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

Pr^{3+}掺杂Ge-Ga-Se-CsI硫卤玻璃性能及光纤制备

汪俊，冯赞，吴国林，汪金晶，焦凯，王弦歌，刘佳，梁晓林，徐铁松，钟明辉，肖晶，赵浙明，刘自军，刘永兴，王训四

引用本文:
汪俊, 冯赞, 吴国林, 等. Pr^{3+}掺杂Ge-Ga-Se-CsI硫卤玻璃性能及光纤制备[J]. 发光学报, 2020, 41(11): 1343-1350.
WANG Jun, FENG Zan, WU Guo-lin, et al. Pr^{3+} Doped Ge-Ga-Se-CsI Chalcohalide Glass and Fiber Preparation[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(11): 1343-1350.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CJL.20200223

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Er3+掺杂硫系玻璃微球在980 nm激光泵浦下的荧光特性

Fluorescent Characteristics of Er3+ Doped Chalcogenide Glass Microsphere Under 980 nm LD Pumping

发光学报. 2014, 35(4): 454-459 https://doi.org/10.3788/fgxb20143504.0454

Ho3+/Yb3+共掺氟氧化物玻璃陶瓷的上转换发光特性

Up-conversion Luminescence Properties of Ho3+/Yb3+ Co-doped Glass Ceramic

发光学报. 2019, 40(7): 857-864 https://doi.org/10.3788/fgxb20194007.0857

Ho3+:LiYF4晶体的中红外发光特性

Mid-infrared Emission Properties of Ho3+ Doped LiYF4 Single Crystals

发光学报. 2013, 34(6): 702-710 https://doi.org/10.3788/fgxb20133406.0702

Nd3+/Yb3+掺杂YNbO4粉末上转换发光特性

Up-conversion Luminescence Properties of Nd3+/Yb3+ Doped YNbO4 Powder

发光学报. 2017, 38(4): 435-441 https://doi.org/10.3788/fgxb20173804.0435

Er3+掺杂Na5Lu9F32单晶体的红外光学特性

Infrared Optical Properties of Er3+ Doped Na5Lu9F32 Single Crystal

发光学报. 2016, 37(10): 1189-1194 https://doi.org/10.3788/fgxb20163710.1189

文章编号：1000-7032(2020)11-1343-08

Pr^{3+} 掺杂 Ge-Ga-Se-CsI 硫卤玻璃性能及光纤制备

汪　俊[1,2]，冯　赞[1,2]，吴国林[1,2]，汪金晶[1,2]，焦　凯[1,2]，王弦歌[1,2]，
刘　佳[1,2]，梁晓林[1,2]，徐铁松[1,2]，钟明辉[1,2]，肖　晶[1,2]，
赵浙明[3*]，刘自军[1,2]，刘永兴[1,2]，王训四[1,2]

(1. 宁波大学信息科学与工程学院 高等技术研究院 红外材料及器件实验室，浙江 宁波　315211；
2. 浙江省光电探测材料及器件重点实验室，浙江 宁波　315211；　3. 嘉兴学院 南湖学院，浙江 嘉兴　314001)

摘要： 采用熔融淬冷法制备了两种浓度的 Pr^{3+} 掺杂 $GeSe_2$-Ga_2Se_3-CsI(GGC)硫卤玻璃。在 2.0 μm 激光激励下，比较了玻璃片(2 mm)和玻璃柱(6 mm)的荧光发射光谱。用 Judd-Ofelt 理论计算分析了 Pr^{3+} 掺杂 Ge-Ga-Se-CsI 硫卤玻璃的强度参数 Ω_i(i=2,4,6)和辐射寿命 τ_{rad} 等光谱参数。通过拟合衰变曲线，测得了玻璃的荧光寿命值(0.5% Pr^{3+}：3.08 ms)。所制备的光纤具备双包层结构，通过截断法得到光纤在 7.6 μm 处的最低损耗为 2.27 dB/cm。

关　键　词： 硫卤玻璃；Judd-Ofelt 理论；辐射寿命；光纤损耗
中图分类号： TN29　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.37188/CJL.20200223

Pr^{3+} Doped Ge-Ga-Se-CsI Chalcohalide Glass and Fiber Preparation

WANG Jun[1,2], FENG Zan[1,2], WU Guo-lin[1,2], WANG Jin-jing[1,2], JIAO Kai[1,2], WANG Xian-ge[1,2],
LIU Jia[1,2], LIANG Xiao-lin[1,2], XU Tie-song[1,2], ZHONG Ming-hui[1,2],
XIAO-Jing[1,2], ZHAO Zhe-ming[3*], LIU Zi-jun[1,2], LIU Yong-xing[1,2], WANG Xun-si[1,2]

(1. *Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technology, College of Information, Ningbo University, Ningbo* 315211, *China*;
2. *Key Laboratory of Photoelectric Detection Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo* 315211, *China*;
3. *Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing* 314001, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: zhaozheming_27@sina.com*

Abstract: Different series of Pr^{3+} doped $GeSe_2$-Ga_2Se_3-CsI(GGC) chalcogenide glass were prepared by a melt-quenching method. Under the excitation of 2.0 μm wavelength, the emission spectra of bulk glass (2 mm) and glass column(6 mm) were compared. The intensity parameter Ω_i (i=2, 4, 6) and radiative lifetime τ_{rad} of Pr^{3+} doped Ge-Ga-Se-CsI chalcogenide glass are calculated and analyzed by Judd-Ofelt theory. The fluorescence lifetime of the glass(0.5% Pr^{3+}: 3.08 ms) was measured by fitting the decay curve. The fabricated fiber has a double cladding structure, the fiber loss is measured by cut-back method and the minimum loss at 7.6 μm is 2.27 dB/cm.

Key words: chalcohalide glass; Judd-Ofelt theory; radiative lifetime; fiber loss

收稿日期： 2020-07-28；**修订日期：** 2020-08-17
基金项目： 国家自然科学基金(61705091,61875097,61627815)；浙江省自然科学基金(LY20F050010,LR18F050002)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(61705091,61875097,61627815); Natural Science Foundation of Zhejiang Province(LY20F050010,LR18F050002)

1 引 言

与其他玻璃系统相比,硫系玻璃具有高线性折射率($n>2$)、宽红外透明窗口(高达25 μm)和低声子能量(硫化物为400~450 cm^{-1})。高折射率导致稀土离子(REI)周围产生强的局部电场,从而产生高发射截面和吸收截面[1]。低声子能量可以减少多声子弛豫率(MPR),通常从可见波段到远红外波段都具有较高的透过率。但是,硫系玻璃的本征散射较高,材料色散零点波长较大。而卤化物玻璃因其低折射率和低色散值可以弥补硫系玻璃性能的不足,但其成玻性和化学稳定性差,且极易析晶[2-4]。硫卤玻璃是在硫系玻璃的基础上,通过引入卤素或卤化物,如KCl、CsCl、KBr、CsBr和CsI等碱金属及其他金属卤化物而制得的稳定玻璃,其结合了硫系玻璃和卤化物玻璃的优点,兼具有较高的非线性性能、较低的材料色散和较低的线性折射率等特点[5],且具有良好的稀土离子溶解能力,在硫卤玻璃中掺杂稀土离子(如Er^{3+}、Ho^{3+}、Dy^{3+}、Pr^{3+}、Tm^{3+}等)可以获得良好的中红外发光性能[6]。

寻找一种具有稀土高溶解性、低传输损耗、高发射效率、热机械性能优异和易于光纤化等优点的硫系玻璃,是一个具有挑战性的课题。据报道,目前可被拉制成光纤的重掺杂硫系玻璃主要是基于As-S、Ge-As(Sb)-Ga-S(Se)和Ga-La-S玻璃[7-10]。As_2S_3玻璃性能优异易于光纤化,但其REI溶解性能差(最大稀土溶解率小于3×10^{-4}),此外其转变温度(T_g)小于200 ℃,使得其工作温度相对较低,更为关键的是其含有大量As元素,环保性差。对于Ge-As(Sb)-Ga-S(Se)玻璃,REI的掺杂浓度限制在10^{-3}左右。Ga-La-S玻璃具有良好的稀土溶解性能,但其熔制温度较高(~1 050 ℃),不利于抑制熔融过程中石英管中的Si和O杂质,且其关键温度差$\Delta T=T_x-T_g\approx91$ ℃偏小(T_x是玻璃的结晶起始温度),从而也限制了光纤的拉制[11]。

众所周知,稀土元素Pr^{3+}的中红外受激辐射发光带可以从3.5 μm延伸到5.5 μm,宽波长范围的辐射在信号放大器、光谱应用、激光等领域具有广泛的应用。根据发射中红外荧光的稀土离子能级特性,Dy^{3+}的$^6H_{11/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$跃迁和$Pr^{3+}$的$^3H_5\rightarrow{}^3H_4$跃迁对应的激发光波长覆盖在4.5 μm附近,其中$Dy^{3+}$离子能够产生4.3 μm荧光量子效率最大的离子,但是其吸收效率和出光效率较低。相比之下,Pr^{3+}在2~5 μm波长范围包含很多能级的跃迁,荧光寿命比Dy^{3+}更长,量子效率也更高。因此本文将研究目标指向Pr^{3+}掺杂硫系玻璃中红外发光性能及光纤制备,以期能对中红外发光这一领域有所贡献。

由于稀土元素在玻璃中的特殊局部结构环境,普通玻璃对REI的溶解性能有限。得益于Ga的结构和化学特性[12],含Ga体系玻璃对稀土元素具有较高的溶解性,掺稀土的Ge-Ga-Se玻璃[10,13-15]在之前已被广泛研究,但其成玻性能较差,难于光纤化。卤化物/卤素的引入可改善含Ga硫系玻璃的成玻性能。相比于卤素单质,金属卤化物具有更好的稳定性,如CsI。首先,铯离子半径大,可以稳定玻璃网络中形成的复合阴离子,从而获得优良的玻璃形成能力。其次,碘离子的加入导致光学禁带的展宽和可见截止边向较短波长的连续移动,这将有利于在发光测量过程中选择泵浦源[16]。然而,随之而来的负面影响也很明显,即由于卤化物的吸湿性,导致了玻璃中的杂质浓度特别是H_2O、O—H和Se—H的浓度显著提高,玻璃在拉丝过程中由于玻璃中有大量的离子键而具有较高的结晶倾向[17],因此光纤制备困难。通过光纤制备工艺的不断改进和完善,本课题组先期实现了GeGaSe-CsI玻璃的光纤化。

本文针对GeGaSe-CsI玻璃体系,采用动态蒸馏的提纯技术制备了高纯度的玻璃,研究了该系列玻璃的稀土掺杂性能,比较玻璃的各项性质的影响,然后通过双包层挤压模具并结合新型挤压法制备了光纤预制棒,选择符合各项参数要求的组分来实现该玻璃体系的光纤化。拉制硫卤光纤采用氟乙烯丙烯共聚物(FEP)保护,以防止拉丝过程中卤化物的挥发并增强光纤的机械强度。最后测量了光纤损耗,并对其频谱透过特性进行了分析。

2 实 验

2.1 玻璃样品的制备

采用传统的熔融淬冷方法制备了一系列$GeSe_2$-Ga_2Se_3-CsI-Pr硫系玻璃样品。所用的原料Ge、Ga、Se和CsI纯度均为5N(99.999%)。此

外，Ge 和 Se 采用 Mg 作为除氧剂的蒸馏方法进一步提纯，在高纯石英管底部放置 Ga 和 CsI，蒸馏弯钩管中放置 Ge、Se、Mg，用电加热炉对石英管和蒸馏弯钩管加热以除去原料表面的水分，同时采用德国莱宝 PT50 型真空泵对石英管和弯钩管进行抽真空。10 mm 内径的石英管中装有 20 g 的原料，蒸馏后用氢氧焰封断石英管，保持管子中的真空状态；再放入蒸馏炉中进行高温蒸馏，其蒸馏温度约为 900 ℃。蒸馏结束后，将装有原料的石英管用氢氧焰封断，放入摇摆炉中充分熔制(900 ℃)12 h，摇摆速率为 2 ℃/min。熔制结束后，将石英管迅速插入冷水中进行淬冷脱壁处理，在 5 h 内退火至室温。用该方法制备了不同 Pr 浓度的同一组分和相同 Pr 浓度的不同组分的硫系玻璃。

2.2　玻璃样品的物理和光学性能测试

采用差示扫描量热法(DSC)对玻璃析晶温度(T_x)和玻璃的转变温度(T_g)进行了测定(TAQ2000)。利用分光光度计(Perkin-Elmer Lambda 950)获得了 0.4 ~ 2.5 μm 的可见光到近红外吸收光谱。玻璃的红外透过光谱用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380)测定，在 2.5 ~ 25 μm 范围内获得了红外透过光谱。用卓立汉光 Omni-λ3015 型红外单色仪(采用液氮制冷的 InSb 探测器)结合 FLS980 荧光光谱仪在室温下测量了近红外及中红外荧光光谱。用红外椭偏仪(IR-VASE MARK Ⅱ，J. A. Woollam 公司)测量了玻璃的折射率，并使用商业软件(RSOFT)计算了基模(FM)的色散。本实验使用截断法并利用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700)对光纤进行损耗测量，用精密光纤切割刀(FK11-LDF，kinetics，Inc.)切断光纤，在光学显微镜(Keyence，VHX-1000)下观察每个切口断面。光纤损耗(α)通过以下公式计算：

$$\alpha = 10 \times \lg\left(\frac{P_1}{P_2}\right)/L, \qquad (1)$$

其中 P_1 为输入功率，P_2 为输出功率，L 为光纤切断之后的长度。

2.3　光纤的制备

采用新型挤压法制备了双包层光纤预制棒。芯包比为 1∶6∶12 的预制棒由 9 mm 的芯玻璃棒、26 mm 的内包玻璃棒和 46 mm 的外包玻璃棒共同挤压而成。本实验中，外包层的 Ge-Sb-S 层用作保护层，以防止含卤化物的内包层玻璃和芯玻璃在空气中潮解。芯玻璃和内包层玻璃分别采用 $(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{18.5}$-$Pr_{0.5}$ 和 $(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{17}$-Pr_1。此外，在挤压过程中采用了氮气保护。将预制棒挂在国产自研拉丝机上，在氮气氛围下拉制贴合有聚合物保护的预制棒。拉制温度约为 450 ℃，拉丝速率为 0.2 m/min。所制备光纤采用双包层结构可提高激光泵浦效率，因为泵浦光耦合进入尺寸较大的内包层的容易度和效率要明显高于小尺寸的纤芯，而且内包层的泵浦光在传输过程中也会多次穿越纤芯，多次重复激发纤芯中的 Pr^{3+} 离子，同时保证了 Pr^{3+} 离子产生的荧光能被持续局限在纤芯中进行高效传输。

3　结果与讨论

不同组成和制备工艺的 GeGaSe-CsI(Pr)玻璃样品的物理参数见表 1。

表 1　GeGaSe-CsI(Pr)玻璃样品的物理和热性能

Tab. 1　Physical and thermal properties of GeGaSe-CsI(Pr) glass samples

Glass sample	Composition	T_g/℃	T_x/℃	ΔT/℃	Thickness/mm	Purified?
G1	$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{20}$	310	478	168	2	Yes
G2	$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{20}$	310	478	168	2	No
G3	$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{18.5}$-$Pr_{0.5}$	340	480	140	2	Yes
G4	$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{17}$-Pr_1	355	485	130	2	Yes
G5	$(GeSe_2)_{24}$-$(Ga_2Se_3)_{36}$-$(CsI)_{40}$	290	430	140	2	Yes
G6	$(GeSe_2)_{24}$-$(Ga_2Se_3)_{36}$-$(CsI)_{38.5}$-$Pr_{0.5}$	300	397	97	2	Yes

用差示扫描量热仪研究了 Ge-Ga-Se-CsI(Pr)玻璃样品的热性能。玻璃的热稳定性通常用 T_x 与 T_g 之差 ΔT 来评价，ΔT 值越高，说明玻璃的抗析晶能力越强。对于 G1 ~ G5 样品，ΔT 值大于 100 ℃，说明它们具有拉制成光纤的潜力。对于 G1 ~ G4 样品，T_g 和 T_x 均随 Pr 的掺杂而增大，而 ΔT 则随 Pr

的掺杂而减小。从表 1 可以看出,对于 G5 和 G6 这两个系列的玻璃,随着 Pr 的掺杂,T_g增大,T_x 减小,ΔT 急剧减小,不利于光纤的拉制。

图 1 为$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{20}$玻璃的拉曼光谱。由于拉曼光谱是研究非晶材料结构最常用的方法之一,我们常通过拉曼光谱测量来研究分子振动、转动[18]。在 Ge-Sb-Se-Ga-I 玻璃中,含镓结构单元的振动模式不明显。由于锗和镓原子量之间的微小差异,含镓结构单元的振动模式可能与含有锗的结构单元重叠[19]。150 ~ 225 cm^{-1}区域的宽带表示多个波段的叠加。200 cm^{-1}处的尖峰是由于角共享 $GeSe^{4/2}$四面体中 Ge—Se 键的对称伸缩振动[20]。235 ~ 320 cm^{-1}范围内的低强度带至少由 5 个重叠带组成:在 250 cm^{-1}处由于 Se_8 环[21],在 256 cm^{-1}处由于 Se_n 振动,在 266 cm^{-1}处由于 Se—Se 键振动[20,22],在 275 cm^{-1}和 307 cm^{-1}处由于 $GeSe_2$。

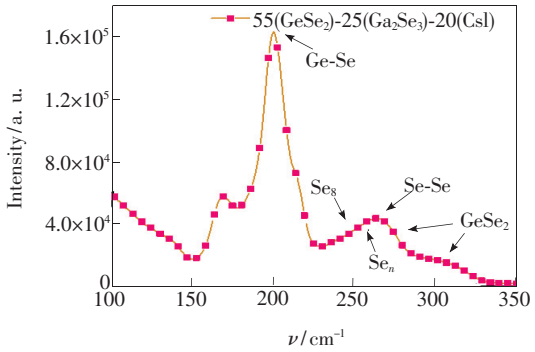

图 1 $(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{20}$玻璃的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of $(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{20}$ glass

$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{20}$玻璃在 2.5 ~ 18 μm 范围内的红外透过光谱如图 2 所示。在 G2 曲线中,出现了以 2.8,4.5,6.28,9.58,13 μm 为中心的 5 个主要吸收峰,分别对应玻璃中 O—H、Se—H、H_2O、Si—O 和 Ge—O 杂质的吸收。对于 $GeSe_2$-Ga_2Se_3-CsI 玻璃,与 O—H 杂质有关的吸收主要是由于卤化物 CsI 对水分非常敏感。在真空过程中通过加热除去挥发性氧化物杂质,并将 Mg 作为金属还原剂加入,然后将玻璃原料作为一个整体进行蒸馏和纯化。可以发现玻璃的透光率明显提高,基本消除了上述杂质的吸收。

图 3 为 G1、G3、G5 玻璃样品的透过光谱的对比。可以发现,随着卤化物含量的增加(从 20% 增加到 40%),样品的透过率从 4.8 μm 左右开始有所降低,且 O—H 和 H_2O 杂质的吸收峰强度明显增强;引入 Pr^{3+}离子的玻璃样品的透过率与未引入 Pr^{3+}离子的透过率相比明显降低,且杂质吸收峰的强度比未引入 Pr^{3+}离子玻璃样品的强度大,主要体现在 O—H 和 Se—H 峰。

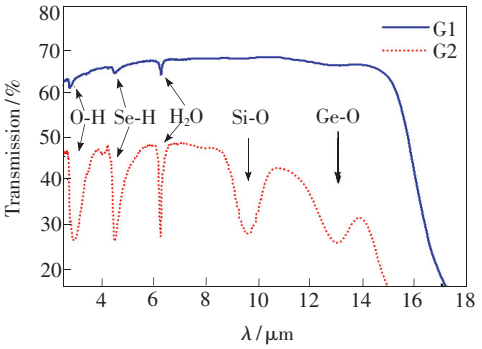

图 2 $(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{20}$玻璃(厚度为 2 mm)的透过光谱:实线表示提纯处理的玻璃,虚线表示未提纯处理的玻璃。

Fig. 2 Transmission spectra of $(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{20}$ glass (thickness is 2 mm): solid line means purified glass and dash means unpurified.

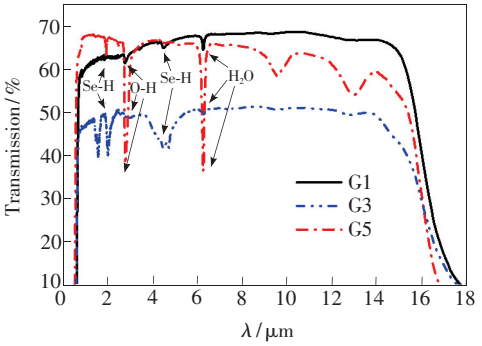

图 3 玻璃样品的透过光谱

Fig. 3 Transmission spectra of the glass samples

图 4 显示了 G3、G4、G6 玻璃在 0.5 ~ 2.5 μm 和 2.5 ~ 15 μm 范围内的吸收光谱。观察到在 0.5 ~ 2.5 μm 波段范围内 3 个吸收带集中在 1 450,1 600,2 040 nm 处,这是由 Pr^{3+}离子从基态能级$^3H_4$ 到不同的激发态能级$^3F_4$、$^3F_3$ 和$^3F_2$ 的 f-f 电子跃迁引起的。G3 和 G4 在 4.5 μm 附近的吸收峰对应 Pr^{3+}的吸收。当 Pr^{3+}含量从 0.5% 增加到 1% 时,吸收带明显增强。当卤化物含量增加时,吸收带出现轻微的蓝移。实际上,光子吸收边在变化。当卤化物的含量从 20% 变化到 40% 时,光子吸收边从 620 nm 变化到 560 nm。

Pr^{3+}离子的能级示意图如图 5[23]所示。值得注意的是(图 4(a)和图 5),Pr^{3+}离子在 1.5 μm

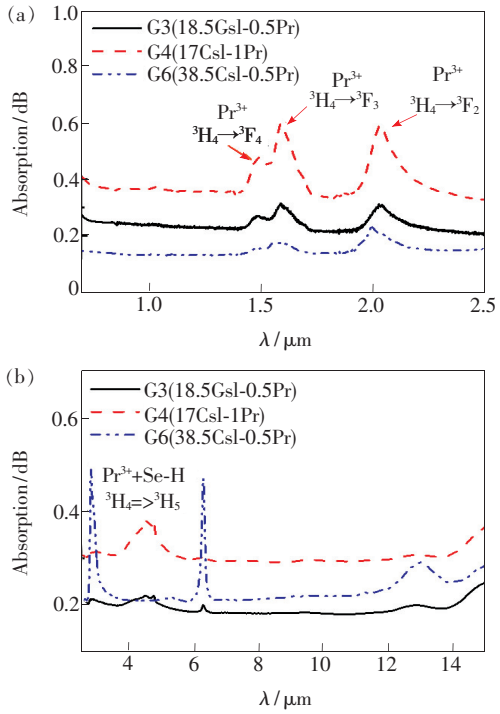

图 4　室温下 Pr^{3+} 离子掺杂 $GeSe_2$-Ga_2Se_3-CsI 玻璃(厚度约 2 mm)的吸收光谱。(a)0.5 ~ 2.5 μm;(b)2.5 ~ 15 μm。

Fig. 4　Absorption spectra of Pr^{3+} ions doped $GeSe_2$-Ga_2Se_3-CsI glass(~ 2 mm in thickness) at room temperature. (a)0.5 – 2.5 μm. (b)2.5 – 15 μm.

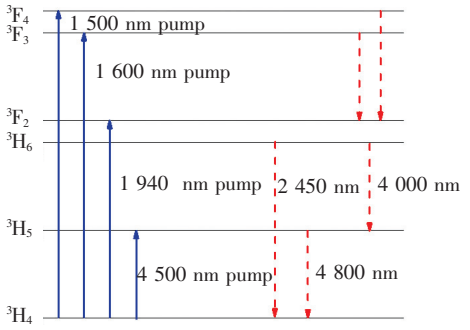

图 5　Pr^{3+} 的能级及相关跃迁

Fig. 5　Energy levels of Pr^{3+} and related transitions

($^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$)处和 2 μm($^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$)处出现吸收带，表明 Pr^{3+} 掺杂的 Ge-Ga-Se-CsI 玻璃在 ~ 1.5 μm 和 ~ 2 μm 处可以被商用泵浦。

用于 2.0 μm 激光激发的掺 Pr^{3+} 的硫卤化物玻璃在 3.0 ~ 5.5 μm 处的中红外发射光谱如图 6 所示。4 250 nm 处的下降是由空气中二氧化碳的吸收所致。采用锁定技术对发光信号进行处理。发射光谱表明，随着 Pr^{3+} 离子从 0.5% 增加到 1.0%，MIR 的发射强度降低。在 4.1 ~ 5.5 μm 之间的宽发射带是由于两个跃迁($^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$、$^3H_5 \rightarrow {}^3H_4$)的重叠造成的。图 5 显示 $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ 和 $^3H_5 \rightarrow {}^3H_4$ 两个跃迁的对应光谱有较大的重叠，因此，$^3H_6$ 处的跃迁能级可以有效地被重新吸收，并增加一些粒子的 $^3H_5$ 能级反转，有利于 3.0 ~ 5.5 μm 范围内的宽带发射。图 6(b)中 1% Pr^{3+} 在 5 μm 附近的相对强度大于 0.5% Pr^{3+} 的相对强度，由于掺杂浓度比较高，本身发出的光短波部分会被其他 Pr^{3+} 离子吸收，发出偏长波的光。掺杂浓度较高减小了 Pr^{3+} 离子的间距，促进了交叉弛豫。

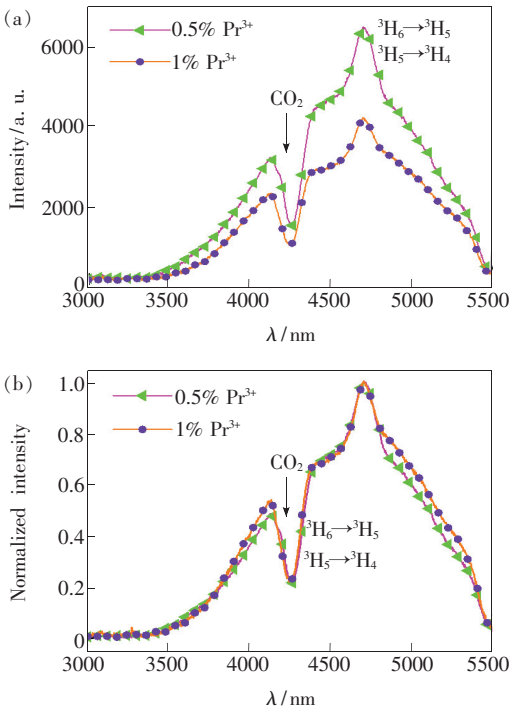

图 6　掺 Pr^{3+} 玻璃块的中红外发射光谱。(a)非归一化；(b)归一化。绿线表示 0.5% Pr^{3+} 掺杂玻璃，紫色表示 1% Pr^{3+}。

Fig. 6　Measured mid-infrared emission spectra of Pr^{3+} doped glass bulks. (a) Un-normalized. (b) Normalized. The green line means 0.5% Pr^{3+} doped glass and the purple means 1% Pr^{3+}

根据 Judd-Ofelt 理论，利用吸收光谱计算本实验中不同 Pr^{3+} 离子掺杂浓度下样品的光谱参量 Ω_i(i = 2,4,6)。表 2 列出了 Pr^{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 的研究[24]，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 则与稀土离子和阴离子氢键的共价性有关，且 Ω_6

随共价性的增强而减小。Ω_i 只与材料的特性有关,而与离子在哪两个能级间跃迁无关。另外,Ω_4/Ω_6 与稀土离子的自发辐射特性有关,比值越大表示该稀土发光特性越好。

表 2 Pr^{3+} 离子在 GGC 玻璃样品和其他玻璃基质中的 J-O 参数

Tab. 2 Judd-Ofelt parameters of Pr^{3+} in GGC glass samples and other glass substrates

玻璃样品	J-O 参数/(10^{-20} cm^2)			
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6
$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{18.5}$-$Pr_{0.5}$	7.81	2.57	1.23	2.09
$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{17}$-Pr_1	8.09	2.98	1.72	1.73
$Ge_{30}Ga_5Se_{65}$	12.47	2.79	1.64	1.70
ZBLAN	1.43	4.22	4.87	0.87
$(Na_2O)_{20}$-$(TeO_2)_{80}$	2.83	6.50	4.60	1.41

由表 2 可以看出,GGC 系列玻璃样品的 Ω_2 值比氟化物玻璃和氧化物玻璃大,但比不含卤化物的 GeGaSe 硫系玻璃要小。除此之外,GGC 系列玻璃的 Ω_2 值随 CsI 含量的增加呈下降的趋势,这与 Pr^{3+} 离子的局域配位场的对称性变化有关。随着 CsI 含量的增加,$GeSe^{4/2}$ 四面体中的一些 Se^{2-} 被 I^- 所取代,与此同时,玻璃网络结构因半径大的铯离子(Cs^+)的引入而逐渐扩大,玻璃系统的对称性下降。Ω_4 的值主要受玻璃酸碱度影响,表 2 数据显示随着 CsI 含量的增加,Ω_4 的值有所减小,说明该系列玻璃的碱性逐渐降低。Ω_6 的值也有类似的变化规律。随着 CsI 含量的增加,共价性较强的 I^- 离子与 Pr^{3+} 离子作用较强,玻璃系统的共价性增强,Ω_6 的值随之减小。发光特性参数 Ω_4/Ω_6 的值随着 Pr^{3+} 离子掺杂浓度的提高而降低,这是因为 Pr^{3+} 离子的平均自发辐射效率降低,基质中配位数量不足使部分稀土离子发生了团簇,导致荧光猝灭。

在波长为 4 725 nm 处测试了两种 Pr^{3+} 掺杂浓度的玻璃块的荧光寿命衰减,衰减曲线如图 7 所示,其主要来自 $^3H_5 \rightarrow {}^3H_4$ 的跃迁。通过拟合的衰减曲线,测试得到在 1% Pr^{3+} 浓度掺杂下的寿命值为 0.87 ms,掺杂浓度为 0.5% 时寿命值为 3.08 ms。但是,根据 Judd-Ofelt 理论计算出在 1% Pr^{3+} 浓度掺杂下的寿命值为 2.47 ms,掺杂浓度为 0.5% 时寿命值为 7.52 ms。通过对比发现,该波段荧光测试寿命明显短于理论计算值,如 0.5% 浓度时实测与理论寿命的具体比值为 2.44,略小于 1% 浓度时的 2.84。其原因可能源于掺杂浓度引起的浓度猝灭问题,且随着浓度增加猝灭现象越明显,其差距也越大。总之,通过对比这两种掺杂浓度玻璃样品的荧光衰减曲线,发现 0.5% 的稀土 Pr^{3+} 离子掺杂具有更高的荧光寿命值。

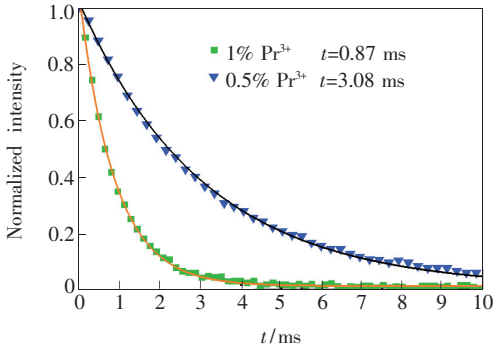

图 7 掺 Pr^{3+} 玻璃块中 $^3H_5 \rightarrow {}^3H_4$ 发射(4 725 nm)的衰减曲线

Fig. 7 Decay curves of $^3H_5 \rightarrow {}^3H_4$ emission (4 725 nm) in the Pr^{3+} doped glass bulks

在 2.0 μm 波长激励下,比较了大块玻璃(2 mm)和玻璃柱(6 mm)的发射光谱。从图 6(a)和图 8 可以清楚地看出,0.5% Pr^{3+} 掺杂玻璃具有

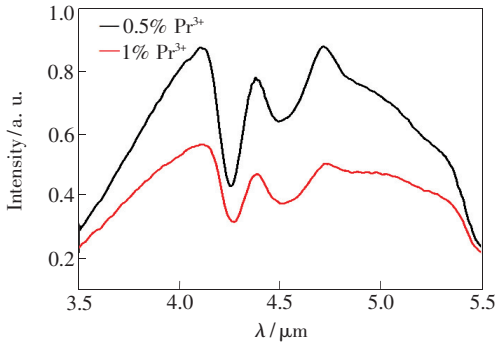

图 8 掺 0.5% 和 1% Pr^{3+} 玻璃柱(6 mm 厚度)的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of glass column doped with 0.5% and 1% Pr^{3+} (thickness is 6 mm)

最高的发射强度，并且随着 Pr^{3+}浓度的增加，强度单调下降。在低 Pr^{3+}浓度下，通过与非桥硒原子结合形成 Pr^{3+}—Se—Ga 键，可以使掺杂物均匀分布。随着 Pr^{3+}浓度的增加，Pr^{3+}离子必须共享有限的非桥硒原子，然后通过 Pr^{3+}—Se—Pr^{3+}键形成配合物。因此，未形成配合物的 Pr^{3+}的局部浓度降低，发射强度减弱[25]。

本实验在测试光纤损耗时，采用了包层表面涂 Ga 的方法以消除包层光模式的影响。光纤损耗如图 9 所示。在 6.8 ~ 8.9 μm 的光谱范围内，光纤的最小损耗小于 2.5 dB/cm，在 7.6 μm 处的最低损耗为 2.27 dB/cm。除 2.8 μm 处的 O—H 峰、4.5 μm 处的 Se—H 峰和 6.25 μm 处的 H_2O 峰外，无其他杂质吸收峰。2.8 μm 处的吸收带是由于 O—H 杂质峰振动吸收，在 4.5 μm 处观察到的吸收带是基态电子吸收带$^3H_5$-$^3H_4$，还包括 Se—H 杂质振动吸收。6.25 μm 处的吸收带是 H_2O 分子的振动吸收。

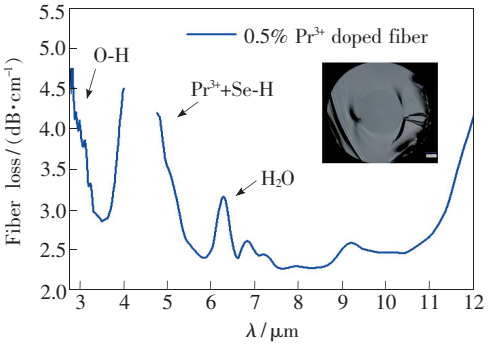

图 9　光纤损耗谱和光纤断面图

Fig. 9　Fiber loss spectrum and fiber cross-section

4　结　　论

本文制备了一系列 Pr^{3+}掺杂的 GeGaSe-CsI 玻璃，并对其进行了光学测试。在 2.0 μm 激光泵浦下，观察比较了大块玻璃和玻璃柱的中红外(3.5 ~ 5.5 μm)荧光光谱。利用 Judd-Ofelt 理论计算了 Pr^{3+}掺杂 Ge-Ga-Se-CsI 硫卤玻璃的光谱参数，在$(GeSe_2)_{55}$-$(Ga_2Se_3)_{25}$-$(CsI)_{18.5}$-$Pr_{0.5}$玻璃中获得了最高的发射强度，并且随着 Pr^{3+}浓度的增加，发射强度显著降低。所制备的光纤在 7.6 μm 处的最低损耗为 2.27 dB/cm。本实验实现了稀土掺杂的 GeGaSe-CsI 硫卤玻璃光纤的制备，证明了该玻璃体系具有良好的成纤性能。在后续的研究工作中，将基于本次实验的成果和不足，提高硫卤玻璃中掺杂稀土离子的荧光寿命值，降低光纤损耗，优化玻璃和光纤的光学性能，提高其应用价值。

参　考　文　献：

[1] SEDDON A B, TANG Z Q, FURNISS D, *et al.*. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(25): 26704-26719.

[2] JACKSON S D, ANZUETO-SÁNCHEZ G. Chalcogenide glass Raman fiber laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(22): 221106-1-3.

[3] SABAPATHY T, AYIRIVEETIL A, KAR A K, *et al.*. Direct ultrafast laser written C-band waveguide amplifier in Er-doped chalcogenide glass [J]. *Opt. Mater. Express*, 2012, 2(11): 1556-1561.

[4] SUJECKI S, SÓJKA L, BEREŚ-PAWLIK E, *et al.*. Modelling of a simple Dy^{3+} doped chalcogenide glass fibre laser for mid-infrared light generation [J]. *Opt. Quant. Electron.*, 2010, 42(2): 69-79.

[5] ZHAO Z M, CHEN P, WANG X S, *et al.*. A novel chalcohalide fiber with high nonlinearity and low material zero-dispersion *via* extrusion [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(9): 5172-2179.

[6] 侯亚南. Dy^{3+}掺杂 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃的中红外发光性能研究 [D]. 武汉：武汉理工大学, 2010.
HOU Y N. *The Study of MIR Luminescence Properties of Dy^{3+}-doped Ge-Ga-S-CsI Chalcohalide Glasses* [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010. (in Chinese)

[7] CHENARD F, KUIS R A. Chalcogenide fiber for mid-infrared transmission and generation of laser source [C]. *Proceedings of SPIE Unattended Ground, Sea, and Air Sensor Technologies and Applications* Ⅻ, *Orlando, Florida, United States*, 2010: 769308.

[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] GALSTYAN A, MESSADDEQ S H, FORTIN V, *et al.*. Tm^{3+} doped Ga-As-S chalcogenide glasses and fibers [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 47: 518-523.

[10] SÓJKA L, TANG Z, FURNISS D, *et al.*. Broadband, mid-infrared emission from Pr^{3+} doped GeAsGaSe chalcogenide fiber, optically clad [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 36(6): 1076-1082.

[11] SHEPHARD J D, KANGLEY R I, HAND R J, *et al.*. The effect of GaSe on Ga-La-S glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, 326-327: 439-445.

[12] CHOI Y G, SONG J H. Local structural environment and intra-4*f* transition of rare-earth ion in chalcogenide glass: comparison between Dy-doped Ge-As-S and Ge-Ga-S glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, 355(48-49): 2396-2399.

[13] SAKR H, FURNISS D, TANG Z, *et al.*. Superior photoluminescence (PL) of Pr^{3+}-In, compared to Pr^{3+}-Ga, selenide-chalcogenide bulk glasses and PL of optically-clad fiber [J]. *Opt. Express*, 2014, 22(18): 21236-21252.

[14] KARAKSINA E V, SHIRYAEV V S, CHURBANOV M F, *et al.*. Core-clad Pr^{3+}-doped Ga(In)-Ge-As-Se-(I) glass fibers: preparation, investigation, simulation of laser characteristics [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 72: 654-660.

[15] TANG G, YANG Z Y, LUO L, *et al.*. Optical properties and local structure of Dy^{3+}-doped chalcogenide and chalcohalide glasses [J]. *J. Rare Earths*, 2008, 26(6): 889-894.

[16] LI L G, BIAN J Y, JIAO Q, *et al.*. GeS_2-In_2S_3-CsI chalcogenide glasses doped with rare earth ions for near- and mid-IR luminescence [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 37577.

[17] WANG Z X, GUO H T, XIAO X S, *et al.*. Synthesis and spectroscopy of high concentration dysprosium doped GeS_2-Ga_2S_3-CdI_2 chalcohalide glasses and fiber fabrication [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 692: 1010-1017.

[18] XU Y S, CHEN D P, ZHANG Q, *et al.*. Bright red upconversion luminescence of thulium ion-doped GeS_2-In_2S_3-CsI glasses [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2009, 113(22): 9911-9915.

[19] LI M M, XU Y S, JIA X M, *et al.*. Mid-infrared emission properties of Pr^{3+}-doped Ge-Sb-Se-Ga-I chalcogenide glasses [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(4): 992-1000.

[20] EL-SAYED S M. Far-infrared studies of the amorphous $Sb_xGe_{28-x}Se_{72}$ glassy semiconductor [J]. *Semiconduct. Sci. Technol.*, 2003, 18(4): 337-341.

[21] NĚMEC P, FRUMAROVÁ B, FRUMAR M, *et al.*. Structure and properties of the pure and Pr^{3+}-doped $Ge_{25}Ga_5Se_{70}$ and $Ge_{30}Ga_5Se_{65}$ glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 270(1-3): 137-146.

[22] GOYAL D R, MAAN A S. Far-infrared absorption in amorphous $Sb_{15}Ge_xSe_{85-x}$ glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 183(1-2): 182-185.

[23] DIEKE G H, CROSSWHITE H M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths [J]. *Appl. Opt.*, 1963, 2(7): 675-686.

[24] TANABE S. 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.

[25] LIU Z J, BIAN J Y, HUANG Y, *et al.*. Fabrication and characterization of mid-infrared emission of Pr^{3+} doped selenide chalcogenide glasses and fibres [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(66): 41520-41526.

汪俊(1997 -),男,安徽泾县人,硕士研究生,2019年于淮北师范大学获得学士学位,主要从事硫系光纤制备及其光学性能方面的研究。
E-mail: wangjun93733@163.com

赵浙明(1982 -),男,浙江嘉兴人,博士,副教授,硕士研究生导师,2015年于宁波大学获得博士学位,主要从事红外非线性光纤的研究。
E-mail: zhaozheming_27@sina.com