

文章编号:1004-4213(2010)07-1163-6

Er³⁺ 掺杂新型 GeS₂-In₂S₃-CsI 玻璃上转换光谱性质研究*

邓圣伟¹, 徐铁峰^{1†}, 戴世勋^{1,2}, 聂秋华¹, 王训四¹, 沈祥¹, 章向华^{1,3}

(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, 西安 710119)

(3 法国雷恩 1 大学 玻璃与陶瓷国家实验室, 雷恩 35042 法国)

摘 要:用熔融淬冷法制备了掺 Er³⁺ 的 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI(mol%) 硫卤玻璃样品, 测试了样品的热学稳定性、喇曼光谱、吸收光谱以及上转换光谱, 分析了 Er³⁺ 离子在该玻璃中的上转换发光机理. 应用 Judd-Ofelt 理论计算分析了 Er³⁺ 离子在该样品中的强度参量 Ω_t ($t=2, 4, 6$)、自发辐射跃迁几率 A 、荧光分支比 β 以及辐射寿命 τ_{rad} 等光谱参量. 在 980 nm LD 泵浦激发下, 首次在该种玻璃中观察到强烈的绿光 (526 nm、549 nm), 分别对应于 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁, 其中 549 nm 处绿光较强. 549 nm 处上转换荧光寿命为 0.34 ms, 量子效率为 69%. 同时研究了绿光 (526 nm、549 nm) 上转换发光强度随泵浦激发功率的变化, 其发光曲线拟合斜率分别为 1.71 和 2.03, 表明绿光是双光子吸收过程. 研究结果表明: 掺 Er³⁺ 的 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 硫卤玻璃是一种上转换绿光激光器的潜在基质材料.

关键词: 硫卤玻璃; 荧光; 上转换; Er³⁺

中图分类号: TQ171; O43

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103907.1163

0 引言

蓝绿光波段激光在光数据传输、高密度光储存、激光打印、视频显示、光通信、生物医学诊断等领域有广阔的应用前景, 而稀土离子掺杂玻璃材料的上转换发光是实现短波长固体激光器蓝绿光输出的有效途径之一^[1-2], 由此, 引起人们广泛地重视, 成为研究热点^[3-5]. Er³⁺ 离子在可见波段有重要的蓝光、绿光和红光发射, 分别对应着 Er³⁺ 的 $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁, 并且 Er³⁺ 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 和 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁吸收对应商用化的 800 nm 和 980 nm 半导体激光器. 丰富的可见光谱和廉价的激发源使 Er³⁺ 离子作为上转换活性离子得到了广泛关注^[3]. 上转换发光的基质材料要求声子能量低、化学稳定性强、热稳定性能好等^[5-7]. 在众多的玻璃基质材料中: 低声子能量的氟化物玻璃受到了科研工作人员的广泛关注, 但是由于其化学稳定性差、强度低、存在色心吸收等因素, 使其在实际应用中受到限制^[8]; 硝酸盐玻璃具有制

备工艺简单、热稳定性和化学稳定性好等优点, 但其声子能量大, 上转换发光效率低^[8]. 因此, 寻求一种合适的基质材料, 对于实现高效上转换发光以至于获得实际应用显得非常必要. 研究发现, 硫系玻璃是制备上转换激光器和光纤放大器的最佳候选材料之一, 因为它们具有较低的声子能量, 使掺杂其中的稀土离子在上转换光波段无辐射跃迁几率大大降低, 与此同时, 硫系玻璃较高的折射率和较大的振子强度使得稀土离子的受激发射截面较大, 从而有望更容易实现高效的上转换荧光输出. 在已报道过的硫系玻璃中, GeS₂-In₂S₃ 玻璃具有应用于激光器和光纤放大器的潜能^[9]. 在该玻璃中增添 Cl、Br 和 I 离子, 能够扩展玻璃的带隙, 从而使得可见光透过区向短波长移动^[10]. 扩展了可见光波段范围, 有利于可见光波段主动离子高效抽运, 更有利于实现高效的上转换可见光输出.

本文采用熔融淬冷法制备了掺 Er³⁺ 的 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI(mol%) 硫卤玻璃样品, 在 980 nm LD 泵浦激发下, 首次在该种玻璃中观察到强烈的上转换绿光. 研究了样品的吸收光谱和上转换光谱, 并讨论了 Er³⁺ 离子的上转换发光机理, 应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Er³⁺ 离子的光谱参量, 分析了上转换发光强度与泵浦激发功率的关系.

* 国家自然科学基金 (60878042)、中国博士后基金 (20080430204) 和浙江省自然科学基金 (Y407253) 资助

† Tel: 0574-87600947 Email: xutiefeng@nbu.edu.cn

收稿日期: 2009-11-17

修回日期: 2010-01-11

1 实验

采用传统的熔融淬冷法制备掺 Er^{3+} 的 $80\text{GeS}_2-10\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ (mol%) 硫卤玻璃, 以 1.5 mol% Er_2S_3 形式掺入. 玻璃组分分别以 Ge(纯度 5N)、In(纯度 5N)、S(纯度 5N)、CsI(纯度 3N) 和 Er_2S_3 (纯度 3N) 形式引入, 按化学计量配比精确配置 8 g, 装入预处理过的石英试管中, 采用德国莱宝 PT50 机械及分子组合泵对试管抽真空, 当真空度为 10^{-3} Pa 以上时, 用氢氧焰对石英管进行封接. 将封接好的石英管放入摇摆炉中, 将炉温升至 950°C 后熔制 12 h, 取出在冰水中淬冷后放入退火炉中缓慢退火至室温. 将制备的玻璃加工成 $\Phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 两大面抛光的样品用于各项特性测试.

样品密度采用排水失重法测定; 样品的热稳定性采用型号为 CRY-2 的差热分析仪测试, 采用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末做标样, 升温速度为 10 K/min, 测试准确度为 $\pm 1^\circ\text{C}$; 喇曼光谱用美国 DeltaNa 公司 Advantage NIR 785 喇曼光谱仪测量, 激发波长为 785 nm; 样品折射率采用韩国 SAIRON 公司 SPA4000 型棱镜耦合仪测量, 其测量精确度为 ± 0.001 , 样品折射率为 2.156; 样品吸收光谱采用 PerKin-Elmer-Lamba 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量; 用法国 Jobin Yvon 公司的 TRIAX550 型荧光光谱仪测试样品的上转换光谱, 用 980 nm LD 作为激光源. 上转换荧光寿命测量采用 SCITEC 公司 Model300CD 的光学斩波器(脉冲频率为 20 Hz) 和美国 Agilent 公司 Infiniium 54833D 示波器, 通过荧光曲线衰减确定荧光寿命. 以上实验测试均在室温下进行.

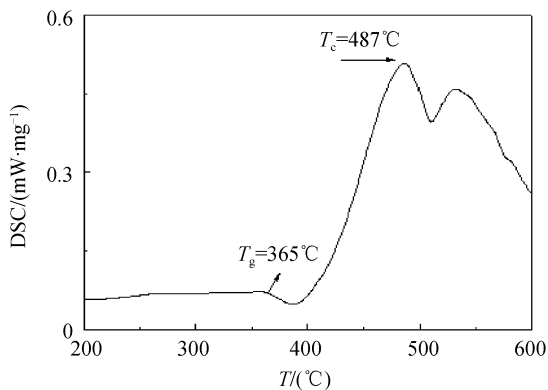


图 1 $80\text{GeS}_2-10\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ 的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curve of the prepared sample ($80\text{GeS}_2-10\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$)

2 结果与讨论

2.1 样品的热稳定性及喇曼光谱

玻璃的热稳定性通常采用玻璃的析晶开始温度

(T_c) 和玻璃转变温度 (T_g) 之间的差值 ΔT ($\Delta T = T_c - T_g$) 大小来衡量. ΔT 越大, 说明玻璃的热稳定性越好^[11], 越有利于光纤拉制. 一般而言, $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ 时, 玻璃的热稳定性较好. 图 1 为未掺杂玻璃样品的 DSC 曲线, 从图中可以看出玻璃样品的转变温度 (T_g) 为 365°C , 析晶开始温度 (T_c) 为 487°C , ΔT 为 122°C , 因此玻璃具有良好的热稳定性, 抗析晶能力强, 保证在光纤拉制过程中不出现析晶现象, 这对于高强度低损耗光纤的制备非常有利. 图 2 为未掺杂基质玻璃的喇曼光谱. 从图中可以看出喇曼峰位于 315 、 344 和 410 cm^{-1} , 分别归属于 $\text{InS}_{4-x}\text{I}_x$ 结构单元振动、 GeS_4 对称伸缩振动 (ν_1) 和 S-S 键或多 S 键振动^[12]. 可以看出基质玻璃的最大声子能量 ($\hbar\omega_{\text{max}}$) 约为 410 cm^{-1} , 与硝酸盐氧化物玻璃 ($\hbar\omega_{\text{max}} \approx 750\text{ cm}^{-1}$)、ZBLAN 氟化物玻璃 ($\hbar\omega_{\text{max}} \approx 600\text{ cm}^{-1}$) 相比具有更低的声子能量.

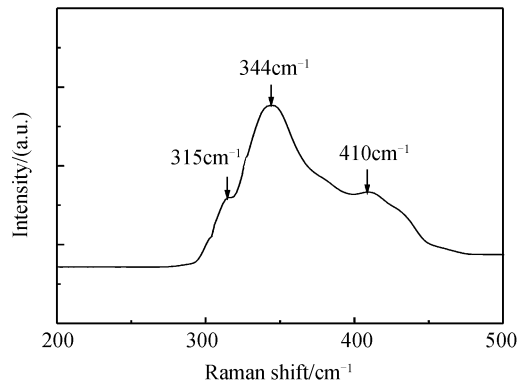


图 2 未掺杂 $80\text{GeS}_2-10\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ 玻璃样品喇曼光谱
Fig. 2 Raman spectra of the prepared sample ($80\text{GeS}_2-10\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$)

2.2 吸收光谱和 Judd-Ofelt 光谱参量

图 3 为在室温下测定的掺 Er^{3+} 玻璃样品的吸收光谱, 在 $350 \sim 2000\text{ nm}$ 范围内的吸收带主峰分别位于 1539 nm 、 984 nm 、 810 nm 、 660 nm 、 546 nm 和 526 nm , 分别对应于 Er^{3+} 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级到激发态 $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^2\text{H}_{11/2}$ 的吸收跃

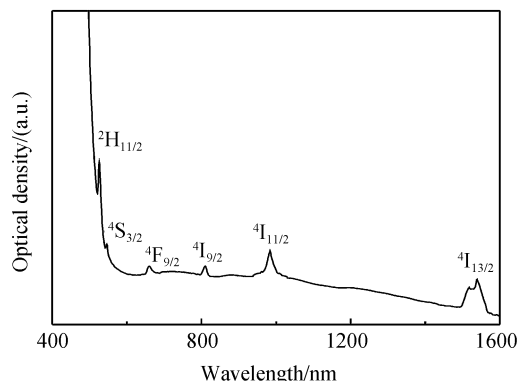


图 3 掺 Er^{3+} $80\text{GeS}_2-10\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ 玻璃的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectrum of Er^{3+} -doped $80\text{GeS}_2-10\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ glass

迁.从图中还可以看出,基质玻璃的紫外吸收截止波长位于 500 nm 附近,所以 Er³⁺ 离子由基态向更高能级(例如:⁴F_{7/2}等能级)跃迁的吸收带无法在吸收光谱中显示.

根据吸收光谱和折射率数值,应用 Judd-Ofelt 理论^[13,14]计算了样品中 Er³⁺ 离子的相关光谱参量.强度参量 Ω_t ($t=2,4,6$) 常用来分析玻璃基质的对称性、稀土离子与阴离子键的共价性等^[15],其中 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.计算得到 Er³⁺ 离子在样品中的强度参量分别为 $\Omega_2 = 6.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.47 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.93 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 与 Er³⁺ 掺杂其他基质玻璃的强度参量比较如表 1. 从表 1 可以看出,80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 玻璃的 Ω_2 值大于其他基质玻璃,表明该玻璃样品化学键的共价性较强.计算的均方根误差(δ_{rms})为 0.16×10^{-6} .

表 1 Er³⁺ 在不同基质玻璃中 Judd-Ofelt 强度参量的比较
Table 1 Comparisons of parameters in 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI glass and other glasses

Glass	$\Omega_2 /$ ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	$\Omega_4 /$ ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	$\Omega_6 /$ ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)
Fluorophosphate	2.90	1.63	1.26
Fluoride	2.90	1.27	1.11
Bimuthate	3.27	1.15	0.38
Silicate	4.23	1.04	0.61
Germanate	4.81	1.41	0.48
Aluminate	5.60	1.60	0.61
This work	6.81	1.47	0.93

表 2 列出了计算的玻璃样品中 Er³⁺ 离子自发辐射跃迁几率 A , 荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} . 荧

表 2 Er³⁺ 在 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI

中自发辐射跃迁几率 A 、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad}

Table 2 Predicted spontaneous-radiative transition ratios and lifetimes of Er³⁺ in 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI glass

Transition	Wavelength/nm	A/s^{-1}	$\beta/(\%)$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1 539	367.23	100	2.72
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	984	420.42	78.3	1.86
→ ⁴ I _{13/2}	2 734	116.4	21.7	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	810	358.6	80.3	2.24
→ ⁴ I _{13/2}	1 689	78.89	17.7	
→ ⁴ I _{11/2}	4 433	8.92	2.0	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	660	2 872.68	91.2	0.31
→ ⁴ I _{13/2}	1 136	186.42	5.9	
→ ⁴ I _{11/2}	1 975	82.21	2.6	
→ ⁴ I _{9/2}	3 552	9.15	0.3	
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	546	1 392.3	68.4	0.49
→ ⁴ I _{13/2}	849	502.05	24.6	
→ ⁴ I _{11/2}	1 232	47.15	2.3	
→ ⁴ I _{9/2}	1 713	95.00	4.7	

光分支比反映了稀土离子某种能级间辐射跃迁产生荧光几率及发光的相对强弱,从表中可以看出 ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁荧光分支比 β 分别为 68.4% 和 91.2%, 说明 980 nm LD 泵浦下掺 Er³⁺ 的 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 玻璃很容易实现高效的绿光和红光发射.

2.3 上转换发光及其机理分析

图 4 为室温下测定的掺 Er₂S₃ (1.5 mol%) 的 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 玻璃样品 (GISI-1.5) 和 75TeO₂-15B₂O₃-10SiO₂-1.5 mol% Er₂O₃-2.5 mol% Yb₂O₃ 玻璃样品 (TBS-1.5) 的上转换光谱, 从图 4 可以看出, 在 980 nm LD 泵浦抽运下, 样品 (GISI-1.5) 辐射出很强的可见光, 其中心波长分别为 526 nm、549 nm 和 658 nm 的上转换荧光, 所对应的跃迁分别为: ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}、⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}, 其中 549 nm 处的绿光最强, 658 nm 处红光最弱(几乎消失). 这与过去报道的掺 Er³⁺ 硝酸盐玻璃 (TBS-1.5) 上转换发光不同(如图 4), 硝酸盐玻璃中红光发光强于绿光的发光^[17], 而在本样品中红光极弱, 绿光极强.

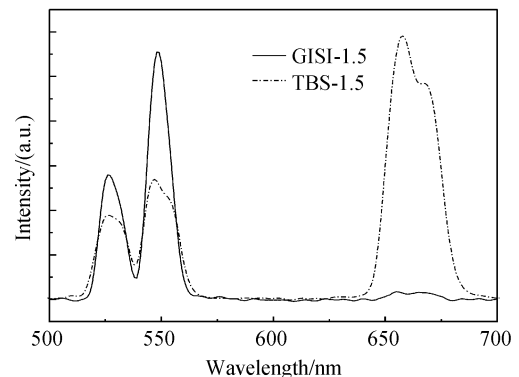


图 4 掺 Er³⁺ 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 玻璃 (GISI-1.5) 和硝酸盐玻璃 (TBS-1.5) 的上转换光谱 (980 nm 泵浦激发)

Fig. 4 Upconversion fluorescence spectrum of Er³⁺-doped 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI glass (GISI-1.5) and tellurite-based glass (TBS-1.5) under 980 nm laser excitation

上转换发光强度 I_{UP} 与抽运激光功率 I_{IR} 之间的关系为 $I_{\text{UP}} \propto I_{\text{IR}}^m$, 式中 I_{IR} 即输入红外激光的强度, m 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数目. 图 5 为 980 nm 激光激发下 Er³⁺ 掺 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 玻璃绿光 (526 nm、549 nm) 的发射强度与抽运功率的对数关系. 由图 5 可知, 样品的上转换荧光 526 nm 和 549 nm 曲线的斜率分别为 1.71 和 2.03. 可以推断上转换绿光 (526 nm、549 nm) 均为双光子吸收过程^[18].

结合 Er³⁺ 的能级图 6 讨论在 980 nm LD 泵浦激发下的上转换发光机理^[19]为:

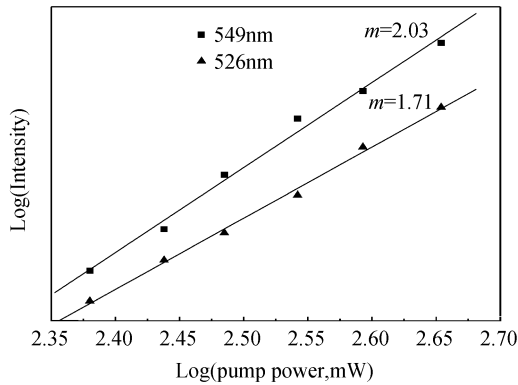
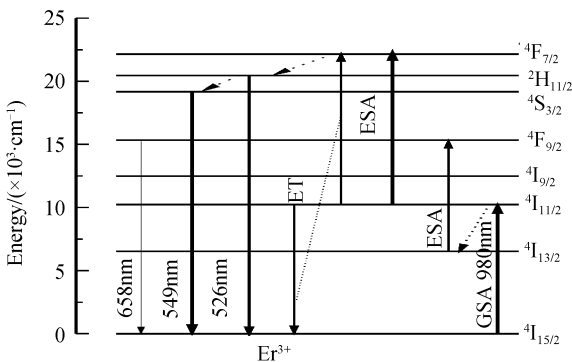


图5 上转换发光强度与泵浦功率的对数关系

Fig. 5 Log-Log plot for dependence of upconversion fluorescence intensity on excitation power under 980 nm laser excitation for Er^{3+} -doped 80GeS_2 - $10\text{In}_2\text{S}_3$ - 10CsI glass

1) 产生绿光过程: 处于 $^4\text{I}_{15/2}$ 基态 Er^{3+} 离子吸收泵浦光子通过基态吸收(GSA)跃迁至激发态 $^4\text{I}_{11/2}$, 由于能量近乎匹配, 处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 的 Er^{3+} 离子还可以再吸收泵浦光子通过激发态吸收(ESA)激发到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级, 还有一部分处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 激发态的离子通过交叉弛豫(CR)到能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{F}_{7/2}$; 由于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级与 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级间能量间隔较小, 处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子快速地无辐射弛豫至能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的离子数增加是由于与 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级之间的热平衡振动产生的, 当 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子跃迁回基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 时就分别发射出 526 nm 和 549 nm 绿光. 从图 6 可以看出, $^4\text{S}_{3/2}$ 与 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级间隔约为 $3\ 100\ \text{cm}^{-1}$. 氟化物玻璃最大声子能量一般为 $600\ \text{cm}^{-1}$, 因此, 在 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 多声子弛豫过程中, 氟化物玻璃中只需 5 个声子能量即可完成跃迁; 本文中样品的最大声子能量约为 $410\ \text{cm}^{-1}$, 需要 8 个声子能量才能完成跃迁, 因而有效地抑制了 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 非辐射跃迁, 从而实现了 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 高效上转换.

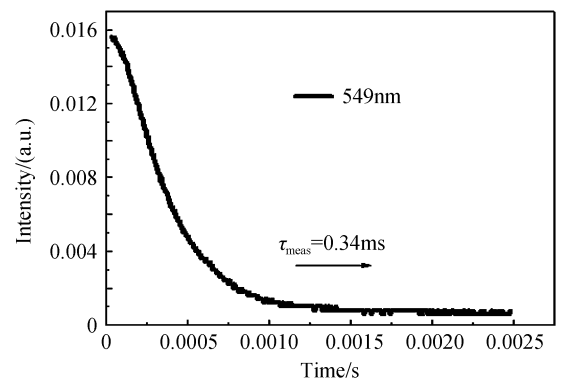
图6 Er^{3+} 的能级图Fig. 6 Energy level diagram of Er^{3+} -doped chalcogenide glass under 980 nm laser excitation

2) 位于 658 nm 处上转换红光来自于 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 实现 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级粒子数反转过程如下:

$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (非辐射跃迁), $^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^4\text{F}_{9/2}$ (ET), $^4\text{I}_{13/2} + \text{a photon} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (ESA). 基质玻璃低的声子能量有效地抑制了 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 多声子无辐射弛豫^[20], 而 $^4\text{I}_{11/2}$ 与 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级间隔较大使得无辐射跃迁概率较低, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级反转粒子数较少, 难以实现 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级粒子数反转, 因此, 产生微弱的红光.

2.4 上转换荧光寿命

图 7 为 980 nm 泵浦下 Er^{3+} 掺杂样品在 549 nm 绿光处的上转换荧光衰减曲线, 由衰减曲线经过指数 e 拟合而计算其上转换荧光寿命 (τ_{meas}) 为 0.34 ms, 其跃迁量子效率 η ($\eta = \tau_{\text{meas}} / \tau_{\text{rad}}$) 为 69%. 其上转换荧光寿命 (τ_{meas}) 和跃迁量子效率 η 都比碲酸盐玻璃和卤氧碲酸盐玻璃要高^[17]. 样品中高的量子效率源于玻璃基质较低的声子能量 ($410\ \text{cm}^{-1}$), 降低了多声子弛豫引起的能量损失. 当稀土离子掺杂浓度较低时, 从激发态产生的无辐射跃迁主要是由于稀土的电子与玻璃基质的晶格振动相互作用而产生的. 对于 Er_2S_3 掺杂浓度为 1.5 mol% 的样品而言, 其无辐射跃迁可视为主要多声子弛豫引起的, $^4\text{S}_{3/2}$ 能级多声子弛豫速率 (W_{mp}) 可由测量的荧光寿命 τ_{meas} 和辐射跃迁寿命 τ_{rad} 计算 ($W_{\text{mp}} = 1/\tau_{\text{meas}} - 1/\tau_{\text{rad}}$) 得到为 $900\ \text{s}^{-1}$ ^[17]. 对比文献^[17]报道的碲酸盐玻璃和卤氧碲酸盐玻璃中 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的 W_{mp} 值, 80GeS_2 - $10\text{In}_2\text{S}_3$ - 10CsI 基质玻璃中稀土离子的 W_{mp} 值较前者低 7 倍, 较后者低 4 倍. 因此, 在 80GeS_2 - $10\text{In}_2\text{S}_3$ - 10CsI 基质玻璃中有高的量子效率、低的多声子弛豫速率, 从而实现了高效上转换荧光输出.

图7 掺 Er^{3+} 80GeS_2 - $10\text{In}_2\text{S}_3$ - 10CsI 玻璃的上转换荧光衰减曲线Fig. 7 A upconversion fluorescence decay of Er^{3+} -doped 80GeS_2 - $10\text{In}_2\text{S}_3$ - 10CsI glass by laser diode operating at 980 nm

3 结论

用熔融淬冷法制备了掺 Er^{3+} 的 80GeS_2 - $10\text{In}_2\text{S}_3$ - 10CsI 硫卤玻璃样品, 应用 Judd-Ofelt 理论计算分析了 Er^{3+} 离子在玻璃样品中的强度参量

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} 。在 980 nm LD 泵浦激发下,首次在掺 Er³⁺ 的 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 玻璃中观察到强烈的绿光 (526 nm、549 nm), 分别对应于 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 的跃迁, 其中 549 nm 处绿光较强, 549 nm 处上转换荧光寿命为 0.34 ms, 量子效率为 69%。喇曼光谱测试表明 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 基质玻璃的最大声子能量约为 410 cm⁻¹。上转换发光机理主要是激发态吸收和能量转移, 且均为双光子吸收过程。研究结果表明: 80GeS₂-10In₂S₃-10CsI 玻璃作为 Er³⁺ 离子基质材料对实现上转换绿光输出是非常有利的。

参考文献

- [1] SONG Feng, CHEN Xiao-bo, ZHANG Guang-yin. Upconversion fiber laser doped with rare-earth yanions[J]. *Laser Optoelectronics Progress*, 1997, **36**(5): 1-5.
宋峰,陈晓波,张光寅. 掺稀土离子的上转换光纤激光器[J]. 激光与光电子学进展, 1997, **36**(5): 1-5.
- [2] NING Yong-qiang, YUAN Guang, LI Shu-wei, et al. A review of blue green laser[J]. *Physics*, 1995, **24**(4): 200-207.
宁永强,元光,李树玮,等. 蓝绿光激光器现状[J]. 物理, 1995, **24**(4): 200-207.
- [3] LIN H, PUN E Y B, MAN S Q, et al. Optical transitions and frequency upconversion of Er³⁺ ions in Na₂OCa₃Al₂Ge₃O₁₂ glasses[J]. *J Opt Soc Am B*, 2001, **18**(5): 602-609.
- [4] COLLINS S F, BAXTER G W, WADE S A, et al. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation[J]. *J Appl Phys*, 1998, **84**(9): 4649-4654.
- [5] TSUDA M, SOGA K, INOUE H, et al. Effect of Yb³⁺ doping on upconversion emission intensity and mechanism in Er³⁺/Yb³⁺-codoped fluorozirconate glasses under 800nm excitation[J]. *J Appl Phys*, 1999, **86**(11): 6143-6149.
- [6] TANABE S, YOSHII S, HIRAO K, et al. Upconversion properties, multiphonon relaxation, and local environment of rare-earth ions in fluorophosphates glasses[J]. *Phys Rev B*, 1992, **45**(9): 4620-4625.
- [7] SHOJIYA M, TAKAHASHI M, KANNO R, et al. Upconversion luminescence of Er³⁺ in chloride glasses based on ZnCl₂ or CdCl₂[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **65**(15): 1874-1876.
- [8] XIAO Kai, YANG Zhong-min, FENG Zhou-ming. Upconversion luminescence mechanisms of Er³⁺-doped barium gallo germanate glasses[J]. *Chin Phys Soc*, 2007, **56**(6): 3178.
肖凯,杨中民,冯洲明. Er³⁺离子掺杂钡镓锗玻璃上转换发光机理研究[J]. 物理学报, 2007, **56**(6): 3178.
- [9] DONG Guo-ping, TAO Hai-zheng, CHU Sai-sai, et al. Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of GeS₂-In₂S₃ chalcogenide glasses [J]. *Opt Commun*, 2007, **270**(3): 373-378.
- [10] XU Y, YANG G, WANG W, et al. Formation and properties of the novel GeSe₂-In₂Se₃-CsI chalcogenide glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, **91**(3): 902.
- [11] FENG X, TANABE S, HANADA T. Spectroscopic properties and thermal stability of Er³⁺ Doped germanotellurite glasses broadband fiber amplifiers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, **84**(1): 165-171.
- [12] MAO Shun, TAO Hai-zheng, ZHAO Xiu-jian, et al. Microstructure and thermal properties of the GeS₂-In₂S₃-CsI glassy system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(12-13): 1298-1302.
- [13] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J Chem Phys*, 1962, **37**(3): 511-520.
- [14] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys Rev*, 1962, **127**(2): 750-761.
- [15] TANABE S. Photochemical reactions of Ge-related defects in 10GeO₂-90SiO₂ glass prepared by sol-gel process[J]. *J Non-Cry Solids*, 1999, **259**(1): 149-155.
- [16] XU S Q, YANG Z M, DAI S X, et al. Spectral properties and thermal stability of Er³⁺-doped oxyfluoride silicate glasses for broadband optical amplifier[J]. *J Alloys Compd*, 2003, **361**(2): 313.
- [17] JIANG Zhong-hong, LIU Yue-hui, DAI Shi-xun. Novel optical functional glasses [M]. 1st ed. Beijing, Chemical Industry Press, 2008: 89-92.
姜中宏,刘粤惠,戴世勋. 新型光功能玻璃[M]. 北京:化学工业出版社, 2008: 89-92.
- [18] HUANG Li-hui, LIU Xing-ren, WU Xu, et al. Infrared and visible luminescence properties of Er³⁺ and Yb³⁺ ions codoped Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glass under 978 nm diode laser excitation[J]. *J Appl Phys*, 2001, **90**(11): 5550-5553.
- [19] LIN H, MEREDITH G, JIANG S, et al. Optical transitions and visible upconversion in Er³⁺-doped niobic tellurite glass [J]. *J Appl Phys*, 2003, **93**(1): 186.
- [20] SCHWEIZER T, BRADY D J, HEWAK D W. Fabrication and spectroscopy of erbium doped gallium lanthanum sulphide glass fibres for mid-infrared laser applications[J]. *Opt Exp*, 1997, **1**(1): 102.

Investigation on Upconversion Spectroscopic Properties of Er^{3+} -doped Novel GeS_2 - In_2S_3 - CsI Glass

DENG Sheng-wei¹, XU Tie-feng¹, DAI Shi-xun^{1,2}, NIE Qiu-hua¹, Wang Xun-si¹,
SHEN Xiang¹, ZHANG Xiang-hua^{3,1}

(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 Science, Xi'an 710119, China)

(3 Laboratoire de Verres et Ceramiques, Universite de Rennes 1, Rennes 35042, France)

Abstract: Er^{3+} -doped 80GeS_2 - $10\text{In}_2\text{S}_3$ - 10CsI (mol%) chalcogenide glass was fabricated by melt-quenching technique. The thermal stability, Raman spectra, absorption spectra, upconversion emission spectra of glass samples were measured, and upconversion mechanisms of Er^{3+} in the glass were analyzed. The intensity parameters ($\Omega_t, t=2, 4, 6$), spontaneous transition probabilities (A), fluorescence branching ratios (β), and radiative lifetimes (τ_{rad}) were calculated by using the Judd-Ofelt theory. Under 980 nm diode laser excitation, intense emission bands centered at 526 nm and 549 nm corresponding to the transitions of ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectively, were observed for the first time in this glass, and intensity of 549 nm green light is more stronger. For 549 nm emission band, the upconversion fluorescence lifetime is 0.34 ms, and the quantum efficiency is 69%. The dependence of visible emission intensities upon excitation intensity was examined. A plot of $\log I_{\text{UP}}$ vs $\log I_{\text{IR}}$ yields two fitted lines with slope 1.71 and 2.03, respectively, which indicates a two-photon process for green emission. Results suggest that Er^{3+} -doped 80GeS_2 - $10\text{In}_2\text{S}_3$ - 10CsI chalcogenide glass may be a potential host material for upconversion green lasers.

Key words: Chalcogenide glass; Fluorescence; Up-conversion; Erbium ions



DENG Sheng-wei was born in 1978. Now, he is pursuing his M. S. degree at College of Information Science and Engineering, Ningbo University, and his research interests focus on optical fiber communications.



XU Tie-feng was born in 1962, and received his Ph. D. degree in condensed physics from Zhejiang University in 1998. Now he is a professor in optical communication technology at Ningbo University, and his research interests focus on optical fiber communications.