

Pr³⁺/Ho³⁺共掺 Ge-Ga-Se 玻璃的 2.9 μm 荧光特性的研究*

朱 军 戴世勋[†] 王训四 沈 祥 徐铁峰 聂秋华

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2009 年 11 月 17 日收到; 2009 年 12 月 9 日收到修改稿)

采用熔融冷却法制备了系列 Ho³⁺/Pr³⁺共掺的 Ge₂₅Ga₁₀Se₆₅玻璃样品, 测试了样品的吸收光谱以及 908 nm 激光抽运下的中红外荧光光谱和 Ho³⁺离子⁵I₇能级寿命. 计算了 Ho³⁺:⁵I₇→⁵I₈发射截面和 Pr³⁺:³H₄→³F₂吸收截面, 讨论了 Ho³⁺, Pr³⁺离子之间的能量转移效率及 Pr³⁺离子浓度的影响. 通过拟合 Ho³⁺离子 2.0 μm 荧光衰减曲线判断能量转移机理. 结果表明, Ho³⁺掺杂 Ge₂₅Ga₁₀Se₆₅玻璃中引入 Pr³⁺离子可以有效提高 Ho³⁺离子的 2.9 μm 荧光强度.

关键词: 中红外发光, 硫系玻璃, Ho³⁺/Pr³⁺共掺

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引 言

2~5 μm 的中红外波段覆盖 H₂O, CO₂ 等几个重要的分子吸收带, 在医疗、空气污染防控、通信和军事等方面有着潜在的重要应用前景. 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^[1-3]. 硫系玻璃由于具有低声子能量 (< 350 cm⁻¹), 高折射率 (> 2.1), 较宽的红外透过范围, 良好的化学稳定性和较好的玻璃形成能力, 使其成为较理想的稀土掺杂基质^[4]. 硫系玻璃中的硒化物玻璃较硫化物玻璃相比, 又具有更大的分子质量和更强的共价性, 因此具有更低的声子能量 (< 260 cm⁻¹) 从而大大降低多声子弛豫概率, 更容易获得中红外荧光输出^[5]. Munzar 等人^[6]报道在 Er³⁺掺杂 Ga_x(Ge_{0.3}Se_{0.7})_{100-x}玻璃的光学性能, Park 等人^[7]研究了 Pr³⁺掺杂的 Ge₃₀Ga₂Sb₈Se₆₀玻璃的中红外发光特性, 但 Ho³⁺掺杂硒化物玻璃中红外发光至今鲜见报道. Ho³⁺离子有着丰富的能级结构^[8], 其中 Ho³⁺:⁴I_{11/2}→⁵I₆和⁵I₆→⁵I₇跃迁中心波长分别为 3.9 μm 和 2.9

μm, 位于中红外波段. 但是由于 Ho³⁺离子的⁵I₇能级为长寿命能级^[9], 阻碍了⁵I₆与⁵I₇能级之间离子数反转机理的形成, 2.9 μm 荧光容易产生自猝灭效应, 阻碍了其实现 3 μm 激光器的增益介质. 为此科研工作者尝试通过共掺其他离子来抽空于 Ho³⁺离子的⁵I₇能级上的离子, 并取得一定进展. 文献^[10]报道了在氟化物玻璃中, 通过引入 Eu³⁺, Nd³⁺, Dy³⁺离子, 来实现降低 Ho³⁺离子⁵I₇能级寿命, 以此增强 Ho³⁺离子 1.6 μm (⁴I_{11/2}→⁵I₇) 荧光. 但在硒化物玻璃中还未有人尝试通过引入辅助离子降低 Ho³⁺离子⁵I₇能级寿命, 实现中红外发光.

Pr³⁺离子的³F₂能级与 Ho³⁺离子的⁵I₇能级的能量接近 ($\Delta E \approx 30 \text{ cm}^{-1}$), 满足能量匹配的要求, 易发生能量转移. 本文制备了 Ho³⁺单掺、Pr³⁺单掺和 Ho³⁺/Pr³⁺共掺的 Ge₂₅Ga₁₀Se₆₅玻璃样品, 测试了其吸收光谱及 908 nm 抽运下中红外荧光光谱及荧光寿命. 研究了 Pr³⁺离子对 Ho³⁺离子在 Ge-Ga-Se 玻璃中的中红外发光性能的影响.

2. 实 验

选取 Ge₂₅Ga₁₀Se₆₅ (mol%) 组分为研究对象, 其

* 国家自然科学基金 (批准号: 60878042, 60978058), 浙江省自然科学基金 (批准号: Y1090996), 宁波市科技创新团队项目 (批准号: 2009B21007), 宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

中 Ge, Ga, Se 均为单质形式加入,其纯度均为 5N,外加 0.05% Ho_2S_3 , 0.05% Pr_2S_3 , 0.05% $\text{Ho}_2\text{S}_3 + 0.05\% \text{Pr}_2\text{S}_3$ 和 0.05% $\text{Ho}_2\text{S}_3 + 0.1\% \text{Pr}_2\text{S}_3$ (纯度均为 3N) 分别作为 Ho^{3+} 单掺、 Pr^{3+} 单掺和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺稀土原料,样品依次标记为 GGSe-1, GGSe-2, GGSe-3 和 GGSe-4. 按化学计量配比精确计算,在充满氩气的手套箱中各称取原料 10 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,然后用氢氧焰封管,再放入摇摆炉中进行熔制.将炉温缓慢升到 1000 $^{\circ}\text{C}$,保温 12 h 以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 $\varnothing 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的薄片,双面抛光后进行各项性能测试.

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;采用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量样品的吸收光谱;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)和英国 SCITEC 公司 Model420 型的双相锁相放大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 908 nm,抽运功率为 0.1 W;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,通过荧光曲线的衰减确定荧光寿命.以上所有测试均在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 吸收光谱及能级结构

图 1 为 Ho^{3+} 单掺(GGSe-1), Pr^{3+} 单掺(GGSe-2)和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺(GGSe-4)3 组玻璃样品的吸收光谱,波长测量范围为 700—2400 nm. 从图可以看出,对于 Ho^{3+} 离子单掺的 GGSe-1 样品的紫外截止波长在 710 nm 附近,而共掺 Pr^{3+} 离子后的 GGSe-3 样品的紫外截止波长略向长波长偏移,约为 750 nm,与传统氧化物相比,该截止边发生了很大红移.这是由于硫系玻璃的禁带宽度(1—3 eV)比氧化物玻璃(约 10 eV)小,本征吸收所需的激发能量减小,短波限相对增加.因此在该测量范围内只能观测到

7 处明显吸收带.对于 Ho^{3+} 单掺(GGSe-1)样品而言,吸收峰分别位于 914 nm, 1174 nm 和 1972 nm,分别对应于 Ho^{3+} 离子从基态 5I_8 到激发态 $^4I_{11/2}$, 5I_6 和 5I_7 能级的吸收跃迁.对于 Pr^{3+} 单掺(GGSe-2)样品而言,吸收峰分别位于 1034 nm, 1483 nm, 1593 nm 和 2024 nm,分别对应于 Pr^{3+} 离子从基态 3H_4 到激发态 1G_4 , 3F_4 , 3F_3 和 3F_2 能级的吸收跃迁.从 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺(GGSe-4)样品的吸收光谱可以看出,在 2000 nm 附近, Ho^{3+} 和 Pr^{3+} 吸收峰存在重叠,为 Ho^{3+} 离子基态 5I_8 到激发态 5I_7 跃迁和 Pr^{3+} 离子基态 3H_4 到激发态 3F_2 跃迁共同引起的.由图 1 结合文献[11,12]得到 Ho^{3+} 和 Pr^{3+} 离子在 $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{Se}_{65}$ 玻璃中的能级结构分布如图 2 所示.从图 2 可知, Pr^{3+} 离子的 3F_2 , 3H_6 , 3H_5 和 3H_4 相邻能级间隔相对较小,被激发至 Pr^{3+} 离子 3F_2 能级的离子主要通过无辐射跃迁的方式快速弛豫到 3H_4 基态能级.

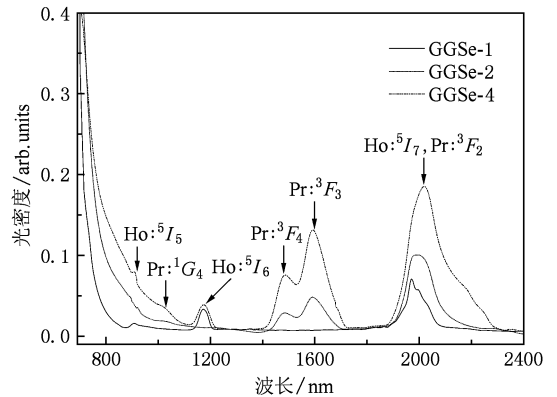


图 1 GGSe-1, GGSe-2 和 GGSe-4 玻璃样品的吸收光谱

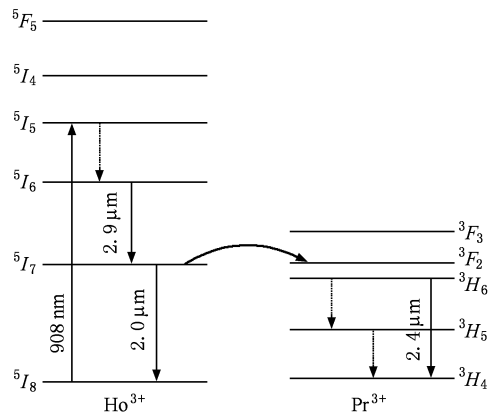


图 2 Ho^{3+} , Pr^{3+} 离子在 $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{Se}_{65}$ 玻璃中的能级图

3.2. 荧光光谱

图 3 为 908 nm 激光抽运下 Ho^{3+} 单掺(GGSe-1)

及 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺 (GGSe-3,4) 玻璃样品的中红外荧光光谱(测试波长范围为 1800—3200 nm). 中心波长位于 2 μm , 2.9 μm 和 2.4 μm 的荧光带分别对应于 $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$, $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ 及 $\text{Pr}^{3+}: ^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ 的能级跃迁. 从图 3 可以看出, Pr^{3+} 离子的引入, 削弱了 $\text{Ho}^{3+}: 2 \mu\text{m}$ 的荧光强度, 但提高了 $\text{Ho}^{3+}: 2.9 \mu\text{m}$ 的荧光强度, 同时出现了 $\text{Pr}^{3+}: 2.4 \mu\text{m}$ 的荧光峰. 这些变化说明了 $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7$ 向 $\text{Pr}^{3+}: ^3H_6$ 传递能量. 且随着 Pr^{3+} 离子的浓度增加, $\text{Ho}^{3+}: 2 \mu\text{m}$ 的荧光强度不断减弱, $\text{Ho}^{3+}: 2.9 \mu\text{m}$ 的荧光强度和 $\text{Pr}^{3+}: 2.4 \mu\text{m}$ 的荧光强度不断增强. 这是由于受主离子浓度的增加, 有更多的激发态施主离子位于受主离子的俘获半径内, 发生能量转移. 从图 3 同时可以看出, Pr^{3+} 离子的浓度增加对 $\text{Ho}^{3+}: 2.9 \mu\text{m}$ 的发光强度影响较大, 对 $\text{Pr}^{3+}: 2.4 \mu\text{m}$ 的发光强度影响较小. 这可能是因为 Pr^{3+} 离子的 3H_6 , 3H_5 能级间距及 3H_5 , 3H_4 能级间距约 2000 cm^{-1} , 处于激发态的离子多数以无辐射跃迁的形式弛豫到相邻低能级^[11]. 相应能级跃迁过程可表示为

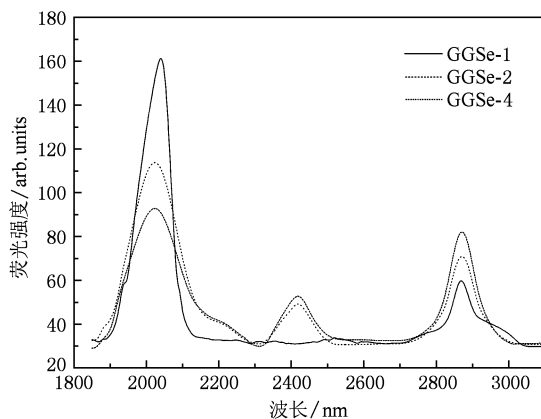
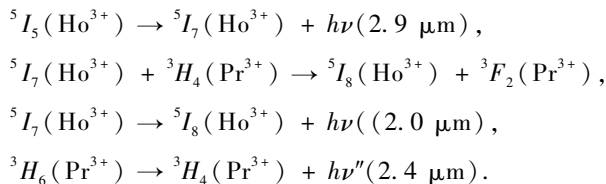


图 3 GGSe-1 和 GGSe-3,4 玻璃样品的中红外荧光光谱图

3.3. 能量转移机理

为了研究能量转移, 根据 Dexter^[13] 关于无辐射跃迁经典理论, 离子之间的能量转移概率大小和能量施主离子的发射光谱与能量受主离子的吸收光谱的重叠面积区域大小成正比. Pr^{3+} 离子的吸收截面可根据 Pr^{3+} 离子单掺样品的吸收光谱并由下式

得到:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{Nl}, \quad (1)$$

其中 $\log(I_0/I)$ 为光密度, N 指玻璃单位体积内离子浓度 (ions/cm^3), l 是样品厚度. Ho^{3+} 离子的发射截面可根据 McCumber 理论^[14] 计算

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

式中 σ_a 为吸收截面, 可由(1)式求得, ε 是与温度有关的激发能量, k 为波尔兹曼常数, ν 为光子频率, T 是样品测试时温度. 图 4 给出了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺 (GGSe-4) 玻璃样品的 $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 的发射截面和 $\text{Pr}^{3+}: ^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ 的吸收截面. 从图中可以看出 $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 的发射截面和 $\text{Pr}^{3+}: ^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ 的吸收截面之间发生较大重叠, 因此可以推测两者能量转移效率较大.

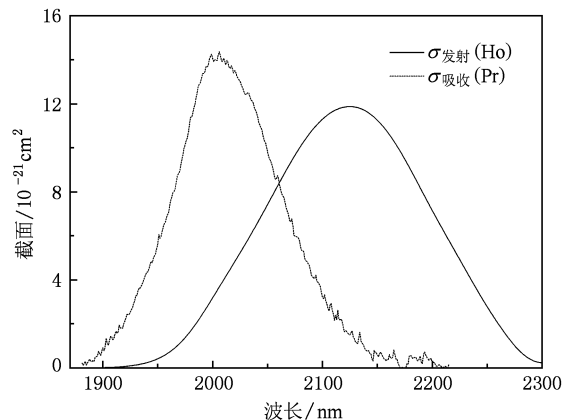


图 4 GGSe-4 玻璃样品的 $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 发射截面和 $\text{Pr}^{3+}: ^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ 吸收截面

施主离子相应荧光衰减曲线特征为判断能量转移机理提供了重要依据^[15]. 图 5 为 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺 (GGSe-4) Ho^{3+} 离子的 2.0 μm 荧光衰减曲线, 从图 4 可以看出, 2.0 μm 荧光衰减起初偏离简单指数衰减, 这归于 $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ 的直接能量传递, 而后面呈指数衰减. 满足 Weber^[16] 提出的施主离子向受主离子能量传递的扩散-限制模型, 即施主离子 (Ho^{3+}) 间以扩散限制基质转移到受主离子 (Pr^{3+}) 附近再通过直接作用进行传递.

从前面的讨论可知, 对于 Ho^{3+} 离子单掺玻璃样品的 2.0 μm 荧光较强, 通过对荧光衰减曲线拟合得到荧光寿命为 7.2 ms, 当 Pr^{3+} 离子浓度增加, Ho^{3+} 离子的 2.0 μm 荧光较强减弱, 而 2.9 μm 荧光强度增强. 当 Pr^{3+} 离子浓度增加到 0.1 mol% 时, 2.0

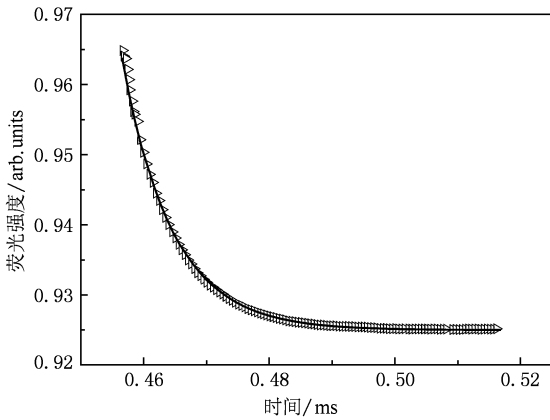


图5 GGSe-4 玻璃样品中 Ho^{3+} 离子的 $2.0 \mu\text{m}$ 荧光衰减曲线和拟合曲线(实线)

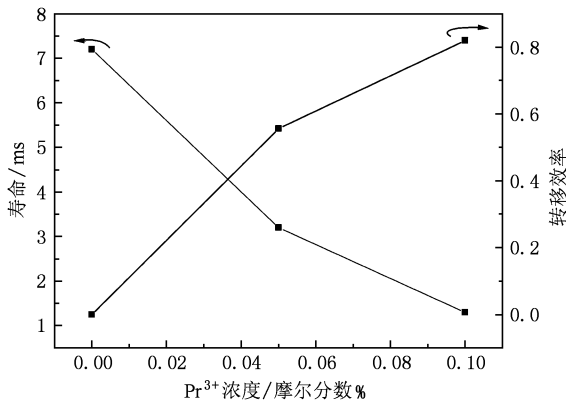


图6 GGSe-4 玻璃样品中 $\text{Ho}^{3+} : ^5I_7$ 能级寿命和能量转移效率与 Pr^{3+} 离子浓度的变化关系

μm 荧光寿命减小到 1.3 ms . 同时出现了 $2.4 \mu\text{m}$ 荧光 ($\text{Pr}^{3+} : ^3H_6 \rightarrow ^3H_4$), 说明能量从 Ho^{3+} 离子的 5I_7 能级传递给 Pr^{3+} 离子的 3H_6 能级. 值得指出的是 $\text{Ho}^{3+} : ^5I_7 (^5I_8$ 跃迁, 受到荧光俘获效应的影响^[17], 测得的 Ho^{3+} 离子 5I_7 能级寿命较长, Pr^{3+} 离子引入后, Ho^{3+} 离子 5I_7 能级寿命急剧减小, 说明 Ho^{3+} 离子 5I_7 能级的

荧光俘获效应同时减小. 图5给出了 Ho^{3+} 离子 5I_7 能级寿命随 Pr^{3+} 离子浓度变化关系. Ho^{3+} 离子和 Pr^{3+} 离子的能量传递效率 η_{ET} 可以根据下式计算得到

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - (\tau/\tau_0), \quad (3)$$

其中, τ 和 τ_0 分别指 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺和 Ho^{3+} 单掺样品的 $2.0 \mu\text{m}$ 荧光寿命. 根据测得 $2.0 \mu\text{m}$ 荧光寿命绘制得能量传递效率 η_{ET} 随 Pr^{3+} 离子浓度变化曲线如图6所示. 由图6可以看出, 当 Pr^{3+} 离子浓度为 $0.1 \text{ mol}\%$ 时, 能量传递效率 η_{ET} 可达 82% . Ho^{3+} 离子掺杂的氟化物玻璃中引入 Eu^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} 离子, 当受主离子浓度为 $1 \text{ mol}\%$ 时, Ho^{3+} 离子 5I_7 能级寿命从 15 ms 降低到 6 ms , 能量传递效率 η_{ET} 为 60% . 可见 Pr^{3+} 离子更适合作为受主离子, 抽空 Ho^{3+} 离子 5I_7 能级离子, 实现 Ho^{3+} 离子 5I_6 能级与 5I_7 能级的离子数倒置. 这可能与 Ho^{3+} , Pr^{3+} 离子的能级结构有关^[18].

4. 结 论

本文研究了在 908 nm 激光抽运下 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺 $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{Se}_{65}$ 玻璃 $2.9 \mu\text{m}$ 中红外发光特性. 通过样品的吸收光谱计算得到 $\text{Ho}^{3+} : ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 发射截面和 $\text{Pr}^{3+} : ^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ 吸收截面, 结果表明两截面之间有较大重叠. 通过测得不同 Pr^{3+} 离子浓度下的 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺玻璃样品的中红外荧光光谱证明 $\text{Ho}^{3+} : ^5I_7$ 能级向 $\text{Pr}^{3+} : ^3H_6$ 能级传递能量, 从而抽空 $\text{Ho}^{3+} : ^5I_7$ 能级的离子, 显著提高了 $\text{Ho}^{3+} : 2.9 \mu\text{m}$ 的荧光强度, 且随着 Pr^{3+} 离子浓度的增加, 这种趋势增强. 当 Pr^{3+} 离子浓度为 $0.1 \text{ mol}\%$ 时, 能量传递效率 η_{ET} 可达 82% . Ho^{3+} , Pr^{3+} 离子间的能量传递为扩散-限制模型. Ho^{3+} 掺杂 $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{Se}_{65}$ 玻璃中引入 Pr^{3+} 离子可有效提高 Ho^{3+} 离子 $2.9 \mu\text{m}$ 中红外荧光强度.

- [1] Moizan V, Nazabal V, Troles J, Houizot P, Adam J L, Doualan J L, Moncorge R, Smektala F, Gadret G, Pitois S, Canat G 2008 *Opt. Mater.* **31** 39
- [2] Ma J Y, Fang X, Kamran M, Zhao H Y, Bi C Z, Zhao B R, Qiu X G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3313
- [3] Cai C F, Wu H Z, Si J X, Sun Y, Dai N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3560 (in Chinese) [蔡春锋、吴惠桢、斯剑霄、孙艳、戴

宁 2009 物理学报 **58** 3560]

- [4] Calvez L, Lucas P, Roze M, Ma H L, Lucas J, Zhang X H 2007 *Appl. Phys. A* **89** 183
- [5] Nemeč P, Frumar M 2008 *Mater. Lett.* **62** 2799
- [6] Munzar M, Koughia C, Tonchev D, Maeda K, Ikari T, Haugen C, Decorby R, McMullin J N, Kasap S O 2006 *Opt. Mater.* **28** 225

- [7] Park B J, Seo H S, Ahn J T, Choi Y G, Jeon D Y, Chung W J 2008 *J. Lumin.* **128** 1617
- [8] Schweizer T, Samson B N, Hector J R, Brocklesby W S, Hewak D W, Payne D N 1999 *Infrared Phys. Technol.* **40** 329
- [9] Lee T H, Heo J, Choi Y G, Park B J, Kim K H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **384** 16
- [10] Choi Y G, Park B J, Kim K H 2003 *Opt. Lett.* **28** 622
- [11] Shaw L B, Harbison B B, Cole B, Sanghera J S, Aggarwal I D 1997 *Opt. Express* **1** 87
- [12] Jackson S D 2009 *Opt. Lett.* **34** 2327
- [13] Dexter D L 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 836
- [14] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **134** A299
- [15] Yang Z Y, Luo L, Chen W 2006 *J. Opt. Soc. Am. B* **23** 358
- [16] Weber M J 1971 *Phys. Rev. B* **4** 2932
- [17] Dai S X, Xu T F, Nie Q H, Shen X, Zhang J J, Hu L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1479 (in Chinese) [戴世勋、徐铁峰、聂秋华、沈祥、张军杰、胡丽丽 2006 物理学报 **55** 1479]
- [18] Jackson S D 2004 *Opt. Lett.* **29** 334

2.9 μm luminescence properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped Ge-Ga-Se glasses*

Zhu Jun Dai Shi-Xun[†] Wang Xun-Si Shen Xiang Xu Tie-Feng Nie Qiu-Hua

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

(Received 17 November 2009; revised manuscript received 9 December 2009)

Abstract

A series of chalcogenide glasses based on $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{Se}_{65}$ system co-doped with $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ ions of different ratios were synthesized by melt-quenching technique. The absorption spectra, mid-infrared fluorescence and lifetime of glass samples under 908 nm laser excitation were measured. The emission cross section of $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ and absorption cross section of $\text{Pr}^{3+}: {}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$ were calculated. The energy transfer efficiency between Ho^{3+} and Pr^{3+} ions with different Pr^{3+} ion concentrations have been discussed. Through fitting the 2.0 μm fluorescence decay curves of Ho^{3+} ions, the energy transfer regime was judged. The results prove that Tm^{3+} is an efficient sensitizer which enhances the $\text{Ho}^{3+}: 2.9 \mu\text{m}$ fluorescence intensity significantly.

Keywords: mid-infrared luminescence, chalcogenide glass, $\text{Pr}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped

PACC: 7855, 4255R, 7840

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60878042, 60978058), the National Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y1090996), Program for Innovative Research Team in Ningbo City (Grant No. 2009B21007), K. C. Wong Magna Foundation in Ning Bo University.

[†] Corresponding author. E-mail: daishixun@nbu.edu.cn