

Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 硫系玻璃和光纤的制备及性能研究*

米浩婷¹⁾ 杨安平^{1)†} 黄梓轩¹⁾ 田康振¹⁾ 李跃兵¹⁾
马成¹⁾²⁾ 刘自军³⁾ 沈祥³⁾ 杨志勇^{1)2)‡}

1) (江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 徐州 221116)

2) (杭州光学精密机械研究所, 杭州 311421)

3) (宁波大学高等技术研究院, 红外材料及器件实验室, 宁波 315211)

(2022年7月11日收到; 2022年11月25日收到修改稿)

本工作确定了一种新型的 Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 硫系玻璃体系的玻璃形成区, 研究了玻璃的热稳定性和光学性能、稀土离子掺杂玻璃的中红外发光特性以及玻璃的成纤性能, 评估了该玻璃在中红外波段的应用潜力. 实验结果表明, Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 体系的玻璃形成区为 ~10%—30% Ga₂S₃, ~60%—80% Sb₂S₃和 ~0—15% Ag₂S(均为摩尔分数); 该玻璃具有较宽的红外透过范围 (~0.8—13.5 μm)、较高的线性折射率 (~2.564—2.713@10 μm)和较大的三阶非线性折射率 (~9.7×10⁻¹⁴—15.7×10⁻¹⁴ cm²/W @1.55 μm); 使用 1.32 μm 激光抽运, 稀土离子 Dy³⁺在该玻璃中表现出较强的 2.91 μm 和 4.41 μm 中红外发射, 发射量子效率分别达 76.6% 和 70.8%; 拉制的 20Ga₂S₃-75Sb₂S₃-5Ag₂S: Dy³⁺(质量分数为 0.05%)/20Ga₂S₃-70Sb₂S₃-10Ag₂S (纤芯/包层) 光纤在 2—8 μm 具有良好的传输性能, 最低损耗为 ~3.5 dB/m (@5.7 μm). 这些优异的性能使得该玻璃或光纤有望应用于红外热成像、非线性光学、中红外光纤激光器等领域.

关键词: 硫系玻璃, 光纤, 中红外, 稀土掺杂

PACS: 71.23.Cq, 76.30.Kg, 78.45.+h, 95.85.Hp

DOI: 10.7498/aps.72.20221380

1 引言

随着红外技术的快速发展和红外光学元器件的广泛应用, 市场对红外光学材料的需求大幅攀升^[1-4]. 硫系玻璃因具有红外透光范围宽、折射率高、声子能量低、流变性能好、成本低等优点, 成为最受欢迎的红外光学材料之一^[5-7]. 硫系玻璃是基于硫族元素 (S, Se, Te) 形成的非晶态材料, 包括硫化物玻璃、硒化物玻璃和碲化物玻璃, 它们典型的透光范围分别为 0.8—10 μm, 1—14 μm 和

3—20 μm^[8,9]. 与硒化物和碲化物玻璃相比, 硫化物玻璃网络结构的化学键相对较强, 因此其表现出较好的机械性能和较高的抗激光损伤性能, 有利于玻璃的实际应用^[10,11]. 然而传统硫化物玻璃 (如锗基或砷基硫化物玻璃) 只能传输小于 10 μm 波长的红外光, 这使其难以在一些要求材料传输更长波长红外光的场景中应用, 例如, 热成像系统通常要求红外材料传输波长至 12 μm. 2016 年, Yang 等^[12]报道了一种具有较低声子能量的新型硫化物玻璃 (即 Ga-Sb-S 玻璃), 其在整个 1—12 μm 波段表现出良好的透光性, 使得硫化物玻璃应用于热成像系

* 国家自然科学基金区域发展联合基金 (批准号: U21A2056) 和浙江省重点研发计划 (批准号: 2021C01025) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: apyang@jsnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yangzhiyong@jsnu.edu.cn

统成为可能. 然而, Ga-Sb-S 体系的玻璃形成区非常小, 很难对玻璃组成或物理性质进行有意义的调控; 此外, 该玻璃的抗析晶热稳定性较差, 难以制备出大尺寸块体玻璃和光纤. 为了改善玻璃的成玻能力, 扩大性能调控范围, 并同时保持宽的透光范围, 研究人员尝试向 Ga-Sb-S 体系中引入化合物 (AgI [13], CsI [14]) 或单质 (As [15], I₂[16]) 对其进行修饰, 显著拓宽了玻璃的形成区和改善了玻璃的抗析晶热稳定性. 然而, As 元素具有较强毒性. I₂ 单质和含 I 化合物极易潮解, 使得制备的玻璃中通常含有大量 OH 杂质, 严重影响玻璃的红外透光性. 基于此, 本研究尝试向 Ga-Sb-S 体系中引入一种无毒且不易潮解的化合物 Ag₂S, 制备系列新型 Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 玻璃, 确定玻璃的形成区, 系统研究了玻璃的热稳定性和光学性能, 进一步对玻璃进行稀土掺杂, 制备了具有芯包结构的光纤, 评估了该玻璃和光纤在中红外波段的应用潜力.

2 实验

2.1 材料制备

Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 玻璃的制备采用真空熔融-淬冷法 [17]. 首先, 将总质量为 10 g 的高纯 Ga(6N), Sb(6N), S(6N) 和 Ag₂S(5N) 在手套箱中按照化学计量比进行称量, 放入低羟基石英管中; 然后, 对石英管抽真空使管内压强小于 10⁻² Pa, 并使用氢氧焰将石英管封接; 之后, 将已封接的石英管放入摇摆炉中加热至 900 °C, 炉体以 3 r/min 的速率摇摆 12 h 使石英管内的原料充分反应和均匀化; 最后, 取出装有玻璃熔体的石英管放入水中淬冷, 并将管内形成的玻璃在其玻璃化转变温度 (T_g) 附近退火 3 h, 即获得所需玻璃. Dy³⁺ 掺杂 Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 玻璃采用上述相同方法制备, 其中 Dy³⁺ 离子由 Dy₂S₃ 原料 (3N) 提供, 玻璃的熔制温度为 950 °C.

纤芯/包层结构的光纤采用棒管法制备, 其中纤芯玻璃为质量分数 0.05% Dy³⁺ 掺杂 20Ga₂S₃-75Sb₂S₃-5Ag₂S, 包层玻璃为 20Ga₂S₃-70Sb₂S₃-10Ag₂S. 纤芯玻璃棒通过热拉法获得, 即将直径为 10 mm 的玻璃棒在 295 °C 拉制成直径为 3 mm 的细棒. 包层玻璃管采用机械钻孔法制备, 首先沿直径 15 mm 的玻璃棒轴线钻出直径 3 mm 的孔, 然后用 Al₂O₃ 研磨剂对孔内玻璃表面进行抛光. 最后,

将直径 3 mm 的纤芯玻璃棒插入抛光后的内外径分别为 3 mm 和 15 mm 的包层玻璃管中形成光纤预制棒, 并将其在 290 °C 拉制成直径 300 μm 的光纤.

2.2 性能表征

样品的非晶特性利用 X 射线衍射仪 (XRD, D2Phaser, Germany) 测试. 玻璃的特征温度采用差示扫描量热仪 (DSC, TA Q2000, USA) 测量, 升温速率为 10 °C/min. 玻璃的密度 (d) 采用阿基米德排水法测量. 双面抛光玻璃片在 0.5—3 μm 和 3—20 μm 波段的透射光谱分别使用紫外-可见-近红外分光光度计 (Lambda 950, Perkin Elmer, USA) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Bruker Tensor 27, Germany) 测量. 玻璃的线性折射率 (n_0) 和 1.55 μm 波长的三阶非线性折射率 (n_2) 分别采用红外椭偏仪 (IR-VASE, J. A. Woollam., USA) [18] 和 Z 扫描技 [19] 测量. Dy³⁺ 掺杂玻璃和光纤在 2—5 μm 波段的发光特性使用中红外荧光光谱仪 (FS980, Edinburgh, UK) 测量, 激发波长为 1.32 μm, 测试方法与文献 [20] 相同. 光纤的传输损耗采用截断法测得, 测试设备基于上述 FTIR 搭建, 使用金镜将红外光耦合进光纤中, 然后用液氮制冷 HgCdTe 探测器采集信号.

3 结果

图 1 所示为 Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 三元体系的玻璃形成区, 其范围为 ~10%—30% Ga₂S₃, ~60%—80% Sb₂S₃ 和 ~0—15% Ag₂S (均为摩尔分数). 表 1 所示为所制备玻璃的 T_g 和初始析晶温度 (T_x). 从表 1 可以看出, 玻璃的 T_g 为 216—246 °C; 当 Ga₂S₃ 或 Sb₂S₃ 的含量保持不变 (A 系列或 B 系列) 时, T_g 随 Ag₂S 含量的增大而减小; 当 Ag₂S 含量保持不变 (C 系列) 时, T_g 随 Ga₂S₃ 含量的增大或 Sb₂S₃ 含量的减小而增大; 组成为 20Ga₂S₃-75Sb₂S₃-5Ag₂S 的玻璃显示最大的 ΔT ($=T_x - T_g$, 130 °C), 表明该玻璃具有最优的抗析晶热稳定性, 是制备大尺寸块体玻璃和拉制高光学质量光纤的首选组成.

表 2 所示为 Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 玻璃的密度 d 、摩尔体积 V ($V=M/d$, M 是摩尔质量)、短波吸收边 λ_S 、长波截止边 λ_L 和 10 μm 波长的线性折射率 n_0 , 其中 λ_S 和 λ_L 值被定义为吸收系数等于 10 cm⁻¹ 时所对应的波长 [21]. 图 2 所示为一些具有代表性

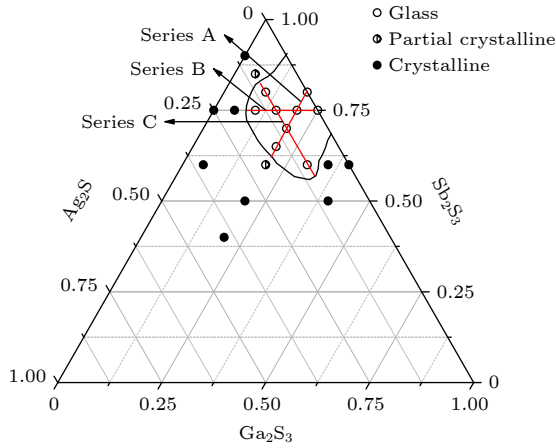


图 1 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 体系的玻璃形成区
Fig. 1. Glass forming region of $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ system.

表 1 $x\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}y\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}z\text{Ag}_2\text{S}$ 玻璃的特征温度
Table 1. Characteristic temperatures of $x\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}y\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}z\text{Ag}_2\text{S}$ glasses.

| | $x\text{-}y\text{-}z$ | $T_g (\pm 1^\circ\text{C})$ | $T_x (\pm 1^\circ\text{C})$ | $\Delta T / ^\circ\text{C}$ |
|----------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Series A | 20-80-0 | 240 | 357 | 117 |
| | 20-75-5 | 235 | 365 | 130 |
| | 20-70-10 | 232 | 349 | 117 |
| | 20-65-15 | 228 | 336 | 108 |
| Series B | 25-75-0 | 244 | 369 | 125 |
| | 20-75-5 | 235 | 365 | 130 |
| | 15-75-10 | 227 | 342 | 115 |
| | 10-75-15 | 210 | 319 | 109 |
| Series C | 10-80-10 | 216 | 313 | 97 |
| | 15-75-10 | 227 | 342 | 115 |
| | 20-70-10 | 232 | 349 | 117 |
| | 30-60-10 | 246 | 346 | 100 |

表 2 $x\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}y\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}z\text{Ag}_2\text{S}$ 玻璃的物理参数
Table 2. The physical parameters of $x\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}y\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}z\text{Ag}_2\text{S}$ glasses.

| | $x\text{-}y\text{-}z$ | $d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | $V / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$ | λ_S / nm | $\lambda / \mu\text{m}$ | $n_0 (@10 \mu\text{m})$ |
|----------|-----------------------|-------------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Series A | 20-80-0 | 4.09 | 15.60 | 729 | 13.71 | 2.6430 |
| | 20-75-5 | 4.16 | 15.42 | 745 | 13.67 | 2.6380 |
| | 20-70-10 | 4.23 | 15.26 | 751 | 13.63 | 2.6261 |
| | 20-65-15 | 4.32 | 15.03 | 765 | 13.54 | 2.5990 |
| Series B | 25-75-0 | 4.06 | 15.46 | 741 | 13.53 | 2.6279 |
| | 20-75-5 | 4.16 | 15.42 | 745 | 13.67 | 2.6380 |
| | 15-75-10 | 4.26 | 15.32 | 760 | 13.80 | 2.6650 |
| | 10-75-15 | 4.39 | 15.29 | 773 | 13.94 | 2.6970 |
| Series C | 10-80-10 | 4.30 | 15.51 | 785 | 13.97 | 2.7130 |
| | 15-75-10 | 4.26 | 15.32 | 760 | 13.80 | 2.6650 |
| | 20-70-10 | 4.23 | 15.26 | 751 | 13.63 | 2.6261 |
| | 30-60-10 | 4.15 | 15.03 | 750 | 13.36 | 2.5641 |

玻璃的透射光谱. 玻璃的 d 为 $\sim 4.09\text{--}4.39 \text{ g/cm}^3$, V 为 $\sim 15.03\text{--}15.60 \text{ cm}^3/\text{mol}$, λ_S 为 $\sim 729\text{--}785 \text{ nm}$, λ_L 为 $\sim 13.36\text{--}13.97 \mu\text{m}$, $n_0 (@10 \mu\text{m})$ 为 $\sim 2.564\text{--}2.713$. 在 A 系列玻璃中, d 和 λ_S 随 Ag_2S 浓度的增大而增大, 而 V , λ_L 和 n_0 则呈现相反的变化趋势; 在 B 系列玻璃中, d , λ_S , λ_L 和 n_0 随 Ag_2S 浓度的增大而增大, 而 V 随 Ag_2S 浓度的增大略微减小; 在 C 系列玻璃中, d , V , λ_S , λ_L 和 n_0 均随 Ga_2S_3 浓度的增大而减小.

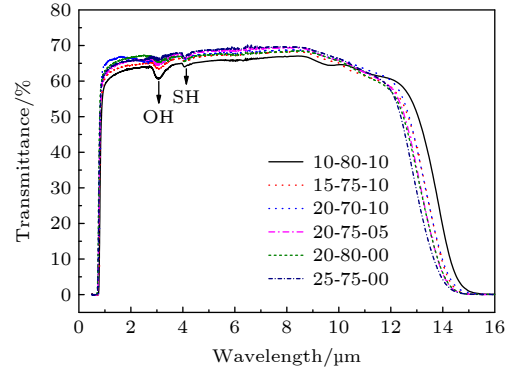


图 2 厚度为 2 mm $x\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}y\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}z\text{Ag}_2\text{S}$ 玻璃的透射光谱
Fig. 2. Transmission spectra of $x\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}y\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}z\text{Ag}_2\text{S}$ glasses with the thickness of 2 mm.

表 3 所示为部分 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 玻璃在 $1.55 \mu\text{m}$ 波长的三阶非线性折射率 n_2 和线性折射率 n_0 . 这些玻璃的 n_2 为 $\sim 9.7 \times 10^{-14}\text{--}15.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, 比商用 As_2S_3 玻璃的 $n_2 (2.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W})$ 高 2—4 倍 [22]; 具有较高 n_0 值的玻璃显示出较高的 n_2 , 这与经验米勒定律一致 [23].

表 3 $x\text{Ga}_2\text{S}_3-y\text{Sb}_2\text{S}_3-z\text{Ag}_2\text{S}$ 玻璃在 $1.55\ \mu\text{m}$ 波长的 n_0 和 n_2
Table 3. n_0 and n_2 of $x\text{Ga}_2\text{S}_3-y\text{Sb}_2\text{S}_3-z\text{Ag}_2\text{S}$ glasses at $1.55\ \mu\text{m}$.

| $x-y-z$ | n_0 (@ $1.55\ \mu\text{m}$) | $n_2 / (10^{-14}\ \text{cm}^2\cdot\text{W}^{-1})$ |
|----------|--------------------------------|---|
| 10-80-10 | 2.7802 | 15.7 |
| 15-75-10 | 2.7748 | 14.0 |
| 20-80-00 | 2.7516 | 12.4 |
| 20-75-05 | 2.7370 | 11.1 |
| 20-70-10 | 2.7255 | 10.6 |
| 25-75-00 | 2.6887 | 9.7 |

图 3(a) 所示为不同质量分数 Dy^{3+} 掺杂 $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}$ 玻璃的吸收谱. 在谱图中可以观察到中心波长位于 $0.92\ \mu\text{m}$, $1.11\ \mu\text{m}$, $1.30\ \mu\text{m}$, $1.72\ \mu\text{m}$ 和 $2.84\ \mu\text{m}$ 的明显吸收带, 它们分别对应 Dy^{3+} 离子从基态 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 到 ${}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$ (${}^6\text{F}_{9/2}$), ${}^6\text{H}_{9/2}$ (${}^6\text{F}_{11/2}$), ${}^6\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 激发态的电子跃迁吸收. 图 3(b) 所示为使用 $1.32\ \mu\text{m}$ 激光抽运时不同浓度 Dy^{3+} 掺杂 $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}$ 玻璃的发射光谱. 可以观察到两个较强的发射带, 其峰值波长分别位于 $\sim 2.91\ \mu\text{m}$ 和 $\sim 4.41\ \mu\text{m}$, 它们分别归因于 Dy^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 能级跃迁. 值得注意的是, 随着 Dy^{3+} 掺杂浓度增大, $2.91\ \mu\text{m}$ 发射带的峰值波长发生略微红移, 这与 Dy^{3+} 的重吸收有关 [24].

图 4 显示了纤芯和包层直径分别为 $60\ \mu\text{m}$ 和 $300\ \mu\text{m}$ 的 $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}:0.05\%\ \text{Dy}^{3+}/20\text{Ga}_2\text{S}_3-70\text{Sb}_2\text{S}_3-10\text{Ag}_2\text{S}$ 光纤的传输损耗谱, 纤芯玻璃和包层玻璃在 $2-10\ \mu\text{m}$ 波段的折射率分别为 $2.7185-2.6392$ 和 $2.6993-2.6225$, 光纤的数值孔径为 $0.32-0.30$. 从图 4 可以看出, 光纤在 $2-8\ \mu\text{m}$ 波段具有良好的传输性能, 其在 $5.7\ \mu\text{m}$ 波长损耗最低, 约为 $3.5\ \text{dB/m}$. 值得指出的是, 光纤在 $3.0\ \mu\text{m}$ 和 $4.1\ \mu\text{m}$ 波长附近具有极高的损耗, 它们分别源于 $\text{O-H}/\text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{S-H}/\text{CO}_2$ 吸收, 其中 O-H , S-H 和 CO_2 为外来有害杂质, 它们在光纤中的含量可以通过提纯技术 [25-27] 大幅减少. 图 5 所示为上述 Dy^{3+} 离子掺杂光纤的中红外发射光谱, 测试所用光纤长度约为 $5\ \text{cm}$, 采用 $1.32\ \mu\text{m}$ 激光对纤芯进行抽运. 可以观察到光纤在 $2.93\ \mu\text{m}$ 和 $4.45\ \mu\text{m}$ 波长附近具有显著的荧光发射, 与图 3(b) 中块体玻璃的发射光谱相比, 光纤中的荧光表现出微小的红移, 这与光纤中 Dy^{3+} 的基态吸收和杂质吸收有

关. 当两个发射带的荧光在光纤中传输时, 其短波部分会分别被 Dy^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁和 CO_2 杂质所吸收, 最终导致荧光峰发生红移.

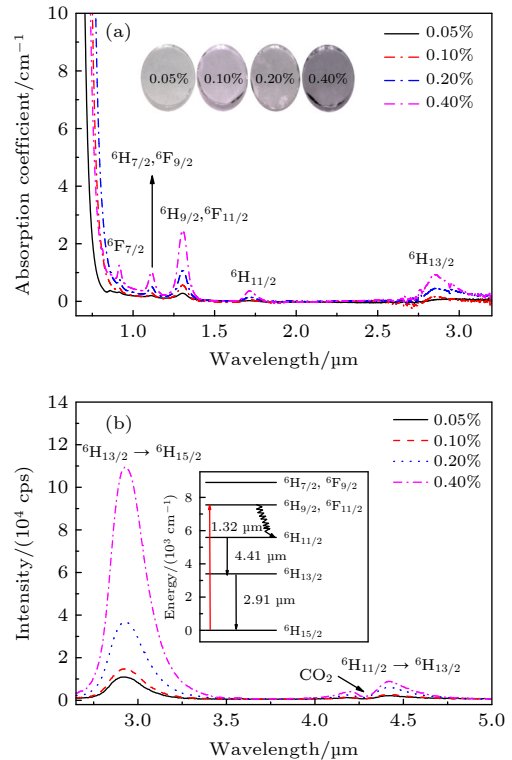


图 3 (a) Dy^{3+} 掺杂 $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}$ 玻璃的吸收光谱, 插图是玻璃在 $940\ \text{nm}$ 红外相机下的照片; (b) $1.32\ \mu\text{m}$ 激光抽运时, Dy^{3+} 掺杂 $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}$ 玻璃的 $2-5\ \mu\text{m}$ 发射光谱

Fig. 3. (a) Absorption spectra of Dy^{3+} -doped $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}$ glasses, the inset shows photos of the glasses under a $940\ \text{nm}$ infrared camera; (b) $2-5\ \mu\text{m}$ emission spectra of Dy^{3+} -doped $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}$ glasses under $1.32\ \mu\text{m}$ laser excitation.

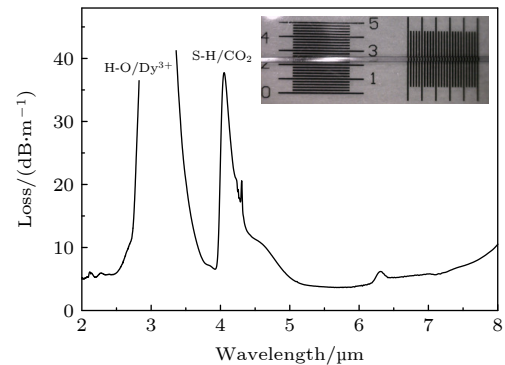


图 4 $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}:0.05\%\ \text{Dy}^{3+}/20\text{Ga}_2\text{S}_3-70\text{Sb}_2\text{S}_3-10\text{Ag}_2\text{S}$ 光纤的传输损耗谱, 插图是光纤在 $940\ \text{nm}$ 红外相机下的照片

Fig. 4. Attenuation of $20\text{Ga}_2\text{S}_3-75\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{Ag}_2\text{S}:0.05\%\ \text{Dy}^{3+}/20\text{Ga}_2\text{S}_3-70\text{Sb}_2\text{S}_3-10\text{Ag}_2\text{S}$ fiber, the inset is a photo of the fiber under a $940\ \text{nm}$ infrared camera.

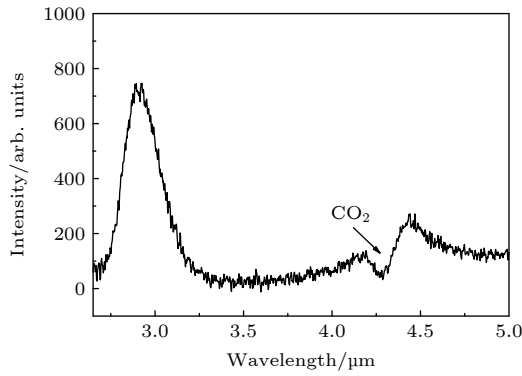


图 5 20Ga₂S₃-75Sb₂S₃-5Ag₂S:0.05%Dy³⁺/20Ga₂S₃-70Sb₂S₃-10Ag₂S 光纤在 1.32 μm 激发时的中红外发射光谱

Fig. 5. MIR emission spectrum of 20Ga₂S₃-75Sb₂S₃-5Ag₂S:0.05%Dy³⁺/20Ga₂S₃-70Sb₂S₃-10Ag₂S fiber when excited at 1.32 μm.

4 讨论

玻璃的 T_g 与其网络结构的交联程度和平均键能有关 [28], 具有较大网络交联程度和较高平均键能的玻璃通常具有较高的 T_g . 由于 Ag-S (216.7 kJ/mol) 的键能低于 Ga-S (513.8 kJ/mol) 和 Sb-S (378.7 kJ/mol) [29,30], 加入 Ag₂S 后, 玻璃的平均键能降低. 此外, 由于 Ag⁺ 离子在玻璃网络结构中起电荷补偿的作用, 不参与玻璃网络结构的形成 [31,32], Ag₂S 的引入会降低玻璃网络的交联程度. 因此, 在 A 系列和 B 系列玻璃中, T_g 随着 Ag₂S 含量的增加而降低; 而在 C 系列玻璃中, 玻璃的平均键能随 Ga₂S₃ 含量的增大 (或 Sb₂S₃ 含量的减小) 而增大, 并且 [GaS₄] 四面体结构单元的增多和 [SbS₃] 三角锥结构单元的减少使得玻璃的交联程度增大, 从而使该系列玻璃中 T_g 随 Ga₂S₃ 含量增大而增大.

玻璃的 λ_s 可通过如下经验公式 [33,34] 进行定性分析:

$$\frac{hc}{\lambda_s} \propto \chi + \omega - \phi, \quad (1)$$

式中, h 是普朗克常数, c 是真空中光速, χ 是阴离子的平均电子亲和能, ω 是玻璃的平均键能, ϕ 是组成原子的平均极化能. 根据文献 [29, 30, 35] 可知, 极化率遵循 Ga (0.196 Å³) < Sb (1.111 Å³) < Ag (1.631 Å³) < S (9.72 Å³), 而键能遵循 Ag-S (216.7 kJ/mol) < Sb-S (378.7 kJ/mol) < Ga-S (513.8 kJ/mol) 的顺序. 考虑到 χ 无变化, 在 C 系列玻璃中, 由于 Sb 的极化率高于 Ga, Sb-S 的键能小于 Ga-S, 使得 $\chi + \omega - \phi$ 值随 Ga₂S₃ 含量的增大 (或 Sb₂S₃ 的减

少) 而增大, 从而导致玻璃的 λ_s 减小. 对于 A 和 B 系列玻璃, 玻璃的平均键能 ω 和平均极化能 ϕ 均随 Ag₂S 含量的增加而降低, 而 λ_s 随 Ag₂S 含量的增大而增大, 这说明玻璃的平均键能对 λ_s 起主要作用, 使得 $\chi + \omega - \phi$ 值随 Ag₂S 含量的增大而减小.

玻璃的 λ_L 与其有效声子能量有关 [36]. 由于 Ag⁺ 不参与玻璃网络结构的形成, 玻璃的有效声子能量主要取决于 [GaS₄] 四面体和 [SbS₃] 三角锥结构单元的相对数量. 在 A 和 C 系列玻璃中, Sb₂S₃ 含量的降低会引起 [SbS₃] 三角锥结构单元数量减少, 使得玻璃的有效声子能量增大, 从而导致 λ_L 减小. 而对于 B 系列玻璃, 当 Ga₂S₃ 含量降低时, 玻璃中 [GaS₄] 四面体数量减少, 使得玻璃的有效声子能量降低, 从而引起玻璃的 λ_L 增大.

玻璃的线性折射率 n_0 与其密度 d 密切相关 [37]. 通常情况下, 玻璃的 d 越大, 其相应的 n_0 也越大. 在 B 系列玻璃中, 玻璃的 d 随 Ag₂S 含量的增大而增大, 其 n_0 也随着 Ag₂S 含量的增大而增大; 在 C 系列玻璃中, 玻璃的 d 随 Ga₂S₃ 含量的增大而减小, 其 n_0 也随着 Ag₂S 含量的增大而减小; 在 A 系列玻璃中, 玻璃的 d 随 Ag₂S 含量的增大而增大, 而玻璃的 n_0 与 d 的变化趋势相反. 根据文献 [18], 玻璃的线性折射率 n_0 除了与密度 d 相关外, 还与组成元素的极化率 p 有关, 其值可根据以下方程进行估算:

$$n_0^2 = \frac{2 \sum_i R_i x_i + V}{V - \sum_i R_i x_i}, \quad (2)$$

其中 $R_i = p_i / K$ (K 为常数), 是组成元素的摩尔折射度, x_i 是元素的摩尔百分数. 在 A 系列玻璃中, 随着 Ag₂S 含量的增大, 玻璃的平均极化率显著减小, 而玻璃的 V 变化不显著, 最终导致玻璃的 n_0 降低.

Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 硫化物玻璃在整个 1—12 μm 波段表现出良好的透光性, 并且一些玻璃组成具有优异的抗析晶热稳定性, 利于大尺寸玻璃的制备和复杂结构光学元件的成型, 这些特性使得该体系硫化玻璃在红外热成像系统中具有较好的应用潜力.

Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 玻璃还具有较高的三阶非线性折射率 n_2 , 基于该玻璃可拉制出高非线性的红外光纤, 且该光纤的红外透光范围比传统硫化物

表 4 Dy³⁺ 在 20 Ga₂S₃-75 Sb₂S₃-5 Ag₂S 玻璃中的辐射参数, λ , β , τ_{rad} , τ_{mea} 分别是发射波长、荧光分支比、能级辐射寿命和实测荧光寿命

Table 4. Radiative parameters of Dy³⁺ in 20 Ga₂S₃-75 Sb₂S₃-5 Ag₂S glass, λ , β , τ_{rad} , τ_{mea} are emission wavelength, fluorescence branch ratio, radiative lifetime, and measured lifetime, respectively.

| Transition | $\lambda/\mu\text{m}$ | n_0 | $\beta/\%$ | $\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$ | $\tau_{\text{mea}}/\text{ms}$ | $\eta/\%$ | $\sigma_{\text{em}}/(10^{-20} \text{ cm}^2)$ |
|---|-----------------------|-------|------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|--|
| ⁶ H _{11/2} → ⁶ H _{13/2} | 4.41 | 2.70 | 20 | 2.74 | 1.94 | 70.8 | 1.43 |
| ⁶ H _{13/2} → ⁶ H _{15/2} | 2.91 | 2.71 | 80 | 4.95 | 3.79 | 76.6 | 1.27 |

玻璃光纤宽 1 μm 以上^[19,38], 这些性能使得 Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 玻璃光纤在红外非线性光学领域极具应用前景, 如将其作为非线性介质用于产生红外拉曼激光或宽带红外超连续谱激光等.

Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 玻璃具有较低的有效声子能量, Ga 的存在利于稀土离子的溶解和均匀分散^[39], 因此, 基于该玻璃的稀土 (如 Dy³⁺) 掺杂光纤有望成为高效的中红外激光增益材料. 为了评估其作为激光增益介质的应用潜力, 对上述 0.05% Dy³⁺ 掺杂 20Ga₂S₃-75Sb₂S₃-5Ag₂S 玻璃进行了光谱分析. 根据 J-O 理论^[40,41], 计算出 3 个强度参数 Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 分别为 $7.38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $2.24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 根据文献^[24, 42] 中的公式, 计算了 Dy³⁺ 离子的辐射参数, 如表 4 所示, 其中 Dy³⁺ 在 2.91 μm 和 4.41 μm 波长的发射量子效率 (η) 分别为 76.6 % 和 70.8 %, 对应的受激发射截面 (σ_{em}) 分别为 $1.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $1.43 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 与其它 Dy³⁺ 掺杂的 Ga-Sb-S 基玻璃相比^[15,43,44], 其 η 和 σ_{em} 均相近; 与 Dy³⁺ 掺杂的 Ga-La-S, Ge-Ga-S 等硫化物玻璃^[44,45] 相比, 其 η 和 σ_{em} 均有显著提高. 这些优异的性能使得稀土掺杂 Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 玻璃光纤在中红外光纤激光器领域极具应用潜力.

5 结 论

Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S 体系具有较好的玻璃形成能力, 其成玻组成范围为 ~10%—30% Ga₂S₃, ~60%—80% Sb₂S₃ 和 ~0—15% Ag₂S. 这些组成的玻璃化转变温度 T_g 为 ~216 °C—246 °C, 抗析晶热稳定性参数 ΔT 最高可达 130 °C, 利于高光学质量玻璃的制备和成型. 该玻璃在整个 1—12 μm 波段具有较好的透光性能, 可作为红外透镜材料用于热成像系统. 该玻璃的 n_2 为 $\sim 9.7 \times 10^{-14}$ — $15.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W} (@1.55 \mu\text{m})$, 比商业化 As₂S₃ 玻璃高 ~2—4 倍, 使其在红外非线性光学领域极具应用前景.

稀土离子 Dy³⁺ 掺杂的玻璃表现出较强的 2.91 μm 和 4.41 μm 发射, 发射量子效率分别达 76.6% 和 70.8%, 发射截面分别达 $1.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $1.43 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 且可拉制成在 2—8 μm 波段具有良好传输性能的光纤, 在中红外光纤激光器领域具有较好的应用潜力.

参考文献

- [1] Cai D W, Xie Y, Guo X, Wang P, and Tong L M 2021 *Photonics* **8** 497
- [2] Karami E, Tavooosi M, Ghasemi A, Loghmanestarki M R 2019 *Ceram. Int.* **45** 7956
- [3] Zhang L F, Guan F, Zhang L, Jiang Y G 2022 *Opt. Mater. Express* **12** 1683
- [4] Zhu J Q, Zhu H, Xu H L, Weng Z P, Wu H Z 2018 *Infrared Phys. Technol.* **92** 13
- [5] Shiryayev V S, Churbanov M F 2017 *J. Non-Cryst. Solids* **475** 1
- [6] Gui Y M, Guan Y N, Zhang X S, Zhang C Q, Xia K L, He L, Shen X, Liu Z J 2022 *Opt. Express* **30** 21491
- [7] Liu L T, Chen F Y, Cui J, Xiao X S, Xu Y T, Hou C Q, Cui X X, Guo H T 2021 *Ceram. Int.* **47** 6388
- [8] Lucas P, Yang Z Y, Fah M K, Luo T, Jiang S B, Boussard-Pledel C, Anne M-L, and Bureau B 2013 *Opt. Mater. Express* **3** 1049
- [9] Zhang X H, Bureau B, Lucas P, Boussard-Pledel C, Lucas J 2008 *Chemistry* **14** 432
- [10] Tian K Z, Hu Y S, Ren H, Qi S S, Yang A P, Feng X, Yang Z Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 047801 (in Chinese) [田康振, 胡永胜, 任和, 祁思胜, 杨安平, 冯宪, 杨志勇 2021 物理学报 **70** 047801]
- [11] Li R, Zhou W J, Zhou C F, Qi Q Y, Li Y W, Yang Y T, Zhang W, Zhang P Q, Dai S X, Xu T F 2022 *Ceram. Int.* **48** 7956
- [12] Yang A P, Zhang M J, Li L, Wang Y W, Zhang B, Yang Z Y, Tang D Y 2016 *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 12
- [13] Huang X Y, Jiao Q, Lin C G, Ma H L, Zhang X H, Zhu E W, Liu X Y, Dai S X, Xu T F 2018 *Sci. Rep.* **8** 1699
- [14] Qiu J H, Yang A P, Zhang M J, Li L, Zhang B, Yang Z Y, Tang D Y 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 5107
- [15] Yang A P, Qiu J H, Zhang M J, Ren H, Zhai C C, Qi S S, Zhang B, Tang D Y, Yang Z Y 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 1237
- [16] Sun M Y, Yang A P, Zhang X H, Ma H L, Zhang M J, Tian K Z, Feng X, Yang Z Y 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6600
- [17] Yang A P, Wang Y W, Zhang S W, Li X L, Yang Z J, Li Y C, Yang Z Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 017801 (in Chinese) [杨安平, 王雨伟, 张少伟, 李兴隆, 杨志杰, 李耀程, 杨志勇 2019 物

理学报 68 017801]

- [18] Yang Y, Yang Z Y, Lucas P, Wang Y W, Yang Z J, Yang A P, Zhang B, Tao H Z 2016 *J. Non-Cryst. Solids* **440** 38
- [19] Zhang M J, Li L, Li T T, Wang F, Tian K Z, Tao H Z, Feng X, Yang A P, Yang Z Y 2019 *Opt. Express* **27** 29287
- [20] Zhang M J, Yang A P, Zhang B, Ren H, Guo W, Yang Y, Zhai C C, Wang Y W, Yang Z Y, Tang D Y 2015 *Chin. J. Lasers* **42** 08060001 (in Chinese) [张鸣杰, 杨安平, 张斌, 任和, 郭威, 杨艳, 翟诚诚, 王雨伟, 杨志勇, 唐定远 2015 中国激光 **42** 08060001]
- [21] Zhang M J, Yang Z Y, Zhao H, Yang A P, Li L, Tao H Z 2017 *J. Alloys Compd.* **722** 166
- [22] Wang T, Gai X, Wei W H, Wang R P, Yang Z Y, Shen X, Madden S, Luther-Davies B 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1011
- [23] Boyd R, Masters B 2009 *J. Biomed. Opt.* **14** 029902
- [24] Yang Z Y, Li B T, He F, Luo L, Chen W 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1198
- [25] Shiryaev V S, Sukhanov M V, Velmuzhov A P, Karaksina E V, Kotereva T V, Snopatin G E, Denker B I, Galagan B I, Sverchkov S E, Koltashev V V, Plotnichenko V G 2021 *J. Non-Cryst. Solids* **567** 120939
- [26] Shiryaev V S, Velmuzhov A P, Tang Z Q, Churbanov M F, Seddon A B 2014 *Opt. Mater.* **37** 18
- [27] Guo W, Zhang B, Zhai C C, Qi S S, Yu Y, Yang A P, Li L, Yang Z Y, Wang R P, Tang D Y, Tao G M, Luther-Davies B 2016 *J. Inorg. Mater.* **31** 180 (in Chinese) [郭威, 张斌, 翟诚诚, 祁思胜, 余懿, 杨安平, 李雷, 杨志勇, 王荣平, 唐定远, 陶光明, Luther-Davies Barry 2016 无机材料学报 **31** 180]
- [28] Tichy L, Ticha H 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **189** 141
- [29] Luo Y R 2007 *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (Boca Raton: CRC Press) p1687
- [30] Dean J A 1998 *Lange's handbook of chemistry* (New York: McGraw-Hill Professional) p1561
- [31] Fraenkl M, Frumarova B, Podzemna V, Slang S, Benes L, Vlcek M, Wagner T 2018 *J. Non-Cryst. Solids* **499** 412
- [32] Ma B C, Jiao Q, Zhang Y T, Sun X, Yin G L, Zhang X H, Ma H L, Liu X Y, Dai S X 2020 *Ceram. Int.* **46** 6544
- [33] Yang Z Y, Luo L, Chen W 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 2327
- [34] Cui M L 1987 *Glass Technology* (Beijing: Light Industry Press) pp140–153 (in Chinese) [崔茂林 1987 玻璃工艺学(北京: 中国轻工业出版社) 第140—153页]
- [35] Dimitrov V, Komatsu T 2010 *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **45** 219
- [36] Nakamoto K 2009 *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (New York: John Wiley) pp419–427
- [37] Gleason B, Richardson K, Sisken L, Smith C 2016 *Int. J. Appl. Glass Sci.* **7** 374
- [38] Gai X, Choi D-Y, Madden S, Yang Z Y, Wang R P, Luther-Davies B 2012 *Opt. Lett.* **37** 3870
- [39] Choia Y G, Song J H 2009 *J. Non-Cryst. Solids* **355** 48
- [40] Judd B 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [41] Ofelt G 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [42] Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, Ma E, Hu Z J 2005 *J. Phys. Condens. Matter* **17** 6545
- [43] Yang A P, Sun M Y, Ren H, Lin H X, Feng X, Yang Z Y 2021 *J. Lumin.* **237** 118169
- [44] Zhang M J, Yang A P, Peng Y F, Zhang B, Ren H, Guo W, Yang Y, Zhai C C, Wang Y W, Yang Z Y, Tang D Y 2015 *Mater. Res. Bull.* **70** 55
- [45] Schweizer T, Hewak D W, Samson B N, Payne D N 1996 *Opt. Lett.* **21** 1594

Preparation and properties of Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S chalcogenide glasses and fibers*

Mi Hao-Ting¹⁾ Yang An-Ping^{1)†} Huang Zi-Xuan¹⁾ Tian Kang-Zhen¹⁾
 Li Yue-Bing¹⁾ Ma Cheng¹⁾²⁾ Liu Zi-Jun³⁾
 Shen Xiang³⁾ Yang Zhi-Yong^{1)2)‡}

1) (*Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China*)

2) (*Hangzhou Institute of Optics and Fine Mechanics, Hangzhou 311421, China*)

3) (*Laboratory of Infrared Materials and Devices, Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

(Received 11 July 2022; revised manuscript received 25 November 2022)

Abstract

With the rapid development of infrared technology and the wide applications of infrared optical components, the demand for infrared optical materials has risen significantly. Chalcogenide glass has been considered as one of the most popular infrared optical materials because of its wide infrared transmission range, high refractive index, low phonon energy, good rheological properties, low cost, etc. In this work, a new type of Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S chalcogenide glass system is reported, and its glass forming domain is determined. The thermal stability and optical property, mid-infrared (MIR) emission of rare earth dopant, and fiber-forming property for the glasses are studied. The potential applications of the glasses in the MIR region are also evaluated. The experimental results show that the Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S system has a glass forming domain of ~10%–30% Ga₂S₃, ~60%–80% Sb₂S₃ and ~0–15% Ag₂S (all in molar percentage). These glasses have a wide infrared transmission range of ~0.8–13.5 μm, relatively high linear refractive indices of ~2.564–2.713 (at 10 μm), and relatively large third-order nonlinear refractive indices of ~9.7×10⁻¹⁴–15.7×10⁻¹⁴ cm²/W (at 1.55 μm). These excellent properties make the Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S glass promising material in the fields of infrared thermal imaging and nonlinear optics. Under the excitation of 1.32 μm laser, the rare earth dopant Dy³⁺ shows strong 2.91 μm and 4.41 μm MIR emissions in the glass. According to the J-O theory, the three strength parameters (Ω₂, Ω₄, Ω₆) of Dy³⁺ in 0.05% weight of Dy³⁺ doped 20Ga₂S₃-75Sb₂S₃-5Ag₂S glass are 7.38×10⁻²⁰ cm², 2.24×10⁻²⁰ cm² and 0.75×10⁻²⁰ cm², respectively. The quantum efficiencies of the 2.91 μm and 4.41 μm emissions are calculated to be 76.6% and 70.8%, respectively, while the stimulated emission cross sections of those two bands are 1.27×10⁻²⁰ cm² and 1.43×10⁻²⁰ cm², respectively. The fiber based on 20Ga₂S₃-75Sb₂S₃-5Ag₂S: 0.05% Dy³⁺ core glass and 20Ga₂S₃-70Sb₂S₃-10Ag₂S cladding glass is fabricated by rod tube method. The fiber has good transmission performance in the 2–8 μm wavelength range, and the minimum loss is ~3.5 dB/m at 5.7 μm. The Dy³⁺ ions show intense 2.93 μm and 4.45 μm MIR emissions in the fibers under 1.32 μm excitation. These results indicate that the Dy³⁺ doped Ga₂S₃-Sb₂S₃-Ag₂S glass fiber can be a promising candidate for MIR fiber laser medium.

Keywords: chalcogenide glasses, fiber, mid-infrared, rare earth doping

PACS: 71.23.Cq, 76.30.Kg, 78.45.+h, 95.85.Hp

DOI: 10.7498/aps.72.20221380

* Project supported by the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U21A2056) and Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2021C01025).

† Corresponding author. E-mail: apyang@jsnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yangzhiyong@jsnu.edu.cn

$\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 硫系玻璃和光纤的制备及性能研究

米浩婷 杨安平 黄梓轩 田康振 李跃兵 马成 刘自军 沈祥 杨志勇

Preparation and properties of $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ chalcogenide glasses and fibers

Mi Hao-Ting Yang An-Ping Huang Zi-Xuan Tian Kang-Zhen Li Yue-Bing Ma Cheng Liu Zi-Jun
Shen Xiang Yang Zhi-Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 047101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221380

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221380>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高激光损伤阈值Ge-As-S硫系玻璃光纤及中红外超连续谱产生

Ge-As-S chalcogenide glass fiber with high laser damage threshold and mid-infrared supercontinuum generation

物理学报. 2021, 70(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201324>

Ge-Sb-Se硫系玻璃的折射率和热光系数

Refractive index and thermo-optic coefficient of Ge-Sb-Se chalcogenide glass

物理学报. 2019, 68(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181869>

2 μm 波段硫系玻璃微球激光器的制备和表征

Fabrication and characterization of chalcogenide glass microsphere lasers operating at 2 μm

物理学报. 2019, 68(6): 064209 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181817>

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

S取代Se对 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃结构及光学性质的影响

Effect of substitution of S for Se on structure and physical properties in $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glass

物理学报. 2021, 70(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210536>

基于二维纳米材料可饱和吸收体的中红外超快光纤激光器

Two-dimensional material as a saturable absorber for mid-infrared ultrafast fiber laser

物理学报. 2020, 69(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200472>