

Ho³⁺掺杂 Ge-Ga-S-CsI 玻璃中红外发光性能研究

朱军¹, 戴世勋^{1,2}, 彭波², 徐铁峰¹, 王训四¹, 章向华^{1,3}

(1. 宁波大学 信息科学与工程学院, 宁波 315211; 2. 中国科学院 西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119; 3. 法国雷恩 I 大学 玻璃与陶瓷国家实验室, 法国 雷恩 35042)

摘要: 采用熔融冷却法制备了系列不同 Ho³⁺ 离子掺杂浓度的 Ge-Ga-S-CsI 玻璃样品, 测试了样品的折射率、吸收光谱以及中红外荧光光谱和 Ho³⁺ 离子⁵I₆ 能级荧光寿命. 应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Ho³⁺ 离子在该基质玻璃中强度参数 Ω_i ($i=2,4,6$)、能级跃迁振子强度 f_{cal} 、自发跃迁几率 A_{rad} 等光谱参数. 计算了 Ho³⁺:⁵I₅→⁵I₆ (3.86 μm) 和⁵I₆→⁵I₇ (2.81 μm) 跃迁的多声子弛豫速率. 讨论了中红外荧光特性与 Ho³⁺ 离子掺杂浓度之间的关系. 结果表明, 在 900 nm 激光泵浦下观察到了 2.81 和 3.86 μm 两处中红外荧光, 分别对应于 Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₇ 和⁵I₅→⁵I₆ 跃迁, 当 Ho³⁺ 离子掺杂浓度从 0.5 wt% 增加到 1.0 wt% 时, 两处中红外荧光强度都随相应增加, 计算的 Ho³⁺:⁵I₅→⁵I₆ 和⁵I₆→⁵I₇ 跃迁多声子弛豫速率分别为 29 s⁻¹ 和 34 s⁻¹.

关键词: 中红外发光; 硫系玻璃; 钬离子

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

Mid-infrared Emission Properties of Ho³⁺-doped Ge-Ga-S-CsI Glasses

ZHU Jun¹, DAI Shi-Xun^{1,2}, PENG Bo², XU Tie-Feng¹, WANG Xun-Si¹, ZHANG Xiang-Hua^{1,3}

(1. College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Science, Xi'an 710119, China; 3. Laboratoire de Verres et Ceramiques, Université de Rennes I, Rennes, France 35042)

Abstract: A series of chalcogenide glasses based on Ge-Ga-S-CsI system doped with the different Ho³⁺ ions were synthesized by melt-quenching technique. The properties of glasses including refractive indexes, absorption spectra, mid-infrared emission spectra and lifetimes of ⁵I₆ level of Ho³⁺ ions were measured. The Judd-Ofelt intensity parameters Ω_i ($i=2,4,6$), oscillator strength f_{cal} , spontaneous transition probabilities A_{rad} for Ho³⁺ ion were calculated by Judd-Ofelt theory. Multiphonon relaxation rates of the Ho³⁺:⁵I₅→⁵I₆ and ⁵I₆→⁵I₇ in Ge-Ga-S-CsI glasses were evaluated. Effect of Ho³⁺ ion concentration on the fluorescence spectra was investigated. The results indicate that the fluorescence under 900 nm excitation with peak wavelength at 2.81 μm and 3.86 μm are due to the Ho³⁺:⁵I₅→⁵I₆ and ⁵I₆→⁵I₇ transition, respectively. The intensity of the mid-infrared fluorescence are enhanced with the Ho³⁺ ion concentration increasing from 0.5 wt% to 1.0 wt%. Multiphonon relaxation rates are 29 s⁻¹ and 34 s⁻¹ for the Ho³⁺:⁵I₅→⁵I₆ and ⁵I₆→⁵I₇ transition, respectively.

Key words: mid-infrared luminescence; chalcogenide glass; Ho³⁺-ion

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、

收稿日期: 2009-08-26, 收到修改稿日期: 2009-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(60878042, 60978058); 中国博士后基金(2008043204); 浙江省自然科学基金(Y407253); 中国科学院和宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 朱军(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhujun0807@hotmail.com

通讯联系人: 戴世勋, 研究员. E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

卤化物晶体及光纤是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在中红外波段跃迁的无辐射跃迁几率,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 $3\sim5\mu\text{m}$ 中红外跃迁的稀土离子主要包括 Er^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} ^[6-10]. Ho^{3+} 离子有着丰富的能级结构,其中 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_5\rightarrow^5\text{I}_6$ 和 $^5\text{I}_6\rightarrow^5\text{I}_7$ 跃迁中心波长分别位于中红外 3.86 和 $2.81\mu\text{m}$. Schweizer 等^[11]首次报道了 $\text{Ho}^{3+}:\text{Ga-La-S}$ 玻璃的近红外及中红外荧光特性. Heo 等^[12]研究了 $\text{Ho}^{3+}:\text{Ge}_{30}\text{Ga}_2\text{As}_8\text{S}_{60}$ 玻璃的 $1.6\mu\text{m}$ 荧光特性. 但 Ho^{3+} 离子掺杂 Ge-Ga-S 玻璃中红外荧光研究至今鲜见报道. 另外,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可以提高稀土离子的溶解性和使玻璃基质稳定^[13].

本工作研究了不同 Ho^{3+} 离子浓度掺杂的 Ge-Ga-S-CsI 玻璃在 900nm 激光泵浦下的中红外发光特性,并应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Ho^{3+} 离子的振子强度和强度参数 Ω_i 等光谱参数,同时计算了 $^5\text{I}_5\rightarrow^5\text{I}_6$ ($3.86\mu\text{m}$) 和 $^5\text{I}_6\rightarrow^5\text{I}_7$ ($2.81\mu\text{m}$) 中红外跃迁的多声子弛豫速率.

1 实验

选取 $78\text{GeS}_2\text{-}12\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$ (mol%) 组分为研究对象,其中 Ge、Ga、S 均已单质形式加入,CsI 为商用化合物成品,其纯度均为 99.999%,添加 0.5wt%、0.7wt% 和 1.0wt% 的 Ho_2S_3 (纯度为 99.9%),分别记为 GGS-1、GGS-2 和 GGS-3. 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 10g,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 $2\times10^{-3}\text{Pa}$,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 960°C ,保温 12h 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 $\phi10\text{mm}\times2\text{mm}$ 的薄片,双面抛光后进行性能测试.

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 632.8nm ;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 $450\sim2400\text{nm}$;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,泵浦源为美国相干公司 Mira 900-D 型钛宝石飞秒激光器,泵浦波长为 900nm ,泵浦功率为 0.1W ;荧光寿命测量采用 SCITEC 公司 Model300CD 的光学斩波器(脉冲频率为 20Hz)和美国 Agi-

lent 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.

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱及 Judd-Ofelt 理论分析

图 1 为 GGS-3 玻璃样品的吸收光谱. 从图可以看出,样品的紫外截止波长在 450nm 附近,在 $450\sim2400\text{nm}$ 范围内存在 5 处吸收带,其峰值波长分别位于 1966 、 1183 、 903 、 640 和 543nm ,分别对应 Ho^{3+} 离子基态 $^5\text{I}_8$ 能级到激发态 $^5\text{I}_7$ 、 $^5\text{I}_6$ 、 $^5\text{I}_5$ 、 $^5\text{F}_5$ 、 $^5\text{S}_2$ 能级的吸收跃迁,而未观测到文献[11]中报道的 $^5\text{I}_8\rightarrow^5\text{I}_4$ (约 750nm) 跃迁吸收. 由图 1,结合文献[11]得到 Ho^{3+} 离子在 $78\text{GeS}_2\text{-}12\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$ 玻璃中的能级结构分布如图 2 所示.

利用 Judd-Ofelt 理论^[14-15],根据样品的吸收光谱拟合基态 $^5\text{I}_8$ 能级到激发态 $^5\text{I}_6$ 、 $^5\text{I}_5$ 、 $^5\text{F}_5$ 、 $^5\text{S}_2$ 能级的吸收峰,得到稀土离子的强度参数 Ω_i ($i=2,4,6$). 在此基础上,可计算 Ho^{3+} 离子各能级之间跃迁的理论振子强度 f_{cal}

$$f_{\text{cal}} = f_{\text{ed}}^{\text{ed}} + f_{\text{md}}^{\text{md}} \tag{1}$$

$$\left. \begin{aligned} f_{\text{ed}}^{\text{ed}} &= \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | [4f^N(SL)J \| U^{(t)} \| 4f^N(S'L')J'] |^2 \\ f_{\text{md}}^{\text{md}} &= \frac{nh}{6m(2J+1)} | [4f^N(SL)J \| L+2S \| 4f^N(S'L')J'] |^2 \end{aligned} \right\} \tag{2}$$

式中, m_e 、 c 分别为电子的质量和光速, λ 为吸收中心谱线波长, n 为玻璃折射率, h 为普朗克常量, J 、 J' 分别为初末态总角动量量子数, $\| U^{(t)} \|$ 为初态能级 J 到个上能级 J' 的跃迁约化矩阵单元,可在文献[16]中查得.

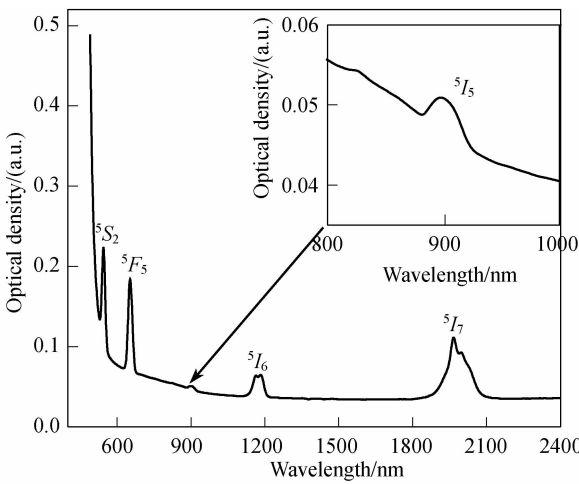


图 1 GGS-3 玻璃样品的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectrum of the GGS-3 glasses

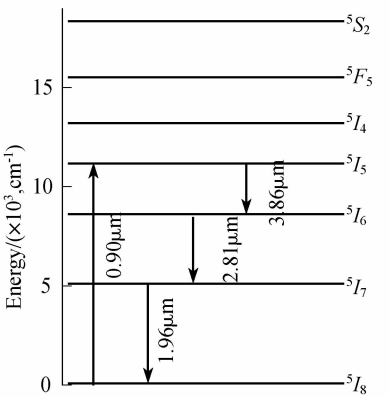


图 2 Ho^{3+} 离子在 $78\text{GeS}_2\text{-}12\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$ 玻璃中的能级结构
Fig. 2 Energy level diagram of Ho^{3+} in $78\text{GeS}_2\text{-}12\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$ glasses

为了讨论不同玻璃基质对光谱参数的影响,表 1 列出了计算的 GGS-3 玻璃样品及其它氧化物玻璃基质中 Ho^{3+} 离子的光谱强度参数 Ω_i 大小. 强度参数 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,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. Ge-Ga-S-CsI 玻璃基质中强度参数 Ω_i 数值分别为 $\Omega_2=8.38\times10^{-20}\text{cm}^2$, $\Omega_4=1.91\times10^{-20}\text{cm}^2$, $\Omega_6=1.29\times10^{-20}\text{cm}^2$. 从表 1 中可以看出研究的 Ge-Ga-S-CsI 玻璃具有最大的 Ω_2 值,与其它离子掺杂的硫系玻璃存在同样的情况^[17],说明 Ge-Ga-S-CsI 玻璃化学键的共价性较强. 另外, Ge-Ga-S-CsI 玻璃的 Ω_6 值却比氟化物和碲酸盐化合物玻璃略小,因此 Ho^{3+} 离子在 Ge-Ga-S-CsI 玻璃中的自发辐射几率 A_{rad} 小于氧化物玻璃,而辐射寿命 τ_{rad} 大于氧化物玻璃,因为 Ω_6 决定这两个参数值^[18]. 这也与在硫化物玻璃中加入金属卤化物可以降低玻璃的声子能量有关.

表 1 同时列出了 GGS-3 玻璃样品中 Ho^{3+} 离子能级的理论振子强度 f_{cal} . 有研究表明跃迁振子强度与稀土离子周围的对称性及成键特性有关,形成的离子多面体对称性越低,化学键的共价性越高,则振子强度就越大^[17]. 从表 1 可以看出,硫系玻璃中 Ho^{3+} 离子的振子强度普遍高于传统氧化物. 如: $^5\text{I}_8\rightarrow^5\text{I}_7$ 跃迁的振子强度在铬酸盐中仅仅为 0.90×10^{-6} ,而在 GGS-3 玻璃样品中为 1.898×10^{-6} ,为铬酸盐的两倍. 大的振子强度导致明显的斯塔克分裂,因此,辐射曲线具有较宽的荧光半高宽.

表 2 列出了根据 Ω_i 值计算的 GGS-3 玻璃样品中 Ho^{3+} 离子相关能级之间的自发辐射跃迁几率 A_{rad} 、荧光分支比 β 和计算辐射寿命 τ_{rad} . 理论上 Ho^{3+} 离子在 $3\sim5\mu\text{m}$ 波长范围内可产生 $2.81\mu\text{m}$ ($^5\text{I}_6\rightarrow^5\text{I}_7$)、 $3.86\mu\text{m}$ ($^5\text{I}_5\rightarrow^5\text{I}_6$)、 $2.29\mu\text{m}$ ($^5\text{F}_5\rightarrow^5\text{I}_5$) 三处荧光辐射,其荧光分支比 β 值分别为 $\sim17.4\%$ 、 $\sim10.5\%$ 、 $\sim0.3\%$. 荧光分支比反映了稀土离子某种能级间辐射跃迁产生荧光的几率大小及发光的相对强弱,因此从 β 值可以推测上述四处可能产生的荧光强度从强到弱依次为 2.81 、 3.86 、 $2.29\mu\text{m}$.

2.3 中红外荧光光谱和多声子弛豫分析

图 3 为 900nm 激光泵浦下 GGS-1~3 玻璃样品的中红外荧光光谱. 可以观察到 2.81 和 $3.86\mu\text{m}$ 附近两处中红外荧光,它们分别对应于 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_6\rightarrow^5\text{I}_7$ 和 $^5\text{I}_5\rightarrow^5\text{I}_6$ 辐射跃迁,其中 $3.86\mu\text{m}$ 荧光强度略低于 $2.81\mu\text{m}$ 荧光强度,这与表 2 中 β 值大小关系相符. 从图 3 可以看出 2 处荧光强度都随着 Ho^{3+} 离子浓度的增加而增强. 说明随着离子浓度的增大, $^5\text{I}_5$ 和 $^5\text{I}_6$ 上的离子数积累增多,尚未发生浓度猝灭. $2.81\mu\text{m}$ 处中红外荧光的荧光半高宽(FWHM)随浓度变化不大(分别为 49 、 44 和 53nm),而 $3.86\mu\text{m}$ 处中红外荧光的荧光半高宽随掺杂浓度增加而增加(分别为 102 、 115 和

表 1 GGS-3 玻璃样品与不同氧化物玻璃的 Judd-Ofelt 强度参数和理论振子强度比较
Table 1 Judd-Ofelt intensity parameters and measured oscillator strengths of GGS-3 glasses in comparison to various oxide hosts

		$72\text{GeS}_2\text{-}12\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$	Germanate	ZBLAN	Phosphate	Silicate	Tellurite
Judd-Ofelt intensity parameters, $\Omega_i/(\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$	Ω_2	8.38	3.30	2.28	3.33	3.60	6.92
	Ω_4	1.91	1.80	2.08	3.01	3.15	2.81
	Ω_6	1.29	0.17	1.73	0.61	1.31	1.42
Measured oscillator strengths $f_{\text{cal}}/(\times 10^{-6})$	$^5\text{I}_8\rightarrow^5\text{I}_7$	1.898	0.90	1.44	—	1.54	1.95
	$^5\text{I}_6$	1.045	0.26	0.72	0.63	0.93	1.00
	$^5\text{I}_5$	0.134	—	0.12	—	0.25	0.24
	$^5\text{F}_5$	5.693	1.24	2.67	2.65	3.69	4.56
Reference		Current work	[19]	[20]	[21]	[19]	[21]

表 2 GGS-3 玻璃样品的自发辐射几率 A_{rad} 、荧光分支比 β 和计算辐射寿命 τ_{rad}

Table 2 Radiative transition probabilities (A_{rad}), branching ratios (β) and radiative lifetimes (τ_{rad}) of the GGS-3 glasses

Transition	λ/nm	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$\sum A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	1966	313	313	100.0	3.19
$^5I_6 \rightarrow ^5I_8$	1183	492	596	82.6	1.68
$\rightarrow ^5I_7$	2815	104	—	17.4	—
$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$	903	176	410	42.9	2.08
$\rightarrow ^5I_7$	1629	191	—	46.6	—
$\rightarrow ^5I_6$	3867	43	—	10.5	—
$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$	640	5493	7252	75.7	0.14
$\rightarrow ^5I_7$	953	1437	—	19.8	—
$\rightarrow ^5I_6$	1442	298	—	4.2	—
$\rightarrow ^5I_5$	2298	24	—	0.3	—

198nm),其较宽的荧光半高宽对应用于可调谐中红外激光器非常有益.

图 4 为 GGS-1 ~ 3 玻璃样品中 Ho³⁺ 离子⁵I₆ 能级寿命,该能级寿命为 900nm 泵浦下 E 指数拟合 1.2 和 2.81μm 荧光辐射衰减曲线得到.从图中可以看出⁵I₆ 能级寿命随着 Ho³⁺ 离子浓度的增加而增大.当掺杂浓度为 1.0wt% 时,⁵I₆ 能级寿命为 1.2ms,比文献 [17] 中氧化物玻璃的 1.92ms 略小,这是由于氧化物玻璃的折射率(1.9)比硫卤玻璃(2.3)要低.

已报道的 Ho³⁺ 离子在氧化物玻璃中最长荧光波长为 2.9μm,基质材料为较低声子能量的重金属氧化物玻璃^[17].而本实验中观察到了 3.86μm 的荧光输出,说明硫基玻璃更低的声子能量可以促使更多的声子数参与中红外荧光辐射的跃迁.多声子弛豫速率与激发态能级到其紧邻低激发态能级之间的能量间隙(ΔE)密切相关.采用简单公式(3)估算

$$p h \nu = \Delta E \tag{3}$$

式中 p 为多声子弛豫过程的必要声子数目, $h\nu$ 为玻璃

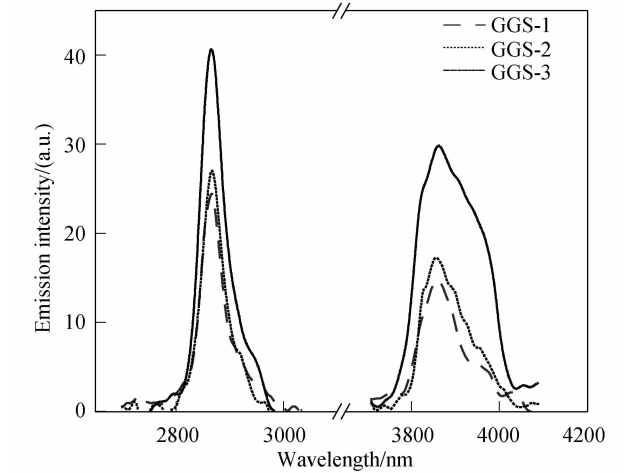


图 3 Ho³⁺ 离子在 GGS 玻璃样品的近红外荧光光谱图

Fig.3 Near-infrared emission spectra of Ho³⁺ in the GGS glasses

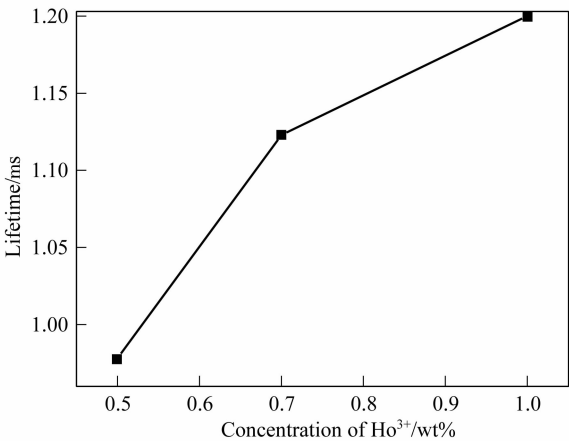


图 4 GGS 玻璃样品中 Ho³⁺ 离子⁵I₆ 能级寿命

Fig.4 Lifetime of ⁵I₆ level of Ho³⁺ ions in the GGS glasses

基质中的声子能量,ΔE 为激发态能级到跃迁至低能级之间的能量间隙.当荧光发射波长为 4μm 时,能量间隙 ΔE 是 2500cm⁻¹,对于传统氧化物玻璃,最大声子能量约为 1100cm⁻¹,所以仅需 2 个声子就能完成多声子弛豫过程.硫系玻璃的声子能量最低(约为 350cm⁻¹),要实现多声子弛豫过程需要 7 个声子,这就大大降低了多声子弛豫概率,使中红外荧光输出成为可能.

多声子弛豫速率 W_{mp} 与能量间隙 ΔE 呈如下指数关系^[22]:

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

式中 $h\nu$ 为玻璃基质中声子能量, k 为玻尔兹曼常数,

T 是温度, B 为取决于玻璃基质的常数,而与稀土离子种类无关.其中在硫系玻璃基质中,数量级为 10⁶s⁻¹. α 是电子-声子结合强度相关的常数,基本不随玻璃基质变化而变化.采用文献 [23] 的数据,计算⁵I₅→⁵I₆ 跃迁的多声子弛豫速率是 29s⁻¹,而⁵I₆→⁵I₇ 跃迁的多声子弛豫速率是 34s⁻¹.分别占自发跃迁几率的 67% 和 41%,可见 3.867μm 的荧光强度相对较弱.但与同

一带隙的 ZBLAN 玻璃^[20]相比,其多声子弛豫率小两个数量级.由此可以得出,该硫卤玻璃具有低的多声子能量(约为 300cm^{-1}),大大降低了多声子弛豫率,从而使多个中红外跃迁荧光成为可能.

3 结论

1) 在 900nm 激光泵浦下获得了 2.81 和 $3.86\mu\text{m}$ 两处中红外荧光.分别对应于 $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ 和 ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_6$ 辐射跃迁,荧光分支比分别为 17.4% 和 10.5% ,两处荧光强度都随着 Ho^{3+} 离子浓度的增加而增强.

2) 应用 Judd-Ofelt 理论计算得到 Ho^{3+} 离子在 Ge-Ga-S-CsI 玻璃中的强度参数 Ω_2 和振子强度参数, GGS-3 玻璃样品光谱参数值分别为 $\Omega_2 = 8.38 \times 10^{-20}\text{cm}^2$, $\Omega_4 = 1.91 \times 10^{-20}\text{cm}^2$, $\Omega_6 = 1.29 \times 10^{-20}\text{cm}^2$.与传统氧化物玻璃相比,Ge-Ga-S-CsI 玻璃具有更低的共价性.

3) Ge-Ga-S-CsI 玻璃具有低的多声子能量,大大降低了多声子弛豫率,使 $\text{Ho}^{3+}: 2.81$ 和 $3.86\mu\text{m}$ 两处中红外荧光辐射成为可能.

参考文献:

- [1] Sorokina I T, Vodopyanov K L. Solid-State Mid-Infrared Laser Sources. New York: Springer, 2003: 219-255.
- [2] Aggarwal I D, Shaw L B, Sanghera J. Chalcogenide Glass for Mid- and Longwave IR Fiber Lasers. SPIE, Washington, 2005: 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. *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. 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. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(7): 857-859.
- [6] Prudeniano F, Mescia L, Allegritti L A, et al. Design of Er^{3+} -doped chalcogenide glass laser for MID-IR application. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, **355**(18-21): 1145-1148.
- [7] Nemec P, Frumar M. Compositional dependence of spectroscopic parameters of Dy^{3+} ions in Ge-Ga-Se glasses. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(17/18): 2799-2801.
- [8] Oswald J, Kuldova K, Frumarova B, et al. Near and mid-infrared luminescence of new chalcogenide glasses doped with Pr^{3+} ions. *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, **146**(1/2/3): 107-109.
- [9] Choi Y G, Song J H. Spectroscopic properties of Tm^{3+} ions in chalcogenide Ge-As-S glass containing minute amount of Ga and CsBr. *Opt. Commun.*, 2008, **281**(17): 4358-4362.
- [10] Lee T H, Choi Y G, Heo J. Local structure and its effect on the oscillator strengths and emission properties of Ho^{3+} in chalcogenide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**(27): 3107-3112.
- [11] Schweizer T, Samson B N, Hector J R, et al. Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass. *Infrared Phys. Technol.*, 1999, **40**(4): 329-335.
- [12] Lee T H, Heo J, Choi Y G, et al. Optimized combination of Ho^{3+} and sulfide glass for U-band fiber-optic amplifiers. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **384**(1/2/3): 16-19.
- [13] Balda R, Mendoroz A, Fernandez J, et al. Laser spectroscopy and upconversion studies of Pr^{3+} -doped halide modified sulfide glasses. *Opt. Mater.*, 2001, **16**(1/2): 249-254.
- [14] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *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, Matsinger B H, Donlan V L, et al. Optical transition probabilities for trivalent holmium in LaF_3 and YAlO_3 . *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**(1): 562-567.
- [17] Shin Y B, Jang J N, Heo J. Mid-infrared light emission characteristics of Ho^{3+} -doped chalcogenide and heavy-metal oxide glasses. *Opt. Quantum Electron.*, 1995, **27**(5): 379-386.
- [18] Lin H, Pun E Y B, Lin X R. Er^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ glass for infrared and upconversion applications. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **283**(1/2/3): 27-33.
- [19] Peng B, Izumitani T. Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in Tm^{3+} , Ho^{3+} and Tm^{3+} - Ho^{3+} doped near-infrared laser glasses, sensitized by Yb^{3+} . *Opt. Mater.*, 1995, **4**(6): 797-810.
- [20] Wetenkamp L, West G F, Tobben H. Optical properties of rare earth-doped ZBLAN glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **140**(7): 35-40.
- [21] Reisfeld R, Hornadaly J. Optical intensities of holmium in tellurite, calibo, and phosphate glasses. *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**(8): 3207-3212.
- [22] Miyakawa T, Dexter D L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Phys. Rev. B*, 1970, **1**(7): 2961-2969.
- [23] Heo J, Shin Y B. Absorption and mid-infrared emission spectroscopy of Dy^{3+} in Ge-As (or Ga)-S glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **196**(1/2/3): 162-167.