发光学报
CHINESE JOURNAL OF LUMINESCENCE
中文核心期刊
主管：中国科学院
主办：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
中国物理学会发光分会
主编：申德振

Tm^{3+}/Ho^{3+}共掺含BaF_2纳米晶氟硅酸盐玻璃陶瓷2 μm发光性能

傅燕青，康世亮，关尚升，郭跃琪，陈旦，刘雪云，徐铁峰，林常规

引用本文:
傅燕青, 康世亮, 关尚升, 等. Tm^{3+}/Ho^{3+}共掺含BaF_2纳米晶氟硅酸盐玻璃陶瓷2 μm发光性能[J]. 发光学报, 2021, 42(1): 37-43.
FU Yan-qing, KANG Shi-liang, GUAN Shang-sheng, et al. Luminescence Properties of Tm^{3+}/Ho^{3+} Doped BaF_2 Nanocrystalline Fluorosilicate Glass Ceramics at 2.0 μm[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(1): 37-43.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CJL.20200310

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Li+对硅酸盐玻璃中Yb3+、Tm3+上转换效率的影响

Effect of Lithium Ion on The Up-conversion Efficiency of Yb3+ and Tm3+ in Silicate Glass

发光学报. 2017, 38(4): 430-434 https://doi.org/10.3788/fgxb20173804.0430

Eu/Tm/Tb掺杂硼硅酸盐玻璃的发光性能

Luminescence Properties of Eu/Tm/Tb-doped Borosilicate Glass

发光学报. 2016, 37(4): 392-398 https://doi.org/10.3788/fgxb20163704.0392

Yb3+/Tm3+共掺的硅酸盐玻璃上转换发光性能

Up-conversion Luminescence Properties of Yb3+/Tm3+ Co-doped Silicate Glasses

发光学报. 2016, 37(5): 526-531 https://doi.org/10.3788/fgxb20163705.0526

热离子交换型铝锗酸盐波导玻璃中钬离子的1.2 μm近红外荧光发射

1 . 2 mm Near Infrared Fluorescence Emission of Holmium Ions in Thermal Ion-exchanged Aluminum Germanate Waveguide Glasses

发光学报. 2018, 39(11): 1519-1526 https://doi.org/10.3788/fgxb20183911.1519

强上转换发光的LiLu1-xYbxF4：Tm@LiGdF4核壳纳米晶的制备

Preparation of LiLu1-xYbxF4：Tm@LiGdF4 Core-shell Nanocrystals with Enhanced Upconversion Luminescence

发光学报. 2017, 38(9): 1149-1154 https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1149

文章编号：1000-7032(2021)01-0037-07

Tm^{3+}/Ho^{3+} 共掺含 BaF_2 纳米晶氟硅酸盐玻璃陶瓷 2 μm 发光性能

傅燕青[1]，康世亮[1*]，关尚升[1]，郭跃琪[1]，陈　旦[1]，
刘雪云[1]，徐铁峰[1,2]，林常规[1*]
（1. 宁波大学高等技术研究院 红外材料及器件实验室，浙江 宁波　315211；　2. 宁波海洋研究院，浙江 宁波　315211）

摘要： 由于在人眼安全、光电探测、中红外超连续谱产生等方面的应用，2.0 μm 波段中红外激光器引起了人们越来越广泛的关注。本文采用熔融-淬冷法制备了含 BaF_2 纳米晶、Tm^{3+} 离子单掺及 Ho^{3+}/Tm^{3+} 共掺的 $85SiO_2$-7.5KF-7.5BaF_2(SKB)玻璃陶瓷，表征了样品的拉曼光谱、吸收光谱、808 nm 泵浦下在 2.0 μm 处的发光性能，得到了实验过程中 Ho^{3+}/Tm^{3+} 的最佳掺杂浓度。结果发现，Ho_2O_3、Tm_2O_3 掺杂浓度均为 1.0% 时，2.0 μm 处 Ho^{3+}：$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 发射峰强度达到最大，并对 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 之间的能量转移机制进行了详细分析和讨论。研究表明，Tm^{3+}/Ho^{3+} 共掺的 BaF_2 纳米晶 SiO_2-KF-BaF_2 玻璃陶瓷有望成为 2.0 μm 波段中红外固体激光器的增益基质。

关　键　词： 硅酸盐玻璃；稀土离子掺杂；2.0 μm 发光；BaF_2；中红外发光
中图分类号： O482.31　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.37188/CJL.20200310

Luminescence Properties of Tm^{3+}/Ho^{3+} Doped BaF_2 Nanocrystalline Fluorosilicate Glass Ceramics at 2.0 μm

FU Yan-qing[1], KANG Shi-liang[1*], GUAN Shang-sheng[1], GUO Yue-qi[1],
CHEN Dan[1], LIU Xue-yun[1], XU Tie-feng[1,2], LIN Chang-gui[1*]
(1. *Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo* 315211, *China*;
2. *Ningbo Institute of Oceanography, Ningbo* 315211, *China*)
* *Corresponding Authors, E-mail: ksl0118@126.com; linchanggui@nbu.edu.cn*

Abstract: 2.0 μm band mid-infrared lasers have attracted more and more attention due to their applications in human eye safety, photoelectric detection, and generation of mid-infrared supercontinuum. In this paper, Tm^{3+} ion doped and Ho^{3+}/Tm^{3+} co-doped $85SiO_2$-7.5KF-7.5BaF_2(SKB) glass containing BaF_2 nanocrystalline were prepared by melt-quenching method. The Raman spectrum, absorption spectrum and mid-infrared fluorescence performances of the samples at 2.0 μm exited by 808 nm laser diode were studied. The optimal doping concentration of Ho^{3+}/Tm^{3+} was obtained during the experiment. The measured fluorescence spectra manifest that the maximal emission intensity of Ho^{3+}: $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ at 2.0 μm can be achieved at the concentration of 1.0% Ho_2O_3 and 1.0% Tm_2O_3 in this component glass. Besides, the energy transfer mechanisms between Ho^{3+} and Tm^{3+} were also analyzed and discussed in detail. The results show that Tm^{3+}/Ho^{3+} co-doped SiO_2-KF-BaF_2

收稿日期： 2020-10-18；**修订日期：** 2020-11-30
基金项目： 国家自然科学基金(61775110,51802299)；国家重点研究开发计划(2016YFB0303802,2016YFB0303803)；宁波大学王宽诚幸福基金资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(61775110,51802299); National Key Research and Development Program of China(2016YFB0303802,2016YFB0303803); K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University

glass ceramics can be used as the gain matrix for 2.0 μm band mid-infrared solid-state laser.

Key words: silicate glass; rare earth ion doped; 2.0 μm fluorescence; BaF_2; mid-infrared emission

1 引 言

工作在2.0 μm区域的固体激光器在遥感、大气污染监测、激光医学手术等领域的应用受到了越来越多的关注[1-3]。为了获得良好的稀土掺杂2.0 μm激光材料,首先需要选择合适的稀土离子。目前,Ho^{3+}是产生2.0 μm激光最有效的活性离子之一。Ho^{3+}离子的$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$跃迁位于2.0 μm左右,并且具有较大的受激发射截面和长寿命$^5I_7$能级[4]。然而,到目前为止市面上还没有商用激光二极管可以激发Ho^{3+}产生2.0 μm激光输出。在稀土离子中,Tm^{3+}可由市售808 nm激光二极管泵浦,通过$^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$跃迁发射1.8 μm,并将吸收的能量传递给$Ho^{3+}$。并且,当$Tm^{3+}$浓度较高时,可以加速交叉弛豫过程,提高量子效率[5]。

为了获得高效的中红外发射,要求基质材料的声子能量较低。在2.0 μm波段的固体激光器领域,最早发展的是石英光纤,但因为石英基质材料的高声子能量、稀土离子的低溶解度,研究成效不佳[6]。氟化物玻璃声子能量比较低(~540 cm^{-1}),能够有效降低多声子弛豫,提高稀土离子的发光效率,因此氟化物玻璃也是中红外光纤中的重要基质材料[7]。但是,氟化物玻璃的机械性能和化学稳定性比较差,制造工艺条件苛刻,限制了其研究与应用发展。因此,寻找易于制造、相对耐用、声子能量较低的2.0 μm红外激光材料具有十分重要的意义。

氟氧化物玻璃陶瓷是一种新型的稀土离子基质材料。由于其具有氧化物玻璃的高化学稳定性和机械稳定性以及氟化物纳米晶的低声子能量环境,近年来备受关注[8-10]。

近年来,许多文献报道了掺杂不同稀土离子(如Tm^{3+}-Yb^{3+}、Er^{3+}、Tm^{3+}-Yb^{3+}-Er^{3+}、Tb^{3+})的BaF_2晶体,这表明BaF_2是一种很好的稀土离子发光基质材料[11-14]。在以往的Ho^{3+}-Tm^{3+}共掺杂BaF_2纳米晶的玻璃陶瓷研究报道中,能够获得掺杂Ho^{3+}-Tm^{3+}离子的BaF_2纳米晶,然而析出的BaF_2结晶度不高,XRD衍射峰并不明显[15]。本文通过优化玻璃组成,采用高温熔融法,制备了高结晶度BaF_2纳米晶的Ho^{3+}/Tm^{3+}共掺透明玻璃陶瓷,研究了纳米晶在808 nm激光二极管辐射下2.0 μm处的发光特性,分析了Ho^{3+}/Tm^{3+}之间的能量传递机理,并根据荧光光谱研究了实验过程中Ho^{3+}/Tm^{3+}的最佳掺杂浓度。

2 实 验

2.1 样品制备

实验选取Tm^{3+}离子和Ho^{3+}离子单掺及Tm^{3+}/Ho^{3+}离子共掺的$85SiO_2$-7.5KF-7.5BaF_2-1Ho_2O_3-xTm_2O_3玻璃。其中,稀土掺杂离子Tm^{3+}和Ho^{3+}分别由Ho_2O_3和Tm_2O_3引入。依据Tm_2O_3组分含量的不同,玻璃样品依次命名为SKBH0、SKBH0.3、SKBH0.6、SKBH1.0和SKBH1.5。另外,实验制备了同样组分的无稀土离子掺杂的玻璃样品(命名为SKB)和Tm^{3+}离子单掺的玻璃样品(命名为SKBTm)。样品的制备原料SiO_2、KF、BaF_2、Ho_2O_3、Tm_2O_3均为分析纯。按配方称取混合料50 g,在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀后放入铂金坩埚,于1 560 ℃的电炉中熔制1~1.5 h,待原料呈熔融态液体后,倒入预热好的石墨模具中,在500 ℃下保温2 h进行退火处理,自然冷却至室温,以去除玻璃内应力。之后将退火后的玻璃进行加工制成10 mm×10 mm×2 mm尺寸,并研磨抛光,用于各项性能测试。

2.2 样品测试

本研究中使用德国纳博热N60精密温控马弗炉进行退火处理。使用德国布鲁克公司的Bruker D2型X射线衍射仪对玻璃与玻璃陶瓷样品中存在的晶相类型以及晶体尺寸进行研究,测试角度范围为10°~70°。使用美国FESEM,Nova NanoSEM 450,FEI型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)观察记录各组样品中晶相的微观形貌特征。拉曼光谱由英国RENISHAW公司的Renishaw InVia激光显微共聚焦拉曼光谱仪测试得到,波长测试范围200~2 200 nm。使用美国Perkin-Elmer公司的Lambda 950型分光光度计获得了样品的可见-近红外(Vis-NIR)透

过光谱、吸收光谱，测试波长范围为250～2 500 nm。荧光光谱由英国 Edinburgh 公司制造的 FLS980 时间分辨稳态/瞬态光谱仪测定，用 808 nm LD 作为泵浦光源，泵浦功率为 1 W，测试波长为 1 400～2 400 nm。以上所有的测试都是在室温下进行。

3　结果与讨论

3.1　热学与结构性能

图 1 显示了基质玻璃 SKB 样品的差示扫描量热曲线图。分析可知，玻璃转变温度 T_g、玻璃起始析晶温度 T_x 的值分别为 439 ℃和 611 ℃，相对较高的 ΔT 参数（$\Delta T = T_x - T_g = 172$ ℃）证实了玻璃的高热稳定性。

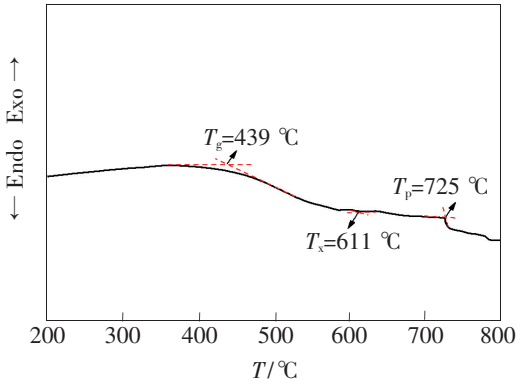

图 1　SKB 样品的 DSC 图

Fig. 1　DSC curve of SKB sample

不同浓度 Ho^{3+}/Tm^{3+} 掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷的 XRD 图谱如图 2 所示。玻璃在淬火过程中已经出现了纳米晶，当玻璃在 500 ℃退火 2 h 后，形成了立方结构的 BaF_2（JCPDS No. 04-452），且能观察到明显的 BaF_2 衍射峰。随着 Ho^{3+}/Tm^{3+} 掺杂浓度的提高，如图 2 中插图所示，衍射峰逐渐且有规律地向较大角度移动。衍射峰的移动可能是因为大量的 Ho^{3+}/Tm^{3+} 离子进入到 BaF_2 纳米晶中，随着稀土离子掺杂进入 BaF_2 纳米晶中，纳米晶的尺寸逐渐变小。根据 Scherrer 公式，这些纳米晶的平均直径分别为～30.95 nm（SKB）、～26.75 nm（SKBH0.3）、～26.73 nm（SKBH0.6）、～20.29 nm（SKBH1.0）、～16.36 nm（SKBH1.5）。插图显示了 BaF_2 的晶体结构，其中 F^- 占据立方体结构的角，而 Ba^{2+} 位于立方体的中心。SKB 样

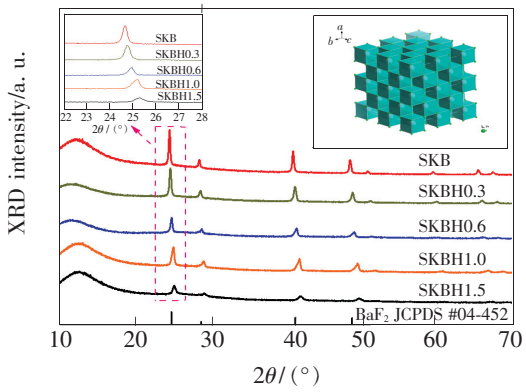

图 2　BaF_2 和 BaF_2：Ho^{3+}/Tm^{3+} 晶体的 XRD 图谱。插图为 BaF_2 晶体结构示意图。

Fig. 2　XRD patterns of BaF_2 and BaF_2：Ho^{3+}/Tm^{3+} crystals. Inset：sketch of crystal structure of BaF_2.

表 1　不同玻璃样品中 BaF_2 晶粒的尺寸

Tab. 1　Grain size of BaF_2 in different glass samples

Sample	Size/nm
SKB	30.95
SKBH0.3	26.75
SKBH0.6	26.73
SKBH1.0	20.29
SKBH1.5	16.36

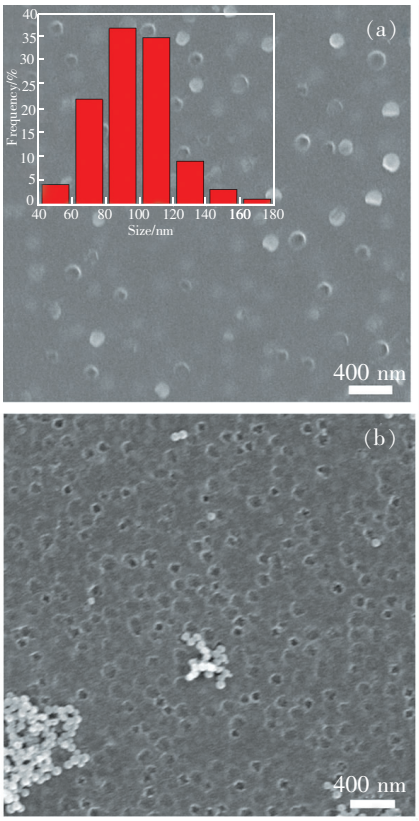

图 3　(a) SKB 玻璃陶瓷样品的 SEM 照片，插图为 SKB 玻璃陶瓷中 BaF_2 纳米晶的尺寸分布；(b) 氢氟酸腐蚀 30 s 后 SEM 照片下的 BaF_2 纳米晶。

Fig. 3　(a) SEM observation of SKB glass-ceramics. Inset：size distribution of BaF_2 nanocrystals in SKB glass-ceramics. (b) BaF_2 nanocrystals under SEM observation after 30 s of hydrofluoric acid corrosion.

品的 SEM 图像进一步证实了氟化物纳米晶的形成(图 3(a))。对图 3(a)中的晶体尺寸与数量进行了统计,图 3(a)中插图为根据统计结果绘制的直方图。BaF_2 纳米晶尺寸为 46 ~ 171 nm 且均匀分布于玻璃基体中,通过计算得到该玻璃的结晶度为 4.9%[16]。另外,在图 3(b)中可以观察到经过氢氟酸 30 s 腐蚀后,BaF_2 纳米晶从孔洞剥落后团聚在一起,呈现为球形。

图 4 为 SKB 基质玻璃($85SiO_2$-7.5KF-7.5BaF_2)的拉曼光谱。从图中可知,在 100 ~ 2 300 cm^{-1}范围内观察到以 241,345,933,1 011,1 264,1 350,1 470,1 676,1 802,1 922 cm^{-1}为中心的拉曼光谱峰区。多峰范围集中在 1 010 ~ 1 672 cm^{-1},该宽峰被指定为 SiO_4 四面体 Q^n_{Si} 单元中 Si—O—Si 键的拉伸振动模式。1 010 ~ 1 672 cm^{-1}频率范围归因于 5 种 SiO_4 的 Si—O—Si 拉伸模式,单位n = 0,1,2,3,4[17]。238 cm^{-1} 对应 BaF_2 晶体中[BaF_6]基团的振动[18-19]。由此进一步证明了玻璃基质中 BaF_2 纳米晶的析出。

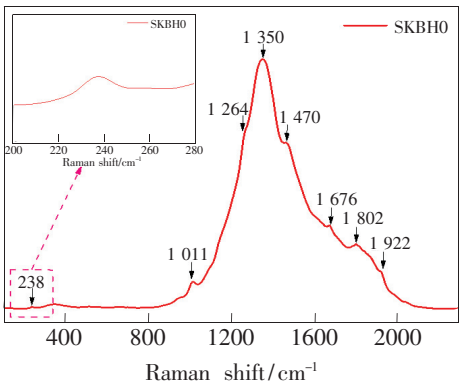

图 4 SKB 玻璃陶瓷的拉曼光谱,插图为 238 cm^{-1}处放大后的拉曼峰。

Fig. 4 Raman spectrum of SKB glass-ceramics. Inset: magnified Raman peak at 238 cm^{-1}.

3.2 吸收光谱特性

图 5 给出了 1% Tm^{3+}、1% Ho^{3+}单掺和 1% Ho^{3+}/x% Tm^{3+} (x = 0.3,0.6,1.0,1.5)共掺样品在 400 ~ 2 200 nm 波长区域的吸收光谱。对于单掺 Tm^{3+} 的样品,吸收光谱由 473,651,682,790,1 208,1 637 nm 处的 6 个吸收带组成,分别归因于$^3H_6$ 基态到激发态$^1G_4$、$^3F_2$、$^3F_3$、$^3H_4$、$^3H_5$、$^3F_4$ 的跃迁。Ho^{3+} 的吸收光谱在 418,457,488,535,638,1 151,1 938 nm 处有 7 个谱带,分别归属于从$^5I_8$ 到$^5G_5$、$^5G_6$、$^5F_2$、$^5F_4$ + $^5S_2$、$^5F_5$、$^5I_6$、$^5I_7$ 的跃迁。同时观察到 Ho^{3+}/Tm^{3+} 共掺样品的吸收光谱是 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 吸收光谱的简单叠加。从吸收光谱中可以观察到单掺 Ho^{3+} 的玻璃陶瓷样品在 790 nm 处没有明显吸收峰,这说明 Ho^{3+} 离子无法被 808 nm 激光器激发。但 Ho^{3+}/Tm^{3+} 共掺后的玻璃陶瓷样品在 790 nm 处出现吸收峰,表明 Tm^{3+} 可以敏化 Ho^{3+},从而实现通过 808 nm 激光器激发得到 Ho^{3+} 离子在 2.0 μm 波段的发射。另外,对于不同浓度 Ho^{3+}/Tm^{3+} 共掺的玻璃陶瓷样品,其吸收峰的波长没有偏移,但吸收强度与样品中 Ho^{3+}/Tm^{3+} 的掺杂浓度成正比,表明 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子均匀地加入玻璃网络中。

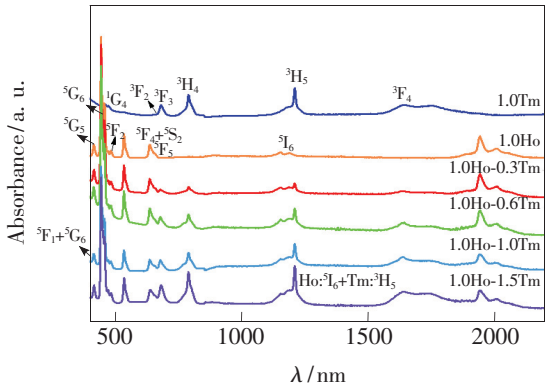

图 5 分别掺杂 Ho^{3+}/Tm^{3+} 离子的玻璃陶瓷样品的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of glass ceramic samples doped with Ho^{3+}/Tm^{3+} ions respectively

3.3 荧光光谱及 2.0 μm 发光机理分析

图 6 显示了 $SKBH_x$玻璃样品在 808 nm LD 激发下的荧光光谱。对于单掺 Tm^{3+} 的样品,光谱显示出位于 1.8 μm 处的发射带,这归因于 Tm^{3+}:$^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁,另外可以很明显地看出 Ho^{3+} 对 808 nm LD 无明显吸收。然而,在掺 Ho^{3+} 的样品中添加微量的 Tm^{3+} 会产生 2.0 μm 发射带,这归因于 Ho^{3+}:$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁。值得注意的是,随着 Tm^{3+} 浓度的增加,1.8 μm 和 2.0 μm 处的发射强度显著增大,当 Tm^{3+} 浓度增加到 1.0% 时,2.0 μm 处的发射强度达到最大值。这可归因于交叉弛豫机制[20]。这一机制可以具体解释为:当 Tm^{3+}浓度累积到一定程度时,Tm^{3+}:$^3H_4$ 与 Tm^{3+}:$^3H_6$($^3H_4$ + $^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ + $^3F_4$)之间的交叉弛豫变得强烈,一旦$^3F_4$ 上 Tm^{3+} 浓度达到一定程度时,Tm^{3+} 离子一方面通过$^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁回到$^3H_6$ 基态,产生 1.8 μm 发射;另一方面,Tm^{3+}:$^3F_4$ 到 Ho^{3+}:

$^5I_7$ 之间的能量转移变得有效，从而发生与 Ho^{3+}：$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁相关的 2.0 μm 发射。然而，进一步提高 Tm^{3+} 掺杂浓度时，2.0 μm 发射强度降低，这是由于发生了浓度猝灭以及 Ho^{3+} ($^5I_7$) → Tm^{3+} ($^3F_4$) 的反向能量传递[21]。因此，本实验中 Tm_2O_3 的最佳掺杂浓度为 1.0%。另外，我们发现 SKBH1.0 样品的荧光发射半高宽(FWHM)达 200 nm，远大于碲锗酸盐玻璃[22]。

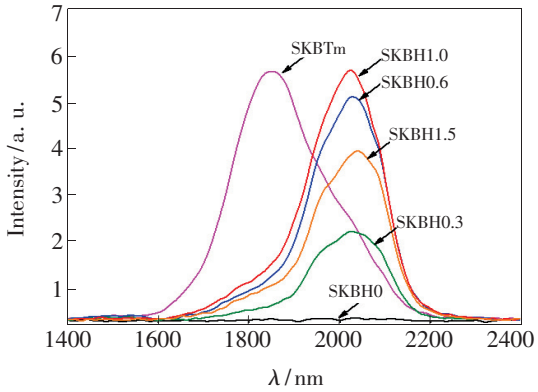

图 6　808 nm 激发下 $SKBH_x$ ($x = 0 \sim 1.5$) 的荧光光谱

Fig. 6　Fluorescence spectra of $SKBH_x$ ($x = 0 - 1.5$) excited by 808 nm

根据阿基米德排水失重法测得了 SKBH1.0 玻璃陶瓷样品的平均密度为 2.63 g · cm^{-3}。根据 McCumber 和 Beer-Lambert 公式对 Ho^{3+} 的吸收截面和发射截面进行了计算和分析：

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{2.303\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)}{N_0 L}, \quad (1)$$

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda)\frac{Z_l}{Z_u}\exp\left[\frac{E_{ZL} - h\nu\lambda^{-1}}{kT}\right], \quad (2)$$

其中，I 和 I_0 分别为入射光与透射光强度；λ、k、T 分别为跃迁波长、玻尔兹曼常数、热力学温度；Z_l、Z_u 表示上、下态的配分函数；E_{ZL} 定义为“零线”能量，对于 Ho^{3+} 离子 $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁的 E_{ZL} 值为 5 028 cm^{-1}[23]。从图 7 中可以看出，Ho^{3+} 的最大吸收截面位于 1 940 nm 附近，其值 $\sigma_a = 0.32 \times 10^{-20}$ cm^2；最大发射截面位于 2 000 nm 附近，其值 $\sigma_{em} = 0.45 \times 10^{-20}$ cm^2。对于激光增益介质，发射截面越大，提供高增益的可能性就越大[24]。

根据图 7 中的 Ho^{3+} 离子吸收截面和发射截面，可以通过下式进一步计算得到 Ho^{3+} 离子 $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 能级间跃迁的增益截面：

$$G(\lambda, P) = P \times \sigma_{em} - (1 - P) \times \sigma_{abs}, \quad (3)$$

其中，$G(\lambda, P)$ 表示增益截面，P 表示稀土离子上能级粒子数占上下能级粒子总数比[25]。图 8 显示了计算的增益截面结果，由图可见，增益截面随着 P 的增加而显著增大，并且呈现出向长波长方向移动的趋势。当 $P > 0.3$ 时，玻璃样品在 2 000 nm 处的增益截面为正，即获得有效增益。

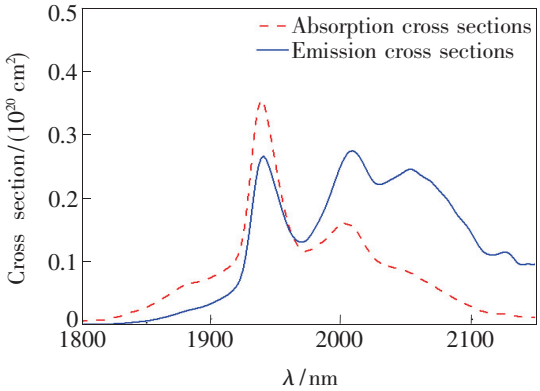

图 7　Ho^{3+} 离子的吸收截面和发射截面

Fig. 7　Absorption cross section and emission cross section of Ho^{3+}

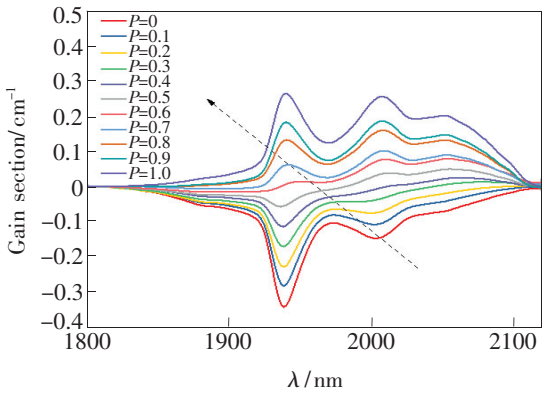

图 8　Ho^{3+} 的增益截面图谱

Fig. 8　Gain section of Ho^{3+}

图 9 所示的 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 之间的能级图和能量转移过程有助于理解 808 nm 泵浦下 2.0 μm 的发射机理。Tm^{3+} 离子最初在 808 nm 激光泵浦下

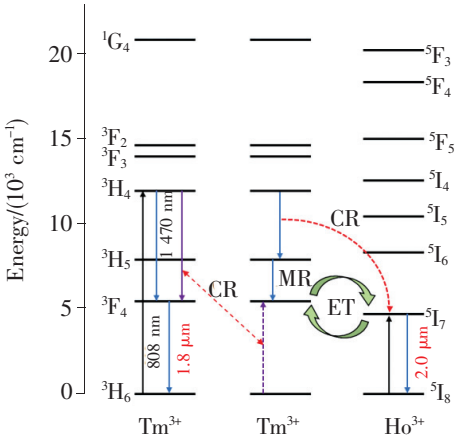

图 9　Tm^{3+}-Ho^{3+} 离子之间的能级图和能量转移示意图

Fig. 9　Energy level diagram and energy transfer diagram between Tm^{3+}-Ho^{3+} ions

从基态$^3H_6$被激发到$^3H_4$态,处于$^3H_4$态的大部分Tm^{3+}离子通过Tm^{3+}:$^3H_4$和Tm^{3+}:$^3H_6$($^3H_4+{}^3H_6\rightarrow{}^3F_4+{}^3F_4$)之间的交叉弛豫转移到$^3F_4$稳定态。少数$Tm^{3+}$从$^3H_4$转移到$^3H_5$,通过多声子弛豫到$^3F_4$态。$^3F_4$态中的$Tm^{3+}$离子通过$^3F_4+{}^5I_8\rightarrow{}^3H_6+{}^5I_7$将其能量转移到$Ho^{3+}$:$^5I_7$稳态。一旦$^5I_7$态被填充,大多数$Ho^{3+}$离子返回$^5I_8$基态,通过$^5I_7\rightarrow{}^5I_8$跃迁产生2.0 μm发射。

4 结 论

本文研究制备了一种高结晶度含BaF_2:Ho^{3+}/Tm^{3+}纳米晶的透明玻璃陶瓷。在808 nm激光二极管激发下,显示了Ho^{3+}:$^5I_7\rightarrow{}^5I_8$跃迁产生的2.0 μm荧光,荧光半高宽达200 nm。Ho^{3+}:$^5I_7\rightarrow{}^5I_8$的峰值发射截面和吸收截面分别为0.45×10^{-20} cm^2和0.32×10^{-20} cm^2,同时进一步计算得到了Ho^{3+}:$^5I_7\rightarrow{}^5I_8$能级间跃迁的增益截面。研究证明,从Tm^{3+}($^3F_4$)到Ho^{3+}($^5I_7$)的能量转移在玻璃陶瓷中是十分有效的。在掺杂浓度为1.0% Ho^{3+}/1.0% Tm^{3+}时,玻璃陶瓷中的2.0 μm发光强度达到最大。研究表明,含BaF_2纳米晶Ho^{3+}/Tm^{3+}共掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷是一种具有优良光谱性能的2.0 μm激光材料。

参 考 文 献:

[1] SOBOŃ G,MARTYNKIEN T,TARNOWSKI K,*et al.*. Generation of sub-100 fs pulses tunable from 1 700 to 2 100 nm from a compact frequency-shifted Er-fiber laser [J]. *Photonics Res.*, 2017,5(3):151-155.

[2] CHEN Y P,ZHAI J P,XU X T,*et al.*. Mode-lockedthulium-doped fiber laser based on 0.3 nm diameter single-walled carbon nanotubes at 1.95 μm [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2017,15(4):041403-1-4.

[3] DING B L,ZHOU X,ZHANG J L,*et al.*. Ho^{3+} doped $Na_5Y_9F_{32}$ single crystals doubly sensitized by Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient 2.0 μm emission [J]. *J. Lumin.*, 2020,223:117254-1-9.

[4] PAN J J,XU R R,TIAN Y,*et al.*. 2.0 μm emission properties of transparent oxyfluoride glass ceramics doped with Yb^{3+}-Ho^{3+} ions [J]. *Opt. Mater.*, 2010,32(11):1451-1455.

[5] PERCIVAL R M,SZEBESTA D,DAVEY S T,*et al.*. Thulium sensitised holmium-doped CW fluoride fibre laser of high efficiency [J]. *Electron. Lett.*, 1992,28(24):2231-2232.

[6] MA Y Y,HUANG F F,HU L L,*et al.*. Efficient 2.05 μm emission of Ho^{3+}/Yb^{3+}/Er^{3+} triply doped fluorotellurite glasses [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2014,122:711-714.

[7] 邓声玉,厉宇翔,范亚蕾,等. Ho^{3+}和Tm^{3+}共掺铋硅酸盐玻璃发光性能的研究 [J]. 中国稀土学报, 2017,35(3):329-336.
DENG S Y,LI Y X,FAN Y L,*et al.*. Investigation of luminescence properties in Ho^{3+}-Tm^{3+} co-doped bismuth-silicate glasses [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths.*, 2017,35(3):329-336. (in Chinese)

[8] ZHANG C M,FU W B,LI Z W,*et al.*. Improving 2.0 μm fluorescence properties of Er^{3+}/Ho^{3+} co-doped oxyfluoride silicate glass-ceramics containing YF_3 nanocrystals by introducing Li^+ ions for mid-infrared lasers [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227:117568-1-8.

[9] WANG Y H,OHWAKI J. New transparent vitroceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993,63(24):3268-3270.

[10] CHEN D Q,WANG Y S,BAO F,*et al.*. Broadband near-infrared emission from Tm^{3+}/Er^{3+} co-doped nanostructured glass ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007,101(11):113511-1-5.

[11] LI C X,XU S Q,YE R G,*et al.*. Upconversion luminescence of BaF_2:Yb^{3+}/Tm^{3+} nanocrystals [C]. 2009 *Conference on Lasers & Electro Optics & The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-optics*,*Shanghai*,*China*, 2009.

[12] HU Y B,QIU J B,ZHOU D C,*et al.*. Spectroscopic properties and mechanism of Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped oxyfluorogermanate glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals [J]. *Chin. Phys.* B, 2014,23(3):024205-1-6.

[13] HUANG L H,JIA S J,LI Y,*et al.*. Enhanced emissions in Tb^{3+}-doped oxyfluoride scintillating glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.* A, 2015,788:111-115.

[14] ZHAO Z Y,AI B,LIU C,*et al.*. Er^{3+} ions-doped germano-gallate oxyfluoride glass-ceramics containing BaF_2 nanocrystals [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015,98(7):2117-2121.

[15] ZHANG W J, ZHANG Q Y, CHEN Q J, *et al.*. Enhanced 2.0 μm emission and gain coefficient of transparent glass ceramic containing BaF_2: Ho^{3+}, Tm^{3+} nanocrystals [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(23): 20952-20958.

[16] OHLBERG S M, STRICKLER D W. Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, 45(4): 170-171.

[17] YADAV A K, SINGH P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(83): 67583-67609.

[18] KAMINSKII A A, RHEE H, EICHLER H J, *et al.*. Wide-band Raman Stokes and anti-Stokes comb lasing in a BaF_2 single crystal under picosecond pumping [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2008, 5(4): 304-310.

[19] KADLEC F, SIMON P, RAIMBOUX N. Vibrational spectra of superionic crystals $(BaF_2)_{1-x}(LaF_3)_x$ [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, 60(7): 861-866.

[20] ZHANG W J, CHEN Q J, ZHANG Q Y, *et al.*. Enhanced 2.0 μm emission in oxyfluoride glass-ceramics containing nanocrystals $MF_2(MF_3)$: Ho^{3+}, Tm^{3+} (M = Ca, Ba, and La) [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, 357(11-13): 2278-2281.

[21] TIAN Y, ZHANG L Y, XU R R, *et al.*. 2 μm emission properties in Tm^{3+}/Ho^{3+} codoped fluorophosphate glasses [J]. *Appl. Phys.* B, 2010, 101(4): 861-867.

[22] 王震，谢文青，豆奥举，等. 掺铥钬离子碲锗酸盐玻璃 2 μm 发光性能研究 [J]. 中国激光, 2020, 47(10): 1003004-1-7.
WANG Z, XIE W Q, DOU A J, *et al.*. 2 μm fluorescence properties of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions doped tellurite-germanate glass [J]. *Chin. J. Lasers*, 2020, 47(10): 1003004-1-7. (in Chinese)

[23] ZOU X L, TORATANI H. Spectroscopic properties and energy transfers in Tm^{3+} singly-and Tm^{3+} Ho^{3+} doubly-doped glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 195(1-2): 113-124.

[24] CAO R J, CAI M Z, LU Y, *et al.*. Ho^{3+}/Yb^{3+} codoped silicate glasses for 2 μm emission performances [J]. *Appl. Opt.*, 2016, 55(8): 2065-2070.

[25] 徐星辰，周亚训，戴世勋，等. Tm^{3+}/Ho^{3+}共掺碲酸盐玻璃的中红外发光及能量传递机理 [J]. 中国激光, 2012, 39(10): 1006002-1-8.
XU X C, ZHOU Y X, DAI S X, *et al.*. Mid-infrared luminescence and energy transfer mechanism of Tm^{3+}/Ho^{3+} co-doped tellurite glasses [J]. *Chin. J. Lasers*, 2012, 39(10): 1006002-1-8. (in Chinese)

傅燕青(1996 -)，男，浙江绍兴人，硕士研究生，2019 年于宁波大学科学技术学院获得学士学位，主要从事稀土离子掺杂玻璃发光及能量传递方面的研究。
E-mail: fyq574934655@163.com

林常规(1984 -)，男，浙江温州人，博士，研究员，2010 年于武汉理工大学获得博士学位，主要从事特种玻璃材料光功能开发及其器件化(包括玻璃晶化机理、光功能玻璃陶瓷材料、红外玻璃材料、基于硫系玻璃的红外光学系统等)的研究。
E-mail: linchanggui@nbu.edu.cn

康世亮(1990 -)，男，河北张家口人，博士，2020 年于华南理工大学获得博士学位，主要从事光功能玻璃和光纤器件的研究。
E-mail: ksl0118@126.com