

文章编号:1004-4213(2010)08-1466-6

Er³⁺ 掺杂 Ge-Ga-S-KBr 硫卤玻璃的中红外 发光和多声子弛豫的研究*

黄正裕^{1,2}, 戴世勋¹, 孙高海³, 徐铁峰¹, 聂秋华¹, 沈祥¹, 王训四¹

(1 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

(2 中国人民解放军海军 91765 部队, 浙江 温州 325011)

(3 中国人民解放军海军蚌埠士官学校 信息技术系, 安徽 蚌埠 233012)

摘 要:为了获得能输出中红外荧光的理想基质玻璃,用熔融急冷法制备了系列不同 Er³⁺ 离子掺杂浓度的 Ge-Ga-S-KBr 硫卤玻璃,测试了样品折射率、吸收光谱、中红外荧光光谱.通过吸收光谱计算了 Er³⁺ 离子吸收谱线的振子强度,应用 Judd-Ofelt 理论计算分析了 Er³⁺ 离子在 Ge-Ga-S-KBr 硫卤玻璃中的强度参量 Ω_i ($i=2,4,6$)、自发辐射跃迁几率 A 、荧光分支比 β 等光谱参量.研究了 808 nm 激光抽运下样品中红外荧光特性与掺杂浓度之间变化关系,并用 Fuchbauer-Ladenburg 公式分别计算了 2.8 μm 处的受激发射截面.结果表明,在 808 nm 激光抽运下观察到了 2.8 μm 中红外荧光,对应于 Er³⁺: $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁,当 Er³⁺ 离子掺杂浓度从 0.4 wt% 增加到 1.0 wt% 时,中红外荧光强度相应增加,计算的 Er³⁺: $^4I_{11/2}$ 能级的多声子弛豫速率为 37 s⁻¹.

关键词:中红外发光;硫卤玻璃;稀土掺杂;铟离子

中图分类号:TQ171

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103908.1466

0 引言

中红外光源在民用(化工过程控制、地球遥感控制等)和军事(激光雷达、红外遥感等)有着潜在的重要应用前景,已成为研究的热点^[1].由于稀土离子在低声子能量的无机固体材料里中红外波段能级跃迁的多声子弛豫速率大大降低,从而使中红外辐射跃迁成为可能.目前稀土离子掺杂的低声子能量基质硫系玻璃、卤化物晶体及光纤已成为获得中红外光源的研究热点^[2-4].硫系玻璃较低的声子能量($<350\text{ cm}^{-1}$)大大降低了掺杂其中的稀土离子无辐射跃迁几率,同时硫系玻璃具有较高的折射率和较大的振子强度使得稀土离子具有较高的受激发射截面^[5].能产生 2~5 μm 中红外跃迁的稀土离子主要包括 Er³⁺、Dy³⁺、Pr³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺^[6].1997 年 Schweizer T 等人^[7]首次在 Er³⁺ 掺杂的 70Ga₂S₃·30La₂S₃ 玻璃中观察到了 3.6 μm 中红外荧光发射, Virginie Moizan 等人^[8]研究了单掺杂 Er³⁺: Ga₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅ 玻璃的 4.5 μm 中红外荧光光谱特性.

Yong Gyu Choi 等人^[9]研究了 Er³⁺/Tm³⁺ 共掺: Ge-Ga-As-S 玻璃的中红外荧光光谱特性.目前,张鹏君等人^[10]研究了 Tm³⁺ 掺杂 Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅ 玻璃的光谱性质,观察到了 1.48 μm 近红外荧光发射.黄健等人^[11]研究了 Dy³⁺ 掺杂 Ge-Ga-Se-CsI 玻璃的光谱性质,观察到了 1.33 μm 近红外荧光发射.但 Er³⁺ 离子掺杂硫系玻璃的中红外荧光特性与掺杂浓度之间的关系至今还未见报道.另外一方面,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里不仅可以提高稀土离子的溶解性和使玻璃基质稳定,并能降低其中红外波段能级跃迁时的多声子弛豫率^[12].

硫系玻璃由于其制备工艺较为复杂,目前国内具有制备硫系玻璃的单位较少,因此国内有关于硫系玻璃的研究也相对较少.本文选取了 Ge-Ga-S-KBr 玻璃作为铟离子的掺杂基质材料,研究了不同 Er³⁺ 离子掺杂浓度的 Ge-Ga-S-KBr 玻璃在 808 nm 激光抽运下的 Er³⁺: $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级跃迁对应的 2.8 μm 中红外波段的发光特性.

1 实验

选取 70GeS₂-14Ga₂S₃-16KBr (mol%) 组分玻璃为研究对象,其中 Ge、Ga、S 均以单质形式加入, KBr 为商用化合物成品,其纯度均为 5N,外加

* 国家自然科学基金(60878042、60978058)、中国博士后基金(20080430204)、浙江省自然科学基金(Y407253)和中科院和宁波大学王宽诚幸福基金资助

Tel:0574-87600935 Email:huangzhengyu1984@163.com

收稿日期:2009-12-24

修回日期:2010-03-10

0.4 wt%、0.6 wt% 和 1.0 wt% 的 Er₂S₃ (纯度为 3N), 分别记为 GGSEr-1、GGSEr-2 和 GGSEr-3. 按化学计量配比精确计算, 在充满氩气的手套箱中按设计配比各称取原料 20 g, 经充分混合后装入经过脱羧基处理的石英玻璃管中, 采用德国莱宝 PT50 型真空泵对石英玻璃管进行抽真空, 当真空度达 2×10^{-3} Pa 后用氢氧焰封管, 再放入摇摆炉中进行熔制. 将炉温缓慢升到 950 °C, 保温 12 h 以上确保熔融物的均匀性, 取出后放入水中淬冷. 最后放入退火炉中缓慢退火至室温. 将所制备的样品加工为 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的薄片, 双面抛光. 加工后的玻璃呈淡黄色, 透明度较好的双面光滑薄片.

采用阿基米德法, 用蒸馏水作为浸没介质测试样品密度. 采用韩国 SAIRON 公司 SPA-Lite 型棱镜耦合仪测量样品折射率, 测量波长为 632.8 nm; 采用 Perkin-Elmer- Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量样品的吸收光谱, 测试范围为 400~2 000 nm; 采用卓立汉光 Omni-3015 型红外单色仪(采用液氮制冷的 InSb 探测器)测量中红外荧光光谱, 抽运源为美国相干公司 Mira 900-D 型钛宝石飞秒激光器, 抽运波长为 808 nm, 抽运功率为 0.87 W. 以上所有测试均在室温下进行.

2 结果与分析

2.1 玻璃样品的密度及折射率

表 1 列出了样品的掺杂离子浓度、密度和折射率. 样品的折射率在 2.12 左右. 样品的密度和折射率随掺杂浓度的微小增加而略有增加.

表 1 玻璃样品的掺杂浓度、密度和折射率

Table 1 Doping concentration, density and refractive index of glass samples

Sample	GGSEr-1	GGSEr-2	GGSEr-3
Doping concentration/ ($\times 10^{20} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.339	0.518	0.796
Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.018	3.039	3.058
Refractive index	2.124 3	2.124 9	2.125 5

2.2 吸收光谱和跃迁振子强度

掺杂不同浓度 Er³⁺ 的硫卤玻璃的吸收光谱如图 1. 各吸收峰为 Er³⁺ 的 f-f 跃迁, 波长测量范围为 400~2 000 nm, 其光谱形状相似, 共存在六个明显的吸收峰, 吸收峰值波长分别为 1 536 nm、984 nm、806 nm、659 nm、548 nm 和 527 nm 分别对应从 Er³⁺ 基态 ⁴I_{15/2} 到激发态 ⁴I_{13/2}、⁴I_{11/2}、⁴I_{9/2}、⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}、²H_{11/2} 的吸收跃迁. 从图 1 中可以看出, 随着 Er³⁺ 离子浓度的增大, 样品的吸收强度越大. 另外, 在 500 nm 处基质的吸收明显加强, 说明在 500 nm 左右为本基质玻璃的截止频率. 根据吸收光谱确定的

Er³⁺ 离子相应的能级结构如图 2. Er³⁺ 离子实验振子强度 f_{exp} 可根据样品的吸收光谱由式(1)得到^[13]

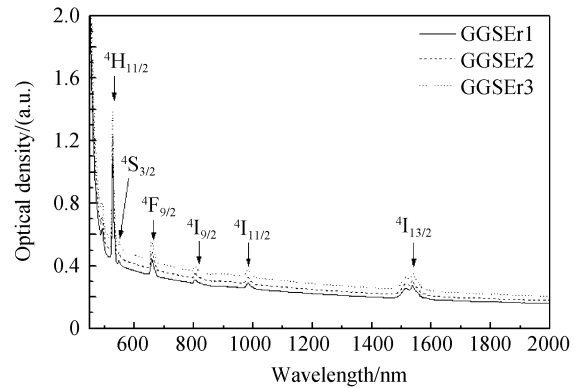


图 1 不同 Er³⁺ 离子掺杂浓度样品的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectrum of different Er³⁺ ion concentration in glasses sample

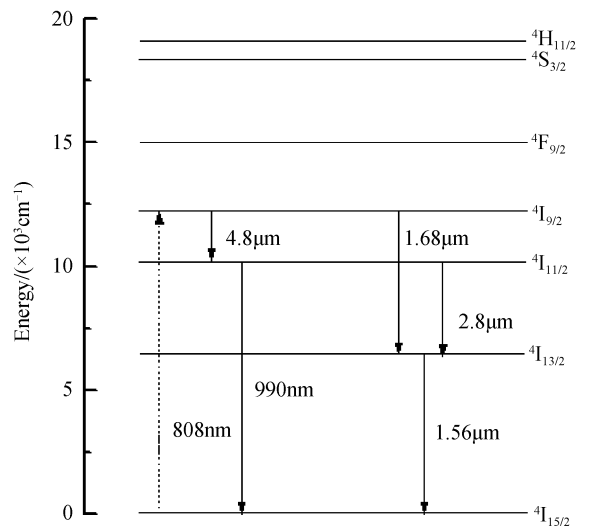


图 2 Er³⁺ 离子在 70GeS₂-14Ga₂S₃-16KBr 玻璃中的能级
Fig. 2 Energy level diagram of Er³⁺ in 70GeS₂-14Ga₂S₃-16KBr glass

$$f_{\text{exp}} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \lambda N_0} \int a(\lambda) d\lambda = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \lambda N_0} \times \frac{1}{0.43l} \int OD(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

式中 N_0 为单位体积 Er³⁺ 离子浓度, l 为样品厚度, e 为电子的电量, $a(\lambda)$ 为吸收系数, $OD(\lambda)$ 为光密度. 硫卤玻璃样品中 Er³⁺ 离子从基态 ⁴I_{15/2} 跃迁到各个激发态能级的跃迁实验振子强度如表 2.

按照 Judd-Ofelt 理论^[14-15], $4f^n$ 电子组态 SLJ 能级到 $S'L'J'$ 能级跃迁的谱线强度 $S_{JJ'}$ 为

$$S_{JJ'} = \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle 4f^N(S, L) \cdot J \parallel U^{(i)} \parallel 4f^N(S', L')J' \rangle|^2 \quad (2)$$

式中 $|\langle 4f^N(S, L)J \parallel U^{(i)} \parallel 4f^N(S', L')J' \rangle|^2$ 为约化矩阵元的平方, 基本不随基质而变化, 本文采用文献[16]中的数据. Ω_i 为谱线强度参量, 取决于基体材料的配位特性.

Er³⁺ 离子电偶极跃迁的理论振子强度 $f_{\text{cal}}[(S,$

表 2 Er³⁺ 离子在三组 Ge-Ga-S-KBr 玻璃中的振子强度
Table 2 Oscillator strength of Er³⁺ in three glass samples

Transition	Wave number/cm ⁻¹	Oscillator strength/(×10 ⁻⁶)	Doping concentration/(wt%)		
			0.4	0.6	1.0
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	6610	<i>f</i> _{exp}	1.343	1.486	1.879
		<i>f</i> _{cal}	1.323	1.471	1.861
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}	10219	<i>f</i> _{exp}	0.402	0.561	0.879
		<i>f</i> _{cal}	0.731	0.779	0.979
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	12378	<i>f</i> _{exp}	0.145	0.503	1.42
		<i>f</i> _{cal}	0.544	0.609	0.786
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	15245	<i>f</i> _{exp}	2.903	3.11	3.58
		<i>f</i> _{cal}	2.749	3.089	3.99
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}	19256	<i>f</i> _{exp}	16.029	16.107	19.97
		<i>f</i> _{cal}	15.953	16.055	19.95

$L)J; (S'L')J'$]由式(3)给出

$$f_{\text{cal}}[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{8\pi^2 m_e c (n^2 + 2)}{2h\lambda(2J+1)9n} \times S_{JJ'} \quad (3)$$

式中 m_e, c 分别为电子的质量、光速, λ 为谱线中心波长, n 为折射率, h 是普朗克常量, J 和 J' 分别为初态和末态的总角量子数. 三组玻璃样品中 Er³⁺ 离子从基态⁴I_{15/2}跃迁到各个激发态能级的跃迁计算振子强度如表 2, 可以看出, 振子强度基本随着 Er³⁺ 离子浓度的增大而增大.

2.3 Judd-Ofelt 光谱参量

根据吸收光谱和样品折射率数值, 应用 Judd-Ofelt 理论^[14-15]计算了样品中 Er³⁺ 离子的相关光谱参量 Ω_i ($i=2, 4, 6$) 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^[17], 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. 表 3 为计算的三种

掺杂浓度样品的光谱强度参量 Ω_i , 其数值范围为 $\Omega_2 = 6.75(\pm 0.22) \sim 8.33(\pm 0.22) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.65(\pm 0.12) \sim 2.37(\pm 0.12) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.75(\pm 0.05) \sim 1.05(\pm 0.05) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

由于稀土离子含量变化不大, 对基质结构的改变不大. 因此, 随着 Er³⁺ 离子浓度的从 0.4 wt% 增加到 1.0 wt%, Ω_i 值变化较小. 作为比较, 表 3 还列出其它三种玻璃基质中 Er³⁺ 离子的强度参量, 从表 3 中可以看出本文研究的 Ge-Ga-S-KBr 三组玻璃的 Ω_2 值较 Tellurite 玻璃^[18]和 ZBLAN 玻璃^[18]大, 说明 Ge-Ga-S-KBr 硫卤玻璃的化学键共价性较强. Ge-Ga-S-KBr 三组玻璃的 Ω_2 与 Ω_6 值与 Ge₂₅Ga₅S₇₀ 玻璃^[19]相近, 但是 Ω_4 明显降低. 因此, Er³⁺ 离子在 Ge-Ga-S-KBr 硫卤玻璃中的⁴I_{13/2}自发辐射几率 A 小于 Ge₂₅Ga₅S₇₀ 硫化物玻璃^[19], 而辐射寿命 τ_{rad} 则相反.

表 3 Er³⁺ 在不同基质玻璃中的 Judd-Ofelt 强度参量 Ω_i ($i=2, 4, 6$) 的比较

Table 3 Comparisons of parameters Ω_i ($i=2, 4, 6$) of Er³⁺ in different glass hosts

Glass	$\Omega_2 / (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 / (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	References
GGSEr-1	6.82(±0.22)	1.65(±0.12)	0.75(±0.05)	This work
GGSEr-2	6.75(±0.22)	1.84(±0.12)	0.84(±0.05)	This work
GGSEr-3	8.33(±0.22)	2.37(±0.12)	1.05(±0.05)	This work
Tellurite Glass	5.27	1.85	1.3	Reference ^[18]
ZBLAN	5.81	0.85	0.28	Reference ^[18]
Ge ₂₅ Ga ₅ S ₇₀	8.86	12.78	1.25	Reference ^[19]

表 4 列出了计算的 Ge-Ga-S-KBr 系列玻璃样品中 Er³⁺ 离子自发辐射几率 (A)、荧光分支比 (β). 根据 Er³⁺ 离子能级结构, 理论上在 1~5 μm 波长内可产生 1.68 μm (⁴I_{9/2}→⁴I_{13/2}), 4.8 μm (⁴I_{9/2}→⁴I_{11/2}), 2.8 μm (⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}), 1.56 μm (⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}) 四处荧光输出, 其 β 值分别为 ~17.9%, ~2.6%, ~16.2%, 100%. 从表 4 中可见, Ge-Ga-S-KBr 系列玻璃样品在理论上能产生中红外荧光输出. 另外, 稀土离子能级间隔能量的大小会影响荧光量子效率,

因此为了获得高的荧光量子效率, 稀土离子从某激发态能级向其紧相连低激发态能级辐射跃迁时要求至少 4~6 个声子参与跃迁, 而硫系玻璃较低的声子能量可以无辐射跃迁^[20]. 而在多声子弛豫中, 首先考虑的是基质材料的最大声子数的参与, 本文中选取的 70GeS₂-14Ga₂S₃-16KBr 基质玻璃最大声子能量 347 cm^{-1} , Er³⁺: ⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2} 与 ⁴I_{9/2}→⁴I_{11/2} 能级间的能量间隔分别为 3 660 cm^{-1} 和 2 275 cm^{-1} , 分别需要 11 和 7 个声子数, 而在较高声子能量的碲酸

表 4 掺 Er³⁺: Ge-Ga-S-KBr 玻璃中自发辐射跃迁几率, 荧光分支比
Table 4 Predicted spontaneous and radiative transition rates of Er³⁺ in Ge-Ga-S-KBr glasses

Transition	Wavelength/ μm	A/s ⁻¹			$\beta/(\%)$			
		GGSEr-1	GGSEr-2	GGSEr-3	GGSEr-1	GGSEr-2	GGSEr-3	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{11/2}	4.8	9.31	9.52	9.41	2.5	2.4	2.6	
	⁴ I _{13/2}	1.68	98.7	98.3	99.3	17.6	17.9	17.5
	⁴ I _{15/2}	0.81	456.1	456.9	455.6	79.9	79.7	79.9
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{13/2}	2.8	68.4	68.9	68.7	16.2	16.3	16.6	
	⁴ I _{15/2}	0.99	362.3	361.5	362.1	83.8	83.7	83.4
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1.56	432.5	433.2	434.1	100	100	100	

盐玻璃(750 cm⁻¹)中只需要 5 和 3 个声子能量即可完成跃迁. 因此, 硫化物玻璃材料可实现更高的中红外发射效率.

2.4 中红外荧光光谱

图 3 为 GGSEr-1, 2, 3 三组样品玻璃在 808 nm 激光抽运下的中红外荧光光谱. 从图 3 可知, 样品玻璃在 2.65~2.90 μm 中红外区域出现了一处荧光, 其峰值为 2.8 μm , 对应于 Er³⁺: ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 能级跃迁. 本文选取的 70GeS₂-14Ga₂S₃-16KBr 基质玻璃具有较低的声子能量, 这就使得 ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 能级跃迁过程中的多声子弛豫速率大大降低, 从而有

14Ga₂S₃-16KBr 硫卤基质玻璃中加入 KBr 有助于稀土离子的掺杂, 也能有效降低硫系玻璃在中红外波段时能级跃迁过程中的多声子弛豫率, 从而有利于中红外荧光的输出.

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异性能的重要参量. 而对于 Er³⁺: ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 跃迁产生的 2.8 μm 处荧光是由两个激发态能级之间的跃迁产生的, 很难测量激发态吸收数据, 其受激发射截面数值不能通过 McCumber(MC) 理论计算, 这里采用 Futchbauer-Ladenburg(FL) 理论进行计算^[23]

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{1}{8\pi c_0 n^2} (\beta/\tau_{\text{rad}}) \lambda^4 \frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (5)$$

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 是光速, $I(\lambda)$ 为随波长变化的荧光强度. 图 4 是利用式(5)计算 GGSEr-3 玻璃样品 2.8 μm 波段的受激发射截面, 从图中可以得到其峰值发射截面分别约为 $0.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 有效线宽为 450 nm 左右. 另外两组样品玻璃在 2.8 μm 处的峰值受激发射截面分别为 $0.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $0.69 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 从三组数据中可以看出 ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 能级跃迁发射截面随着 Er³⁺ 离子浓度的增加都有小幅度的增大, 但相对差别很小.

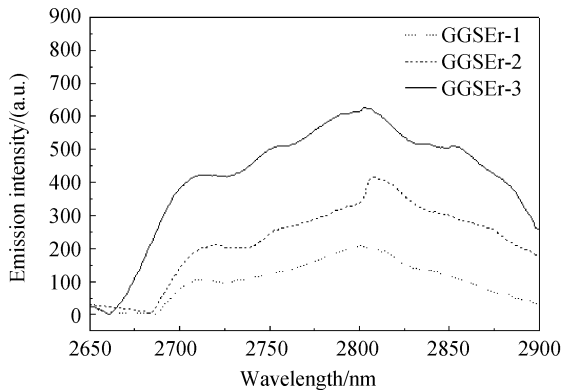


图 3 Er³⁺ 离子掺杂 GGSEr-1, 2, 3 玻璃样品在 808 nm 激光抽运下的中红外荧光光谱

Fig. 3 Mid-infrared emission spectra of Er³⁺ ion doped in Ge-Ga-S-KBr glasses

利于 2.8 μm 中红外荧光辐射的跃迁. 多声子弛豫速率 W_{mp} 与能量间隙 ΔE 的关系为^[21]

$$W_{\text{mp}} = B(1 - e^{-h\nu/kT}) \exp(-\alpha\Delta E) \quad (4)$$

式中 $h\nu$ 为玻璃基质声子能量, k 为玻尔兹曼常量, T 是温度, B 为取决于玻璃基质的常量, 而与稀土离子种类无关. 其中在硫系玻璃基质中, 数量级为 10^6 s^{-1} . α 是电子-声子结合强度相关的常量, 基本不随玻璃基质变化而变化. 采用文献^[22] 的数据, 计算 ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 跃迁的多声子弛豫速率是 37 s^{-1} , 占自发跃迁率的 68.4%, 可见在声子能量低的硫卤玻璃中, 非常有利于 2.8 μm 中红外荧光的发射. 随着掺杂稀土离子浓度的增加, 2.8 μm 中红外荧光光强随之增强, 没有出现浓度淬灭现象. 在 70GeS₂-

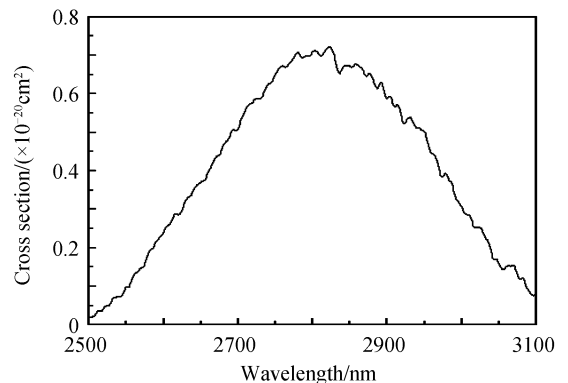


图 4 GGSEr-3 玻璃在 2.8 μm 受激发射截面

Fig. 4 2.8 μm emission cross section of GGSEr-3 glass

3 结论

利用样品玻璃的吸收光谱, 计算了 Er³⁺ 离子在

三组硫卤玻璃中的振子强度. 运用 Judd-Ofelt 理论计算 Er^{3+} 离子在 $70\text{GeS}_2\text{-}14\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}16\text{KBr}$ 玻璃中的强度参量 Ω_i 其数值范围为 $\Omega_2 = 6.75 (\pm 0.22) \sim 8.33 (\pm 0.22) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.65 (\pm 0.12) \sim 2.37 (\pm 0.12) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.75 (\pm 0.05) \sim 1.05 (\pm 0.05) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 在 808 nm 激光抽运下在中红外 2.8 μm 处波段有荧光输出. Er^{3+} 离子掺杂浓度从 0.4 增加到 1.0 wt% 过程中, 样品在中红外波段的荧光始终得到增强, 并未出现浓度淬灭现象. 在 $70\text{GeS}_2\text{-}14\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}16\text{KBr}$ 硫卤基质玻璃中加入 KBr 有助于稀土离子的掺杂, 也能有效降低硫系玻璃在中红外波段时能级跃迁过程中的多声子弛豫率, 从而有利于中红外荧光的输出. 运用 Futchbauer-Ladenburg 公式分别计算了三组样品玻璃在 2.8 μm 处的峰值受激发射截面分别为 $0.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $0.69 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $0.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 掺 Er^{3+} : $70\text{GeS}_2\text{-}14\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}16\text{KBr}$ 玻璃是输出中红外荧光的较理想基质玻璃.

参考文献

- [1] SOROKINA I T, VODOPYANOV K L. Solid-State mid-infrared laser sources[M]. New York: Springer, 2003: 219-255.
- [2] AGGARWAL I D, SHAW L B, SANGHERA J. Chalcogenide glass for mid-and longwave IR fiber lasers[C]. SPIE, 2005, **5709**: 242-245.
- [3] MOIZAN V, NAZABAL V, TROLES J, et al. Er^{3+} -doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: synthesis and rare earth spectroscopy[J]. *Opt Mater*, 2008, **31**(1): 39-46.
- [4] AGGARWAL I D, SANGHERA J S. Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL[J]. *J Optoelectron Adv Mater*, 2002, **4**(3): 665-678.
- [5] PENG B, FAN Z C, QIU X M, et al. A novel transparent vanadate glass for use in fiber optics[J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(7): 857-859.
- [6] DAI Shi-xun, PENG Bo, SHEN Xiang, et al. 3~5 μm Mid-infrared light in chalcogenide glass materials research[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(Sup1): 239-242.
戴世勋, 彭波, 沈祥, 等. 3~5 μm 中红外发光的硫系玻璃材料研究进展[J]. *光子学报*, 2008, **37**(Sup1): 239-242.
- [7] SCHWEIZER T, HEWAK D W, SAMSON B N, et al. Spectroscopy of potential mid-infrared laser transitions in gallium lanthanum sulphide glass [J]. *Journal of Luminescence*, 1997, **72-74**: 419-421.
- [8] MOIZAN V, NAZABAL V, TROLES J, et al. Er^{3+} -doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy[J]. *Opt Mater*, 2008, **31**(1): 39-46.
- [9] CHOI Y G, KIM K H, LEE B J, et al. Emission properties of the Er^{3+} : $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ transition in Er^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -doped Ge-Ga-As-S glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **278**(1-3): 137-144.
- [10] ZHANG Peng-jun, DAI Shi-xun, XU Tie Feng, et al. Optical properties of Tm^{3+} -doped $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(Sup1): 104-107.
张鹏君, 戴世勋, 徐铁峰, 等. Tm^{3+} 掺杂 $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 玻璃光谱性质研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(Sup1): 104-107.
- [11] HUANG Jian, XU Tie Feng, DAI Shi Xun, et al. The spectroscopic properties of Dy^{3+} doped Ge-Ga-Se-CsI glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(Sup1): 26-29.
黄健, 徐铁峰, 戴世勋, 等. Dy^{3+} 离子掺杂的 Ge-Ga-Se-CsI 玻璃光谱性质研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(Sup1): 26-29.
- [12] BALDA R, MENDIOROZ A, FERNANDEZ J, et al. Laser spectroscopy and upconversion studies of Pr^{3+} doped halide modified sulfide glasses[J]. *Opt Mater*, 2001, **16**(1-2): 249-254.
- [13] YAO Lian-zeng, ZHANG Hai-feng, ZHANG Shu-zhen, et al. Luminescence spectral properties of $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ crystals[J]. *Chin J Lasers*, 1994, **21**(6): 513-516.
- [14] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys Rev*, 1962, **127**(3): 750-761.
- [15] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *Chem Phys*, 1962, **37**(3): 511-520.
- [16] WEBER M J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in LaF_3 [J]. *Phys Rev*, 1967, **157**(2): 262-272.
- [17] YANG Jian-hu, DAI Shi-xun, WEN Lei, et al. Spectroscopic properties and thermal stability of a new erbium-doped bismuth-based glass[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(2): 508-511.
杨建虎, 戴世勋, 温磊, 等. 掺铒铋酸盐玻璃的光谱性质和热稳定性研究[J]. *物理学报*, 2003, **52**(2): 508-511.
- [18] XU S Q, YANG Z M, DAI S X, et al. Spectral properties and thermal stability of Er^{3+} doped oxyfluoride silicate glass for broadband optical amplifier[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **361**(1-2): 313-319.
- [19] WU Yi, XU Tie-feng, NIE Qiu-hua, et al. Judd-Ofelt parameters and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$ glass [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, **29**(Sup. 1): 251-254.
吴怡, 徐铁峰, 聂秋华, 等. 掺 Er^{3+} : $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$ 玻璃的 Judd-Ofelt 参量与光谱性质[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, **29**(Sup. 1): 251-254.
- [20] RADEMAKER K, KRUPKE W F, et al. Optical properties of Nd^{3+} and Tb^{3+} -doped KPB_2Br_5 and RbPB_2Br_5 with low nonradiative decay[J]. *JOSA B*, 2004, **21**(12): 2117-2129.
- [21] IVANOVA T Y, MAN'SHINA A A, KUROCHKIN A V, et al. Er^{3+} to glass matrix energy transfer in Ga-Ge-S: Er^{3+} system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, **298**(1): 7-14.
- [22] SHOJIYA M, TAKAHASHI M, KANNO R. Optical transitions of Er^{3+} ions in ZnCl_2 -based glass[J]. *J of Appl Phys*, 1997, **82**(12): 6259.
- [23] YE C C, HEWAK D W, HEMPSTEAD M, et al. Spectra properties of Er^{3+} -doped gallium lanthanum sulphide glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **208**(10): 56-63.

Mid-infrared Emissions and Multiphonon Relaxation in Er³⁺-doped Chalcogenide Glasses

HUANG Zheng-yu^{1,2}, DAI Shi-xun¹, SUN Gao-hai³, XU Tie-feng¹,
NIE Qiu-hua¹, SHEN Xiang¹, WANG Xun-si¹

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

(2 The No. 91765 Unit of the People's Liberation Army Navy, Wenzhou, Zhejiang 325011, China)

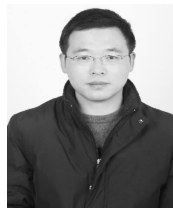
(3 Department of Information Technology, Bengbu Military Academy of the People's Liberation Army Navy, Bengbu, Anhui 233012, China)

Abstract: In order to output the ideal infrared fluorescence matrix glass, a serial of chalcogenide glasses based on Ge-Ga-S-KBr system doped with different Er³⁺ concentrations are synthesized by a melt-quenching technique. The refractive indexes, absorption spectra, mid-infrared emission spectra of samples are measured. The oscillator strengths of absorption lines of Er³⁺ ions are calculated using the absorption spectra. The intensity parameters (Ω_i , $i=2, 4, 6$), transition probabilities (A), branching ratios (β) are predicted for Er³⁺ ions in the samples using the Judd-Ofelt theory. The mid-infrared emission properties are investigated for the samples with the different Er³⁺ concentrations under 808 nm laser excitation. The 2.8 μm -emission cross-section is calculated using the theory of the Fuchbauer-Ladenburg. The results indicate that the fluorescence under 808 nm excitation with peak wavelength at 2.8 μm is due to the Er³⁺ : $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ transition. The intensity of the mid-infrared fluorescence is enhanced by increasing the concentration of the Er³⁺ from 0.4 wt% to 1.0 wt%. Multiphonon relaxation rate is estimated to be 37 s⁻¹ for the Er³⁺ : $^4I_{11/2}$ level.

Key words: Mid-infrared luminescence; Chalcogenide glass; Rare earth ions doped; Er³⁺-ion



HUANG Zheng-yu was born in 1984. Now, he is pursuing for his M. S. degree, and his research interests focus on the rare-earth doped chalcogenide glasses.



DAI Shi-xun was born in 1974, and received his Ph. D. degree from Shanghai Institute of Optics and Precision Mechanics (SIOM), Chinese Academy of Sciences in 2003. He is now a professor, and his main research interests focus on optical materials and specialty optical fiber.