

980 nm LD 泵浦下 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃 3 μm 波段中红外宽带发光特性

潘雨舟, 何法鉴, 徐路路, 戴世勋

(宁波大学 高等技术研究院, 红外材料及器件实验室, 宁波 315000)

摘要: 3~5 μm 中红外激光在大气通信、环境监测、医疗、国防等领域有着广泛的应用。本研究采用熔融-淬冷法在惰性气氛保护手套箱中制备了 Dy^{3+} 、 Yb^{3+} 单掺和 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 70 TeO_2 -25 ZnO -5 La_2O_3 系列玻璃样品, 通过差示扫描量热(DSC)法、X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱、透过光谱以及 3 μm 波段荧光光谱等测试方法对玻璃的热学和结构特性、羟基含量和中红外发光性能进行了表征。其中, 70 TeO_2 -25 ZnO -5 La_2O_3 玻璃具有较高的抗析晶稳定性 ($\Delta T=101^\circ\text{C}$)、较低的声子能量(760 cm^{-1})。980 nm 激光二极管(LD)泵浦下 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃产生了 3 μm 波段宽带荧光发射, 荧光半高宽(FWHM)为 326 nm。这主要归因于 $\text{Yb}^{3+}\rightarrow\text{Dy}^{3+}$ 能量传递效率高(98.74%)和 3 μm 附近较低的羟基吸收系数(0.32 cm^{-1})。根据 Judd-Ofelt 和 Dexter 理论计算了 Dy^{3+} 离子的自发辐射跃迁概率、荧光分支比等光谱参数, 以及 $\text{Yb}^{3+}\rightarrow\text{Dy}^{3+}$ 能量传递微观参数, 讨论并确定了 $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2}\rightarrow\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$ 为主要的能量传递通道。研究表明, 低羟基 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TeO_2 - ZnO - La_2O_3 玻璃可以作为优良的 3 μm 中红外增益介质。

关键词: 中红外; $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺; Judd-Ofelt 理论; Dexter 理论; 能量传递微观参数

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0521-08

Broadband 3 μm Mid-infrared Emission in $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped Tellurite Glass under 980 nm LD Excitation

PAN Yuzhou, HE Fajian, XU Lulu, DAI Shixun

(Laboratory of Infrared Material and Devices, Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315000, China)

Abstract: Three to five μm mid-infrared laser has broad applications in atmospheric communication, environmental monitoring, medical treatment, and defense. Here, a series of glasses with compositions of 70 TeO_2 -25 ZnO -5 La_2O_3 , doped with Dy^{3+} or Yb^{3+} , and co-doped with $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, were prepared using the melt-quenching method in an inert atmosphere-protected glovebox. Thermal properties, structural characteristics, hydroxyl content, and mid-infrared luminescence of the glasses were characterized through measurements such as differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, transmission spectra, and 3 μm band fluorescence spectra. The results indicate that 70 TeO_2 -25 ZnO -5 La_2O_3 glass possesses high resistance to crystallization ($\Delta T=101^\circ\text{C}$) and low phonon energy (760 cm^{-1}). Under 980 nm laser diode (LD) excitation, $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass produces a

收稿日期: 2024-10-24; 收到修改稿日期: 2024-12-22; 网络出版日期: 2025-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(62090064) National Natural Science Foundation of China (62090064)

作者简介: 潘雨舟(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1907662346@qq.com

PAN Yuzhou (1993-), male, Master candidate. E-mail: 1907662346@qq.com

通信作者: 戴世勋, 研究员. E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

DAI Shixun, professor. E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

broadband fluorescence emission around 3 μm region, with a full width at half maximum (FWHM) of 326 nm. This is attributed to the high energy transfer efficiency from Yb^{3+} to Dy^{3+} (98.74%) and the low hydroxyl absorption coefficient near 3 μm (0.32 cm^{-1}). Based on Judd-Ofelt and Dexter theories, spontaneous radiative transition probability, fluorescence branching ratio, and other spectroscopic parameters of Dy^{3+} ions, as well as microscopic parameters of $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ energy transfer, were calculated. The primary energy transfer pathway is analyzed and identified as $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$. This study demonstrates that the low-hydroxyl $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ glass can serve as an excellent 3 μm mid-infrared gain medium.

Key words: mid-infrared; $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doping; Judd-Ofelt theory; Dexter theory; energy transfer microparameter

3~5 μm 波段光纤激光在光电对抗、大气遥感、星地通信、医疗健康、环保监控等领域有着广泛的应用前景^[1-3]。受石英玻璃材料透过范围窄以及高声子能量引起的多声子弛豫速率大的影响, 稀土离子掺杂石英光纤难以实现 2.5 μm 以上波段激光输出^[4]。为了获得中红外激光输出, 要求所使用的光纤基质材料在中红外波段具有宽的透过范围和低的声音能量。目前, 产生中红外光纤激光最常用的增益介质是稀土掺杂低声子能量玻璃光纤, 其中以氟化物玻璃光纤为代表。经过近 20 年的发展, 掺铒氟化物光纤的激光输出功率从最初的 0.0085 W^[5]发展到 41.6 W^[6]。氟化物光纤普遍存在易潮解、机械强度低、制备工艺复杂等困难^[7], 因此亟需开发新型低声子能量中红外玻璃光纤。相比之下, 碲酸盐玻璃在非线性光学性能、红外透过范围、机械强度、掺杂浓度、化学稳定性、抗潮解性、制备工艺等方面呈现出更显著优势^[7-8]。

与此同时, 在中红外 3 μm 波段附近产生辐射跃迁的稀土离子主要有 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (~2.7 μm)、 $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ (~2.8 μm) 和 $\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (~2.9 μm)。后两种跃迁较第一种更有利于增益光纤, 获得 3 μm 波段较长的激光输出。中国科学院上海光学精密机械研究所 Tian 等^[9]采用 808 nm LD 激发 Dy^{3+} 掺杂的氟化物玻璃, 实现了 2.84 μm 宽带中红外荧光发射; 中国科学院福建物质结构研究所 Gao 等^[10]通过 1277 nm LD 激发 Dy^{3+} 掺杂的 CaF_2 晶体, 实现了 2.9 μm 宽带中红外荧光发射。然而, Dy^{3+} 离子在 808 nm 波段吸收较弱。引入 Yb^{3+} 作为敏化离子有望提高 Dy^{3+} 离子的泵浦激光吸收, 从而增强 Dy^{3+} 离子的 3.0 μm 波段中红外荧光强度。

本研究选择了机械强度和稀土离子溶解度高的碲酸盐玻璃作为掺杂基质, 在惰性气氛保护的手套箱中采用熔融-淬冷法分别制备了单掺 Dy^{3+} 、单掺 Yb^{3+} 和 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 70 TeO_2 -25 ZnO -5 La_2O_3 (TZL) 玻璃, 测量并分析了样品的热学与结构特性、羟基

含量以及 3 μm 中红外发光性能, 并通过相关理论计算了光谱参数以及能量传递效率。

1 实验方法

1.1 样品制备

选取无掺杂、单掺 Dy^{3+} (2%)、单掺 Yb^{3+} (2%) 和 Dy^{3+} (2%)/ Yb^{3+} (2%) 共掺 70 TeO_2 -25 ZnO -5 La_2O_3 碲酸盐玻璃组分, 以上 2% 的掺杂量均为摩尔百分比。为了进一步降低羟基含量, 以 DyF_3 和 YbF_3 的形式掺入 Dy^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子^[11]。将样品分别命名为 TZL、TZL-Dy、TZL-Yb 和 TZL-Dy/Yb。采用熔融-淬冷法在惰性气氛(氮气-氧气混合气氛, 其羟基含量小于 0.05×10^{-6}) 保护的手套箱中制备玻璃样品, 原料为购自阿拉丁的 TeO_2 (99.99%)、 ZnO (99%)、 La_2O_3 (99.99%)、 DyF_3 (99.99%) 和 YbF_3 (99.99%)。按照配比称取 20 g 原料, 放入黄金小坩埚中, 在 880 $^\circ\text{C}$ 马弗炉中熔化 10 min, 再向玻璃液通入干燥氧气鼓泡 15 min 以去除羟基。随后, 将玻璃液倒入预热好的石墨模具中, 并放入退火炉中。退火炉在玻璃化转变温度(~370 $^\circ\text{C}$) 下保温 2 h, 再经过 10 h 冷却至室温。最后, 将退火后的玻璃样品切割加工抛光成 $\phi 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆形玻璃, 用于性能测量。

1.2 性能测试

采用德国布鲁克公司的 Bruker D2 型 X 射线衍射仪测量玻璃样品的 XRD 图谱; 采用美国 EDAX 公司的能量色散 X 射线荧光光谱仪测量玻璃样品所含元素及其含量; 采用英国 RENISHAW 公司的 Renishaw InVia 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪(785 nm LD 激发)测量样品的拉曼光谱; 采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 950 型分光光度计测量样品在 350~2000 nm 波段的吸收光谱; 采用傅里叶变换红外光谱仪测量样品在 2.5~7.0 μm 范围内的透过光谱; 采用英国 Edinburgh 公司的 FLS980 型荧光光谱仪测定荧光光谱, 激发波长为 980 和 808 nm,

测试波长范围为 2500~3500 nm。所有测试都在室温下进行。

2 实验结果

2.1 热学与结构特性

图 1 为无稀土离子掺杂 TZL 玻璃样品的 DSC 曲线, 图中标注了玻璃结晶起始温度($T_x=469\text{ }^{\circ}\text{C}$)和转变温度($T_g=368\text{ }^{\circ}\text{C}$)。该玻璃具有良好的热稳定性($\Delta T=T_x-T_g=101\text{ }^{\circ}\text{C}$), 适用于光纤拉制和光学器件制备。

图 2 为无稀土离子掺杂 TZL 玻璃样品的 XRD 图谱, 从图中可见在衍射角 $2\theta=10^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 范围内出现了较宽的衍射峰, 说明玻璃内部原子长程无序、短程有序, 样品具有非晶态结构。

表 1 为 TZL-Dy/Yb 玻璃样品各元素的理论标称含量与实际测试含量, 两者差异小于 1%, 表明在玻璃熔制过程中组分挥发可忽略不计。

为研究稀土离子的微观分布, 采用面扫描分析 TZL-Dy/Yb 玻璃样品的元素分布, 结果如图 3 所示。 Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 离子在 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ 玻璃中分布均匀, 未观察到明显的聚集现象。

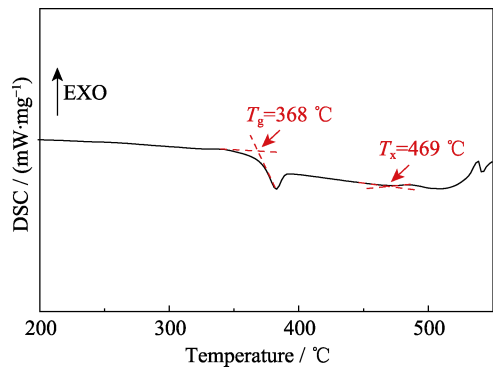


图 1 TZL 样品的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curve of TZL sample

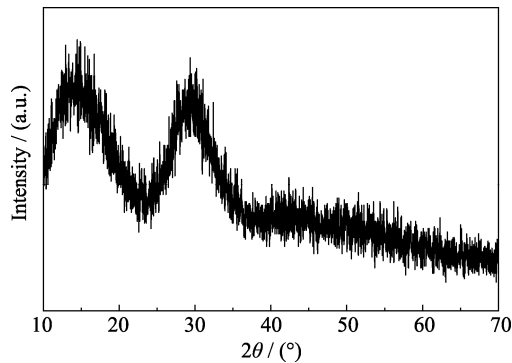


图 2 TZL 样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of TZL sample

表 1 TZL-Dy/Yb 样品的标称含量和实际含量
Table 1 Nominal and actual composition of TZL-Dy/Yb sample

Component element	Mass percentage/%	Test percentage/%
Te	70.80	70
Zn	12.80	13
La	11.00	11
Dy	2.64	3
Yb	2.76	3

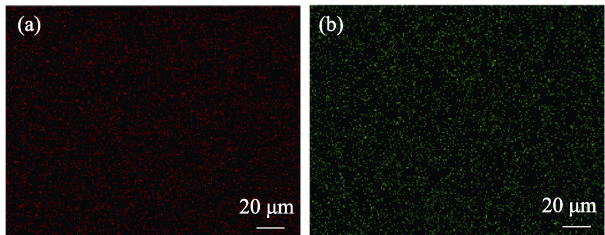


图 3 TZL-Dy/Yb 样品中(a) Dy^{3+} 和(b) Yb^{3+} 离子分布
Fig. 3 Distribution of (a) Dy^{3+} and (b) Yb^{3+} ions in TZL-Dy/Yb sample

图 4 为 TZL 玻璃样品拉曼光谱图, 从图中可以看出其 4 个特征拉曼峰位于 132(A)、374(B)、675(C) 和 760(D) cm^{-1} 。其中 A 为玻色子峰, 归因于声子和转动分子模式的结合^[12]; B 是 Te-O-Te 键的弯曲振动, 由 $[\text{TeO}_3]$ 、 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 和 $[\text{TeO}_4]$ 多面体结构的顶点共享形成^[13]; C 是含桥氧的 $[\text{TeO}_4]$ 三角双金字塔多面体结构的伸缩振动; D 是含非桥氧的 $[\text{TeO}_3]$ 以及 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 三角金字塔多面体结构的弯曲振动^[14]。由拉曼光谱图可知该玻璃组分的最大声子能量为 760 cm^{-1} , 低于锗酸盐玻璃($\sim 900\text{ cm}^{-1}$)^[15]和硅酸盐玻璃($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$)^[16]。

2.2 红外透过光谱

图 5 为 2 mm 厚度的 TZL 样品在红外 2.5~7.0 μm 范围内的透过光谱, 可以看出样品的红外截止波长^[17]大约在 6.2 μm 附近, 且最大透过率达 75%。在

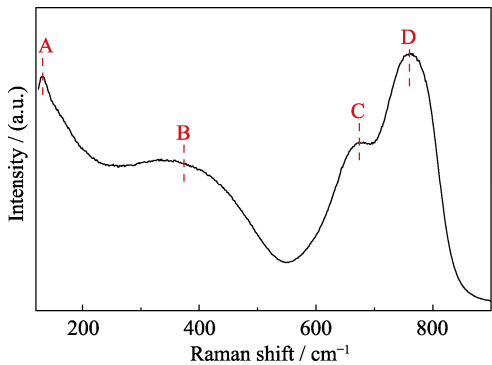


图 4 TZL 样品的拉曼光谱图
Fig. 4 Raman spectrum of TZL sample

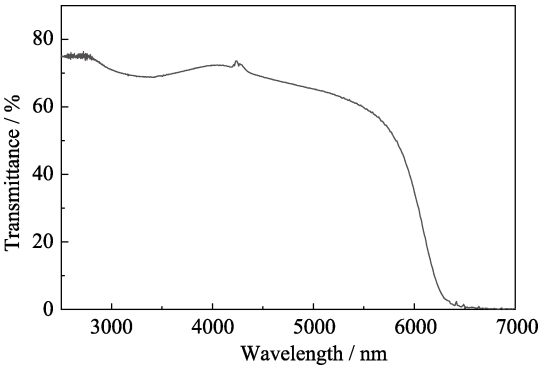


图 5 TZL 样品的透过光谱图
Fig. 5 Transmission spectrum of TZL sample

3.3 μm 附近的吸收带归因于羟基吸收, 其吸收系数 (α) 可通过以下公式计算获得^[18]:

$$\alpha_{\text{-OH}} = \ln(I/I_0)/l \quad (1)$$

式中, l 表示样品的厚度, I 和 I_0 分别为透射光强度和入射光强度。计算得出 TZL 样品在 3.3 μm 处的吸收系数为 0.32 cm^{-1} , 说明在低羟基的手套箱里熔制可以有效降低羟基含量。

2.3 吸收光谱与 Judd-Ofelt 参数

图 6(a) 为 TZL、TZL-Yb、TZL-Dy 和 TZL-Dy/Yb 样品在 350~2000 nm 波长范围内的吸收光谱。从图中可以看出, 未掺杂稀土离子的 TZL 样品没有吸收峰, 其截止波长小于 350 nm。对于单掺 Dy^{3+} 离子

TZL-Dy 样品而言, 在 426、453、474、755、804、902、1096、1281 和 1687 nm 处有 9 个吸收峰, 分别对应于基态 $^6\text{H}_{15/2}$ 到激发态 $^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^6\text{F}_{3/2}$ 、 $^6\text{F}_{5/2}$ 、 $^6\text{F}_{7/2}$ 、($^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$)、($^6\text{H}_{9/2}$, $^6\text{F}_{11/2}$) 和 $^6\text{H}_{11/2}$ 的跃迁(图 6(b)), 其中 804 nm 处的吸收峰较弱, 采用 808 nm LD 泵浦难以实现有效激发。单掺 Yb^{3+} 离子 TZL-Yb 样品仅在 975 nm 处有吸收峰, 对应于基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 到激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 的跃迁(图 6(b))。对于 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子共掺 TZL-Dy/Yb 样品而言, 其吸收峰是 Dy^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子的吸收跃迁叠加, 但共掺样品在 975 nm 处具有很强的吸收峰, 可以泵浦 Yb^{3+} 离子并敏化 Dy^{3+} 离子, 从而提升荧光发射效率。

根据 Judd-Ofelt 理论^[19]并结合样品的吸收光谱, 可计算出 Dy^{3+} 离子在 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ 玻璃中的 J-O 强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$), 结果如表 2 所示。本样品的 Ω_2 高于氟化物玻璃 ZBLAY^[9] 和 LiYF_4 晶体^[20], 低于硫系玻璃 $80(0.8\text{GeS}_2\cdot 0.2\text{Ga}_2\text{S}_3)\cdot 20\text{CdI}_2$ ^[21]。 Ω_2 较大表明由于不同结构单元共存, 玻璃样品具有良好的非对称性和高度共价的玻璃网络局域环境。此外, 玻璃样品的光谱质量因子(定义为 Ω_4/Ω_6) 为 0.69(高于硫系玻璃 $80(0.8\text{GeS}_2\cdot 0.2\text{Ga}_2\text{S}_3)\cdot 20\text{CdI}_2$ 和 LiYF_4 晶体, 且与 ZBLAY 相当), Ω_4/Ω_6 更大意味着更好的中红外发光性能^[22]。

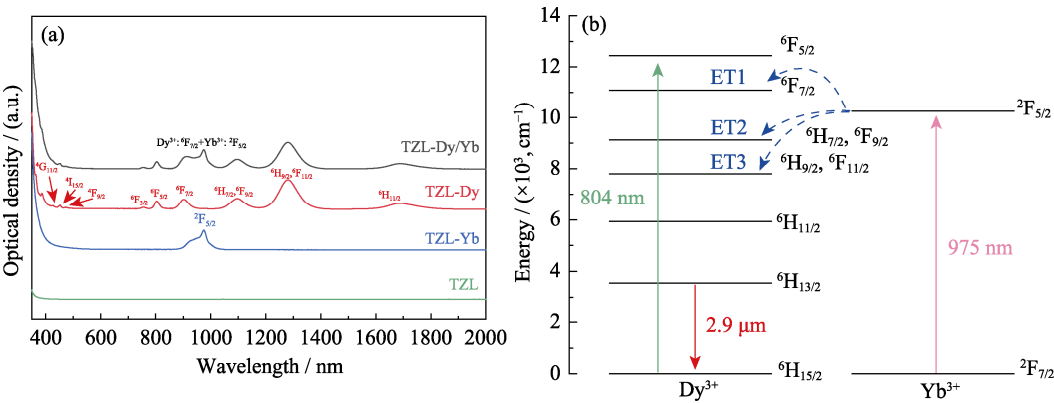


图 6 全部样品的吸收光谱图(a)及 Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 离子能级图(b)
Fig. 6 Absorption spectra of all samples (a) and energy level diagram of Dy^{3+} and Yb^{3+} ions (b)

表 2 不同掺 Dy^{3+} 玻璃的 J-O 强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$)
Table 2 J-O intensities, parameters Ω_t ($t=2, 4, 6$) of Dy^{3+} in various glasses

Glass	$\Omega_t/(\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$			Ω_4/Ω_6	Ref.
	Ω_2	Ω_4	Ω_6		
$80(0.8\text{GeS}_2\cdot 0.2\text{Ga}_2\text{S}_3)\cdot 20\text{CdI}_2$	14.26	1.10	2.73	0.40	[21]
ZBLAY	3.16	1.67	2.45	0.68	[9]
LiYF_4 crystal	2.01	1.34	2.39	0.56	[20]
$70\text{TeO}_2\text{-}25\text{ZnO}\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	3.54	0.76	1.10	0.69	This work

表 3 列出了 TZL-Dy 样品中 Dy³⁺离子各能级间跃迁相关的自发辐射跃迁概率(*A*)、荧光分支比(*β*)和辐射寿命(*τ*)等数值。可以看出, Dy³⁺: ⁶H_{13/2}→⁶H_{15/2}(2.9 μm)跃迁的自发辐射跃迁概率为 51.44 s⁻¹, 高于 ZBLAY(45.92 s⁻¹)^[9]和 AYFT(47.22 s⁻¹)^[23], 辐射寿命为 19.44 ms, 高于锗酸盐玻璃(15.64 ms)^[24]和 PbF₂ 晶体(16.4 ms)^[25]。

2.4 中红外 3 μm 波段荧光光谱与荧光寿命

图 7 为 980 和 808 nm LD 泵浦下 TZL-Dy 和 TZL-Dy/Yb 样品的 2.5~3.5 μm 中红外荧光光谱。在 808 nm LD 泵浦下, 单掺 Dy³⁺样品中 Dy³⁺离子通过基态吸收从 ⁶H_{15/2} 能级跃迁到 ⁶F_{5/2} 能级, 再通过非辐射弛豫跃迁到 ⁶H_{13/2} 能级, 最终实现 2.9 μm(Dy³⁺: ⁶H_{13/2}→⁶H_{15/2})荧光发射。在 980 nm LD 泵浦下, 由吸收光谱可知 Dy³⁺离子不能吸收 980 nm 波段泵浦

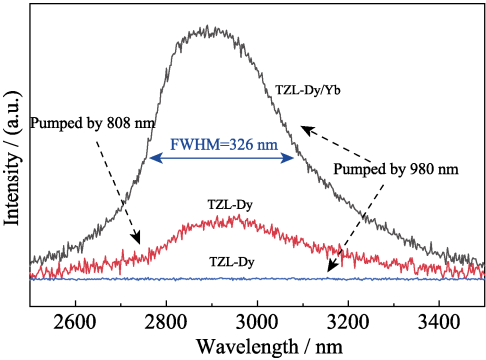


图 7 TZL-Dy 和 TZL-Dy/Yb 样品的荧光光谱
Fig. 7 Fluorescence spectra of TZL-Dy and TZL-Dy/Yb samples

能量, 因此单掺 Dy³⁺样品未检测出荧光发射。而 Dy³⁺/Yb³⁺共掺样品在 980 nm LD 泵浦下, 2.9 μm 处荧光峰值强度大于单掺 Dy³⁺样品, 并实现了 FWHM 为 326 nm 的宽带中红外发射, 高于 ZBLAY(213 nm)^[9]和 AYFT(245 nm)^[23]。经 980 nm LD 泵浦, Yb³⁺离子从基态 ²F_{7/2} 跃迁到激发态 ²F_{5/2}, 同时能量传递到 Dy³⁺: ⁶F_{7/2} 等能级, 最后通过非辐射弛豫跃迁到 ⁶H_{13/2} 能级, 实现了 2.9 μm 波段中红外发射。

为进一步研究 Yb³⁺离子与 Dy³⁺离子之间能量传递机理, 分别测量了 TZL-Yb 和 TZL-Dy/Yb 两个样品中 Yb³⁺离子在 1030 nm 处(对应 Yb³⁺: ²F_{5/2}→²F_{7/2} 跃迁)的荧光寿命曲线(图 8(a, b))。通过双指数函数

表 3 TZL-Dy 样品中 Dy ³⁺ 离子的辐射光谱参数			
Table 3 Radiative spectral parameters of Dy ³⁺ ions in TZL-Dy sample			
Transition	<i>A</i> /s ⁻¹	<i>β</i> %	<i>τ</i> /ms
⁶ H _{13/2} → ⁶ H _{15/2}	51.44	100	19.44
⁶ H _{11/2} → ⁶ H _{13/2}	14.77	12	—
→ ⁶ H _{15/2}	110.22	88	8.00
⁶ H _{9/2} → ⁶ H _{11/2}	6.20	6	—
→ ⁶ H _{13/2}	31.31	30	—
→ ⁶ H _{15/2}	65.59	64	9.70

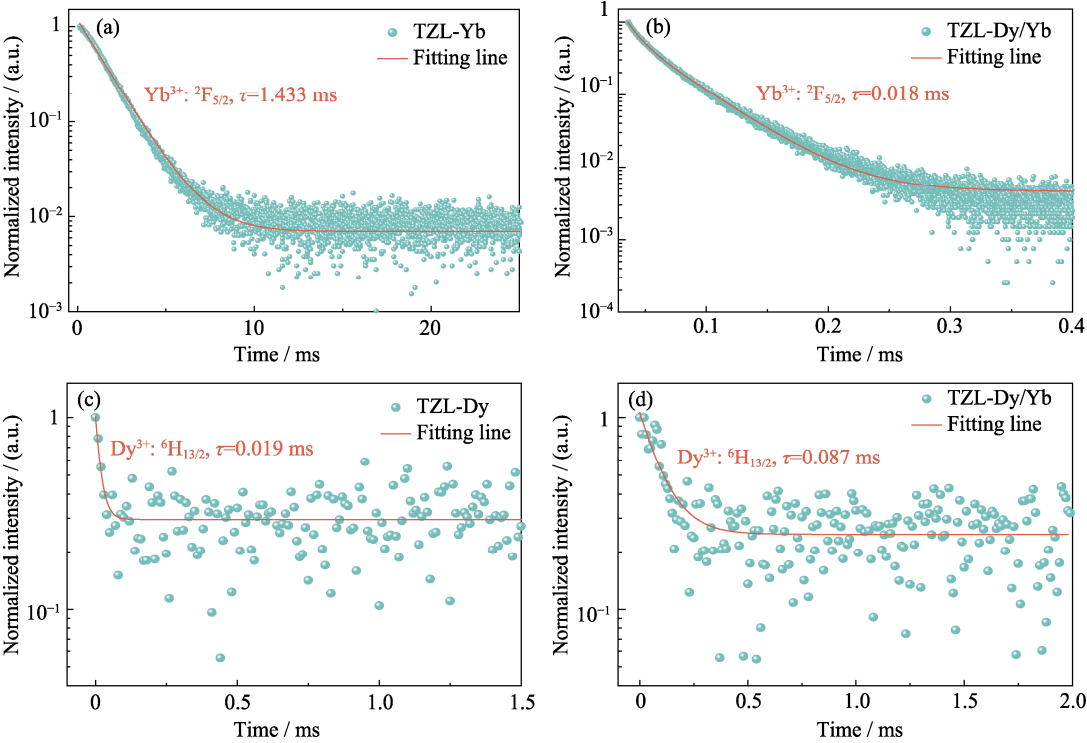


图 8 各样品中 Yb³⁺: ²F_{5/2} 能级和 Dy³⁺: ⁶H_{13/2} 能级的荧光衰减曲线
Fig. 8 Fluorescence decay curves of Yb³⁺: ²F_{5/2} level and Dy³⁺: ⁶H_{13/2} level in each sample
(a, b) Yb³⁺: ²F_{5/2} in (a) TZL-Yb and (b) TZL-Dy/Yb samples; (c, d) Dy³⁺: ⁶H_{13/2} in (c) TZL-Dy and (d) TZL-Dy/Yb samples

拟合^[26], 计算得到 TZL-Yb 和 TZL-Dy/Yb 样品的 Yb³⁺离子²F_{5/2}能级的荧光寿命分别为 1.433 和 0.018 ms, 其能量传递效率^[27] $\eta=(1-0.018/1.433)\times 100\%=98.74\%$ 。TZL-Dy/Yb 样品中 Yb³⁺离子²F_{5/2}能级寿命的显著缩短, 进一步表明 Yb³⁺离子与 Dy³⁺离子之间存在高效的能量传递过程。另外, 如图 8(c, d)所示, TZL-Dy/Yb 样品中⁶H_{13/2}能级的寿命为 0.087 ms, 高于 TZL-Dy 样品(0.019 ms)。更长的上能级寿命有利于 TZL-Dy/Yb 样品在 2.9 μm 波段实现粒子数反转。

3 分析与讨论

3.1 吸收、发射和增益截面

为了评估 Dy³⁺离子掺杂 TeO₂-ZnO-La₂O₃ 玻璃的中红外 3 μm 波段激光潜在性能, 计算了 TZL-Dy/Yb 样品的 Dy³⁺离子 3 μm 波段吸收和发射截面。发射截面(σ_{emi})通过 Fuchtbauer-Ladenburg(F-L)方程^[28]计算得出:

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 A_{\text{rad}}}{8\pi c n^2} \frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

式中, λ 是波长, A_{rad} 是自发射跃迁概率, $I(\lambda)$ 是 λ 波长处的荧光强度, c 和 n 分别是真空中的光速和折射率。吸收截面(σ_{abs})可以根据 McCumber 理论^[29]计算得出:

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \sigma_{\text{emi}}(\lambda) \frac{Z_{\text{up}}}{Z_{\text{low}}} \exp\left(\frac{hc/\lambda - E_{\text{ZL}}}{KT}\right) \quad (3)$$

式中, Z_{up} 和 Z_{low} 分别表示稀土离子上能级和下能级的简并度, E_{ZL} 为零线能量^[30], K 和 h 分别是玻尔兹曼常数和普朗克常数, T 表示温度。计算的吸收截面和发射截面如图 9 所示, 其最大值分别为 0.21×10^{-20} 和 $0.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。对于激光增益介质, 更大的发射截面意味着可以获得更高的激光增益。

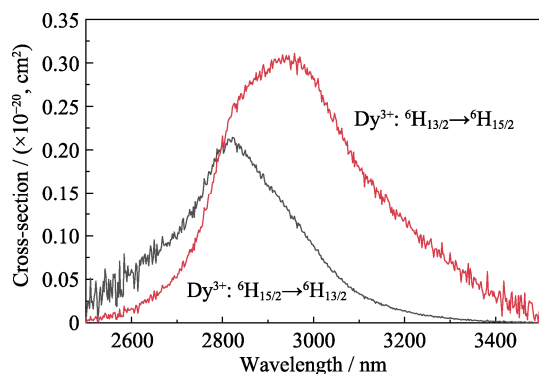


图 9 TZL-Dy/Yb 样品中 Dy³⁺: ⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2} 跃迁的吸收和发射截面

Fig. 9 Absorption and emission cross-sections of Dy³⁺: ⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2} transitions in TZL-Dy/Yb sample

基于图 9 所示的吸收和发射截面, 利用以下公式进一步计算 Dy³⁺: ⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2} 跃迁的增益截面 $G(\lambda)$ ^[31]:

$$G(\lambda) = P\sigma_{\text{emi}}(\lambda) - (1-P)\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \quad (4)$$

式中, P 表示稀土离子上能级粒子数占上下能级粒子总数的比例。图 10 展示了增益截面的计算结果, 增益截面随着 P 值的增加而增大。当 $P > 0.4$ 时, Dy³⁺/Yb³⁺共掺样品在 2.9 μm 波段实现了正增益, 这表明较低的泵浦阈值就能够实现 Dy³⁺: ⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2} 跃迁的正增益。

3.2 能量传递微观参数

共掺样品中 Dy³⁺离子和 Yb³⁺离子间相互作用的能级图如图 5(b)所示。通过计算能量传递微观参数, 进一步研究了 Dy³⁺离子和 Yb³⁺离子在碲酸盐玻璃中的能量传递机理。根据 Dexter 理论^[32], 发光基团中的能量可以通过偶极-偶极相互作用从供体离子(Yb³⁺)无辐射能量传递到受体离子(Dy³⁺)。能量传递微观系数 $C_{\text{D-A}}$ 和临界半径 R_{C} 等参数用以下公式计算^[33]:

$$C_{\text{D-A}} = \frac{R_{\text{C}}^6}{\tau_{\text{D}}} \quad (5)$$

$$R_{\text{C}}^6 = \frac{6c\tau_{\text{D}}}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{low}}^{\text{D}}}{g_{\text{up}}^{\text{D}}} \int \sigma_{\text{emi}}^{\text{D}}(\lambda) \sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

式中, τ_{D} 是供体离子(Yb³⁺)的能级寿命, g_{up}^{D} 和 $g_{\text{low}}^{\text{D}}$ 分别是供体离子(Yb³⁺)上能级和下能级的简并度, $\sigma_{\text{emi}}^{\text{D}}$ 和 $\sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}$ 分别是供体离子(Yb³⁺)的发射截面和受体离子(Dy³⁺)的吸收截面。在供体离子和受体离子能级之间存在能量差的情况下, 二者之间的能量传递过程需要基质玻璃中的声子来辅助。由公式(6)推导得出公式(7):

$$R_{\text{C}}^6 = \frac{6c\tau_{\text{D}}}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{low}}^{\text{D}}}{g_{\text{up}}^{\text{D}}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m=0}^N \int \sigma_{\text{emi}}^{\text{D}(m\text{-phonon})}(\lambda) \sigma_{\text{abs}}^{\text{A}(k\text{-phonon})}(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

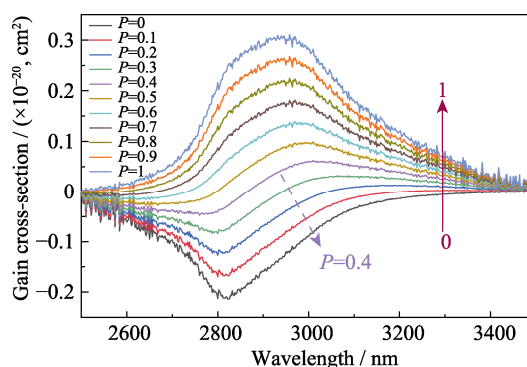


图 10 TZL-Dy/Yb 样品中 Dy³⁺: ⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2} 跃迁的增益截面

Fig. 10 Gain cross-section of Dy³⁺: ⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2} transition in TZL-Dy/Yb sample

式中, N 表示能量传递所需的声子数, $\sigma_{\text{emi}(m\text{-phonon})}^{\text{D}}(\lambda)$ 和 $\sigma_{\text{abs}(k\text{-phonon})}^{\text{A}}(\lambda)$ 分别表示供体离子的 m 个声子发射边带和受体离子的 k 个声子吸收边带。它们通过以下公式获得:

$$\sigma_{\text{emi}(m\text{-phonon})}^{\text{D}}(\lambda) = e^{-(2\bar{n}+1)s_0} \frac{s_0^m}{m!} (\bar{n}+1)^m \sigma_{\text{emi}}^{\text{D}}(\lambda_m^+) \quad (8)$$

$$\sigma_{\text{abs}(k\text{-phonon})}^{\text{A}}(\lambda) = e^{-2\bar{n}s_0} \frac{s_0^k}{k!} \bar{n}^k \sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}(\lambda_k^-) \quad (9)$$

式中, s_0 是稀土离子的 Huang-Rhys 因子, $\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/KT} - 1}$ 表示声子的平均占有率 ($\hbar\omega_0$ 是基质玻璃的最大声子能量 (TeO₂-ZnO-La₂O₃ 玻璃为 760 cm⁻¹)), $\lambda_m^+ = \frac{1}{1/\lambda - m\hbar\omega_0}$ 和 $\lambda_k^- = \frac{1}{1/\lambda + k\hbar\omega_0}$ 分别表示由 m 个声子发射引起的 Yb³⁺ 离子发射截面的波长右移和由 k 个声子吸收引起的 Dy³⁺ 离子吸收截面的波长左移。为了方便计算, 仅考虑 m 个声子的发射而忽略 k 个声子的吸收 ($N=m$)。因此, 从供体离子到受体离子的能量传递微观概率 ($W_{\text{D-A}}$) 和能量传递微观系数 ($C_{\text{D-A}}$) 的计算公式如下^[33]:

$$W_{\text{D-A}} = \frac{6cg_{\text{low}}^{\text{D}}}{(2\pi)^4 n^2 R^6 g_{\text{up}}^{\text{D}}} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{\text{emi}(N\text{-phonon})}^{\text{D}}(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

$$C_{\text{D-A}} = \frac{6cg_{\text{low}}^{\text{D}}}{(2\pi)^4 n^2 g_{\text{up}}^{\text{D}}} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{\text{emi}(N\text{-phonon})}^{\text{D}}(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda \quad (11)$$

表 4 列出了 TZL-Dy/Yb 样品中能量转移过程 ET1、ET2 和 ET3 的能量传递微观系数、临界半径和声子数以及对应贡献比的计算结果。受体离子的吸收截面、供体离子的发射截面以及发射边带分别如图 11(a~c) 所示。

分析表 4 可知, 能量传递过程 ET1 的 0-声子辅助贡献率为 99.92%, 即能量传递过程 ET1 几乎不需要声子参与就可以完成共振能量传递。对比图 11(a~c), Dy³⁺: ⁶F_{7/2} 能级高于 Yb³⁺: ²F_{5/2} 能级, 使得 Dy³⁺: ⁶H_{15/2} → ⁶F_{7/2} 吸收截面位于 Yb³⁺: ²F_{5/2} → ²F_{7/2} 发射截面左侧, Dy³⁺: ⁶H_{15/2} → ⁶F_{7/2} 吸收截面与 Yb³⁺: ²F_{5/2} → ²F_{7/2} 发射边带几乎无重叠。能量传递过程 ET2 主要是由一个声子参与辅助的非共振能量传递过程, 其 1-声子辅助贡献率达到 85.50%。在能量传递过程 ET3 中, 需要 2~3 个声子来补偿能量失配, 其 2、3-声子辅助贡献率分别为 55.61%、44.39%。通常, 所需声子数越多, 能量传递效率就越低。此外, ET2 的 $C_{\text{D-A}}$ 值达到最大 (9.36×10^{-40} cm⁶/s), 表明 Yb³⁺ 离子与 Dy³⁺ 离子间的主要能量传递通道是基于 Yb³⁺: ²F_{5/2} 和 Dy³⁺: ⁶H_{7/2}, ⁶F_{9/2} 之间的能量传递过程 ET2。

表 4 Yb³⁺ 离子和 Dy³⁺ 离子之间能量传递的能量传递微观系数、临界半径、声子数和贡献比

Table 4 Energy transfer micro-coefficient, critical radius, phonon number and contribution ratio in energy transfers between Yb³⁺ and Dy³⁺ ions

Energy transfer	Phonon number (N), contribution ratio/%				$C_{\text{D-A}}/(\times 10^{-40}, \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1})$	R_{C}/nm
	0	1	2	3		
ET1 (Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → Dy ³⁺ : ⁶ F _{7/2})	99.92	0.08	0	0	0.82	0.700
ET2 (Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → Dy ³⁺ : ⁶ H _{7/2} , ⁶ F _{9/2})	11.49	85.50	3.01	0	9.36	1.050
ET3 (Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → Dy ³⁺ : ⁶ H _{9/2} , ⁶ F _{11/2})	0	0	55.61	44.39	1.35	0.760

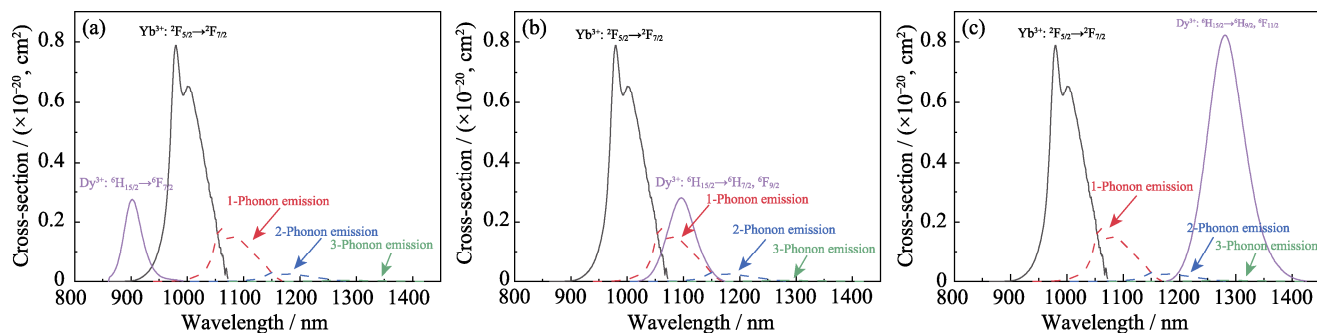


图 11 TZL-Dy/Yb 样品中 Yb³⁺: ²F_{5/2} → ²F_{7/2} 发射截面及发射边带与各个 Dy³⁺ 吸收截面的光谱重叠情况

Fig. 11 Spectral overlap of Yb³⁺: ²F_{5/2} → ²F_{7/2} emission cross-section, emission sidebands, and various absorption cross-sections of Dy³⁺ in TZL-Dy/Yb sample

(a) Dy³⁺: ⁶H_{15/2} → ⁶F_{7/2}; (b) Dy³⁺: ⁶H_{15/2} → ⁶H_{7/2}, ⁶F_{9/2}; (c) Dy³⁺: ⁶H_{15/2} → ⁶H_{9/2}, ⁶F_{11/2}

4 结论

采用 980 nm LD 泵浦 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ 体系玻璃可实现 3 μm 波段宽带荧光发射, 其荧光 FWHM 为 326 nm。这可以归因于 $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$ 较高的能量传递效率(98.74%)和 3 μm 附近较低的羟基吸收系数(0.32 cm^{-1})。 $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ 体系玻璃可作为 3 μm 波段中红外增益优良介质候选材料。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, XIA L Z, LI C Y, *et al.* Enhanced 2.7 μm mid-infrared emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped tellurite glass. *Optics and Laser Technology*, 2021, **138**: 106913.
- [2] WANG C Z, TIAN Y, GAO X Y, *et al.* Investigation of broadband mid-infrared emission and quantitative analysis of Dy-Er energy transfer in tellurite glasses under different excitations. *Optics Express*, 2017, **25**(23): 29512.
- [3] FENG S H, LIU C Z, ZHU J, *et al.* Realizing particle population inversion of 2.7 μm emission in heavy $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped low hydroxyl fluorotellurite glass for mid-infrared laser. *Ceramics International*, 2023, **49**: 20372.
- [4] 王森宇, 陈俊生, 赵鑫生, 等. 3~5 μm 稀土离子掺杂中红外光纤激光器的研究进展(特邀). 红外与激光工程, 2023, **52**(5): 20230215.
- [5] TOBBEN H. Room temperature CW fiber laser at 3.5 μm in Er^{3+} -doped ZBLAN glass. *Electronics Letters*, 1992, **28**(14): 1361.
- [6] AYDIN Y O, FORTIN V, VALLEE R, *et al.* Towards power scaling of 2.8 μm fiber lasers. *Optics Letters*, 2018, **43**(18): 4542.
- [7] 尹朋伟, 李彦潮, 赵文凯, 等. 中红外稀土掺杂碲酸盐玻璃和光纤. 发光学报, 2022, **43**(11): 1705.
- [8] EI-MALLAWANY R A H. Tellurite glasses handbook: physical properties and data. Boca Raton: CRC press, 2001: 1–50.
- [9] TIAN Y, XU R R, HU L L, *et al.* Broadband 2.84 μm luminescence properties and Judd–Ofelt analysis in Dy^{3+} doped $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-YF}_3$ glass. *Journal of Luminescence*, 2012, **132**: 128.
- [10] GAO X Q, FANG G Y, WANG Y, *et al.* Visible and mid-infrared spectral performances of Dy^{3+} : CaF_2 and $\text{Dy}^{3+}/\text{Y}^{3+}$: CaF_2 crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **856**: 158083.
- [11] 万瑞, 杨利青, 霍伟荣, 等. 中红外碲酸盐玻璃及光纤研究进展. 硅酸盐通报, 2022, **41**(8): 2589.
- [12] ALVES R T. Raman and optical spectroscopy studies in $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ -codoped zinc tellurite glasses. *Journal of Luminescence*, 2021, **230**: 117738.
- [13] NEDELICHEVA A B, IORDANOVA R, GANEV S, *et al.* Glass formation and structural studies of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, **503**: 224.
- [14] FARES H, JLASSI I, ELHOUCHEH H, *et al.* Investigations of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with WO_3 adding. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, **396**: 1.
- [15] KOROLEVA O N, SHTEINBERG M V, IVANOVA T N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, **510**: 143.
- [16] 周凌峰. 掺稀土氟化物玻璃组分设计及 3 μm 中红外光谱特性的研究. 杭州: 中国计量大学硕士学位论文, 2020.
- [17] CAI M Z, ZHOU B, TIAN Y, *et al.* Broadband mid-infrared 2.8 μm emission in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germanate glasses. *Journal of Luminescence*, 2016, **171**: 143.
- [18] QI F W, ZHOU L F, TIAN Y, *et al.* Low-hydroxy $\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped fluoride glass for broadband 2.9 μm luminescence properties. *Journal of Luminescence*, 2017, **190**: 392.
- [19] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 1962, **127**(3): 750.
- [20] BRIK M G, ISHII T, TKACHUK A M, *et al.* Calculations of the transitions intensities in the optical spectra of Dy^{3+} : LiYF_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **374**: 63.
- [21] GUO H T, LIU L, WANG Y Q, *et al.* Host dependence of spectroscopic properties of Dy^{3+} -doped and Dy^{3+} , Tm^{3+} -codoped Ge-Ga-S-CdI₂ chalcogenide glasses. *Optics Express*, 2009, **17**(17): 15350.
- [22] SONG C L, ZHOU D C, XU P F, *et al.* Enhanced 3 μm luminescence in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth-tellurite glass by controlled structure network topology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, **597**: 121919.
- [23] QI F W, HUANG F F, WANG T, *et al.* Enhanced 3 μm luminescence properties based on effective energy transfer $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{5/2}$ in fluoaluminate glass modified by TeO_2 . *Applied Optics*, 2017, **56**(31): H24.
- [24] SHEN L L, WANG N, DOU A J, *et al.* Broadband ~3 μm mid-infrared emission in $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped germanate glasses. *Optical Materials*, 2018, **75**: 274.
- [25] ZHANG P X, XU M, ZHANG L H, *et al.* Intense 2.89 μm emission from $\text{Dy}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped PbF_2 crystal by 970 nm laser diode pumping. *Optics Express*, 2015, **23**(21): 27786.
- [26] 戴世勋, 杨建虎, 戴能利, 等. 荧光捕获效应对 Yb^{3+} 磷酸盐玻璃光谱性质的影响. 物理学报, 2003, **52**(6): 1533.
- [27] CAI X Y, WANG Y, LI J F, *et al.* Enhanced broadband 3 μm emission in $\text{Yb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$: YAlO_3 crystal under 979 nm excitation. *Vacuum*, 2020, **181**: 109647.
- [28] PAYNE S A, CHASE L L, SMITH L K, *et al.* Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} . *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1992, **28**(11): 2619.
- [29] MCCUMBER D E. Theory of phonon-terminated optical masers. *Physical Review*, 1964, **134**(2A): A299.
- [30] HANG L Y, ZHANG J J, YU C L, *et al.* A method for emission cross section determination of Tm^{3+} at 2.0 μm emission. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**: 103117.
- [31] BOUDEIF Y M, YOUSEF E S, MARZOUK S Y, *et al.* Investigation of luminescence parameters of novel glasses with composition $\text{TeO}_2\text{-ZnO-NaF-MoO}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ as laser material. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, **498**: 72.
- [32] MIYAKAWA T, DEXTER D L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Physical Review B*, 1970, **1**(7): 2961.
- [33] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**(5): 836.