是由单声子和双声子共同参与协助完成的,它们分别贡献了 38.9% 和 61.1% 左右

表 4 TZN<sub>4</sub> 玻璃样品中  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能量传递参量  
Table 4 Energy transfer parameters in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped TZN<sub>4</sub> glass

Energy transfer	N(number of phonons)/ (% phonon assisted)			$C_{\text{Yb-Tm}} (10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$	$C_{\text{Yb-Yb}} (10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$	$R_c/\text{nm}$
	0	1	2			
$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$	0	1	2	4.54	—	0.85
	0	38.9%	61.1%			
$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	0	1		—	73.37	1.35
	96.7%	3.3%				

## 2.4 $\text{Tm}^{3+}$ 离子 1.8 $\mu\text{m}$ 波段处的增益系数谱

近年来,随着高功率二极管抽运激光器的发展和商品化以及光纤激光器的迅速发展,在空气污染控制、遥感化学传感器、地形测量等领域有着十分广泛应用的近、中红外稀土荧光发射研究也得到日益重视,而  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级间的 1.8  $\mu\text{m}$  波段的荧光辐射跃迁是实现近红外荧光发射的主要途径之一. 图 5 是计算得到的 TZN<sub>4</sub> 玻璃样品中  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$  能级之间的吸收截面和受激发射截面谱,表 5 列出了一些玻璃基质中  $\text{Tm}^{3+}$  离子的受激发射峰值截面 ( $\sigma_e^{\text{peak}}$ ). 由表 5 可知,本文研制的 TZN<sub>4</sub> 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级间的受激发射峰值截面达到了  $5.86 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 远高于氟化物和氟磷

的比例. 由于需要声子参与协助完成,因此在  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  离子能量传递过程中,表征能量传递过程强弱的能量传递微观参量  $C_{\text{Yb-Tm}}$  的值要明显小于  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  离子能量传递过程中的微观参量  $C_{\text{Yb-Yb}}$  的值. 这意味着,对于  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TZN 玻璃而言,提高  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递效率,对于进一步提高 980 泵浦下  $\text{Tm}^{3+}$  离子的发光效率和发光强度是非常关键的.

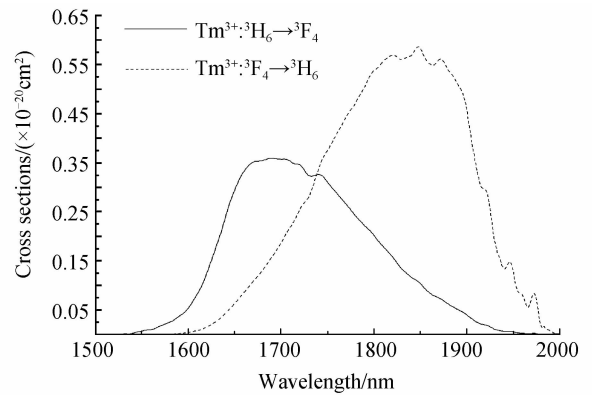


图 5 TZN<sub>4</sub> 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$  能级间跃迁的吸收和发射截面

Fig. 5 The absorption and stimulated emission cross-sections between  $^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$  transitions of  $\text{Tm}^{3+}$

表 5 不同玻璃基质中  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁的受激发射峰值截面  $\sigma_e^{\text{peak}}$ , 自发辐射寿命  $\tau_{\text{rad}}$  和  $\sigma_e^{\text{peak}} \times \tau_{\text{rad}}$   
Table 5 The peak cross-section  $\sigma_e^{\text{peak}}$ , radiative lifetime  $\tau_{\text{rad}}$  and product of  $\sigma_e^{\text{peak}} \times \tau_{\text{rad}}$  in the different glasses

Glass host	$\sigma_e^{\text{peak}} / (\times 10^{-21} \text{ cm}^2)$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	$\sigma_e^{\text{peak}} \times \tau_{\text{rad}} / (\times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s})$	Ref.
Fluorophosphate	2.50	1.80	4.50	22
Bismuthate	6.70	2.60	17.40	22
Fluoride	2.31	11.10	25.64	23
TZN <sub>4</sub>	5.86	3.18	18.63	This paper

酸盐玻璃. 较高的自发辐射跃迁几率和玻璃基质的折射率决定了  $\text{Tm}^{3+}$  离子较大的发射截面,有利于 1.8  $\mu\text{m}$  波段的荧光发射. 另外,稀土离子的受激发射峰值截面和辐射寿命的乘积 ( $\sigma_e^{\text{peak}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) 大小常用来衡量掺杂玻璃的增益品性,它们的乘积越大,其放大品性越好. 同样看到, TZN 玻璃中  $\sigma_e^{\text{peak}} \times \tau_{\text{rad}}$  的乘积大于氟磷酸盐和铋酸盐玻璃,稍低于氟化物玻璃. 由此可知,  $\text{Tm}^{3+}$  离子掺杂的 TZN 玻璃作为 1.8  $\mu\text{m}$  波段的近红外增益介质也有望获得较高的增益输出.

根据图 5 的  $\text{Tm}^{3+}$  离子吸收截面和受激发射截

面谱,可以进一步计算得到  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级间跃迁的增益系数谱

$$G(\lambda, P) = N[P\sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1-P)\sigma_{\text{abs}}(\lambda)] \quad (19)$$

式中,  $N$  表示  $\text{Tm}^{3+}$  离子的掺杂浓度,  $P$  表示  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4$  能级上粒子数占掺杂总数的比例. 能级的增益系数谱决定了作为激光器增益介质的  $\text{Tm}^{3+}$  离子掺杂玻璃的信号增益谱形状和放大特性. 图 6 是在不同的  $^3\text{F}_4$  能级粒子数分布情形下,得到的 TZN<sub>4</sub> 玻璃样品中  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4$  能级的增益系数谱. 由图可见,在较低的粒子数分布下,碲酸盐玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级间跃迁就可获得正的增益系数,

且其增益系数随着反转粒子数的增加而迅速增大,这一特性进一步说明  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TZN 玻璃可以作为  $1.8 \mu\text{m}$  波段近红外激光发射的优良增益介质。

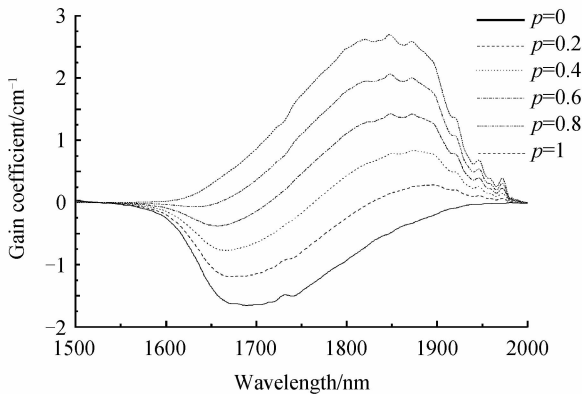


图6 TZN<sub>4</sub> 玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$  离子 $^3\text{F}_4$  能级的增益系数光谱  
Fig. 6 The gain coefficient spectrum of  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4$  level in TZN<sub>4</sub> glass

### 3 结论

研究表明,在  $980 \text{ nm}$  泵浦光激励下,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺碲酸盐玻璃能够发射出强烈的  $796 \text{ nm}$  近红外上转换荧光和微弱的  $477 \text{ nm}$  可见上转换蓝光. 随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加上转换荧光强度也随之增强,这主要源自于  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递过程. 进一步分析表明,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  离子间的能量传递主要是通过共振能量传递过程实现的,而  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递则是由单声子和双声子辅助共同完成的,两者贡献分别为  $38.9\%$  和  $61.1\%$ ,计算得到的  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递微观参量分别为  $73.37 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$  和  $4.54 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ . 同时,进一步研究了  $\text{Tm}^{3+}$  离子 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级跃迁的  $1.8 \mu\text{m}$  波段近红外光谱特性,其受激发射峰值截面为  $5.86 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ,增益品质因子达到了  $18.63 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ . 以上研究表明,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TZN 玻璃可以作为  $0.8 \mu\text{m}$  近红外波段上转换固体激光器和  $1.8 \mu\text{m}$  波段近红外固体激光器的潜在增益基质。

#### 参考文献

[1] WANG Da-gang, ZHOU Ya-xun, DAI Shi-xun, *et al.* Thermal stability and spectral properties of the  $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  co-doped  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  glasses[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(3): 464-469.  
王大刚, 周亚训, 戴世勋, 等.  $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  共掺  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  玻璃的热稳定性和光谱特性研究[J]. 光子学报, 2010, **39**(3): 464-469.

[2] WANG Guo-nian, DAI Shi-xun, ZHANG Jun-jie, *et al.* Upconversion emissions in  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ -doped tellurite glasses excited at  $976\text{nm}$ [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, **42**

(3): 747-751.

[3] YANG Jian-hu, DAI Shi-xun, WEN Lei, *et al.* Spectroscopic properties of erbium-doped bismuth-based glass [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(11): 1382-1386.  
杨建虎, 戴世勋, 温磊, 等. 掺铒铋酸盐玻璃的光谱性质研究[J]. 光子学报, 2002, **31**(11): 1382-1386.

[4] ZHANG Q Y, LI T, JIANG Z H.  $980 \text{ nm}$  laser-diode-excited intense blue upconversion in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped gallate-bismuth-lead glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(17): 171911-171913.

[5] LU Yan-ling, YANG Yang, WANG Jun, *et al.* Spectral properties of  $\text{Tm} : \text{YAP}$  laser crystal[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2006, **33**(7): 968-972.  
陆燕玲, 杨扬, 王俊, 等.  $\text{Tm} : \text{YAP}$  激光晶体光谱参量的计算[J]. 中国激光, 2006, **33**(7): 968-972.

[6] HE Chun-feng, ZHAO Dan, QIN Guan-shi, *et al.* Multiphoton UV upconversion luminescence of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  co-doped ZBLAN glass[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(1): 61-63.  
何春风, 赵丹, 秦冠仕, 等.  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂 ZBLAN 玻璃的多光子紫外上转换发光[J]. 光子学报, 2011, **40**(1): 61-63.

[7] NIE Qiu-hua, LI Xu-jie, DAI Shi-xun, *et al.* Energy transfer and upconversion luminescence in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped lanthanum - zinc - lead - tellurite glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2008, **128**(1): 135-141.

[8] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Physical Review*, 1962, **127**(3): 750-761.

[9] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1962, **37**(3): 511-520.

[10] CARNALL W T, FIELDS P R, RAJNAK K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, **49**(10): 4424-4442.

[11] JORGENSEN C K, REISFELD R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding [J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1983, **93**(1): 107-112.

[12] WATEKAR P R, JU S, HAN W T. Optical properties of Ho-doped aluminogermano-silica glass optical fiber [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(14): 1453-1459.

[13] ZHANG Q, CHEN G, 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): 113102-113106.

[14] BALDA R, LACHA L M, FERNANDEZ J, *et al.* Optical spectroscopy of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$  glasses[J]. *Optical Materials*, 2005, **27**(11): 1771-1775.

[15] KERMAOUI A, PELLE F. Synthesis and infrared spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped phosphate glasses [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **469**(1-2): 601-608.

[16] PENG B, IZUMITANI T. Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  doped near-infrared laser glasses, sensitized by  $\text{Yb}^{3+}$  [J]. *Optical Materials*, 1995, **4**(6): 797-810.

[17] YAN Y C, FABER A J, WAAL H D. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **181**(3): 283-290.

[18] MCCUMBER D E. Theory of phonon-terminated optical masers[J]. *Physical Review*, 1964, **134**(2A): A299-A306.

[19] CHEN Yu-jin, Huang Yi-dong, LUO Zun-du. Spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  in bismuth borate glasses[J]. *Chemical*

- and *Physics Letters*, 2003, **382**(3-4): 481-488.
- [20] ZHANG Qiang, CHEN Guo-rong, ZHANG Guang, *et al.* Infrared luminescence of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped lanthanum aluminum germanate glasses [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(2): 023102-023107.
- [21] XU Jun, SU Liang-bi, LI Hong-jun, *et al.* High quantum fluorescence yield of Er<sup>3+</sup> at 1.5 μm in an Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>-codoped CaF<sub>2</sub> crystal[J]. *Optical Materials*, 2007, **29**(8): 932-935.
- [22] FAN Hui-yan, GAO Guo-jun, WANG Guo-nian, *et al.* Tm<sup>3+</sup> doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O glasses for 1.8 μm fluorescence[J]. *Optical Materials*, 2010, **32**(5): 627-631.
- [23] WALSH B M, BARNES N P, PETROS M, *et al.* Spectroscopy and modeling of solid state lanthanide lasers: Application to trivalent Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> in YLiF<sub>4</sub> and LuLiF<sub>4</sub> [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(7): 3255-3271.

## Near-infrared Emission and Energy Transfer Mechanism of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Codoped Tellurite Glasses

XU Xing-chen, ZHOU Ya-xun, WANG Sen, WEI Shu-lin, DAI Shi-xun, WANG Xun-si  
(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract:** Tm<sup>3+</sup> single doped and Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glasses with the composition of TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O were prepared by melt-quenching method. The intensity parameters  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), spontaneous radiative transition rates  $A$ , fluorescence branching ratios  $\beta$  and radiative lifetimes  $\tau_{\text{rad}}$  of Tm<sup>3+</sup> were calculated based on the Judd-Ofelt theory, and the upconversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> for glass sample with different Yb<sup>3+</sup> doping concentration was measured. The results show that the glass sample can emit strong near-infrared upconversion emission under the excitation of 980nm pump light. The analysis of Tm<sup>3+</sup> upconversion emission process reveals that the intense near-infrared upconversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> ions is mainly ascribed to the result of energy transfers: first the resonant energy transfer from Yb<sup>3+</sup> to Yb<sup>3+</sup> ions, and then followed by one and two phonon-assisted nonresonant energy transfer from Yb<sup>3+</sup> to Tm<sup>3+</sup> ions. The energy transfer coefficient and phonon contribution for the above energy transfer process were calculated. Furthermore, the 1.8 μm band absorption, emission cross-sections and gain coefficient of Tm<sup>3+</sup>: <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> transitions were calculated and analyzed. The research indicates that Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> codoped TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O glass is a promising host material applied for near-infrared band solid laser.

**Key words:** Tellurite glasses; Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoping; Energy transfer; Upconversion emission