

文章编号: 0258-7025(2010)02-0554-06

Tm³⁺ 离子掺杂 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃近红外及中红外发光特性研究

张鹏君¹ 戴世勋^{1,2} 彭 波² 徐铁峰¹ 聂秋华¹ 章向华^{1,3} 王训四¹

¹ 宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211

² 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119

³ 法国雷恩大学玻璃与陶瓷国家实验室, 雷恩 法国 35042

摘要 用熔融急冷法制备了系列不同 Tm³⁺ 离子掺杂浓度的 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃, 测试了样品折射率、吸收光谱以及 800 nm 激光抽运下的近红外及中红外波段荧光光谱特性。用 Judd-Ofelt 理论计算分析了 Tm³⁺ 离子在 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃中的强度参数 Ω_i ($i=2, 4, 6$), 自发辐射跃迁几率 A , 荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 等光谱参数。讨论了 800 nm 激光抽运下的样品近红外及中红外荧光特性与 Tm³⁺ 离子掺杂浓度之间的关系, 并用 McCumber(MC) 理论和 Futchbauer-Ladenburg(FL) 公式分别计算了 1.8 μm 和 3.8 μm 处的受激发射截面。

关键词 材料; 中红外发光; 硫系玻璃; 稀土掺杂; 铥离子

中图分类号 TQ171.1⁺12 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103702.0554

Near- and Mid-Infrared Spectroscopic Properties of Tm³⁺-Doped Ge-Ga-S-CsI Glasses

Zhang Pengjun¹ Dai Shixun^{1,2} Peng Bo² Xu Tiefeng¹

Nie Qiu Hua¹ Zhang Xianghua^{1,3} Wang Xunsi¹

¹ College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

² State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710119, China

³ Laboratoire de Verres et Ceramiques, Université de Rennes I, Rennes, France 35042

Abstract Tm³⁺-doped chalcogenide glasses in Ge-Ga-S-CsI system were prepared and the properties of glasses including density, absorption spectrum, emission spectra and fluorescence life in the near- and mid-infrared spectral region under 800 nm excitation were measured. The optical parameters such as intensity parameter Ω_i ($i=2, 4, 6$), predicted spontaneous A , radiative transition rate β and lifetime τ_{rad} of Tm³⁺ in Ge-Ga-S-CsI glasses and so on by means of Judd-Ofelt theory according to absorption spectrum were calculated. The fluorescence spectra were investigated with the different Tm³⁺ ion concentration under 800 nm excitation. Also, the emission cross-section at 1.8 μm and 3.8 μm was found using the theory of McCumber and the Futchbauer-Ladenburg equation respectively.

Key words materials; mid-infrared luminescence; chalcogenide glass; rare earth ions doped; Tm-ion

1 引 言

近年来 3~5 μm 波段中红外光源由于在军事(激光制导、红外遥感等)和民用(地球遥感探测、有

毒痕量气体探测等)有着重要的潜在应用而成为关注的热点^[1~4]。稀土离子掺杂的低声子能量基质的氟化物或硫系玻璃、卤化物晶体及光纤是获得中红

收稿日期: 2009-02-27; 收到修改稿日期: 2009-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(60878042)、中国博士后基金(20080430204)、浙江省自然科学基金(Y407253)、中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金和宁波大学王宽诚幸福基金资助项目。

作者简介: 张鹏君(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事红外硫系玻璃光纤方面的研究。E-mail: jasonzpj@163.com

导师简介: 戴世勋(1974—), 男, 博士, 研究员, 主要从事红外硫系玻璃光纤方面的研究。

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn(通信联系人)

外光源的有效途径之一。而硫系玻璃较低的声子能量(小于 350 cm^{-1})使掺杂其中的稀土离子在近红外和中红外波段跃迁的无辐射跃迁几率大大降低,从而使红外辐射跃迁成为可能^[5],与此同时,硫系玻璃较高的折射率($n > 2.1$)和较大的振子强度使得稀土离子的受激发射截面数值较高^[6]。但是硫系玻璃具有共价键强离子键小的特点,稀土离子很难进入致密的硫系玻璃网络结构中,大多数硫系玻璃只能溶解浓度很小的稀土离子。有研究表明金属卤化物引入到硫族玻璃中可以提高稀土离子的溶解性并使玻璃基质稳定^[7]。其中掺 Tm^{3+} 氧化物玻璃在可见与近红外波段荧光输出已是人们关注的焦点^[8],另外,在已报道的 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段中红外荧光输出的硫系玻璃 5 种掺杂离子中 (Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+}), Tm^{3+} 离子中红外跃迁特性系统研究特性甚少^[9],而且 Tm^{3+} 离子可以被常见的商用固体激光器抽运,于是对其研究尤为重要。

本文研究了不同 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的 Ge-Ga-S-CsI 玻璃在 800 nm 激光二极管(LD)抽运下的 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁对应的 $1.8\ \mu\text{m}$ 近红外和 ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 跃迁对应的 $3.8\ \mu\text{m}$ 中红外波段的发光特性。

2 实验

选取摩尔分数(%)为 $72\text{GeS}_2\text{-}12\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$ 的基质玻璃,制备原料以单质和化合物形式加入,其中 Ge, Ga, S, CsI 的纯度均为 99.999%,在该组分分别掺入质量分数为 0, 0.5%, 0.7% 和 1.0% 的纯度为 99.9% 的 Tm^{3+} 离子(以 Tm_2S_3 形式掺入)(对应的 Tm^{3+} 离子掺杂浓度分别为 0, 0.553×10^{20} , 0.762×10^{20} , $1.115 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$),各称取原料 20 g 充分混合后装入内表面预先清洗并烘干的石英试管。采用德国莱宝 PT50 型真空泵对石英管进行抽真空,同时对装有原料的石英试管进行预加热至 $100\ ^\circ\text{C}$ 以除去原料的水,当真空度达 $1.0 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 以上时用氢氧焰封接熔断,再放入摇摆炉中升温至 $1000\ ^\circ\text{C}$ 后熔制 12 h,取出在水中淬冷后放入退火炉中缓慢退火至室温。最终将玻璃加工成 $\phi 10\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ 两大面抛光的样品用于各项特性测试。

样品的吸收光谱采用 Perkin-Elmer -Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量;样品的折射率采用韩国 SAIRON 公司 SPA4000 型棱镜耦合仪测量,其测量精度为 ± 0.001 。用卓立汉光 Omni- $\lambda 3015$ 型红外单色仪(采用液氮制冷的 InSb 探测器)测量近红外及中红外荧光光谱,抽运源是波长为

800 nm 的 200 mW 激光器。荧光寿命测量采用脉冲宽度为 30 ns,频率为 50 Hz 的 800 nm LD 作为激发源,信号经单色仪、光电倍增管传递到 Tektronix 公司 TDS1012 型示波器上,通过荧光曲线的衰减确定荧光寿命。以上所有测试都在室温下进行。

3 结果与分析

3.1 吸收光谱和 Judd-Ofelt 光谱参数

图 1 为 Tm^{3+} 离子掺杂质量分数分别为 0, 0.5% 和 1% 样品的吸收光谱,波长测量范围为 $500\sim 2000\ \text{nm}$,各样品由于基质相同,在紫外截止波长几乎不变,大约位于 500 nm,而未掺杂 Tm^{3+} 离子没有吸收,其他两样品吸收光谱除吸收强弱有所差别外,其形状相似,共存在 4 个明显的吸收峰,吸收峰值波长分别为 1717, 1219, 798 和 695 nm,分别对应从 Tm^{3+} 基态 ${}^3\text{H}_6$ 到激发态 ${}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{H}_4$ 和 ${}^3\text{F}_{2,3}$ 的吸收跃迁。样品在 800 nm 的吸收截面 $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ 表示为^[10]

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{Nl}, \quad (1)$$

式中 $\lg(I_0/I)$ 为光密度, I_0 为入射光强度, I 为通过长度为 l 的介质后的光强, N 为玻璃单位体积(cm^3)内 Tm^{3+} 的离子浓度。利用(1)式和吸收光谱,计算得出掺杂质量分数 0.5% 和 1% 的 Tm^{3+} 离子样品在 800 nm 处的吸收截面分别为 1.55×10^{-20} , $1.63 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$,该值约为已报道硫系玻璃中 Dy^{3+} 离子在 800 nm 处的吸收截面大小的 6 倍左右^[11],表明 Tm^{3+} 离子较 Dy^{3+} 离子在 800 nm 处吸收更强。

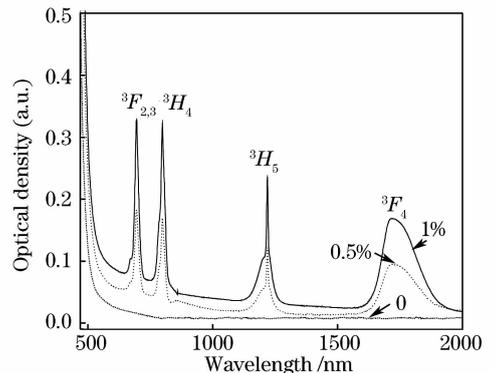


图 1 不同 Tm^{3+} 离子掺杂浓度(质量分数)样品的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of different Tm^{3+} ion concentration in Ge-Ga-S-CsI glasses

根据 Judd-Ofelt 理论^[12,13],利用吸收光谱计算了本实验中不同 Tm^{3+} 离子掺杂浓度下样品的光谱

强度参量 Ω_i ($i=2,4,6$), 其中测试得到质量分数为 0.5%, 0.7% 和 1% Tm^{3+} 掺杂样品在 632.8 nm 测量波长处的折射率分别为 2.1300, 2.1307 和 2.1358。表 1 列出了 Tm^{3+} 离子在不同基质玻璃和不同浓度掺杂中的强度参数 Ω_i ($i=2,4,6$) 的大小。根据 Tanabe^[14] 的研究, Ω_2 与玻璃基质结构(比如配位体周围的对称性, 有序性等)有关, 对玻璃成分的变化较敏感, 而 Ω_4 和 Ω_6 则与稀土离子与阴离子氧键的共价性有关, 且 Ω_6 随共价性的增强而减小。在表 1 中可以看出, 随着 Tm^{3+} 离子浓度的增加, Ω_6 几乎不变, 说明由于基质配方相同, Tm-S 键周围的配位场并无多大的变化, 使得 Tm-S 键的共价性维持在一定值。而随着 Tm^{3+} 离子浓度的增大, Ω_2 越来越小说明玻璃基体中 Tm^{3+} 离子周围的对称性随 Tm^{3+} 离子浓度的增大而降低。不过由于稀土离子含量不大, 因此对基体结构的改变不大, Ω_i 值总体上随 Tm^{3+} 离子浓度的变化很小。表 1 中显示, Ge-Ga-S-CsI 玻璃的 Ω_2, Ω_4 值比在碲酸盐和 ZBLAN

玻璃中要大, 说明 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃化学键的共价性较强。而 Ω_6 值却比掺杂其他硫化物玻璃都要小, 因此 Tm^{3+} 离子在 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃中的自发辐射几率 A 小于其他硫化物玻璃, 而辐射寿命 τ_{rad} 大于其他硫化物玻璃, 因为 Ω_6 决定这 2 个参数值^[19], 这也与在硫化物玻璃中加入金属卤化物可以降低玻璃的声子能量这一优点有关。表 2 列出了根据 Judd-Ofelt 理论计算得到掺杂质量分数为 0.5%, 0.7% 和 1% 的 Tm^{3+} 离子样品的自发辐射几率 A (包括电偶极子跃迁几率 A_{ed} 和磁偶极子跃迁几率 A_{md})、荧光分支比 β 和计算辐射寿命 τ_{rad} 。其中各跃迁荧光分支比在不同浓度下变化很小, 特别是由 $\text{Tm}^{3+}; {}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$ 跃迁产生的 3.8 μm 中红外荧光分支比 β 值在各浓度下分别为 3%, 3% 和 4%, 该值高于在 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{S}_{60}$ ^[17] 中的 1%, 而与 T. Schweizer 等^[20] 报道的 GaLaS 玻璃中 β 值为 3% 相当, 从理论上讲该掺杂基质玻璃可以获得中红外荧光输出。

表 1 Tm^{3+} 在不同基质玻璃中的 Judd-Ofelt 强度参数 Ω_i ($i=2,4,6$) 的比较

Table 1 Comparison of parameters Ω_i ($i=2,4,6$) of Tm^{3+} in different glass hosts

Glass	$\Omega_2/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6(10^{-20} \text{ cm}^2)$	References
72GeS ₂ -12Ga ₂ S ₃ -10CsI- $\omega(\text{Tm}^{3+})=0.5\%$	5.45	3.15	1.68	This work
72GeS ₂ -12Ga ₂ S ₃ -10CsI- $\omega(\text{Tm}^{3+})=0.7\%$	5.40	2.62	1.67	This work
72GeS ₂ -12Ga ₂ S ₃ -10CsI- $\omega(\text{Tm}^{3+})=1.0\%$	5.39	2.57	1.66	This work
Tellurite glass	3.60	2.00	1.90	[15]
ZBLAN	2.80	1.91	1.01	[16]
GeGaAs	5.67	1.74	1.82	[17]
GeGaS	6.01	3.44	2.74	[18]

表 2 Tm^{3+} 掺杂(质量分数)Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃的自发辐射几率 A , 荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad}

Table 2 Predicted spontaneous A , radiative transition rates β and lifetime τ_{rad} of

Tm^{3+} (mass fraction) in Ge-Ga-S-CsI glasses

Transition	Wavelength / μm	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$			$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$			β			$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$		
		0.5%	0.7%	1%	0.5%	0.7%	1%	0.5%	0.7%	1%	0.5%	0.7%	1%
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1.79	906	843	842				1	1	1	1.104	1.186	1.188
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	1.22	777	738	720	121	121	122	0.97	0.97	0.96	1.076	1.123	1.125
$\rightarrow {}^3F_4$	3.80	32	31	32				0.03	0.03	0.04			
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	0.80	4142	4040	4045				0.90	0.91	0.91	0.218	0.224	0.224
$\rightarrow {}^3F_4$	1.48	293	287	288				0.07	0.07	0.07			
$\rightarrow {}^3H_5$	2.32	102	86	85	14	14	14	0.03	0.02	0.02			
${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$	0.70	7313	6803	6775				0.83	0.83	0.83	0.114	0.122	0.122
$\rightarrow {}^3F_4$	1.16	196	196	196	99	100	100	0.03	0.04	0.04			
$\rightarrow {}^3H_5$	1.62	1106	1057	1059				0.13	0.13	0.13			
$\rightarrow {}^3H_4$	5.38	13	12	12				0.00	0.00	0.00			

3.2 近红外及中红外荧光光谱

图 2 和图 3 所示分别是在 800 nm 激光抽运下不同 Tm^{3+} 离子掺杂浓度时样品在近红外 1.48 μm ,

1.8 μm 与中红外 3.8 μm 处的荧光光谱, 分别对应于 $\text{Tm}^{3+}; {}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 和 ${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$ 跃迁。从图 2 中可以看出, 随着掺杂 Tm^{3+} 离子质量分数从

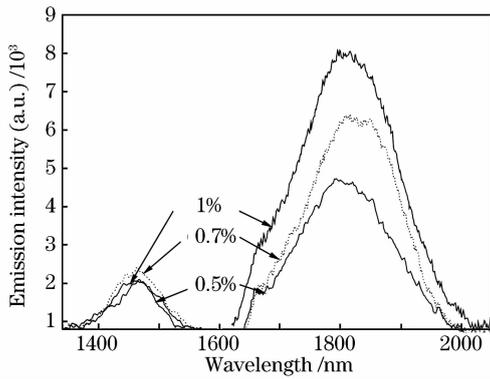


图2 800 nm LD激发下不同 Tm^{3+} 离子掺杂浓度(质量分数)Ge-Ga-S-CsI样品的 $1.8 \mu\text{m}$ 近红外荧光

Fig. 2 $1.8 \mu\text{m}$ near-infrared emission spectra of different Tm^{3+} ion concentration in Ge-Ga-S-CsI glasses

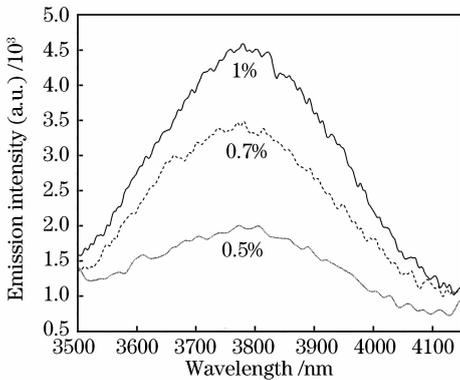


图3 800 nm LD激发下不同 Tm^{3+} 离子掺杂浓度(质量分数)Ge-Ga-S-CsI样品的 $3.8 \mu\text{m}$ 中红外荧光

Fig. 3 $3.8 \mu\text{m}$ mid-infrared emission spectra of different Tm^{3+} ion concentration in Ge-Ga-S-CsI glasses

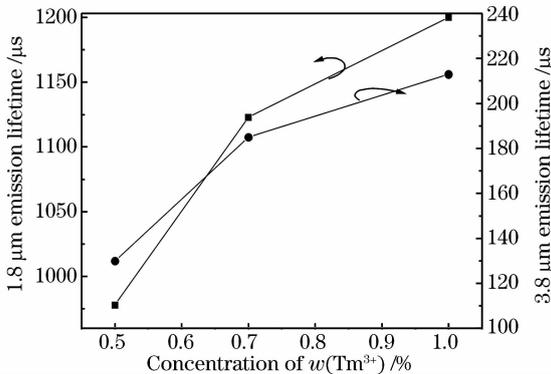


图4 不同 Tm^{3+} 掺杂质量分数(0.5%, 0.7%, 1%)

Ge-Ga-S-CsI玻璃在 $1.8 \mu\text{m}$ 、 $3.8 \mu\text{m}$ 处的荧光寿命图

Fig. 4 $1.8 \mu\text{m}$ and $3.8 \mu\text{m}$ emission lifetime depending on different Tm^{3+} ion concentration (0.5%, 0.7%, 1.0% mass fraction) in Ge-Ga-S-CsI glasses

0.5%增加到1%, $1.48 \mu\text{m}$ 荧光强度先增强随后降低, 而 $1.8 \mu\text{m}$ 荧光强度显著增加, 这是因为 Tm^{3+} 离子之间存在交叉弛豫 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$; ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ 过程^[21]

从而猝灭了 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ 辐射产生的 $1.48 \mu\text{m}$ 荧光, 增加了 Tm^{3+} 3F_4 能级粒子数, 从而大大增强了 $1.8 \mu\text{m}$ 荧光强度。而图3所示位于 $3.8 \mu\text{m}$ 附近荧光随着掺杂浓度的增加是不断增强的。图4为样品在 800 nm 激光抽运下 $1.8 \mu\text{m}$ 和 $3.8 \mu\text{m}$ 处的测试荧光寿命, 从图中可以看出各测试荧光寿命随着 Tm^{3+} 离子浓度的增加也是逐步增加的。

实验所得掺杂 Tm^{3+} 离子质量分数为1%的样品在 $1.8 \mu\text{m}$ 测试荧光寿命约为 1.2 ms 明显比文献^[16]报道中 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 辐射弛豫时间 7.93 ms 要小得多, 这是因为 ZBLAN 玻璃折射率(1.8)比硫卤玻璃(2.2)要低, 同时这一现象从表1数据中 ZBLAN 玻璃的 Ω_6 值(1.01)比本文样品的 Ω_6 值(1.66)小也可以得到验证。由辐射量子效率公式 $\eta = \tau_m / \tau_r$ (τ_m 和 τ_r 分别为测试荧光寿命和辐射荧光寿命) 计算可得 Tm^{3+} 离子质量分数为0.5%, 0.7%和1%的样品在 $1.8 \mu\text{m}$ 处的量子效率基本上达到100%, 该值比在 ZBLAN 玻璃中的93%^[16]要大, 这是因为硫卤玻璃的声子能量 (320 cm^{-1}) 比 ZBLAN 玻璃 (580 cm^{-1}) 低得多, 大大降低了无辐射跃迁概率。

材料的受激发射截面大小是衡量激光增益材料产生激光优劣性能的重要参数。对于 Tm^{3+} 离子 $1.8 \mu\text{m}$ 处的荧光从激发态 3F_4 能级到基态 3H_6 能级跃迁产生的, 其受激发射截面可根据 McCumber (MC) 理论^[10] 计算

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp[(\epsilon - h\nu) / kT], \quad (2)$$

式中 σ_a 为吸收截面, 可通过(1)式求得, ϵ 为与温度有关的激发能量, 本文选用的 ϵ 值是应用文献^[22] 方法进行计算的, 求得峰值处 $\epsilon = 5758 \text{ cm}^{-1}$, k 为玻尔兹曼常数, ν 为光子频率, T 为样品测试时温度。而对于 Tm^{3+} ${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$ 跃迁产生的 $3.8 \mu\text{m}$ 处荧光是由两个激发态能级之间的跃迁产生的, 其受激发射截面数值不能通过 McCumber 理论计算, 这里采用 Futchbauer-Ladenburg (FL) 理论进行计算^[23]

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{1}{8\pi c_0 n^2} (\beta / \tau_{\text{rad}}) \lambda^4 \frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda}, \quad (3)$$

式中 β 为荧光分支比, τ_{rad} 为能级辐射寿命, n 为玻璃折射率, c_0 为光速, $I(\lambda)$ 为随波长变化的荧光强度。图5是利用(3)式计算的掺杂 Tm^{3+} 离子质量分数为1.0%时样品在 $3.8 \mu\text{m}$ 波段的受激发射截面, 从图中可以得到其峰值发射截面约为 $0.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 有效线宽为 650 nm 左右, 与文献^[20]报道的 Tm^{3+} 离子掺杂 GLS 玻璃 $3.88 \mu\text{m}$ 处荧

光峰值发射截面为 $0.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 值相比, 本文计算值约大了 1 倍。表 3 列出的是不同样品在 $1.8 \mu\text{m}$ 和 $3.8 \mu\text{m}$ 处的峰值受激发射截面大小, 从表中可以看出 Tm^{3+} : ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 与 ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 跃迁发射截面随 Tm^{3+} 离子浓度的增加而增大, 但相对差别很小。其中 $1.8 \mu\text{m}$ 处荧光峰值发射截面比 ZBLAN 玻璃^[15] 的 $0.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 GLS 玻璃^[20] 的 $1.22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 值都要大。

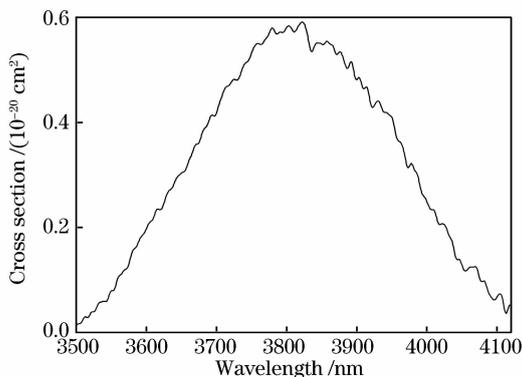


图 5 质量分数为 1% Tm^{3+} 离子掺杂下 Ge-Ga-S-CsI 玻璃在 $3.8 \mu\text{m}$ 处的受激发射截面图

Fig. 5 $3.8 \mu\text{m}$ emission cross section of 1% (mass fraction) Tm^{3+} ion doped Ge-Ga-S-CsI glasses

表 3 样品在 $1.8 \mu\text{m}$ 和 $3.8 \mu\text{m}$ 处的峰值受激发射截面

Table 3 Emission cross sections on $1.8 \mu\text{m}$ and $3.8 \mu\text{m}$

$w(\text{Tm}^{3+})$ /%	$\sigma_{\text{em,MC}}(\lambda=1.8 \mu\text{m})$ (10^{-20} cm^2)	$\sigma_{\text{em,FL}}(\lambda=3.8 \mu\text{m})$ (10^{-20} cm^2)
0.5	1.28	0.47
0.7	1.32	0.51
1.0	1.41	0.58

4 结 论

应用吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论计算了 Tm^{3+} 离子掺杂 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃的光谱参数, 比较在不同基质中 Tm^{3+} 离子掺杂玻璃的强度参数 Ω_i , 得到 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃的共价性比碲酸盐、氟化物玻璃强, 而且 Ω_6 值比纯硫化物玻璃要小, 因而使测试荧光辐射寿命得到增加。在 800 nm 激光抽运下观察到了 $1.8 \mu\text{m}$ 近红外和 $3.8 \mu\text{m}$ 中红外荧光, 并随着 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的增加, 荧光强度和测试荧光寿命都随之增强, 且尚未出现浓度猝灭现象。通过 McCumber 理论和 Futchbauer-Ladenburg 理论分别计算分析了 $1.8 \mu\text{m}$ 和 $3.8 \mu\text{m}$ 附近荧光发射截面, 结果表明 Tm^{3+} 离子掺杂 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃荧光峰值发射截面比氟化物玻璃和其他硫化物玻璃都要大, 而且在 Ge-Ga-S-CsI 玻璃中随着 Tm^{3+} 掺

杂浓度的改变发射截面变化很小。

致谢 感谢中国科学院上海光学精密机械研究所激光玻璃研究中心陈丹平研究员和张强博士生对样品在近红外及中红外荧光测量方面的帮助。

参 考 文 献

- P. Werle, F. Slemr, K. Maurer *et al.*. Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2002, **37**(2/3):101~114
- P. Werle. Review of recent advances in laser based gas monitors [J]. *Spectrochimica Acta A*, 1998, **54**(2):197~236
- P. Werle, A. Popov. Application of antimonide lasers to gas sensing in the $3\sim 4 \mu\text{m}$ range [J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(2-3):1494~1501
- L. B. Shaw, B. Cole, P. A. Thielen *et al.*. Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2001, **37**(9):1127~1137
- J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, P. C. Pureza *et al.*. Fabrication of long lengths of low-loss IR transmitting $\text{As}_{10}\text{S}_{(60-x)}\text{Se}_x$ glass fiber [J]. *J. Lightwave Technol.*, 1996, **14**(5):743~748
- S. W. Henderson, P. J. M. Suni, C. P. Hale *et al.*. Coherent laser radar at $2 \mu\text{m}$ using solid-state lasers [J]. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 1993, **31**(1):4~15
- R. Balda, A. Mendioroz, J. Fernandez *et al.*. Laser spectroscopy and upconversion studies of Pr^{3+} doped halide modified sulfide glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2001, **16**(1-2):249~254
- Y. L. Tang, Y. Yang, X. J. Cheng *et al.*. Short Tm^{3+} -doped fiber lasers with watt-level output near $2 \mu\text{m}$ [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(1):44~46
- Dai Shixun, Peng Bo, Wang Xunsi *et al.*. The research development of rare-earth ions doped chalcogenide glass materials with $3\sim 5 \mu\text{m}$ fluorescence [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(Sup. 1):239~244
戴世勋, 彭波, 王训四等. $3\sim 5 \mu\text{m}$ 中红外发光的硫系玻璃材料研究进展[J]. *光子学报*, 2008, **37**(增刊 1):239~244
- D. E. McCumber. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **134**(2A):A199
- J. Heo, W. Y. Cho, W. J. Chung. Sensitizing effect of Tm^{3+} on $2.9 \mu\text{m}$ emission from Dy^{3+} -doped $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$ glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **212**(2-3):151~156
- B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3):750~761
- G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *Chem. Phys.*, 1962, **37**:511~520
- S. Tanabe. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **259**(1-3):1~9
- Dai Shixun, Yang Jianhu, Li Shunguang *et al.*. Luminescence of Tm^{3+} -doped tellurite glass pumped at 793 nm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(1):105~108
戴世勋, 杨建虎, 李顺光等. 793 nm 抽运下的掺 Tm^{3+} 碲酸盐玻璃的发光特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(1):105~108
- J. L. Doualan, S. Girard, H. Haquin *et al.*. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at $1.8 \mu\text{m}$ [J]. *Opt. Materials*, 2003, **24**(3):563~574
- Y. B. Shin, W. Y. Cho, J. Heo. Multiphonon and cross relaxation phenomena in Ge-As (or Ga)-S glasses doped with Tm^{3+} [J]. *J. Non-Cryst. Solides*, 1996, **208**(1-2):29~35

- 18 K. X. Wei. Synthesis and characterization of rare earth doped chalcogenide glasses[D]. New Jersey: The State University of New Jersey, 1994. 122
- 19 H. Lin, E. Y. B. Pun, X. R. Lin. Er^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ glass for infrared and upconversion applications [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **283**(1-3):27~33
- 20 T. Schweizer, B. N. Samson, J. R. Hector. Infrared emission and ion-ion interactions in thulium- and terbium- doped gallium lanthanum sulphide glass [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(2):308~316
- 21 I. R. Martin, V. D. Rodriguez, R. Alcalá *et al.*. Cross-relaxation for Tm^{3+} ions in indium-based glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **161**(2):294~296
- 22 Li Maohe, Hu Hefang, Qi Changhong. A method to calculate the emission cross section of rare-earth ions [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(5):626~629
李毛和, 胡和方, 祁长鸿. 一种稀土离子发射截面的计算方法 [J]. *光学学报*, 2001, **21**(5):626~629
- 23 C. C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead *et al.*. Spectra properties of Er^{3+} -doped gallium lanthanum sulphide glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **208**(1-2):56~63