

文章编号: 1000-7032(2026)03-0436-08

## 高浓度 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂硫系玻璃的中红外发光特性

向国锋<sup>1,2</sup>, 康世亮<sup>1,2\*</sup>, 谭林玲<sup>1,2</sup>, 傅燕青<sup>1,2</sup>, 高成伟<sup>1,2</sup>, 林常规<sup>1,2</sup>

(1. 宁波大学高等技术研究院 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211;

2. 全省先进光功能材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 中红外激光因其高光束质量和优异鲁棒性被广泛应用于外科手术、环境监测、材料加工以及激光雷达等领域。然而,其发展严重受限于缺乏兼具高稀土掺杂浓度和优异机械性能的光学增益材料。本研究成功制备了  $\text{Er}_2\text{S}_3$  掺杂摩尔分数高达 10% 的  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{La}_2\text{S}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_3$  硫系玻璃。所得玻璃具有较高的玻璃化转变温度 (492 °C) 和较大的维氏硬度 (3.37 GPa), 其性能显著优于其他硫系玻璃。随着  $\text{Er}^{3+}$  含量的增加, 2.7  $\mu\text{m}$  荧光发射强度显著增强, 并在  $\text{Er}_2\text{S}_3$  含量为 7.5% 时达到最大值。此外, 在 7.5%  $\text{Er}_2\text{S}_3$  掺杂浓度下, 2.7  $\mu\text{m}$  处的吸收和发射截面分别为  $10.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  和  $15.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。上述研究结果为开发高增益稀土掺杂中红外激光材料提供了一种简便且高效的策略。

**关键词:** 中红外发光; 硫系玻璃; 高浓度  $\text{Er}^{3+}$  掺杂; 优异机械性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250268

CSTR: 32170.14.CJL.20250268

## Mid-infrared Emission Properties of Highly $\text{Er}^{3+}$ -doped Chalcogenide Glass

XIANG Guofeng<sup>1,2</sup>, KANG Shiliang<sup>1,2\*</sup>, TAN Linling<sup>1,2</sup>, FU Yanqing<sup>1,2</sup>,GAO Chengwei<sup>1,2</sup>, LIN Changgui<sup>1,2</sup>

(1. Laboratory of Infrared Materials and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Zhejiang Key Laboratory of Advanced Optical Functional Materials and Devices, Ningbo 315211, China)

\* Corresponding Author, E-mail: kangshiliang@nbu.edu.cn

**Abstract:** Mid-infrared (MIR) lasers, owing to their high beam quality and super robustness, are widely used in fields from surgery, environmental monitoring, and material processing to laser radar. However, their development is greatly limited by the lack of optical gain materials with both high rare earth doping content and excellent mechanical resistibility. Here, highly  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{La}_2\text{S}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses (ChGs) up to 10% in  $\text{Er}_2\text{S}_3$  concentration are obtained. The resulting glass shows high glass transition temperature (492 °C) and large Vickers hardness (3.37 GPa), which is substantially greater than those of other ChGs. The intensity of 2.7  $\mu\text{m}$  emission drastically increases with increasing  $\text{Er}^{3+}$  content and reaches a maximum at 7.5%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Moreover, the absorption and emission cross-section at 2.7  $\mu\text{m}$  are  $10.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  and  $15.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  at 7.5%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , respectively. The above research results provide a straightforward and effective strategy for the development of high gain rare earth doped MIR laser materials.

**Keywords:** mid-infrared emission; chalcogenide glass; highly  $\text{Er}^{3+}$  doping; superior mechanical property

收稿日期: 2025-12-04; 修订日期: 2025-12-18

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY23F050006); 浙江省省属高校基本科研业务费专项资金

Supported by Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (LY23F050006); Fundamental Research Funds for Provincial Universities of Zhejiang

## 1 引言

中红外激光因其在分子光谱学、医疗手术、材料加工和国防等领域的广泛应用而备受关注<sup>[1-3]</sup>。在实现中红外激光输出的多种技术方案中,稀土离子掺杂的固态增益介质因其能级丰富、光束质量好及结构稳定等优势,已成为该领域的研究重点之一。在众多稀土离子(Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>)中,Er<sup>3+</sup>是一种高效的中红外激活离子,可通过基态吸收(<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)被商用980 nm近红外激光激发。Er<sup>3+</sup>在<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>跃迁产生的中红外发射波长接近2.7 μm,与O—H键的特征吸收峰(约3 μm)相符,因此能被生物组织强烈吸收,在医疗领域具有广泛应用前景<sup>[4]</sup>。然而,由于上能级<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>的寿命短于下能级<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>,Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>跃迁属于自终止过程,难以实现粒子数反转以产生激光输出<sup>[5]</sup>。一种常用的解决方案是通过提高Er<sup>3+</sup>浓度,利用<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级间的能量传递上转换(ETU)促进粒子数反转<sup>[6-7]</sup>。在高浓度Er<sup>3+</sup>掺杂情况下,980 nm泵浦可同时激发多个相邻Er<sup>3+</sup>,引发以下ETU过程:<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>+<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>+<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(ETU1)和<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>+<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>+<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(ETU2)。其中ETU1过程具体表现为:两个处于下能级(<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>)的Er<sup>3+</sup>发生能量合并,一个跃迁至<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>能级,另一个弛豫回基态(<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>)。随后,处于<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>能级的离子通过硫系玻璃中高效的多声子弛豫,迅速将能量传递至<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级。该过程有效降低了激光下能级(<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>)的粒子数密度,同时补充了上能级(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)的粒子数,从而实现能量从<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>向<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>的再利用,有效促进粒子数反转<sup>[8-9]</sup>。

由于<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>与<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级间隔较小,低声子能量对于实现高效的2.7 μm发光至关重要。在Er<sup>3+</sup>掺杂材料中,硫系玻璃因其低声子能量(~350 cm<sup>-1</sup>)、宽红外透射范围(~20 μm)、高折射率(~2.3)和优良化学稳定性而备受关注,被视为实现中红外发光的理想基质材料<sup>[10-11]</sup>。目前,已在As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ge-Ga-S、Ge-As-Ga-S和Ge-Ga-Sb-S等玻璃中报道了Er<sup>3+</sup>的光谱特性<sup>[12-13]</sup>。然而,在这些硫系玻璃中,通过提高Er<sup>3+</sup>浓度来实现高效中红外发射面临挑战:高浓度掺杂易导致玻璃析晶,且Er<sup>3+</sup>易因团簇效应产生浓度猝灭。此外,这些硫系玻璃较差的力学性能通常不利于高功率激光泵浦,这也限制了Er<sup>3+</sup>的中红外发射强度及器件的长期稳定性<sup>[14-15]</sup>。因此,开发兼具高掺杂浓度与优异力学性能的硫系玻璃至关重要。

在传统Ga-La-S玻璃体系中,较高的熔制温度与紧密的网络结构限制了其工艺窗口与高浓度稀土掺杂能力。本研究通过引入Na<sub>2</sub>S进行改性,一方面通过降低熔体粘度以改善玻璃形成能力与制备工艺;同时借助Na<sup>+</sup>调节网络结构,优化Er<sup>3+</sup>局域配位环境,从而提升其发光性能。

本研究成功制备了高浓度Er<sup>3+</sup>掺杂硫系玻璃,具有增强的中红外发射和优异的力学性能。该玻璃具有较高的玻璃化转变温度(492 °C)和较大的维氏硬度(3.37 GPa)。随着Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>含量的增加,2.7 μm发射强度显著提升,并在摩尔分数7.5%时达到最大值。此外,所得硫系玻璃在2.7 μm处的吸收和发射截面分别为10.6×10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup>和15.7×10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup>。这些结果表明,所制备的Er<sup>3+</sup>掺杂硫系玻璃可作为中红外激光的有效增益介质。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

采用真空熔融-淬冷法制备了组成为(100-x)(70Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-10La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)-xEr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(x=0.5, 1, 2.5, 5, 7.5, 10)的硫系玻璃。按照量比称取高纯原料Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(99.99%)、La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(99.99%)、Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(99.99%)和Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(99.99%),并置于石英安瓿瓶中。将石英安瓿瓶在~10<sup>-3</sup> Pa真空条件下密封后,放入高温炉中随炉升温至1100 °C并保温1.5 h,随后降温至1000 °C出炉,高压风枪进行快速风冷。将所得玻璃样品在接近玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)附近退火2 h以消除内应力。经过研磨抛光后,最终获得厚度约1.5 mm的透明玻璃样品用于后续光学性能测试。

### 2.2 样品表征

玻璃结构通过X射线衍射仪(XRD,德国Bruker D2 phaser)进行测试,并通过显微拉曼光谱仪(英国Renishaw inVia, 785 nm激光源)进行进一步表征。热学性能通过差示扫描量热仪(DSC,美国TA Q2000)在氮气气氛下以10 °C/min升温速率进行测试。吸收光谱通过紫外/可见/近红外分光光度计(美国Perkin-Elmer公司, Lambda 950)进行记录。透过光谱通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380)进行测试。在980 nm激光二极管激发下,中红外发射光谱通过FLS 980荧光光谱仪进行测试,荧光衰减曲线采用Tektronix TDS 3012c型数字示波器测试。力学性能通过纳米压痕仪(美国Hysitron公司NST TI-Premiere)进行测试。

玻璃折射率使用红外椭偏仪(J. A. Woollam IR-Vase II)进行测量。所有测试均在室温下进行。

### 3 结果与讨论

图 1(a)展示了玻璃样品的 XRD 图谱。随着  $\text{Er}_2\text{S}_3$  掺杂摩尔分数增加至 10%, 图谱中均未观察到明显的尖锐析晶峰, 表现出非晶态材料的包络线特征<sup>[6]</sup>, 表明该玻璃体系具有优异的玻璃形成能力。不同掺杂浓度玻璃的拉曼光谱显示出相似的结构特征, 如图 1(b)所示。位于  $337\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) 和  $389\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) 处的拉曼峰分别对应  $[\text{GaS}_4]$  四面体的

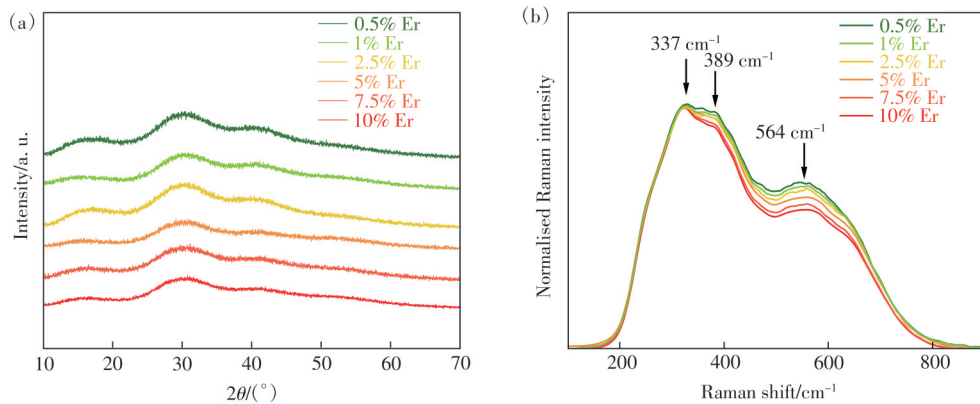


图 1 不同  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度玻璃样品的 (a) XRD 图谱和 (b) 归一化拉曼光谱

Fig.1 (a) XRD patterns and (b) normalized Raman spectra of the glass samples with different  $\text{Er}^{3+}$  doping concentrations

图 2(a)展示了不同  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度玻璃样品的 DSC 曲线。可以发现, 随着  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度逐渐增高, 玻璃样品的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 呈现逐渐降低的趋势。然而, 当  $\text{Er}_2\text{S}_3$  掺杂摩尔分数为 10% 时, 其  $T_g$  仍高达  $492\text{ }^\circ\text{C}$ , 远高于其他常见硫系玻璃 (如商用  $\text{As}_2\text{Se}_3$  玻璃的  $T_g$  为  $175\text{ }^\circ\text{C}$ )。  $T_g$  是表征玻璃材料耐高温能力的重要参数, 直接影响激光器的功率输出。较高的  $T_g$  表明其在较高泵浦强度下具有优异的热稳定性, 能有效抵抗热损伤。

材料的硬度是评估其机械性能的关键参数。为定量表征玻璃样品的力学行为, 本研究采用纳米压痕仪进行系统测试。如图 2(b)所示, 随着  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 维氏硬度逐渐增大。当掺杂摩尔分数为 10% 时, 该材料的维氏硬度为  $3.37\text{ GPa}$ , 显著高于其他硫系玻璃 (如  $\text{As-S}$  体系的维氏硬度约为  $1.3\text{ GPa}$ )。较高的硬度与较高的玻璃化转变温度共同构成了材料在强激光辐照下抵抗热机械损伤的有利基础, 为其在强功率激光应用环境中保持结构稳定性和光学性能的可靠性提供了重要保障。图 2(c)给出了掺杂 10%  $\text{Er}_2\text{S}_3$  样品的维氏

$\nu_1$  和  $\nu_3$  振动模式。而位于  $564\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰在  $\text{Ga-S}$  基硫系玻璃中常被观察到, 主要源于两种结构贡献: 一是  $\text{Ga-S}$  键在改性离子 (如  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ ) 引入后的伸缩振动; 二是网络中形成的  $\text{S-S}$  键或  $[\text{GaS}_4]$  四面体共享连接处的振动<sup>[13-16]</sup>。该峰的增强明确证实了  $\text{Na}_2\text{S}$  的引入成功地向  $\text{Ga-La-S}$  网络中引入了额外的硫相关结构单元, 改变了原有  $\text{Ga-S}$  网络的连接方式。随着  $\text{Er}^{3+}$  掺杂含量增加, 该峰强度减弱, 暗示高场强的  $\text{Er}^{3+}$  离子优先与这些硫位点结合, 形成  $[\text{ErS}_x]$  配位多面体, 从而部分改变了原有振动模式<sup>[17-18]</sup>。

硬度和  $T_g$  与典型硫系玻璃的对比。可以看出, 所制备的硫系玻璃在维氏硬度与  $T_g$  方面约为其他硫系玻璃的 2 倍, 表明该高浓度掺杂硫系玻璃在中红外激光领域具有重要的应用潜力。

采用吸收和透过光谱对玻璃样品的光学性质进行了表征, 如图 3 所示。在  $375\sim 2\,000\text{ nm}$  光谱范围内 (图 3(a)), 样品在  $492, 527, 548, 660, 806, 987, 1\,530\text{ nm}$  处存在明显的  $\text{Er}^{3+}$  特征吸收峰, 分别对应于基态  $^4\text{I}_{15/2}$  到激发态  $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$  和  $^4\text{I}_{13/2}$  的能级跃迁。随着  $\text{Er}_2\text{S}_3$  含量的增加, 吸收峰强度显著增强。图 3(b) 为玻璃样品的红外透过光谱。可以看出, 玻璃样品在  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  至约  $10.0\text{ }\mu\text{m}$  的宽谱范围内均保持较高的透过率, 红外截止波长约为  $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 。图 3(b) 中的插图为不同  $\text{Er}_2\text{S}_3$  含量样品的实物照片, 显示出所有样品均保持良好的透明度。

基于 Judd-Ofelt (J-O) 理论计算获得了强度参数  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2, 4, 6$ )、自发辐射跃迁几率  $A_{\text{rad}}$  和荧光分支比  $\beta$  等重要参数。  $\Omega_2$  参数对玻璃组分变化较为敏感, 其数值受稀土离子在玻璃基质中的局

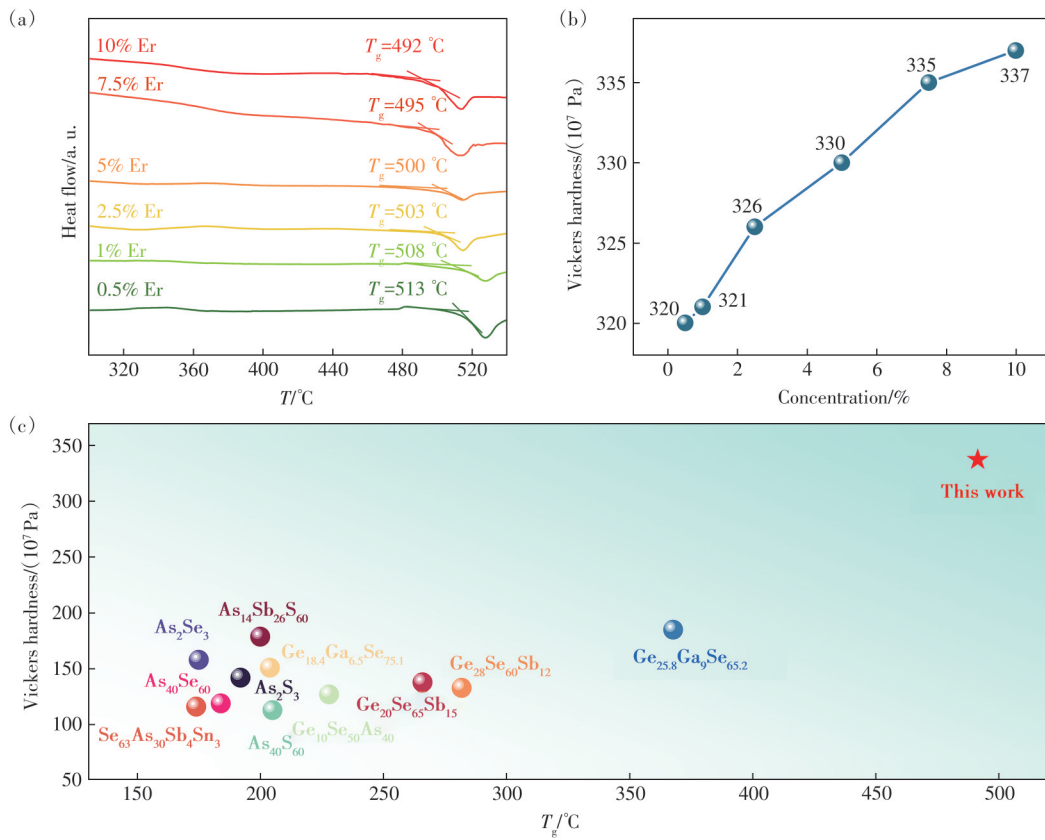


图 2 不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度玻璃样品的 (a) DSC 曲线和 (b) 维氏硬度; (c) 掺杂 10% Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 样品的维氏硬度和 T<sub>g</sub> 与典型硫系玻璃的对比 [19-25]

Fig.2 (a) DSC curves and (b) Vickers hardness of the glass samples with different Er<sup>3+</sup> doping concentrations. (c) Comparison of Vickers hardness and T<sub>g</sub> between the 10% Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-doped sample and typical chalcogenide glasses

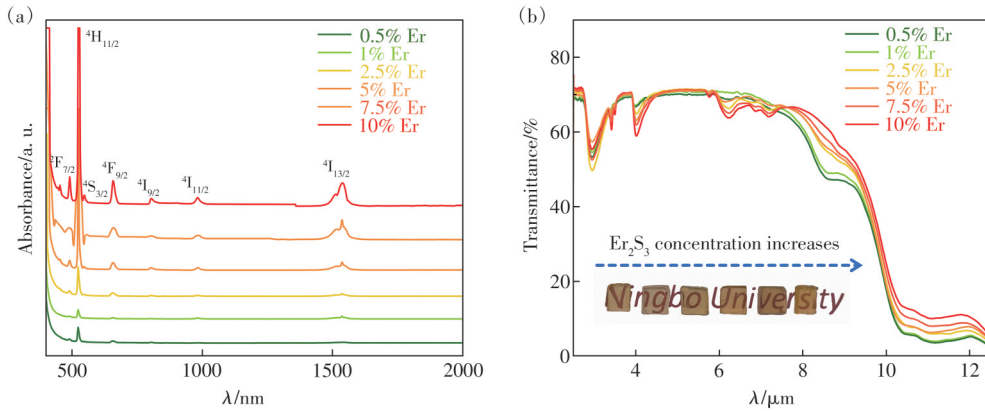


图 3 不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度玻璃样品的 (a) 吸收光谱和 (b) 红外透过光谱与样品照片

Fig.3 (a) Absorption spectra and (b) infrared transmission spectra of the glass samples with different Er<sup>3+</sup> doping concentrations. The inset in Fig.(b) shows the photographs of the glass samples

域配位环境影响, 较低值意味着更强的离子性结构, 而较高值则反映更强的共价性结构; Ω<sub>4</sub> 和 Ω<sub>6</sub> 参数则反映基质的刚性特征。表 1 汇总了不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度的 J-O 强度参数、<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级的辐射跃迁速率以及 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 跃迁的荧光分支比。随着 Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 含量的增加, Ω<sub>2</sub> 从 10.24 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> 增加至 10.64 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>, 表明 Er<sup>3+</sup> 周围的局域配位环

境不对称性增强, 且 Er—S 键的共价性特征随掺杂浓度提高而更为显著<sup>[8]</sup>。当 Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 掺杂摩尔分数为 7.5% 时, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级的辐射跃迁速率 A<sub>rad</sub> (67 s<sup>-1</sup>) 和 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 跃迁的荧光分支比 β (17%) 均达到最大值。较高的荧光分支比 β 有利于 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级辐射能量的有效利用, 从而促进 2.7 μm 中红外发射。

表 1 不同  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度玻璃样品的 J-O 强度参数,  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级的辐射跃迁速率  $A_{\text{rad}}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  跃迁荧光分支比  $\beta$  和折射率  $n$   
 Tab. 1 J-O intensity parameters ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ), radiative transition rate ( $A_{\text{rad}}$ ) from the  ${}^4\text{I}_{11/2}$  level, branching ratio ( $\beta$ ) for the  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  transition, and refractive index ( $n$ ) of the glass samples with different  $\text{Er}^{3+}$  doping concentrations

$x$	$\Omega_2/$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4/$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_6/$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$ ( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ )	$\beta/\%$ ( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ )	$n$
0.5	10.24±0.41	4.66±0.11	0.24±0.1	65	15	2.15
1	10.30±0.33	4.50±0.13	0.23±0.1	66	15	2.16
2.5	10.46±0.31	4.24±0.06	0.86±0.1	66	16	2.17
5	10.52±0.42	3.67±0.22	0.82±0.1	66	16	2.18
7.5	10.54±0.33	3.28±0.21	0.24±0.2	67	17	2.19
10	10.64±0.31	3.59±0.16	0.32±0.1	67	17	2.20

图 4(a) 展示了样品在 980 nm 激光激发下的中红外发射光谱。由图中可知, 所有样品光谱中均观察到一个约 2.7  $\mu\text{m}$  的发射峰, 该峰归因于从  ${}^4\text{I}_{11/2}$  到  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级的跃迁。随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加, 2.7  $\mu\text{m}$  发射峰的强度表现出先增大后降低的趋势, 并在  $\text{Er}_2\text{S}_3$  掺杂摩尔分数为 7.5% 时达到最大值。 ${}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2} + {}^4\text{I}_{15/2}$  (ETU1) 过程通过  ${}^4\text{I}_{9/2}$  能级的无辐射跃迁有效减少  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级粒子数并填充  ${}^4\text{I}_{11/2}$  能级, 因此提高  $\text{Er}^{3+}$  浓度可显著增强 2.7  $\mu\text{m}$

发射。然而, 当掺杂浓度达到 10% 时, 由于浓度猝灭导致中红外荧光强度降低。这些结果进一步证实了所制备玻璃对稀土离子的高溶解能力, 以及其在高掺杂浓度下仍能维持较强发光的特性。在 980 nm 激光激发下测量了样品的荧光衰减曲线, 如图 4(b) 所示。随着  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 样品在 2.7  $\mu\text{m}$  处的荧光寿命由 0.58 ms 降低至 0.25 ms。较高  $\text{Er}^{3+}$  浓度下荧光寿命的降低与  $\text{Er}^{3+}$  之间能量传递概率的增加有关<sup>[26]</sup>。

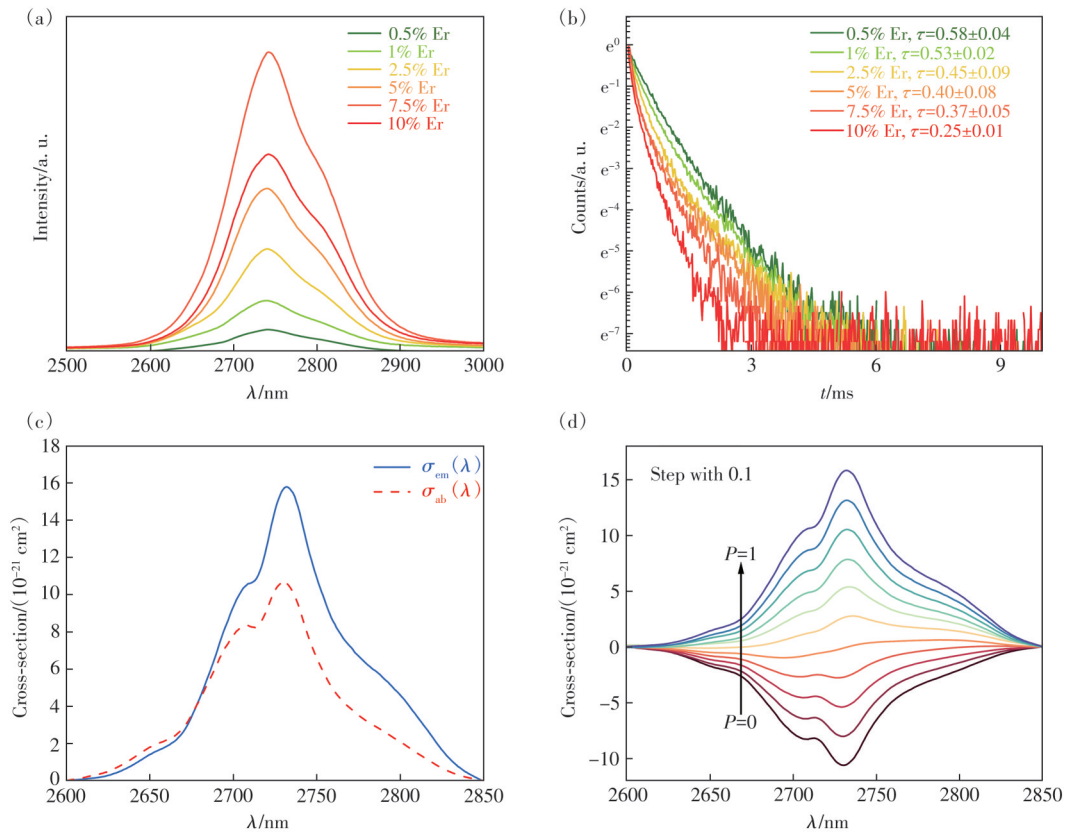


图 4 不同  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度玻璃样品的 (a) 2.7  $\mu\text{m}$  中红外发射光谱和 (b) 荧光衰减曲线; 掺杂 7.5%  $\text{Er}_2\text{S}_3$  浓度的样品在 2.7  $\mu\text{m}$  处的 (c) 吸收和发射截面及 (d) 增益截面

Fig. 4 (a) 2.7  $\mu\text{m}$  mid-infrared emission spectra and (b) fluorescence decay curves of the glass samples with different  $\text{Er}^{3+}$  doping concentrations. (c) Absorption cross section and emission cross section, and (d) gain cross section at 2.7  $\mu\text{m}$  for the glass sample doped with 7.5%  $\text{Er}_2\text{S}_3$

由于掺杂7.5% Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>浓度的样品表现出最强的2.7 μm中红外发射,因此使用Füchtbauer-Ladenburg<sup>[27]</sup>(公式(1))和McCumber<sup>[28]</sup>(公式(2))计算该玻璃在2.7 μm处的发射截面 $\sigma_{em}(\lambda)$ 和吸收截面 $\sigma_{ab}(\lambda)$ :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4 A_{rad}}{8\pi cn^2} \cdot \frac{\lambda I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{ab}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{Zl} - h\nu}{kT}\right), \quad (2)$$

其中 $I(\lambda)$ 是2.7 μm处的发射强度, $A_{rad}$ 是自发辐射跃迁几率, $c$ 是光速, $n$ 是折射率, $Z_l$ 和 $Z_u$ 分别是下能级和上能级的配分函数, $h$ 是普朗克常数, $E_{Zl}$ 是零线能量, $k$ 是玻尔兹曼常数, $T$ 是温度。结合公式(1)和(2),计算了在2.7 μm处的发射截面 $\sigma_{em}(\lambda)$ 和吸收截面 $\sigma_{ab}(\lambda)$ ,如图4(c)所示。可以看出,玻璃样品的峰值发射和吸收截面分别为 $15.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $10.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。该样品的发射截面显著高于ZBLAN玻璃( $6.32 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )<sup>[29]</sup>、碲酸盐玻璃( $4.86 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )<sup>[30]</sup>,以及高浓度Er<sup>3+</sup>掺杂La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>玻璃( $9.05 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )<sup>[8]</sup>和氟碲酸盐玻璃( $10.18 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ )<sup>[9]</sup>。较高的稀土离子掺杂浓度与较大的发射截面表明所制备的硫系玻璃具有作为高增益激光材料的潜力。

通过上述计算得到的 $\sigma_{em}(\lambda)$ 和 $\sigma_{ab}(\lambda)$ ,可由公式(3)计算得出增益截面 $G(\lambda)$ :

$$G(\lambda) = P \times \sigma_{em}(\lambda) - (1 - P) \times \sigma_{ab}(\lambda), \quad (3)$$

其中 $P$ 表示Er<sup>3+</sup>的粒子数反转,表达式为 $P=N_2/(N_2 + N_1)$ ,

其中 $N_1$ 和 $N_2$ 分别为<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>和<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级的粒子数密度。图4(d)给出了掺杂7.5% Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>浓度样品的增益光谱。由图中可以看出,当 $P>0.4$ 时可获得正增益,表明该材料在实现中红外激光时具有较低的泵浦阈值。

## 4 结 论

本文通过熔融-淬冷法成功制备了高浓度Er<sup>3+</sup>掺杂的Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>硫系玻璃,不仅展现出较高的稀土离子溶解度,其维氏硬度(3.37 GPa)与玻璃化转变温度(492 °C)同时达到传统硫系玻璃的2倍左右,力学与热学性能显著优于传统硫系玻璃,突破了高掺杂与优异机械性能不可兼得的传统认知。基于J-O理论的计算表明,该玻璃具有较大的自发辐射跃迁几率( $67 \text{ s}^{-1}$ )和荧光分支比(17%)。在980 nm激光激发下,玻璃在2.7 μm处显示出强烈的中红外发射,其强度在Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>浓度为7.5%时达到最大值。此外,所制备硫系玻璃在2.7 μm处的吸收和发射截面分别为 $10.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $15.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。这些结果表明,所开发的高浓度稀土离子掺杂硫系玻璃可作为高功率中红外激光材料的理想候选基质。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250268>

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] LIU X P, KUYKEN B, ROELKENS G, *et al.* Bridging the mid-infrared-to-telecom gap with silicon nanophotonic spectral translation [J]. *Nat. Photonics*, 2012, 6(10): 667-671.
- [ 2 ] JOBIN F, PARADIS P, AYDIN Y O, *et al.* Recent developments in lanthanide-doped mid-infrared fluoride fiber lasers [invited] [J]. *Opt. Express*, 2022, 30(6): 8615-8640.
- [ 3 ] 赵海燕, 卢志忠, 田可, 等. 1 150 nm 激光激发 Ho<sup>3+</sup>离子掺杂氟碲基玻璃的中红外发光特性 [J]. *发光学报*, 2025, 46(10): 1870-1875.  
ZHAO H Y, LU Z Z, TIAN K, *et al.* Mid-infrared emission properties of Ho<sup>3+</sup>-doped fluorozirconate glasses pumped by 1 150 nm laser [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(10): 1870-1875. (in Chinese)
- [ 4 ] MAO G R, LI Z L, JIA C T, *et al.* Flexible composition-dependent third-order optical nonlinearity of chalcogenide glasses within a Ge-Ga-S ternary system [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2023, 620: 122605.
- [ 5 ] IKUTA J, MAEDA K, SAKAI T, *et al.* Optical and photoluminescence properties of Er-doped (GeSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub> bulk glasses [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, 18(S1): 231-234.
- [ 6 ] NIE H K, WANG F F, LIU J T, *et al.* Rare-earth ions-doped mid-infrared (2.7–3 μm) bulk lasers: a review [invited] [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2021, 19(9): 091407.
- [ 7 ] KANG S L, XIAO X D, PAN Q W, *et al.* Spectroscopic properties in Er<sup>3+</sup>-doped germanotellurite glasses and glass

- ceramics for mid-infrared laser materials [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 43186.
- [ 8 ] YOSHIMOTO K, EZURA Y, UEDA M, *et al.* 2.7  $\mu\text{m}$  mid-infrared emission in highly erbium-doped lanthanum gallate glasses prepared *via* an aerodynamic levitation technique [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(8): 1701283.
- [ 9 ] CHEN F Z, WEI T, JING X F, *et al.* Investigation of mid-infrared emission characteristics and energy transfer dynamics in  $\text{Er}^{3+}$  doped oxyfluoride tellurite glass [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1): 10676.
- [ 10 ] XU Z H, DAI S X, LIU C C, *et al.* Investigation of the Ga-Sb-S chalcogenide glass with low thermo-optic coefficient as an acousto-optic material [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(15): 21663-21670.
- [ 11 ] 刘权, 李子坚, 赵旭东, 等. 稀土掺杂中红外硫系光纤及其传感应用研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(4): 1100-1108.
- LIU Q, LI Z J, ZHAO X D, *et al.* Progress on rare-earth ions doped midinfrared chalcogenide optical fibers and their sensing application [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2022, 50(4): 1100-1108. (in Chinese)
- [ 12 ] 周港杰, 傅燕青, 康世亮, 等.  $\text{Er}^{3+}$ 掺杂硫系玻璃的析晶行为及上转换发光研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(15): 1516008.
- ZHOU G J, FU Y Q, KANG S L, *et al.* Crystallization behavior and up-conversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2022, 59(15): 1516008. (in Chinese)
- [ 13 ] SHPOTYUK Y, LIU Y Y, BECK C, *et al.* Structural characterization, optical and PAL spectroscopy studies of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 105: 109919.
- [ 14 ] ZHANG H J, ZHANG H. Special issue: rare earth luminescent materials [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 260.
- [ 15 ] YU M, CUI K M, TIAN Q H, *et al.* Upconversion and near infrared emission of rare earth ions in chalcogenide glass at the early stage of crystallization [J]. *J. Wuhan Univ. Technol. -Mater. Sci. Ed.*, 2022, 37(4): 580-586.
- [ 16 ] LI L N, JIAO Q, LIN C G, *et al.* Structural characterization and compositional dependence of the optical properties of Ge-Ga-La-S chalcogenide glass system [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 78: 295-301.
- [ 17 ] BARNIER S, PALAZZI M, MASSOT M, *et al.* Vibrational spectra of the vitreous  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  system [J]. *Solid State Ionics*, 1990, 44(1-2): 81-86.
- [ 18 ] HEO J, YOON J M, RYOU S Y. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of  $\text{La}^{3+}$  in  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 238(1-2): 115-123.
- [ 19 ] TRUNOV M L, DUB S N, NAGY P M, *et al.* Photoplasticity of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  films investigated with combined nanoindentation and AFM methods [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, 68(5-6): 1062-1068.
- [ 20 ] SABAPATHY T, KIRAN M S R N, AYIRIVEETIL A, *et al.* Nanoindentation studies on waveguides inscribed in chalcogenide glasses using ultrafast laser [J]. *Opt. Mater. Express*, 2013, 3(6): 684-690.
- [ 21 ] WEI T X, ZHANG Z, YANG Z, *et al.* Optical damage and the third-order nonlinearity in GeGaS glasses [J]. *Chalcogenide Lett.*, 2022, 19(9): 627-635.
- [ 22 ] KHAN H, DWIVEDI P K, HUSAIN M, *et al.* Tunable optical bandgap in PVA/ $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$  chalcogenide glass (ChG) nanocomposites free standing films [J]. *Optik*, 2021, 245: 167677.
- [ 23 ] NIU Y F, GUIN J P, ABDELOUAS A, *et al.* Durability of an  $\text{As}_2\text{S}_3$  chalcogenide glass: optical properties and dissolution kinetics [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, 357(3): 932-938.
- [ 24 ] ROZÉ M, CALVEZ L, LEDEMI Y, *et al.* Optical and mechanical properties of glasses and glass-ceramics based on the Ge-Ga-Se system [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91(11): 3566-3570.
- [ 25 ] CERQUA-RICHARDSON K A, MCKINLEY J M, LAWRENCE B, *et al.* Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form [J]. *Opt. Mater.*, 1998, 10(2): 155-159.
- [ 26 ] KESAVULU C R, KIM H J, LEE S W, *et al.* Influence of  $\text{Er}^{3+}$  ion concentration on optical and photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped gadolinium-calcium silica borate glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 683: 590-598.
- [ 27 ] TIKHOMIROV V K, MÉNDEZ-RAMOS J, RODRÍGUEZ V D, *et al.* Laser and gain parameters at 2.7  $\mu\text{m}$  of  $\text{Er}^{3+}$ -doped oxyfluoride transparent glass-ceramics [J]. *Opt. Mater.*, 2006, 28(10): 1143-1146.
- [ 28 ] SÓJKA Ł, TANG Z, ZHU H, *et al.* Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  [J]. *Opt. Mater. Express*, 2012, 2(11): 1632-1640.
- [ 29 ] GUO Y Y, GAO G J, LI M, *et al.*  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluoro-tellurite glass: a new choice for 2.7  $\mu\text{m}$  lasers [J]. *Mater. Lett.*, 2012, 80: 56-58.

- [ 30 ] GOMES L, RHONEHOUSE D, NGUYEN D T, *et al.* Energy transfer and energy level decay processes of  $\text{Er}^{3+}$  in water-free tellurite glass [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 50: 268-274.



向国锋(1998-),男,四川南充人,硕士研究生,2023年于宁波大学科学技术学院获得学士学位,主要从事红外硫系玻璃发光材料和柔性薄膜传感的相关研究。

E-mail: xiangsmart1124@163.com



康世亮(1990-),男,河北张家口人,博士,特聘研究员,2020年于华南理工大学获得博士学位,主要从事红外硫系玻璃发光与传感应用研究。

E-mail: kangshiliang@nbu.edu.cn