

Er³⁺/Tm³⁺共掺碲酸盐玻璃 1.8 μm 波段光谱特性研究

陈安民^{1,2,3}, 魏敏², 马飞云², 崔令江², 张鹏^{1,2}, 王传杰^{1,2*}

(1. 威海长和光导科技有限公司威海市光纤预制棒工程技术研究中心, 山东 威海 264200; 2. 哈尔滨工业大学(威海)材料科学与工程学院, 山东 威海 264209; 3. 宏安集团有限公司技术部, 山东 威海 264200)

摘要: 为分析Er³⁺/Tm³⁺共掺碲酸盐玻璃的发光性能,得到1.8 μm处的高强度发光。采用熔融退火法,制备了Tm₂O₃掺杂浓度(摩尔百分数)为0.25%、0.5%、1%、1.5%和2%的75TeO₂-20ZnO-5La₂O₃-0.5Er₂O₃碲酸盐玻璃。对碲酸盐玻璃进行吸收光谱的测定,同时研究其在1.8 μm波段的光谱特性。吸收光谱测试结果表明:碲酸盐玻璃在800 nm附近的吸收峰为Er³⁺的⁴I_{15/2}→⁴I_{9/2}跃迁和Tm³⁺的³H₆→³H₄跃迁的叠加,说明两种稀土离子都得到了很好的溶解混合;发射光谱在1200—2200 nm范围内,在1.53和1.8 μm处出现了发射峰,且1.53 μm处的发光远弱于1.8 μm处的;1.8 μm处的发射峰是Tm³⁺离子在³F₄→³H₆跃迁产生的,由峰值波长分别为1740和1857 nm的分解谱线组成,此时该玻璃发生了荧光俘获效应,随着Tm₂O₃掺杂浓度的增加,1740 nm处分解谱线的相对强度逐渐降低,而1857 nm处分解谱线相对强度逐渐增大。该玻璃同时具有较大的受激吸收截面以及发射截面,有望成为一种新型的2 μm波段的激光玻璃材料。

关键词: 碲酸盐玻璃;稀土掺杂;激发与发射;光学材料;光谱分析

中图分类号:TQ171

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2022)04-0579-05

引文格式:陈安民,魏敏,马飞云,等. Er³⁺/Tm³⁺共掺碲酸盐玻璃 1.8 μm 波段光谱特性研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(4):579-583.

CHEN Anmin, WEI Min, MA Feiyun, et al. Investigation on 1.8 μm Spectral Properties of Er³⁺/Tm³⁺ Co-doped Tellurite Glasses[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4):579-583.

位于2 μm波段的红外激光,其与水的吸收波段十分接近,该波段对人眼比其他的波段更为安全,人体细胞通过该波段照射可以发生气化。同时,2 μm波段还包括了有毒气体如一氧化氮等的吸收带,可以广泛用于国防建设、材料加工与制作及传感器等领域中^[1-3]。光纤激光器具有光束质量高、器件尺寸小和能量转换效率高等优点,因此一直是红外激光领域的一个热点研究内容^[4-6]。掺稀土碲酸盐可以用于光纤激光器的增益基质,其极大地影响了光纤激光器的性能。在相关的稀土离子中,Ho³⁺离子的⁵I₇→⁵I₈以及Tm³⁺离子的³F₄→³H₆能级跃迁,均可

以实现2 μm波段发光^[7-9]。如:掺杂Tm³⁺离子的玻璃,可以用800 nm商用高功率激光二极管进行激发,或是通过Er³⁺/Tm³⁺离子共掺用980 nm激光二极管作为泵浦源;而Ho³⁺离子为实现2 μm波段发光,则需采用1.9 μm波段进行激发,或是通过采用敏化离子Yb³⁺共掺的方式^[10]。此外,当进行Er³⁺/Tm³⁺离子共掺来获得2 μm波段发光时,由于Er³⁺在800和980 nm两处都存在吸收带,故可以通过Er³⁺/Tm³⁺离子间能量传递使得玻璃样品存在更灵活的泵浦方式^[11]。

关于玻璃基质的选择,锗酸盐玻璃、碲酸盐玻璃

收稿日期:2022-01-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51875126)

作者简介:陈安民(1993-),男,山东威海人,硕士研究生,主要研究方向为光纤材料,E-mail: 2131712152@qq.com。

通信作者:王传杰(1988-),男,博士,副教授,主要从事光纤材料与器件方面的研究,E-mail: cjwang@hitwh.edu.cn。

以及氟化物玻璃均有利于得到 Tm^{3+} 的高功率近红外发光^[12-14],然而氟化物玻璃易碎、易潮解及制备环境要求严格等问题限制了掺铥氟化物玻璃在光纤激光器中的应用^[15-16]。而在多组分玻璃中,硝酸盐玻璃凭借其较小的声子能量、较高的折射率以及较低的制备所需温度等优点,成为了近年来的研究热点^[17-18]。本文通过制备 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃,分析了波长 980 nm 激光激发下其光谱特性,研究了 Er^{3+} 掺杂浓度对掺 Tm^{3+} 硝酸盐玻璃发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

玻璃样品的组分为 $75\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-5\text{La}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3-x\text{Tm}_2\text{O}_3$, 实验所用原料纯度均为 99.99%,其详细的组分如表 1 所示。

表 1 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂的玻璃样品化学组分比

Table 1 The chemical composition ratio of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped glasses

样品	成分含量(摩尔百分数)/%				
	TeO_2	ZnO	La_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3
TZL-1	75	20	5	0.5	0.25
TZL-2	75	20	5	0.5	0.5
TZL-3	75	20	5	0.5	1.0
TZL-4	75	20	5	0.5	1.5
TZL-5	75	20	5	0.5	2.0

1.2 制备方法

采用熔融退火法,将原料放置于 950 °C 的电炉中加热 1 h,然后将熔融态玻璃液体倒在温度为 300 °C 的石墨模具上成型,并在 300 °C 的马弗炉中以 $10\text{ °C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率缓慢退火至室温。最后,将玻璃样品切割抛光至厚度为 1.5 mm,对加工好的玻璃片进行性能测试。

1.3 测试方法

吸收光谱采用分光光度计进行测定,仪器型号为 PerkinElmer Lambda 950,测试范围为 350—1100 nm。荧光光谱使用荧光光谱仪进行测试,仪器型号为 FLS980,通过激光二极管(LD)产生的波长为 980 nm 光源进行泵浦,测量范围为 1000—2100 nm。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱分析

图 1 为含有 5 种不同 Tm^{3+} 离子浓度的 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂玻璃样品在 350—1100 nm 范围内的吸收光谱图。其中,红色标注为 Tm^{3+} 离子的能级跃迁,黑色标注为 Er^{3+} 离子的能级跃迁。从图 1 可见:玻璃样品中包括了 Er^{3+} 能级跃迁产生的 9 个吸收峰,以及由 Tm^{3+} 能跃迁产生的位于 466 nm 处的 ${}^3\text{H}_6\rightarrow{}^1\text{G}_4$ 、686 nm 处的 ${}^3\text{H}_6\rightarrow{}^3\text{F}_{2,3}$ 和 792 nm 处的 ${}^3\text{H}_6\rightarrow{}^3\text{H}_4$ 的三个吸收峰,而在 800 nm 处的吸收峰是由 Er^{3+} 离子中的 ${}^4\text{I}_{15/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{9/2}$ 和 Tm^{3+} 离子中的 ${}^3\text{H}_6\rightarrow{}^3\text{H}_4$ 能级跃迁生成的吸收峰叠加生成;当 Tm_2O_3 掺杂量不断增加,属于 Er^{3+} 产生的吸收峰的波长位置没有明显移动,而 Tm^{3+} 产生的吸收峰的强度不断增加且吸收峰波长的位置基本不变,这说明 Tm^{3+} 附近的配位场保持不变;吸收谱的紫外吸收极限在 Tm_2O_3 掺杂量达到 2% 时发生了显著的红移,使得位于 379 nm 处的 ${}^4\text{G}_{11/2}$ 和 407 nm 处的 ${}^4\text{H}_{9/2}$ 的吸收峰消失。

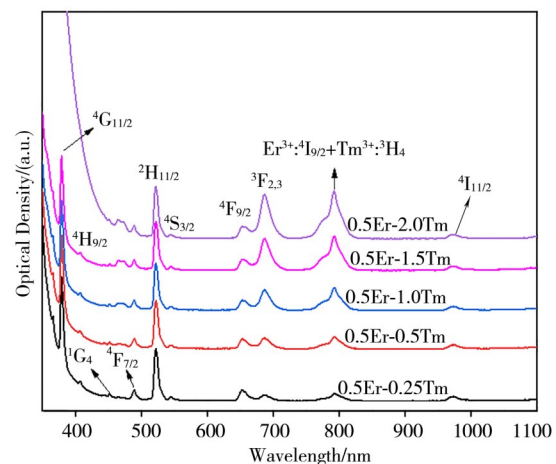


图 1 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂玻璃样品的吸收光谱图

Figure 1 Absorption patterns of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped glasses

2.2 发射光谱分析

图 2 为 5 种不同浓度 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺硝酸盐玻璃在 980 nm 泵浦源激发下的荧光光谱图,其波长范围为 1400—2100 nm。从图 2 可以看出,该发射光谱包括了两个发射峰,分别对应 Er^{3+} 跃迁产生的峰值波长为 1.53 μm 的发射峰和 Tm^{3+} 产生的峰值波长

为 1.8 μm 的发射峰。根据吸收谱显示, Tm³⁺ 在 980 nm 波长处没有产生吸收峰, 而经 980 nm 泵浦源激发后 Er³⁺/Tm³⁺ 掺杂玻璃样品在 1.8 μm 附近有很强的发光。从图 2 插图可以看出, 当 Tm₂O₃ 掺杂量不断增加和 Er₂O₃ 的掺杂浓度维持不变时, Er³⁺ 产生的发射峰强度不断降低。上述分析表明, 在 Er³⁺/Tm³⁺ 离子之间出现了能量传递现象, 导致 Tm³⁺ 能级跃迁, 从而在 1.8 μm 处产生很强的发射峰。从图 2 还可见: 随着 Tm₂O₃ 掺杂量不断增加, Er³⁺ 跃迁产生的发射峰强度不断下降, 而 Tm³⁺ 跃迁产生的在 1.8 μm 附近的发射峰强度出现先增加后降低的变化; 当 Tm₂O₃ 的掺杂浓度达到 0.5% 时, 其对应发射峰的强度达到了最高, 该浓度下的荧光半高宽达到 242 nm。这是由于 Tm₂O₃ 的掺杂浓度增加, Tm³⁺ 跃迁产生发射峰的强度因浓度淬灭开始减小, 出现此变化的原因是交叉弛豫现象 (³H₄+³F₄→³F₄+³H₆) 的产生。同时, 硝酸盐玻璃样品中 Tm³⁺ 跃迁产生发射峰的峰值波长由 Tm₂O₃ 的掺杂浓度为 0.25% 时的 1766 nm 开始不断增加而出现红移现象, 当 Tm₂O₃ 的掺杂浓度为 2% 时峰值的波长变为 1792 nm。

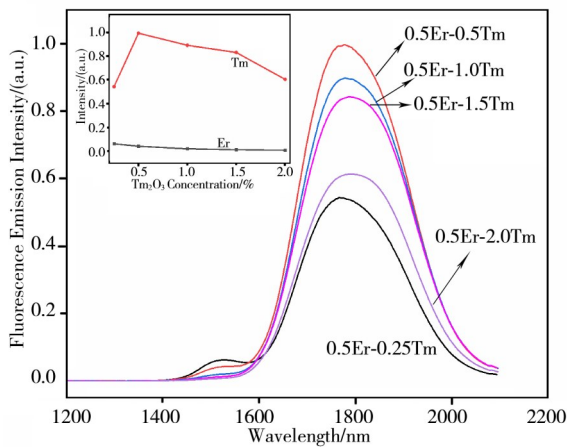


图 2 Er³⁺/Tm³⁺ 掺杂玻璃样品的荧光发射光谱图
Fig. 2 Emission spectra of Er³⁺/Tm³⁺ co-doped glasses

玻璃中的 Tm³⁺ 离子都处于不同的配位环境中, 这是由于玻璃的非周期性结构所导致的, 因此 Tm³⁺ 的能级位置会略有偏移。发生能级跃迁时, Tm³⁺ 离子可以产生以特定波长为发射中心的光谱线型, 被称为洛伦兹线型^[19]。各个独立的光谱线型相互叠加最后得到了荧光光谱。对图 2 荧光光谱中黑色线条 (Tm₂O₃ 掺杂浓度为 0.25%) 的发射峰进行分解得到了两个分解谱线如图 3 所示 (其余 Tm₂O₃ 掺杂浓度下的发射峰分解结果类似)。从图 3 可以得到, 通过的 Tm³⁺ 离子的 ³F₄→³H₆ 能级跃迁产生的 1766 nm 处的发射峰, 可以分解得到峰值位于 1740 nm 处

的分解谱线 1 和 1857 nm 的分解谱线 2, 分解谱线的半高宽分别是 167 和 190 nm。

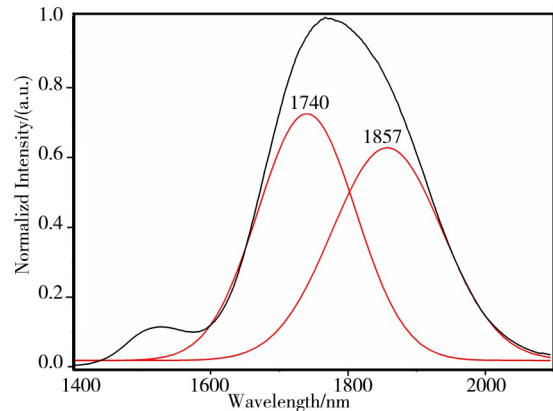


图 3 Tm³⁺ 离子 ³F₄→³H₆ 能级跃迁的发射光谱分解
Figure 3 Emission spectrum decomposition of Tm³⁺ ion ³F₄→³H₆ energy level transition

两个分解后谱线的峰值强度随着 Tm₂O₃ 掺杂浓度的增加也发生着变化, 其在光谱中的相对强度随浓度变化趋势如图 4 所示。从图 4 可见: Tm³⁺ 离子浓度增加, 分解谱线 1 的强度占比不断减小而分解谱线 2 不断增加, 最终使得荧光光谱中 1766 nm 处的发射峰波长不断增加; 分解谱线 2 的半高宽大于分解谱线 1, 所以 Tm³⁺ 离子浓度增加也导致了荧光光谱主峰的半高宽不断变大。

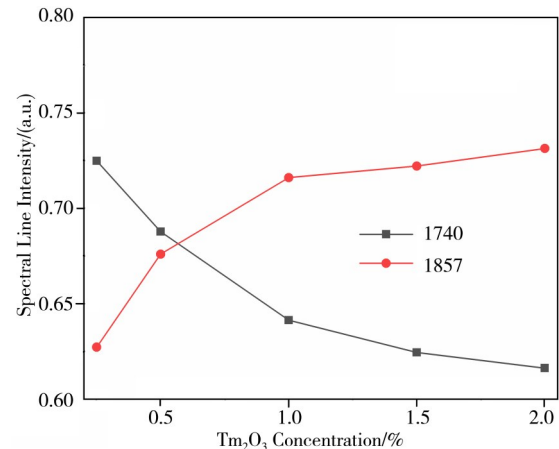


图 4 Tm³⁺ 离子分解谱线相对强度变化
Figure 4 Relative intensity change of Tm³⁺ decomposition line

荧光俘获效应是指稀土掺杂的硝酸盐玻璃的吸收光谱和荧光光谱出现了重叠, 激发态离子出现自发辐射时产生的光子被基态离子得到而跃迁到达激发态, 之后新激发态离子再次通过自发辐射跃迁产生的光子被其余基态离子得到, 这个不断重复的过

程会导致能量的损失。根据玻璃样品的吸收光谱,结合离子掺杂浓度等参数计算得到样品的吸收截面,再通过 McCumber 理论得到发射截面,不同 Tm_2O_3 掺杂浓度下的吸收发射截面如图 5 所示。从图 5 可以看出,两个截面因为荧光俘获效应产生了很大面积的重叠。

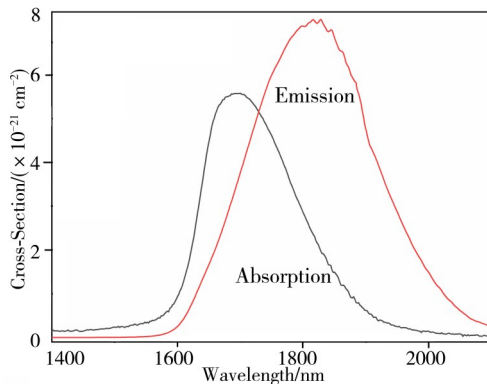


图 5 碲酸盐玻璃中 Tm^{3+} 离子的吸收和发射截面

Figure 5 The absorption and emission cross-sections of Tm^{3+}

等效三能级模型可以用于分析 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级跃迁产生的 1766 nm 处的发射峰分解后的两个谱线相对强度随 Tm_2O_3 浓度变化的趋势。将 $^3\text{H}_6$ 基态能级进行分裂,得到最低子能级 E_{10} 和 E_{11} 子能级。当 Tm_2O_3 掺杂量较少时,由 $^3\text{F}_4 \rightarrow \text{E}_{10}$ 能级跃迁产生的发射峰峰值位于 1740 nm 处的分解谱线 1 的强度更大,而 1857 nm 处的分解谱线 2 是由 $^3\text{F}_4 \rightarrow \text{E}_{11}$ 能级跃迁产生的。当 Tm_2O_3 掺杂量变大时,分解谱线 1 的相对强度减小而分解谱线 2 的相对强度变大,这是由荧光俘获效应导致的。 Tm^{3+} 离子处于 E_{10} 能级的那部分自发辐射跃迁后生成的光子导致其余离子跃迁,跃迁后的离子又产生光子被基态离子吸收,这个不断重复过程中能量损失使得分解谱线 1 的相对强度不断降低,并且这个现象随着 Tm_2O_3 掺杂量变大而不断加强,从而使分解谱线 2 的强度不断增加。 Tm^{3+} 离子的等效三能级模型如图 6 所示。

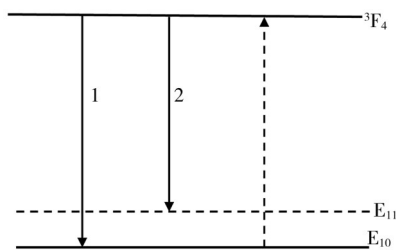


图 6 Tm^{3+} 离子的等效三能级模型

Figure 6 The equivalent three-level model of Tm^{3+}

3 结论

采用熔融退火法制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃,在 980 nm 激光二极管泵浦激发下在近红外 1.53 和 1.8 μm 处得到宽带发光,并且 1.8 μm 处的发射峰较强,其是由 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁产生的,该发射峰可分解为峰值位于 1740 和 1857 nm 处的分解谱线。当 Tm_2O_3 掺杂量增加时,1740 nm 处分解谱线相对强度由于荧光俘获效应不断降低,而 1857 nm 处的则不断增加,在荧光光谱中对应 1.8 μm 处的主峰峰值波长不断变大。吸收截面和发射截面的重叠表明了玻璃样品中存在明显的荧光俘获效应,且该效应随 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的增加不断加强,造成 Tm^{3+} 跃迁产生的发射峰的峰值波长增加出现红移现象。

参考文献:

- [1] BAI G, GUO Y, TIAN Y, et al. Light emission at 2 μm from Ho-Tm-Yb doped silicate glasses[J]. Optical Materials, 2011, 33(8): 1316-1319.
- [2] 高松,王欣,范小康,等. Tm^{3+} 掺杂碲酸盐玻璃的近 2 μm 光谱性质[J]. 物理学报, 2014, 63(24): 323-330.
- [3] SURESH K, KRISHNAIAH K V, BASAVAPOORNIMA C, et al. Enhancement of 1.8 μm emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped tellurite glasses: Role of energy transfer and dual wavelength pumping schemes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 154038.
- [4] FAN H, GAO G, WANG G, et al. Tm^{3+} doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glasses for 1.8 μm fluorescence[J]. Optical Materials, 2010, 32(5): 627-631.
- [5] 方卫华,邢美术,吴洋. 2 μm 掺 Tm^{3+} 光纤激光器的研究进展及应用[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2021 (6): 1-6.
- [6] 杨雄. 1.55 μm 和 2 μm 可调谐光纤激光器及其应用的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2020.
- [7] TIAN Y, LI B, WANG J, et al. The mid-infrared emission properties and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped tellurite glass pumped by 808/980 nm laser diodes [J]. Journal of Luminescence, 2019, 214: 116586.
- [8] GEBAVI H, MILANESE D, BALDA R, et al. Spectroscopy of thulium and holmium heavily doped tellurite glasses[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132 (2): 270-276.
- [9] WANG D, ZHENG T, LV J. Enhanced mid-infrared emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped tungsten-tellurite glasses[J]. Infrared Physics & Technology, 2019, 102:

- 102986.
- [10] CHENG P, ZHOU Y, SU X, et al. The near-infrared band luminescence in silver NPs embedded tellurite glass doped with Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ ions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 714: 370-380.
- [11] PENG B, IZUMITANI T. Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in Tm³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺-Ho³⁺ doped near-infrared laser glasses, sensitized by Yb³⁺ [J]. Optical Materials, 1995, 4(6): 797-810.
- [12] KAMYNNINA V A, FILATOVAA S A, DENKER B I, et al. Tm³⁺-doped tellurite fiber weak signal amplifier at a wavelength of 2.27 μm [J]. Results in Physics, 2021, 27: 104512.
- [13] GAO X, TIAN Y, LIU Q, et al. Broadband 2 μm emission characteristics and energy transfer mechanism of Ho³⁺ doped silicate-germanate glass sensitized by Tm³⁺ ions [J]. Optics & Laser Technology, 2019, 111: 115-120.
- [14] ZHAO H, JIA S, WANG X, et al. Investigation of Dy³⁺/Tm³⁺ co-doped ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ fluoride glass for efficient 2.9 μm mid-infrared laser applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 817: 152754.
- [15] PISARSKA J, PISARSKI W A, GORYCZKA T, et al. Thermal analysis and near-infrared luminescence of Er³⁺-doped lead phosphate glasses modified by PbF₂ [J]. Journal of Luminescence, 2015, 160: 57-63.
- [16] LINGANNA K, AGAWANE G L, IN J H, et al. Spectroscopic properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorophosphate glasses for NIR luminescence and optical temperature sensor applications [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 67: 236-243.
- [17] ZHANG Y, XIA L, LI C, et al. Enhanced 2.7 μm mid-infrared emission in Er³⁺/Ho³⁺ co-doped tellurite glass [J]. Optics & Laser Technology, 2021, 138: 106913.
- [18] YUN C, ZHANG C, MIAO X, et al. Effective enhancement on mid-infrared fluorescence emission of Ho³⁺/Yb³⁺ doped tellurite glass introduced Ag nanoparticles [J]. Optical Materials, 2021, 115: 111025.
- [19] 杨祥林. 光纤放大器及其应用:第1版[M]. 北京: 电子工业出版社, 2000.

Investigation on 1.8 μm Spectral Properties of Er³⁺/Tm³⁺ Co-doped Tellurite Glasses

CHEN Anmin^{1,2,3}, WEI Min², MA Feiyun², CUI Lingjiang², ZHANG Peng^{1,2}, WANG Chuanjie^{1,2*}

(1. Weihai Optical Fiber Preform Engineering Research Center, Weihai Changhe Optical Technology Co., Ltd., Weihai 264200, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China; 3. Department of Technology, Hongan Group Co., Ltd., Weihai 264200, China)

Abstract: In order to analyze the luminescence properties of Er³⁺/Tm³⁺ co-doped tellurite glass to obtain high-intensity luminescence at 1.8 μm. 75TeO₂-20ZnO-5La₂O₃-0.5Er₂O₃ tellurite glasses with Tm₂O₃ doping concentrations of 0.25, 0.5, 1, 1.5 and 2 mol% were prepared by melt annealing. The absorption spectrum test shows that the absorption peak near 800 nm produces the superposition of ⁴I_{15/2}→⁴I_{9/2} transition of Er³⁺ and ³H₆→³H₄ transition of Tm³⁺, indicating that the two rare earth ions have been well dissolved and mixed. The emission spectrum has two emission peaks at 1.53 μm and 1.8 μm in the range of 1200—2200 nm, and the fluorescence emission spectrum generated by the ³F₄→³H₆ energy level transition of Tm³⁺ ion is composed of two spectral lines with peak centers of 1740 nm and 1857 nm respectively. At this time, the fluorescence capture effect occurs, resulting in the gradual decrease of the relative intensity of 1740 nm and the gradual increase of the relative intensity of 1857 nm with the increase of Tm₂O₃ doping concentration. The glass has both a large stimulated absorption cross-section and a stimulated emission cross-section, and is expected to become a new laser glass material in 2 μm band.

Keywords: tellurite glasses; doping; excitation and emission; optical material; optical spectrum

(学术编辑:褚欣)