

稀土掺杂中红外硫系光纤及其传感应用研究进展

刘 权¹, 李子坚¹, 赵旭东¹, 许银生^{1,2}, 章向华¹

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 中红外光源在国防安全、食品安全、光谱分析等军事或国民经济的重要行业有着重要的应用。近年来, 稀土离子掺杂硫系玻璃和光纤的研究主要集中在提高稀土离子溶解度、降低稀土离子局域声子能量和敏化离子共掺等方面。在玻璃和光纤中获得了 Dy^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 等稀土离子的中红外荧光, 这种宽带中红外荧光在传感领域得到了应用, 实现了 CO_2 、 CH_4 等气体的传感。本文综合评述了稀土掺杂中红外硫系玻璃和光纤的研究进展, 讨论了影响硫系玻璃光纤中红外发光的各种因素, 包括稀土离子溶解度、稀土离子周围声子能量、敏化离子间能量传递和杂质损耗等, 重点总结了宽带中红外荧光在气体传感领域的研究进展, 指出对于稀土离子掺杂硫系光纤气体传感器的研究有 5 个方面存在不足。如何在稀土掺杂玻璃光纤中获得中红外激光仍是一个急需研究的方向, 除了从有源光纤制备(基质选择、稀土离子共掺、局域结构调控、预制棒玻璃提纯等)的角度来寻求解决方案, 还需要从光纤光栅刻写技术、泵浦激光器功率和波长调谐方面进行研究。稀土掺杂中红外硫系光纤凭借其小巧、紧凑以及经济性等优点展现出巨大的应用潜力, 未来在多个领域的物质检测方面将实现广泛应用, 具有巨大的应用前景。

关键词: 稀土离子掺杂; 气体传感; 硫系玻璃光纤; 中红外发光

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1100-09

网络出版时间: 2022-03-21



Progress on Rare-Earth Ions Doped Midinfrared Chalcogenide Optical Fibers and Their Sensing Application

LIU Quan¹, LI Zijian¹, ZHAO Xudong¹, XU Yinsheng^{1,2}, ZHANG Xianghua¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Mid-infrared light sources have some important applications in military and national economy, such as national defense safety, food safety, spectral analysis and so on. Recent research work on rare-earth element ions doped chalcogenide glasses and optical fibers mainly focuses on improving the solubility of rare-earth element ions, reducing the local phonon energy of rare-earth element ions and co-doping of sensitized ions. The mid-infrared fluorescence of rare-earth element ions such as Dy^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , and Sm^{3+} can be obtained in glass and optical fiber. This broadband mid-infrared fluorescence is applied in the sensing field to realize the sensing of gases such as CO_2 and CH_4 . This review represented recent research progress on rare-earth element ions doped mid-infrared chalcogenide glasses and optical fibers. Various factors affecting the mid-infrared luminescence of chalcogenide glass fibers were discussed, *i.e.*, the solubility of rare-earth element ions, phonon energy around rare-earth element ions, energy transfer between sensitized ions and impurity loss. The research progress of broadband mid-infrared fluorescence in the field of gas sensing was summarized. There are five deficiencies in the research of rare-earth element ions doped sulfur fiber gas sensor. Obtaining the mid-infrared laser in rare-earth element ions doped glass fiber is still a challenge. In addition to seeking the solutions from the perspective of active fiber preparation (*i.e.*, matrix selection, rare-earth ions co-doping, local structure regulation, preform glass purification, *etc.*), some aspects of optical fiber grating writing technology, pump laser power and wavelength tuning were also

收稿日期: 2021-11-12。 修订日期: 2021-12-23。

基金项目: 国家自然科学基金项目(61975156); 发光材料与器件国家重点实验室开放基金资助(2020-skllmd-09)。

第一作者: 刘 权(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 许银生(1984—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-11-12. Revised date: 2021-12-23.

First author: LIU Quan (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 707361196@qq.com

Correspondent author: XU Yinsheng (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xuyinsheng@whut.edu.cn

concerned. Rare-earth element ions doped mid-infrared chalcogenide fiber as a promising optical material has a great application potential due to its advantages of compactness, compactness and economy.

Keywords: rare earth ion doped; gas sensing; chalcogenide glass fiber; mid infrared luminescence

中红外光源, 特别是覆盖 $3.0\sim 5.5\ \mu\text{m}$ 和 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 大气窗口波段的宽带光源, 在国防安全、遥感遥测、红外成像、空间通信、食品安全、大气监测、生化传感、光谱分析等诸多领域有着重要的应用^[1-3]。实现中红外光源的途径有以下几种:

1) 光学参量振荡器(OPO)和放大器(OPA), 但 OPO/OPA 非常复杂, 易受振动影响, 需要持续维护, 并且很难扩大功率^[4]。2) 量子级联激光器(QCL), 虽然可以覆盖 $3.5\sim 12.0\ \mu\text{m}$ 的显著发射波长带, 但它们发射输出功率低, 且每个激光器的输出波长可调谐性有限^[5]。3) 超连续再生谱, 尽管红外光纤的超连续再生具有极宽的光谱($1.3\sim 13.0\ \mu\text{m}$), 但其光谱密度低, 而且往往需要体积庞大的光参量放大器(OPA)作为泵浦源, 离商业化应用尚有较大的差距^[6]。这就需要为这些中红外光源找到新的替代方案。

中红外光纤光源具有光束质量好、体积小、转换效率高、散热效果好等优点, 是一种十分有应用潜力的中红外光源。镧系稀土离子掺杂的玻璃光纤是获取中红外光源的有效途径之一, 大多数稀土离子具有丰富的能级结构, 稀土离子电子构型一般为 $[\text{Xe}]4f^{0\sim 14}5d^{0\sim 1}6s^2$, 3 价离子的 $4f$ 电子被外层的 $5s^25p^6$ 满电子层屏蔽, 使未充满的 $4f$ 层电子在玻璃中仍能保持与自由电子相似的尖锐发射光谱特性, 从而容易获得较窄的荧光峰和较大的受激发射截面。有不少稀土离子能级结构中上下能级能量差位于 $1\ 200\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 之间, 可产生波长范围在 $3.0\sim 8.5\ \mu\text{m}$ 的中红外荧光(图 1a)。常见玻璃基质按声子能量由高到低依次为各类氧化物玻璃、氟化物玻璃、硫系玻璃。如图 1b 所示, 各类氧化物玻璃由于基质材料声子能量普遍较高, 稀土离子在其中的多声子弛豫几率很高, 导致中红外波段跃迁对应的上下能级辐射跃迁几率十分微小, 很难获得中红外波段范围的荧光。氟化物的声子能量适中, 可以在 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 波段获得中红外激光输出。但受制于氟化物材料较高的声子能量和较窄的传输范围, 在稀土离子掺杂的氟化物玻璃光纤中难以获得大于 $4\ \mu\text{m}$ 的中红外荧光。在众多玻璃材料中, 硫系玻璃拥有最低的声子能量, 其中碲基硫系玻璃虽然拥有最低的声子能量, 但其光纤在近红外区域散射损耗

较高, 不利于使用现有的半导体激光器泵浦。目前, 关于硫系光纤及稀土掺杂研究主要是以 S 基和 Se 基玻璃基质为主, 碲基硫系玻璃的声子能量低($250\ \text{cm}^{-1}$)、多声子弛豫速率小(图 1b)、折射率高(有利于获得大的吸收和发射截面), 并且在泵浦和发射波长都具有良好的透过, 是最有希望获得中红外荧光输出的基质材料^[7-8]。

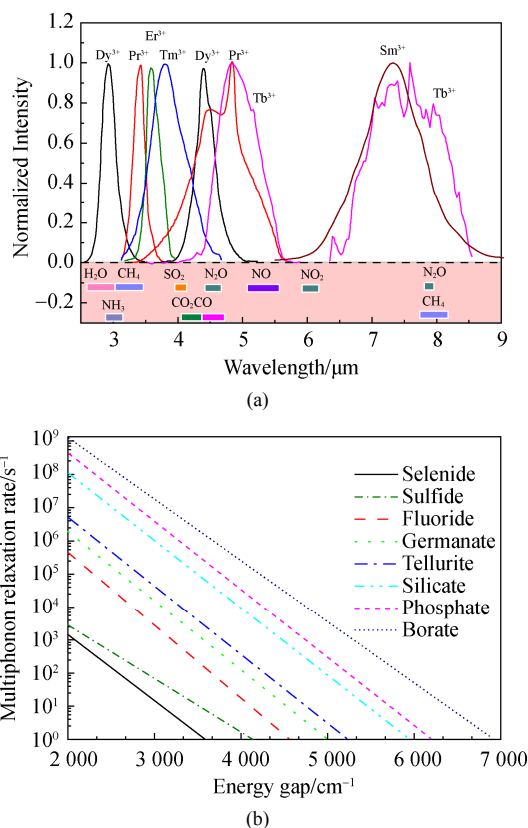


图 1 (a) 可产生中红外跃迁的稀土离子的荧光光谱, 图中标记了部分气体分子特征吸收波段; (b) 不同玻璃基质中多声子弛豫速率与能级差的关系

Fig. 1 (a) Fluorescence spectrum of rare earth ions that can produce mid infrared transition is marked with some characteristic absorption bands of gas molecules; (b) Relationship between multiphoton relaxation rate and energy gap in different glass substrates

中红外波段覆盖常见气体分子特别是环境污染气体分子的特征吸收, 近年来利用中红外光纤光源进行气体检测取得了较大的进展, 图 2 总结了常见气体所在吸收波段以及相关领域应用。分子在中红外区域的振动吸收强度比近红外区域的要强 3~5 个

数量级, 利用气体在中红外波段的特征吸收进行测量, 可以大幅度提高光纤气体传感器的灵敏度, 实现对各种气体的低浓度检测。通过常见的可见波段激光器泵浦稀土离子掺杂的硫系玻璃光纤作为中红外光源, 然后在后端利用气体分子的共振吸收对气体分子进行检测, 为实现紧凑型的稀土掺杂中红外硫系光纤气体传感器件研究做出巨大贡献。

本文结合稀土离子能级图, 总结了稀土离子掺杂硫系玻璃及光纤在中红外波段发光情况, 回顾了近年来稀土离子掺杂硫系光纤的制备和其在气体传感领域的研究进展。稀土掺杂硫系光纤最有希望实现紧凑、稳定、高效的中红外光源输出, 在环境检测、井下监测、爆炸物痕量探查等方面具有巨大的应用前景。

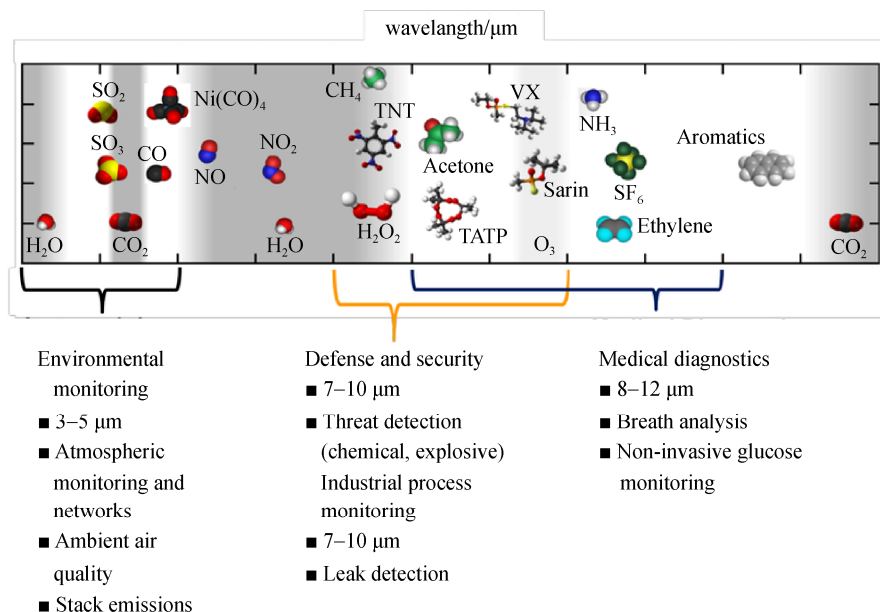


图2 常见气体分子的特征吸收以及应用领域

Fig. 2 Characteristic absorption and application fields of common gas molecules

1 稀土掺杂硫系玻璃光纤的中红外发光

稀土元素的原子具有未充满的受到外层屏蔽的 $4f$ 电子组态, 因此有丰富的电子能级和长寿命激发态, 可以产生多种多样的辐射吸收和发射, 发射从紫外光、可见光到红外光区的各种波长的电磁辐射。迄今为止, 光纤激光获得的最长波长在为 $3.92\ \mu\text{m}$, 采用了稀土离子掺杂的氟化物玻璃光纤。可产生中红外荧光的稀土离子有 Er^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 等多种稀土离子, 详细的能级图如图 3 所示^[9-12]。

经典的稀土离子电偶极跃迁 Judd-Ofelt 理论中跃迁分支比(β)值是衡量跃迁发射荧光强弱的重要理论参数, 它是指从某一高能级态向所有低能级自发辐射跃迁几率的比值。刘自军等^[13]根据稀土离子在硫系玻璃中的吸收光谱并结合 Judd-Ofelt 理论计算了上述 6 种稀土离子产生 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 跃迁的跃迁分支比大小, 得出 Dy^{3+} : ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁和 Pr^{3+} : ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ 跃迁的分支比较大, 说明最容易产生中红

外荧光, 这也是早期研究者对 Dy^{3+} 和 Pr^{3+} 掺杂硫系玻璃光纤研究较为集中的原因之一。

稀土掺杂硫系玻璃光纤研究的最大潜力在于制备中红外光纤激光器和放大器, 针对如何获得高效的中红外荧光甚至是激光输出, 现有研究主要通过提高稀土离子溶解度、降低稀土离子周围声子能量和敏化离子共掺等方法对荧光性能进行调控。Seddon 等研究发现: 在 Ge-As-Se 玻璃体系中, 引入单质元素 Ga 比 In 对稀土离子有更好的分散性, 有利于提高 Pr^{3+} 离子掺杂浓度^[14]。Li 等发现在掺 Tm^{3+} 的 Ge-Ga-S-AgI 硫系玻璃中加入 La_2S_3 , 由于 Tm^{3+} 对 La^{3+} 的取代机制, 提高了稀土离子的溶解性^[15]。Heo 等通过 EXAFS 研究发现在 Ge-Ga-S 玻璃基质中加入 CsBr 后, Tm^{3+} 外层配位由 Br 取代了 S 离子, Raman 光谱显示稀土离子被 $[\text{GaS}_{3/2}\text{Br}]$ 结构单元包围, 稀土离子周围由 Ga—S 键变为 Ga—Br 键, 局域声子能量从 $375\ \text{cm}^{-1}$ 降低至 $245\ \text{cm}^{-1}$, 减小了稀土离子无辐射跃迁几率, 提高了能级的寿命^[16-17]。Li 等研究了硫系玻璃基质对 Pr^{3+} 中红外

荧光的调控,发现 GaI 不仅可以提高稀土离子溶解度,而且对 Pr^{3+} 3.5~5.5 μm 的荧光有明显的增强作用^[18]。并对金属离子(Sb, Ga 和 In), S/Se 比和 I 含量对 Pr^{3+} 的中红外(MIR)发光的影响进行了全面的比较研究。在 1.55 μm 的激光泵下, 0.2% (摩尔分数) 的 Pr^{3+} 掺杂的硫系玻璃在 3.5~5.5 μm 的波长范围内

具有较强的光致发光性能,含 Sb 的玻璃表现出最强的发射强度,卤素元素 I 可以降低基体的声子能量,这有利于 Pr^{3+} 的发光^[19]。戴世勋等系统研究了 Dy^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 掺杂硫系玻璃的中红外荧光特性,并发现微晶化后中红外荧光强度相对于基质玻璃明显增加^[20]。

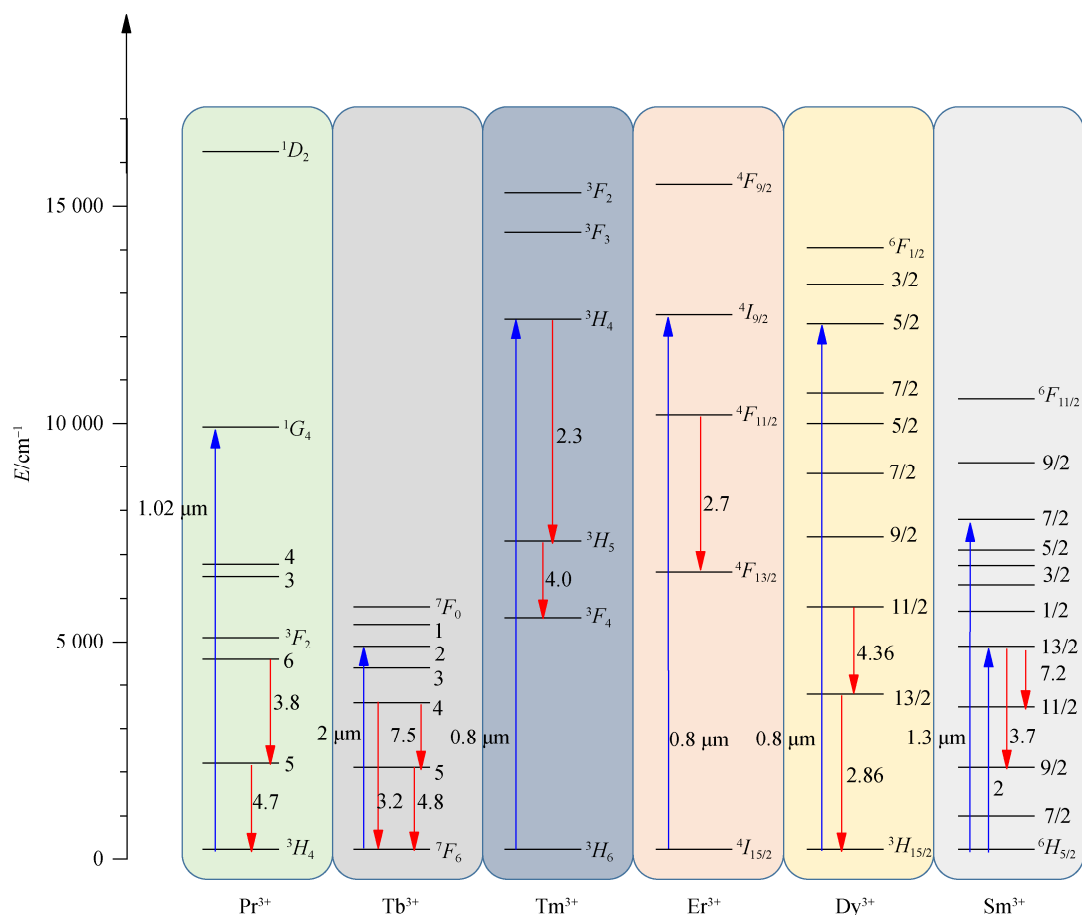


图3 常见稀土离子能级跃迁图

Fig. 3 Energy level diagram of rare earth ions

除了应用单稀土离子掺杂硫系玻璃光纤达到中红外波段荧光输出, 引入敏化离子来借助能量传递机理来提高发光效率也是一个重要的研究方向, 在共掺杂敏化过程中, 受主的吸收带和施主的发光带有较好的重叠, 一个激发态的离子将吸收的泵浦能量传递给另外一个不同的稀土离子, 能够实现增加某特定的激发态的离子数目, 而并不需要增加稀土离子的浓度^[21]。因而在单独掺杂稀土离子的基础上, 国内外研究者对于硫系玻璃和光纤积极展开了稀土离子共掺杂的研究, 以得到不同波长的荧光并提高荧光强度。Park 等研究发现引入敏化离子 Tm^{3+} 离子可有效提高 Pr^{3+} 在 $3.5\sim 5.5\text{ }\mu\text{m}$ 的中红外荧光强度^[22]。Charpentier 制备了 Dy^{3+} 和 Pr^{3+} 共掺杂的

$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}(\text{Se})_{65}$ 玻璃, 实现了 $3.5\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的有效发射^[23]。Yong 等发现在 Er^{3+} 掺杂玻璃的发光中, 通过共掺 Tm^{3+} (或 Pr^{3+}), 能级间更容易实现粒子数反转, 从而提高了 $\text{Er}^{3+}: ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁产生的 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 荧光强度^[24]。

通过上述荧光调控方法可以在硫系玻璃中获得高效的中红外宽带荧光, 但实际实验时在由玻璃预制棒拉制成光纤之后, 通常存在着光纤损耗较高的现象, 会严重抑制光纤的荧光输出, 这是一个急需解决的问题。在 Dy^{3+} 掺杂无包层结构的 Ge-Ga-Sb-S 光纤中, 当 Dy^{3+} 掺杂浓度从 1×10^{-3} 增加到 5×10^{-3} 时, 光纤损耗从 $0.5 \sim 0.8$ dB/m 增加到 $6.5 \sim 8.5$ dB/m, 数值模拟结果表明 1×10^{-3} 掺杂的光纤在 30 cm 长的

光纤中可以达到 $47\ \mu\text{W}$ 的荧光输出,而在掺杂浓度为 5×10^{-3} 时,最大值仅为 $15\ \mu\text{W}$ ^[25]。随稀土离子浓度增加,在可见和近红外区域的散射损耗也会增加,甚至发生析晶,导致泵浦波长区域的损耗急剧增加^[26]。Yong 等发现在 Ge-Ga-Sb-S:Er³⁺ 中当 S-H 键的质量浓度达到 95×10^{-6} 时,近红外荧光强度和荧光寿命开始减小,说明杂质会增加稀土离子的无辐射跃迁几率。而部分杂质吸收带和稀土离子的中红外跃迁能隙相近甚至完全重叠,会发生共振能量转移导致荧光减弱^[27]。可见,稀土离子掺杂在实验中会增加光纤损耗,抑制中红外荧光输出,杂质的存在也会影响中红外荧光输出。

目前,国内外对不同稀土离子掺杂的硫系光纤已经展开了广泛研究,对于不同稀土离子掺杂的硫系玻璃和光纤,已获得了 $3\sim 8\ \mu\text{m}$ 波段的中红外荧光。现有报道主要集中在对中红外荧光特性调控、降低光纤损耗、获得不同波段荧光和提升荧光强度等方面,尚未见光纤激光方面的报道。SÓJKA 等对掺杂 Pr³⁺ 的 Ge-As-Ga-Se 芯包结构硫系光纤的中红外荧光发射特性进行了研究,并在 $1\ 550\ \text{nm}$ 激光泵浦的作用下获得了 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 中红外波段的荧光输出^[28]。Yang 等制备了 500×10^{-6} 的 Dy³⁺ 掺杂 Ga₈Sb₂₈As₄S₆₀ 光纤(光纤损耗约 $2\ \text{dB/m}$),研究了 $2.95\ \mu\text{m}$ 和 $4.40\ \mu\text{m}$ 的中红外荧光特性^[29]。并研究一种新型 Dy³⁺ 掺杂 Ga₂S₃-Sb₂S₃-La₂S₃(GSLs)硫系玻璃。在 Ga₂S₃-Sb₂S₃ 玻璃中加入 La₂S₃ 后,基底玻璃的热稳定性显著增强,拉制后的光纤显示出良好的热稳定性。掺 Dy³⁺ 的 GSLs 块体玻璃和多模光纤在 $2.95\ \mu\text{m}$ 和 $4.40\ \mu\text{m}$ 处表现出强烈的发射^[30]。Starecki 等制备了 1×10^{-3} Dy³⁺ 掺杂 Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ 硫系光纤并首次得到了 $7.3\ \mu\text{m}$ (${}^6\text{H}_{7/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁)的远红外发光,以及 $4.3\ \mu\text{m}$ 和 $5.4\ \mu\text{m}$ 中红外发射^[31]。还从预制棒中拉制了掺杂 5×10^{-4} 和 1×10^{-3} Sm³⁺ 的 Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ 光纤,获得了 $6.5\ \mu\text{m}$ 至 $8.5\ \mu\text{m}$ 的显著发射带,在 $1.45\ \mu\text{m}$ 或 $2.05\ \mu\text{m}$ 下激发时,光纤的最大发射约为 $7.3\ \mu\text{m}$ ^[32]。Starecki 等报道了 Tb³⁺ 掺杂 Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ 光纤获得了 $8\ \mu\text{m}$ 处的发射。通过时间分辨光谱实验,对这种 $8\ \mu\text{m}$ 荧光进行了全面的研究,并记录了清晰的信噪比^[9]。

针对玻璃基体和光纤中杂质含量高而影响光纤发光性能的问题,通常会对原始材料进行蒸馏并在玻璃形成熔体的过程进行化学蒸馏提纯。2017,Shiryaev 采用化学和蒸馏纯化方法以及化学传输反应路线相结合的方法,首次制备了掺 Pr³⁺ 的高纯

Ge-Sb-Se-In-I 玻璃。具有中红外低损耗、低杂质含量和高抗结晶稳定性的特点, $3.5\sim 6\ \mu\text{m}$ 的光谱范围内表现出强烈的宽带发光^[33]。拉制了掺杂 Pr³⁺ 的 Ga(In)GeAsSe 光纤,在 Pr³⁺ 吸收带范围之外的波长处,芯径为 $10\sim 40\ \mu\text{m}$ 的光纤的光损耗为 $0.8\sim 1.2\ \text{dB/m}$ ^[34]。并利用此方法还制备出了低损耗的掺 Tb³⁺ 的 Ga-Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤, $7.1\ \mu\text{m}$ 波长下的最小光损耗为 $(3.0\pm 0.3)\ \text{dB/m}$ ^[35]。未来,如何进一步优化提纯工艺和玻璃制备过程以降低光纤杂质含量将是值得进一步探讨的问题。

由于硫系玻璃有更低的声子能量($<350\ \text{cm}^{-1}$),以及更宽的红外透过窗口达 $10\ \mu\text{m}$ 以上等优点,理论仿真和相关研究表明稀土掺杂硫系玻璃在实现中红外激光方面具有巨大的潜力。2017,Sojka 研究了掺 Tb³⁺ 的 Ge-As-Ga-Se 大块玻璃和非结构光纤,在 $2.013\ \mu\text{m}$ 泵浦下的中红外发射行为。建立了三能级掺 Tb³⁺ 光纤激光器的数值模型,研究了激光器性能与光纤长度、输出耦合器反射率、泵浦波长、信号波长和光纤背景损耗的关系。结果表明,在 $4.5\sim 5.3\ \mu\text{m}$ 范围内,以 2.013 或 $2.950\ \mu\text{m}$ 的抽运速率工作的高效三能级 MIR 光纤激光器是可行的^[36]。2020 年,Churbanov 等在脉冲 $2.93\ \mu\text{m}$ Er:YAG 激光泵浦的高纯掺 Tb³⁺ 的 Ge₃₆Ga₅Se₅₉ 玻璃中观察到 $4.9\sim 5.5\ \mu\text{m}$ 的激光振荡,证明 Tb³⁺ 的 ${}^7\text{F}_5\rightarrow{}^7\text{F}_6$ 跃迁对应的激光作用和硫系玻璃基质中的中红外激光作用^[37]。2021 年,Shiryaev 等制备了掺 Tb³⁺ 的 Ga-Ge-As-Se/Ge-As-S 硫系玻璃光纤,发展了特殊的多级提纯技术。光纤具有超低的氢杂质含量,抗结晶稳定性高等优点,在中红外范围内具有强的宽带光致发光。采用 Tm³⁺ $1.98\ \mu\text{m}$ 光纤激光器作为泵浦源,在硫系光纤中首次达到 $5.38\ \mu\text{m}$ 带有尖峰结构的激光激射阈值^[35]。可见,随着红外光纤制备技术的发展,实现中红外激光光源指日可待。

2 稀土掺杂硫系光纤的气体传感应用

随着生活水平的不断提高和人们对环保的日益重视,因而对于各种有毒、有害气体的探测和对大气污染、温室效应、工业废气的监测以及对食品和居住环境质量的检测都对气体传感器提出了重大需求。利用不同分子结构的气体的不同能级会吸收不同频率光子的原理,根据 Beer-Lambert 吸收定律,可通过测量气体分子的吸收光谱来测量其浓度,实现对不同气体的检测。

图 4 为法国国家科研中心报道的 Dy³⁺ 掺杂光纤

的中红外荧光测量 CO_2 气体浓度装置及荧光光谱随 CO_2 浓度变化^[38-39], 可见随 CO_2 浓度增加, 荧光光谱中 CO_2 吸收逐渐增强。根据 Lambert-Beer 定律, $4.3 \mu\text{m}$ 的荧光信号满足小信号条件, CO_2 的浓度可以通过对比 2 个波长的强度变化进行计算, 一个位于 CO_2 吸收带 $\lambda(x)$, 另一个在荧光光谱上无 CO_2 吸收的地方 λ_{ref} 。为了消除背景噪声, 还需选取与荧光无光的波长 λ_b 处的背景噪声强度。对于 CO_2 气体, $\lambda(x)$ 、 λ_{ref} 、 λ_b 处分别取 4.26 、 4.55 、 $4.0 \mu\text{m}$, 对应的强度分别为 $V(x)$ 、 V_{ref} 、 V_b , 可得:

$$R(x) = \frac{V(x) - V_b}{V_{\text{ref}} - V_b} = \frac{I(x)}{I_{\text{ref}}} \quad (1)$$

式中: $I(x)$ 和 I_{ref} 代表信号强度, I_{ref} 与 CO_2 浓度无关。

$$\frac{R(x)}{R(0)} = \frac{I(x)}{I(0)} = e^{-\alpha(x)L} \quad (2)$$

其中: $\alpha(x)$ 为 CO_2 的吸收系数; L 为气室长度。通过测试探测器输出信号强度可以计算出 CO_2 浓度。在实际应用中高浓度气体时吸收很容易达到饱和,

可通过弱吸收区域峰值, 如 $\lambda(x)$ 可以取 $4 \mu\text{m}$ 。

常见的硫系红外光纤气体传感器, 基本的装置依赖于 Fourier 红外光谱仪的光源和探测器, 体积较大不利于携带, 且成本较高, 这大大地限制了传感器的普遍性应用^[40-43]。稀土离子掺杂硫系光纤在中红外的荧光强度足以达到吸收型传感器的光源需求, 如图 5 所示, 稀土离子掺杂硫系光纤通过半导体激光器激发, 在尾端输出 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段的宽带荧光, 经过气室, 气体分子的在特定波长的吸收会使得宽带荧光峰上发生吸收, 从而实现气体分子的定性定量分析。

法国国家科研中心 Nazabal 等开发出基于 Dy^{3+} 掺杂硫系光纤光源的传感器, 在商用激光二极管的泵浦下, 产生 $4.35 \mu\text{m}$ 的宽的中心的发射带, 与 $4.3 \mu\text{m}$ 处的 CO_2 吸收带有很好的重叠, 目前已经成功实现检测 CO_2 气体浓度和超临界 CO_2 流体的探测^[44-46], 但其光源覆盖的波段范围较窄 ($4.0 \sim 4.6 \mu\text{m}$), 可测气体种类有限。

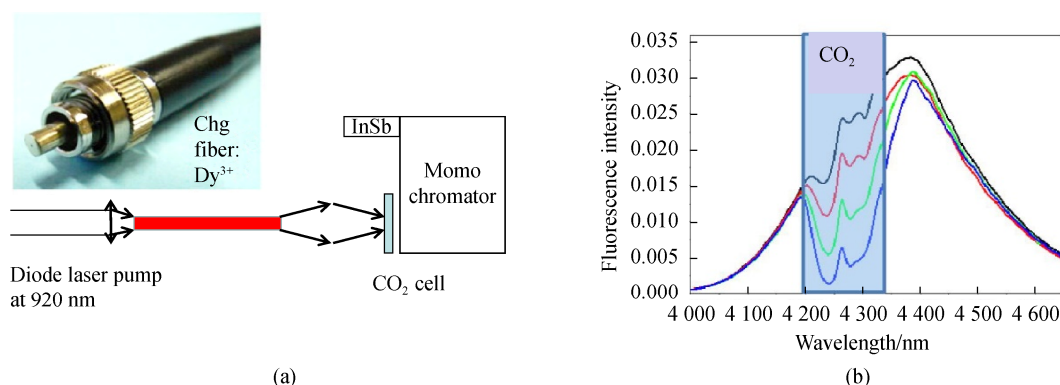


图 4 (a) Dy^{3+} 掺杂光纤荧光测量光路和 (b) 荧光光谱随 CO_2 浓度变化^[31]

Fig. 4 (a) Fluorescence measurement optical path of Dy^{3+} ion doped fiber and (b) variation of fluorescence spectrum with CO_2 concentration^[31]

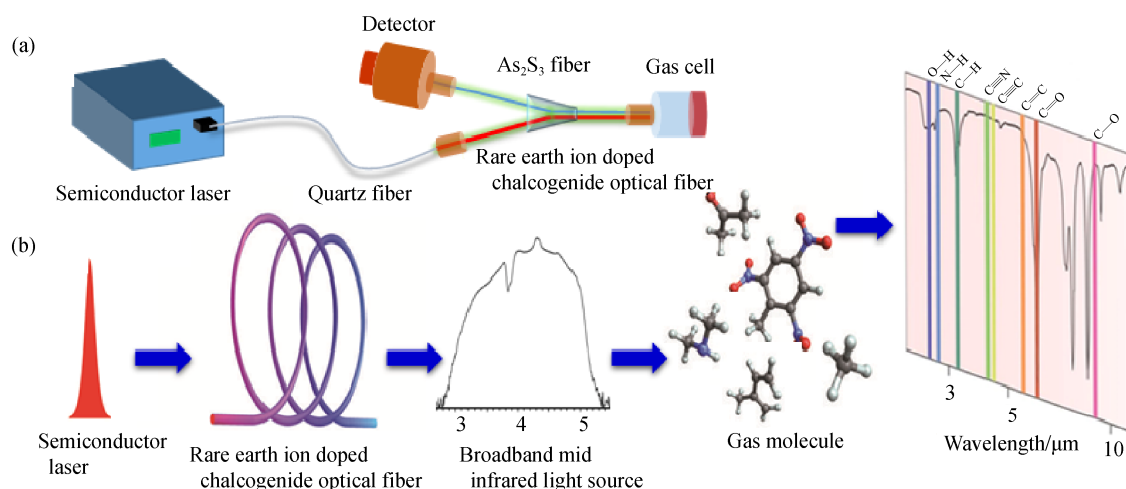


图 5 (a) 基于稀土离子掺杂硫系光纤的荧光吸收式气体传感器及 (b) 原理示意图

Fig. 5 (a) Fluorescence absorption gas sensor based on rare earth ion doped chalcogenide fiber (b) schematic diagram

为了满足应用需求,通常需要做到对多种气体的探测,在复杂的大气环境中实现对低浓度气体的定性定量分析仍然是个不小的难题。2018 年, Ari 等利用 $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺的 $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 光纤采用 915 nm 和 1 500 nm 双波长激光共同泵浦的方案,获得了 2.2~5.5 μm 的宽带发光,覆盖了 CO_2 和 CH_4 气体在 4.3 μm 和 3.4 μm 处的吸收,从而实现了低浓度 CO_2 和 CH_4 气体的同时检测^[47]。

光纤传感的优势在于远距离传输,但硫系光纤相对较高的损耗制约了信号的传输距离。法国 Braud 等对应用于远距离气体探测的稀土掺杂硫系光纤气体传感器件已经展开了一定的研究,利用上转换发光机制中激发态吸收原理(ESA),将激光器泵浦稀土离子掺杂的硫系光纤产生的中红外信号转换为可见光,然后可见光通过损耗较低的石英光纤,实现长距离光传播并完成远程的气体传感。

2015 年, Pele 等报道了 Er^{3+} 掺杂的 GaGeSbS 玻璃和光纤,在 982 nm 半导体激光器的激发下,使得 Er^{3+} : $^4\text{I}_{11/2}$ 能级被激发,当同时用 4.4 μm 的调制信号光激发时,电子被激发到 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级,从而辐射跃迁产生 810 nm 的调制荧光。转换后的信号能够在标准石英光纤中传输几公里,最终到达具有更高的灵敏度和有限的电子噪声的硅探测器,实现了将实际气体位置与检测部分分开,从而可以一些特殊应用如危险气体检测提供可行性。这一结果为“全光”气体传感器的开发铺平了道路,该传感器能够使用基于商用石英光纤的远程检测来检测各种气体痕迹^[48]。

借助光纤传感体积小、距离传输远的优势,稀土掺杂硫系光纤在井下环境检测、洞穴勘测等气体传感领域的应用优势崭露头角。2019 年, Starecki 报道了研制了一种用于 CO_2 遥感现场监测的全光红外光纤传感器。该传感器利用掺 Dy^{3+} 的 GaGeSbS 硫系光纤产生了 4.3 μm 中红外光源,在 4.3 μm 处 CO_2 产生共振吸收之后,然后在掺 Er^{3+} 的 GaGeSbS 块体玻璃或光纤中,利用激发态吸收(ESA)机制实现了从 4.3 μm 到 808 nm 的波长转换。这种波长转换允许使用损耗比较低的石英光纤传输 808 nm 的转换信号。这种灵敏度为几百 ppm(10^{-6})的全光传感器通常可以部署在千米范围内,实现远距离检测,该气体传感器中使用的光子转换原理可作为使用可见光或近红外探测器(而非中红外探测器)检测红外辐射的一般手段^[49]。

3 总结和展望

综上所述,利用稀土离子掺杂,在硫系玻璃和光纤获得了中红外荧光,并成功应用于气体传感,实现了对 CO_2 、 CH_4 等气体物质的检测,并凭借其小巧、紧凑以及经济性等优点展现出巨大的应用潜力,未来在多个领域的物质检测方面将实现广泛应用,实现基于全光系统的传感器。

尽管现在对于稀土离子掺杂硫系光纤气体传感器的研究取得了一定进展,但仍存在许多不足:

1) 具有低声子能量的硫系玻璃对稀土离子溶解度较低,缺乏玻璃基质局域网络结构对中红外荧光特性调控的系统研究,且荧光强度可以进一步得到提高。

2) 稀土离子发光带宽较窄,尚不能完全覆盖中红外波段(3.0~5.5 μm),且在长波红外波段(8 μm 以上)的荧光研究较少,单个稀土离子无法产生宽带荧光输出,缺乏对光谱带宽的调控研究以及相应的光纤光源传输理论研究。

3) 稀土离子掺杂硫系玻璃在中红外的放大和激光应用需要依靠光纤的形式来实现。稀土离子掺杂硫系玻璃光纤损耗普遍较高,杂质严重影响了中红外波段的荧光输出,对低损耗稀土掺杂硫系玻璃光纤制备技术探索不足,还需对其中的杂质进一步优化提纯以降低光纤损耗。

4) 对于稀土离子掺杂硫系光纤气体传感器的应用探索不足,仅在部分气体和超临界流体中得到了验证,有待进一步探索其在气体、液体、以及生物学、医学领域的应用。

5) 稀土离子掺杂硫系光纤气体传感器多针对单一的气体实现检测,对荧光光谱尚未充分利用,且实际环境需要对多种气体同时检测,实现定性和定量分析。

最后,如何在稀土掺杂玻璃光纤中获得中红外激光仍是一个急需研究的方向,除了从有源光纤制备(基质选择、稀土离子共掺、局域结构调控、预制棒玻璃提纯等)的角度来寻求解决方案,还需要从光纤光栅刻写技术、泵浦激光器功率和波长调谐方面进行研究。

参考文献:

- [1] SEDDON A B, NAPIER B, LINDSAY I, et al. Prospective on using fibre mid-infrared supercontinuum laser sources for in vivo spectral discrimination of disease[J]. Analyst, 2018, 143(24): 5874–5887.
- [2] JOE H, YUN H, JO S H, et al. A review on optical fiber sensors for

- environmental monitoring[J]. *Int J Precis Eng Manuf-Green Technol*, 2018, 5(1): 173–191.
- [3] JACKSON S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser[J]. *Nat Photon*, 2012, 6(7): 423–431.
- [4] 陈长水, 赵向阳, 徐磊, 等. 中红外光源研究进展[J]. *红外技术*, 2015, 37(8): 625–634.
CHEN Changshui, ZHAO Xiangyang, XU Lei, et al. *Infr Technol (in Chinese)*, 2015, 37(8): 625–634.
- [5] SWIDERSKI J. High-power mid-infrared supercontinuum sources: Current status and future perspectives[J]. *Prog Quantum Electron*, 2014, 38(5): 189–235.
- [6] PETERSEN C R, MØLLER U, KUBAT I, et al. Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre[J]. *Nat Photon*, 2014, 8(11): 830–834.
- [7] CHARPENTIER F, STARECKI F, DOUALAN J L, et al. Mid-IR luminescence of Dy^{3+} and Pr^{3+} doped $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}(\text{Se})_{65}$ bulk glasses and fibers[J]. *Mater Lett*, 2013, 101(15): 21–24.
- [8] 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.
- [9] STARECKI F, ABDELLAOUI N, BRAUD A, et al. 8 μm luminescence from a Tb^{3+} GaGeSbSe fiber[J]. *Opt Lett*, 2018, 43(6): 1211–1214.
- [10] SANGHERA J S, BRANDON S L, AGGARWAL I D, et al. Chalcogenide glass fiber based Mid-IR sources and applications[J]. *IEEE J Sel Top Quant*, 2009, 15(1): 114–119.
- [11] 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.
- [12] SHAW L B, COLE B, THIELEN P A, et al. Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 2001, 37(9): 1127–1137.
- [13] 刘自军, 卞俊轶, 黄炎, 等. 稀土掺杂硫系光纤中红外发光的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(2): 29–36.
LIU Zijun, BIAN Junyi, HUANG Yan, et al. *Laser Optoelectron Prog (in Chinese)*, 2017, 54(2): 29–36.
- [14] 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.
- [15] LI L N, JIAO Q, WANG G X, et al. The effects of lanthanum addition on optical characteristics of Ge–Ga–S–AgI chalcogenide glasses[J]. *Infr Phys Technol*, 2017, 85: 86–91.
- [16] HEO J. Emission and local structure of rare-earth ions in chalcogenide glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2007, 353(13–15): 1358–1363.
- [17] YONG B S, J HEO, HYOUN S K, et al. Modification of the local phonon modes and electron–phonon coupling strengths in Dy^{3+} -doped sulfide glasses for efficient 1.3 μm amplification[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 317(6): 637–641.
- [18] 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.
- [19] MA C C, GUO H T, XU Y S, et al. Effect of glass composition on the physical properties and luminescence of Pr^{3+} ion-doped chalcogenide glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(11): 6794–6801.
- [20] 戴世勋, 林常规, 沈祥, 等. 红外硫系玻璃及其光子器件[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [21] 陶光明, 郭海涛, 陆敏, 等. 中红外发光稀土掺杂硫系玻璃的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(12): 2150–2156.
TAO Guangming, GUO Haitao, LU Min, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(12): 2150–2156.
- [22] PARK B J, SEO H S, AHN J T, et al. Mid-infrared (3.5–5.5 μm) spectroscopic properties of Pr^{3+} -doped Ge–Ga–Sb–Se glasses and optical fibers[J]. *J Lumin*, 2008, 128(10): 1617–1622.
- [23] CHARPENTIER F, STARECKI F, DOUALAN J L, et al. Mid-IR luminescence of Dy^{3+} and Pr^{3+} doped $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}(\text{Se})_{65}$ bulk glasses and fibers[J]. *Mater Lett*, 2013, 101(5): 21–24.
- [24] YONG G C, KYONG H K, HEO 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]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 278: 137–144.
- [25] PELÉ AL, BRAUD A, DOUALAN J L, et al. Dy^{3+} doped GeGaSbS fluorescent fiber at 4.4 μm for optical gas sensing: Comparison of simulation and experiment[J]. *Opt Mater*, 2016, 61: 37–44.
- [26] TANG Z Q, NEATE N C, FURNISS D, et al. Crystallization behavior of Dy^{3+} -doped selenide glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357(11–13): 2453–2462.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] YANG A P, QIU J H, ZHANG M J, et al. Mid-infrared luminescence of Dy^{3+} ions in modified Ga–Sb–S chalcogenide glasses and fibers[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 695(25): 1237–1242.
- [30] YANG A P, SUN M Y, REN H, et al. Dy^{3+} -doped Ga_2S_3 – Sb_2S_3 – La_2S_3 chalcogenide glass for mid-infrared fiber laser medium[J]. *J Lumin*, 2021, 237: 118169.
- [31] STARECKI F, LOUVET G, ARI J, et al. Dy^{3+} doped GaGeSbSe fiber long-wave infrared emission[J]. *J Lumin*, 2020, 218: 116853.
- [32] STARECKI F, BRAUD A, ABDELLAOUI N, et al. 7 to 8 μm emission from Sm^{3+} doped selenide fibers[J]. *Opt Express*, 2018, 26(20): 26462–26469.
- [33] SHIRYAEV V S, KARAKSINA E V, KOTEREVA T V, et al. Preparation and investigation of Pr^{3+} -doped Ge–Sb–Se–In–I glasses as promising material for active mid-infrared optics[J]. *J Lumin*, 2017, 183: 129–134.
- [34] SHIRYAEV V S, KARAKSINA E V, KOTEREVA T V, et al. Core-clad Pr^{3+} -doped Ga(In)GeAsSe glass fibers for Mid-IR radiation sources[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 537: 120026.
- [35] SHIRYAEV V S, SUKHANOV M V, VELMUZHOV A P, et al. Core-clad terbium doped chalcogenide glass fiber with laser action at 5.38 μm [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 567: 120939.
- [36] SOJKA L, TANG Z, FURNISS D, et al. Mid-infrared emission in Tb^{3+} -doped selenide glass fiber[J]. *J Opt Soc Am B*, 2017, 34(3): A70–A79.
- [37] CHURBANOV M F, DENKER B I, GALAGAN B I, et al. First demonstration of ~5 μm laser action in terbium-doped selenide glass[J]. *Appl Phys B*, 2020, 126(7): 117.
- [38] STARECKI F, CHARPENTIER F, DOUALAN J L, et al. Mid-IR optical sensor for CO_2 detection based on fluorescence absorbance of Dy^{3+} : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fibers[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2015, 207: 518–525.
- [39] BUREAU B, BOUSSARD C, CUI S, et al. Chalcogenide optical fibers

- for mid-infrared sensing[J]. Opt Eng, 2014, 53(2): 1–5.
- [40] WANG L L, MA W Q, ZHANG P Q, et al. Mid-infrared gas detection using a chalcogenide suspended-core fiber[J]. J Lightwave Technol, 2019, 37(20): 5193–5198.
- [41] MAURUGEON S, BUREAU B, BOUSSARD P C, et al. Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing[J]. Opt Mater, 2011, 33(4): 660–663.
- [42] DAI X B, LIU X Y, LIU L, et al. A novel image-guided FT-IR sensor using chalcogenide glass optical fibers for the detection of combustion gases[J]. Sens Actuators B: Chem, 2015, 220: 414–419.
- [43] CHARPENTIER F, BUREAU B, TROLES J, et al. Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers[J]. Opt Mater, 2009, 31(3): 496–500.
- [44] LUCIER A, ZOBACK M. Assessing the economic feasibility of regional deep saline aquifer CO₂ injection and storage: A geomechanics-based workflow applied to the rose run sandstone in eastern ohio, USA[J]. Int J Greenhouse Gas Control, 2008, 2(2): 230–247.
- [45] STARECKI F, MORAIS S, CHAHAL R, et al. IR emitting Dy³⁺ doped chalcogenide fibers for *in situ* CO₂ monitoring in high pressure microsystems[J]. Int J Greenhouse Gas Control, 2016, 55: 36–41.
- [46] STARECKI F, CHARPENTIER F, DOUALAN J, et al. Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺: Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers[J]. Sens Actuators B: Chem, 2015, 207: 518–525.
- [47] ARI J, STARECKI F, BOUSSARD P C, et al. Co-doped Dy³⁺ and Pr³⁺ Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers for mid-infrared broad emission[J]. Opt Lett, 2018, 43(12): 2893–2896.
- [48] PELE A L, BRAUD A, DOUALAN J L, et al. Wavelength conversion in Er³⁺ doped chalcogenide fibers for optical gas sensors[J]. Opt Express, 2015, 23(4): 4163–4172.
- [49] STARECKI F, BRAUD A, DOUALAN J L, et al. All-optical carbon dioxide remote sensing using rare earth doped chalcogenide fibers[J]. Opt Lasers Eng, 2019, 122: 328–334.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



刘权, 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 硕士研究生, 本科毕业于中国计量大学材料科学与工程专业, 研究方向为稀土掺杂硫系玻璃和光纤。



许银生, 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室研究员、博士研究生导师, 主要研究方向为红外玻璃和光纤、发光材料与器件, 担任《发光学报》青年编委、中国稀土学会光电材料与器件专委会理事。分别于 2006 和 2011 年获得华东理工大学本科和博士学位, 于 2011 年获得法国雷恩第一大学化学博士学位。以第一作者或通讯作者发表 SCI 论文 40 余篇, 包括 Journal of the American Ceramic Society, Journal of Materials Chemistry C, Optics Letters, Optics Express 等, 著作章节 1 章。