

## 新型 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$ 玻璃制备与 $\text{Er}^{3+}$ : $2.7\ \mu\text{m}$ 中红外发光性能

刘 银<sup>1</sup>, 万 杰<sup>2</sup>, 肖永宝<sup>3</sup>, 禹德朝<sup>4\*</sup>

(1. 重庆科技大学 冶金与材料工程学院, 重庆 401331;

2. 华南理工大学 物理与光电学院, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室, 广东广州 510640;

3. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045;

4. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

**摘要:**  $3\ \mu\text{m}$  波段的中红外光纤激光器在生物医疗、环境监测和军事等领域具有重要的应用前景, 在国内外受到了广泛的关注和研究。低声子能量、高效稳定的中红外玻璃作为光纤激光器的核心工作介质, 是实现  $3\ \mu\text{m}$  波段中红外激光的重要基础。本文采用熔融-淬冷法制备了掺  $\text{Er}^{3+}$  新型  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  玻璃, 通过热分析、拉曼光谱、透射光谱以及光致发光光谱等对玻璃的热力学、结构、透过波长范围和中红外发光性能进行了表征。结果表明:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  玻璃具有较高的玻璃化转变温度 ( $\sim 750\ ^\circ\text{C}$ )、较低的声子能量 ( $\sim 780\ \text{cm}^{-1}$ ) 以及较宽的透过波长范围 ( $0.5\ \mu\text{m} - 5\ \mu\text{m}$ ); 在  $980\ \text{nm}$  激光激发下, 在掺  $\text{Er}^{3+}$  玻璃中观察到了明显的  $2.7\ \mu\text{m}$  ( $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ) 波段荧光发射。研究结果表明  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  体系玻璃是一种优良的中红外激光基质材料。

**关键词:** 铝酸盐玻璃;  $\text{Er}^{3+}$  掺杂;  $2.7\ \mu\text{m}$  发光; 中红外发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240046

## Preparation and $\text{Er}^{3+}$ : $2.7\ \mu\text{m}$ Mid-infrared Emission Properties of Novel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$ Glass

LIU Yin<sup>1</sup>, WAN Jie<sup>2</sup>, XIAO Yongbao<sup>3</sup>, YU Dechao<sup>4\*</sup>

(1. School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, and School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

4. Engineering Research Center of Optical Instrument and System, Ministry of Education and Shanghai Key Lab of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

\* Corresponding Author, E-mail: d.yu@usst.edu.cn

**Abstract:** Mid-infrared fiber lasers operating at  $3\ \mu\text{m}$  bands have attracted considerable attention due to their potential applications in medicine, environmental monitoring, military defense, etc. One of the key foundations to achieve  $3\ \mu\text{m}$  mid-infrared fiber laser is the gain medium made by efficient and stable glass host materials with low phonon energy. In this study, novel  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  glasses were synthesized by melt-quenching method. Properties of thermodynamic, structure, transmission wavelength range, and mid-infrared emission were studied by thermal analysis, Raman spectra, transmission spectra, and photoluminescence spectra. The results showed that  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  glasses possess a high glass transition temperature ( $\sim 750\ ^\circ\text{C}$ ), low phonon energy ( $\sim 780\ \text{cm}^{-1}$ ), and wide transmission wavelength range ( $0.5\ \mu\text{m} - 5\ \mu\text{m}$ ). Besides, intense  $2.7\ \mu\text{m}$  emissions originating from  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  transition were observed in glass under  $980\ \text{nm}$  laser diode excitation. Our results indicate that  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  glasses are a good mid-infrared laser host material.

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 重庆科技大学人才引进科研启动经费(ckrc2021013);

Supported by Talent Introduction of Chongqing University of Science and Technology (No. ckrc2021013)

CaO-ZnO glasses could be a potential host material for mid-infrared laser.

**Key words:** Aluminate glass; Er<sup>3+</sup> doped; 2.7 μm fluorescence; Mid-infrared emission

## 1 引 言

3 μm 波段的中红外激光在医疗手术、环境监测、激光通信、红外对抗等领域有着非常重要的应用前景<sup>[1-3]</sup>。在实现 3 μm 波段中红外激光的光源中,稀土掺杂光纤激光器以其增益和转换效率高、光束传输质量好、结构紧凑等特点<sup>[4]</sup>,是激光研究中的一个热点领域。能产生 3 μm 波段发射的稀土离子及其辐射跃迁主要有 Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (~ 2.7 μm)、Ho<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>I<sub>6</sub>→<sup>5</sup>I<sub>7</sub> (~ 2.8 μm)和 Dy<sup>3+</sup>: <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (~ 2.9 μm),其中 Er<sup>3+</sup>具有与商用大功率 808 nm 和 980 nm 激光二极管(LD)相匹配的吸收能级,因此受到了广泛的关注<sup>[5]</sup>。然而,由于 Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 辐射跃迁上下能级间隙仅约为 3600 cm<sup>-1</sup>,容易受到多声子弛豫过程的有效影响而猝灭,故对基质材料的最大声子能量等性能有较高的要求。目前,Er<sup>3+</sup>: 2.7 μm 中红外光纤激光的基质材料主要采用氟化物光纤,如最常用的为 ZBLAN 光纤,其最大声子能量较低,约为 565 cm<sup>-1</sup><sup>[6]</sup>。然而,氟化物光纤制备条件苛刻、机械和化学稳定性较差、损伤阈值较低<sup>[1]</sup>,因而探索综合性能更加优异的中红外光纤基质材料对于 3 μm 波段光纤激光器的发展和应用具有重要意义。

近些年,不含传统玻璃形成体(如 SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>等)的新型氧化物玻璃因其优异的热学、力学、光学和化学稳定性等性能,受到了广泛关注并得到了大量研究<sup>[7]</sup>。多种新型玻璃如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 体系、TiO<sub>2</sub> 体系和 WO<sub>3</sub> 体系等被成功制备并展现出独特的物化与光学性质<sup>[8]</sup>。其中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 体系玻璃具有良好的机械性能、高硬度、低声子能量(~ 800 cm<sup>-1</sup>)、宽的透过波长范围(红外截止波长~ 6 μm)、高化学稳定性和低成本等特点<sup>[9]</sup>,在中红外光纤基质材料领域具有广阔的应用前景。然而,由于铝钙酸盐玻璃体系的析晶倾向较大,玻璃体系研究较局限,相关研究主要集中于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-BaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO- SrO 等少数玻璃体系<sup>[10-11]</sup>,故扩展研究更多体系具有重要意义。E. V. Uhlmann<sup>[12]</sup> 系统研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 基玻璃体系,其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 表现出较好的形成能力及性能,但该体

系的研究及掺稀土离子玻璃 3 μm 波段中红外发光性能的研究较少。

本文基于相图设计并通过熔融-淬冷法制备了新型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 红外玻璃,采用热分析、拉曼光谱、透射光谱分别表征了玻璃的热力学、结构和透过波长范围特征,同时进一步利用光致发光光谱研究了掺 Er<sup>3+</sup>玻璃的中红外光谱性能。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

基于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 相图<sup>[13]</sup>,并结合采用热力学方法<sup>[14-16]</sup>计算预测的玻璃形成区(如图 1 所示红色实线区域),本研究选择了图 1 三元相图中红色点对应的玻璃组分为研究对象,玻璃的具体组成(mol%)如表 1 所示,同时分别制备了 1 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的玻璃样品以研究其发光性能,掺杂样品标记为 AlCaZn-x-Er(x=1-8)。所用原料及纯度为:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99%)、CaCO<sub>3</sub>(99%)、ZnO(99%)和 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%),原料采购于阿拉丁公司(Aladdin)。按玻璃配方准确称取 12 g 原料并在玛瑙研钵中充分混合均匀,然后装入高纯刚玉坩埚中,置于高温箱式炉在 1500 °C 和空气气氛中熔融 1.5 h。随后,将熔融玻璃液倒在提前加热的不锈钢板上,并迅速用另一块不锈钢板压制以急冷形成透明玻璃,然后将得到的玻璃样品快速转移到提前升温的马弗炉中退火以消除玻璃中残余应力,退火制度为 720 °C 保温 2 h 后随炉冷却至室温,所制得玻璃厚度为 1.8-2.3 mm。随后,将玻璃样品切割并抛光成小块进行光学及发光性能测试。

### 2.2 样品表征

玻璃样品的密度采用 Archimedes 法,以蒸馏水作为浸液,在高精密电子天平上进行测定。DSC 测试在德国耐驰 STA449 F3 型同步热分析仪(DSC)上进行,以获取玻璃转变温度( $T_g$ )和晶化温度( $T_x$ )数据,测试温度区间为 30-1100 °C,升温速率为 10 K/min,采用氮气气氛保护。采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PROX 型 X 射线衍射仪对样品中的晶相进行表征,测试角度范围为 10°~ 80°,步长为 0.5°。折射率采用美国 Metricon 公司的 Metricon Model 2010 型棱镜耦合仪进行测定。

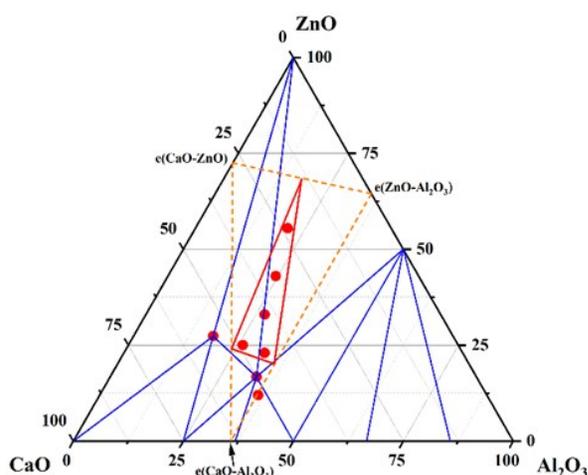


图1  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  相图<sup>[10]</sup>以及运用热力学方法计算预测的理论玻璃形成区(红色实线区域)和本研究玻璃组分点

Fig. 1 Phase diagram of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  system<sup>[13]</sup>, predicted glass forming region calculated by thermodynamic calculation method (red triangle area), and selected glass compositions

表 1 本研究制备玻璃样品的组分

Tab. 1 Glass compositions of prepared samples in this study

样品编号	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	ZnO
AlCaZn-1	33	50	17
AlCaZn-2	18.5	54.5	27
AlCaZn-3	26	49	25
AlCaZn-4	32	45	23
AlCaZn-5	36	52	12
AlCaZn-6	27	40	33
AlCaZn-7	24.5	32.5	43
AlCaZn-8	21	23.5	55.5

拉曼光谱在法国 Horiba Jobin Yvon 公司生产的 LabRam HR800 型拉曼光谱仪上测试,采用 633 nm 波长的激光作为激发源。透射光谱采用日本 Hitachi 公司的 UH5700 型紫外-可见分光光度计进行测定,光谱范围为 300~2500 nm,光谱分辨率为 1 nm。红外光谱在美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 NICOLET iS50 型 FT-IR 光谱仪上进行测试,测试范围为  $4000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$ 。 $\text{Er}^{3+}$  离子  $2.7\ \mu\text{m}$  及  $1.5\ \mu\text{m}$  波段的光致发光光谱采用中国卓立汉光公司配有液氮冷却 InSb 光电探测器 (DInSb5-De02) 的 Omni 5015i 型荧光光谱仪进行测定,激发光源为 980 nm 激光二极管 (LD)。所有测试与表征均在室温下完成。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 热力学及结构分析

采用熔融-淬冷法熔制了玻璃样品,其中 Al-

CaZn-6、AlCaZn-7 和 AlCaZn-8 组分具有较高的熔点,在本研究的熔制条件下无法熔融或完全熔融,而 AlCaZn-1 到 AlCaZn-5 组分则能够实现完全熔融,因此,我们主要研究了 AlCaZn-1 到 AlCaZn-5 组分玻璃的性能。后续我们将会研究更高熔制温度对玻璃形成及性能影响。

对于 AlCaZn-1 到 AlCaZn-5 组分,制备得到的玻璃样品中绝大部分为透明玻璃,但存在少量的白色析晶。对玻璃的白色析晶部分进行粉末 XRD 测试,结果(如图 2 所示)表明白色析晶均为  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$  晶相 (PDF No. 00-049-0280),这是由于该体系不含传统的玻璃形成体,故玻璃形成能力较低、容易析晶<sup>[9]</sup>。而透明玻璃部分的 XRD(如图 2: AlCaZn-3-glass)则未出现明显的晶体衍射峰,表明制备得到的透明玻璃部分不含有结晶相。值得注意的是,制备的掺  $\text{Er}_2\text{O}_3$  样品中白色析晶部分更少,表明该体系玻璃对稀土离子有较好的溶解度,同时稀土离子的加入能够提高玻璃的形成能力,下一步我们将详细研究稀土离子掺杂及氧化物共掺对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  玻璃形成能力的作用及优化。

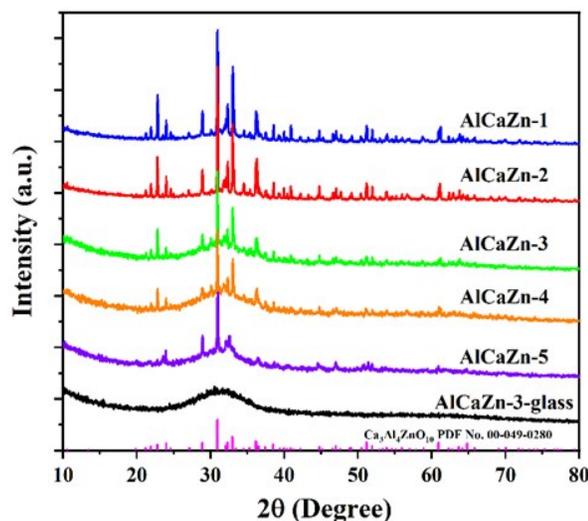


图2 AlCaZn-1 到 AlCaZn-5 玻璃样品中白色析晶部分及 AlCaZn-3 样品透明玻璃部分的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the white crystalline parts in glasses of AlCaZn-1 to AlCaZn-5 samples, with the result of the transparent glassy parts of AlCaZn-3 sample

我们对玻璃样品进行了 DSC 测试,结果如图 3 所示。由图中数据可知,AlCaZn-1 到 AlCaZn-5 玻璃样品的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 分别为  $768\ ^\circ\text{C}$ 、 $756\ ^\circ\text{C}$ 、 $754\ ^\circ\text{C}$ 、 $753\ ^\circ\text{C}$  和  $787\ ^\circ\text{C}$ ,均略低于  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  玻璃 ( $\sim 800\ ^\circ\text{C}$ )<sup>[17, 18]</sup>,完全结晶温度的起始析

晶温度( $T_x$ )分别为 866 °C、850 °C、858 °C、862 °C 和 889 °C。其中, AlCaZn-5 玻璃样品具有更高的  $T_g$  和  $T_x$ 。此外, 所有玻璃样品在  $T_g$  和  $T_x$  之间均存在一个微弱的放热峰, 表明该体系有望在该温度通过热处理实现可控析晶以制备透明微晶玻璃, 因此该玻璃具有制备高性能透明微晶玻璃的潜力。此外, 我们测试了玻璃样品的折射率( $n_{633}$ )和密度, 如表 2 所示, 所有样品的折射率和密度均比较接近, 分别为 1.68 和 3.10 g·cm<sup>-3</sup> 左右。

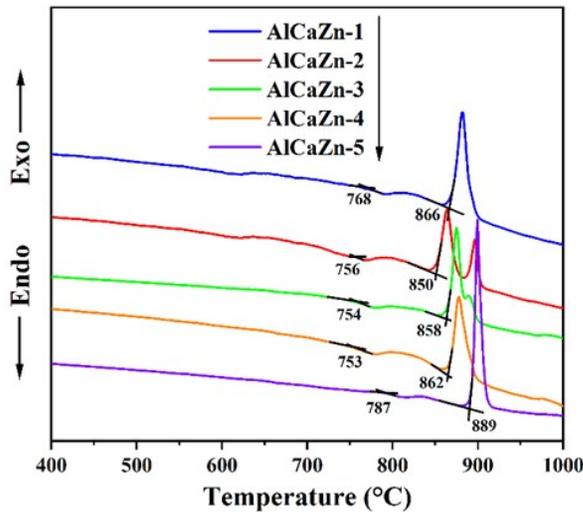


图3 AlCaZn-1和AlCaZn-2玻璃样品的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of the AlCaZn-1 and AlCaZn-2 glasses

表2 玻璃样品的热力学温度、折射率及密度

Tab. 2 Thermodynamic temperatures, refractive index, density of the AlCaZn-1 and AlCaZn-2 glasses

样品编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$n_{633}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
AlCaZn-1	768	866	1.6849	3.06
AlCaZn-2	756	850	1.6927	3.15
AlCaZn-3	754	858	1.6988	3.11
AlCaZn-4	753	862	1.6847	3.14
AlCaZn-5	787	889	1.6777	3.10

图4为AlCaZn-1到AlCaZn-5玻璃样品的拉曼光谱图, 其中图中黑色点线是文献中报道的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO玻璃的拉曼光谱结果<sup>[19]</sup>。从图中可以看到, 所有组分的玻璃呈现出相似的光谱曲线: 均由位于~536 cm<sup>-1</sup>和~780 cm<sup>-1</sup>附近的两个拉曼峰组成, 并且与文献报道中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO玻璃基本吻合, 但相比于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO玻璃, 本研究玻璃样品的~536 cm<sup>-1</sup>峰比~780 cm<sup>-1</sup>峰具有更高的相对强度。~536 cm<sup>-1</sup>的拉曼频带可归因于Al-O-Al键中桥氧的横向振动, 而780 cm<sup>-1</sup>的拉曼频带对应于四面体铝酸盐基团的Al-O伸缩振动<sup>[19]</sup>。该结果表明ZnO的加入并未对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO基玻璃的拉曼振

动频带来明显的影响, 但提高了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO玻璃中Al-O-Al桥氧的相对比例。同时, 从拉曼光谱的结果可知Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO玻璃的最大声子能量为~780 cm<sup>-1</sup>, 保持了铝钙酸盐玻璃较低声子能量的特征, 并且玻璃组成的变化并未明显影响其最大声子能量。该声子能量明显小于硅酸盐(~1000 cm<sup>-1</sup>)<sup>[5]</sup>、磷酸盐(~1200 cm<sup>-1</sup>)<sup>[20]</sup>等玻璃, 且与碲酸盐(~750 cm<sup>-1</sup>)<sup>[15]</sup>等玻璃相当, 这归因于本研究中的铝钙酸盐玻璃不含SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等能够产生高频拉曼振动的氧化物及其基团。较低的声子能量有利于玻璃中掺杂稀土发光离子的高效发光, 特别是对于中红外等产生于较窄能级带隙跃迁的荧光发射<sup>[21]</sup>, 因此, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO体系玻璃中有望实现高效的稀土离子中红外荧光发射。

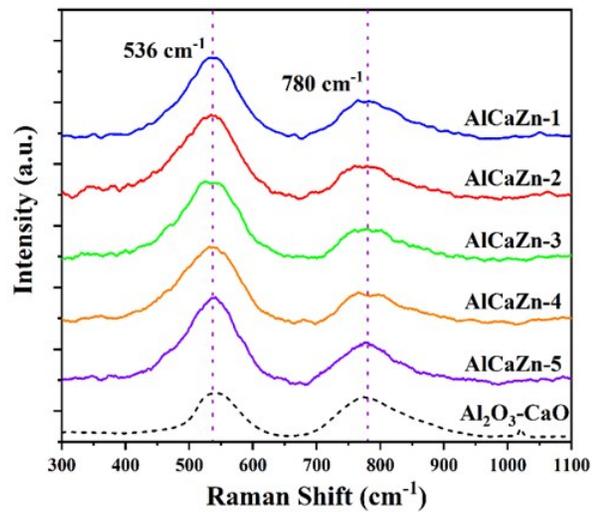


图4 AlCaZn-1到AlCaZn-5玻璃样品, 以及文献中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO玻璃<sup>[19]</sup>的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of the AlCaZn-1 to AlCaZn-5 glass samples and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO glass in previous report<sup>[19]</sup>

### 3.2 紫外-可见-近红外及红外透射光谱分析

图5为掺Er<sup>3+</sup>玻璃样品的紫外-可见-近红外吸收光谱及未掺Er<sup>3+</sup>玻璃样品的透射光谱, 玻璃样品的厚度为1.4 mm左右。玻璃样品均具有良好的透过率, 玻璃的紫外截止波长约为300 nm, 通过采用高纯原料、搅拌、通气鼓泡和熔制温度时间优化等方式有望进一步提高玻璃的透过率。对于掺Er<sup>3+</sup>的样品, 可以观察到明显的Er<sup>3+</sup>吸收峰, 主要位于约378, 488, 521, 545, 651, 798, 978, 1530 nm, 分别对应于Er<sup>3+</sup>离子<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>基态到<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>、<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>、<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>激发态的电子跃迁<sup>[22]</sup>。

图6为AlCaZn-1到AlCaZn-5玻璃样品的FT-

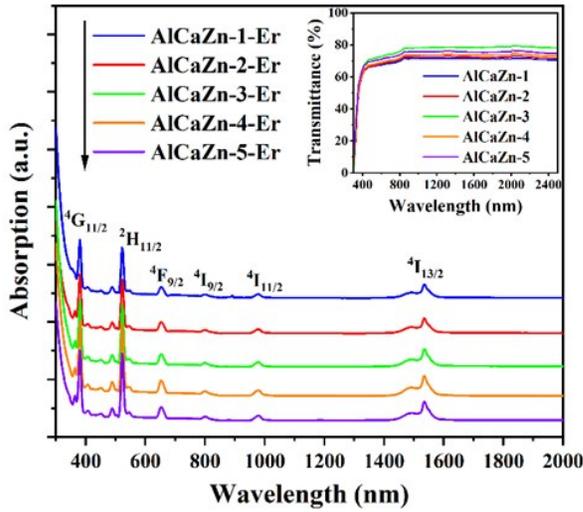


图5 掺Er<sup>3+</sup>玻璃样品的紫外-可见-近红外吸收光谱(光谱进行了平移),内插图未掺杂玻璃样品的透射光谱

Fig. 5 UV-Vis-NIR absorption spectra (vertical shifted) of Er<sup>3+</sup> doped glass samples, with transmission spectra of corresponding undoped samples in the insert

IR 红外透射光谱图。从图中可以看到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 玻璃的红外截止波长约为 6.25 μm。图中 3.0 μm 波段的吸收带归因于玻璃中自由羟基基团的吸收<sup>[23]</sup>,其吸收系数可由以下公式计算<sup>[24]</sup>:

$$\alpha_{OH} = \frac{1}{l} \times \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (1)$$

其中,  $l$  是样品的厚度,  $T_0$  和  $T$  分别是玻璃基质和羟基基团吸收峰的透过率。AlCaZn-1 到 AlCaZn-

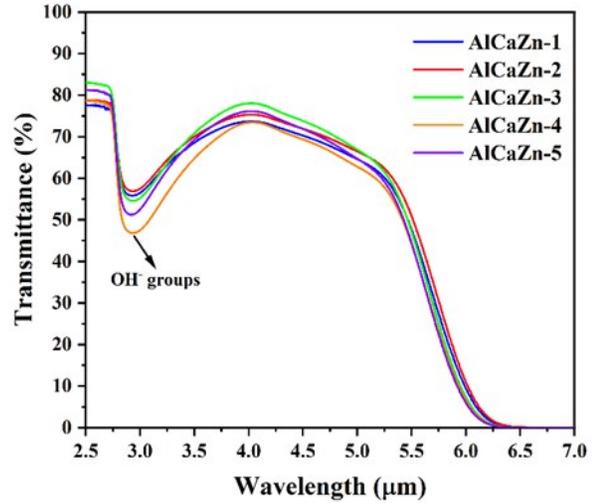


图6 AlCaZn-1 到 AlCaZn-5 玻璃样品的 FTIR 光谱

Fig. 6 FTIR spectra of AlCaZn-1 to AlCaZn-5 samples

5 玻璃样品的  $\alpha_{OH}$  分别为 0.270、0.262、0.302、0.365 和 0.308 cm<sup>-1</sup>, 可在今后的进一步研究中通过通气鼓泡、氟化物原料部分取代等系统的除水工艺进行减弱或消除。

紫外-可见-近红外透射光谱和 FTIR 光谱的分析结果表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 玻璃具有宽的透过波长范围(0.5 μm - 5 μm), 特别是其红外截止波长与文献报道的锆酸盐(~6 μm)、碲酸盐(~6.5 μm)等经典中红外体系玻璃相当<sup>[25-27]</sup>, 因此该体系玻璃在中红外激光和红外窗口领域具有潜在的应用。

表3 掺 Er<sup>3+</sup> 玻璃样品 J-O 强度参数的拟合结果

Tab. 3 The J-O intensity parameters of Er<sup>3+</sup> doped glasses

样品编号	$\Omega_2$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_6$ ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4/\Omega_6$
AlCaZn-1-Er	9.50	2.10	1.14	1.84
AlCaZn-2-Er	9.64	2.26	1.14	1.98
AlCaZn-3-Er	9.80	2.24	1.21	1.85
AlCaZn-4-Er	10.00	2.55	1.45	1.76
AlCaZn-5-Er	10.56	2.49	1.31	1.90
Germanate*	5.44	1.36	0.97	1.40
Tellurite*	6.21	1.90	1.18	1.61
Fluoride*	2.87	1.56	1.67	0.93
Chalcogenide*	10.50	3.00	1.60	1.88

\*文献中报道的数据<sup>[28]</sup>

基于掺 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的紫外-可见-近红外吸收光谱, 我们运用 J-O 理论<sup>[28]</sup> 计算了 Er<sup>3+</sup> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 玻璃中的 J-O 强度参数, 结果如表 3 所示。J-O 强度参数中,  $\Omega_2$  的数值跟稀土离子所处的格位或配位场环境密切相关, 一般来说稀土离子周围环境对称性降低、共价键增加会导致  $\Omega_2$  数

值增大<sup>[28]</sup>。本研究中掺 Er<sup>3+</sup> 玻璃样品 Er<sup>3+</sup> 离子的  $\Omega_2$  数值分别为 9.50、9.64、9.80、10.00 和 10.56, 大于文献中锆酸盐( $\Omega_2$ : 5.44)、碲酸盐( $\Omega_2$ : 6.21) 和氟化物( $\Omega_2$ : 2.87) 等玻璃, 并与硫系玻璃( $\Omega_2$ : 10.50) 相当<sup>[29]</sup>, 表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 玻璃中 Er<sup>3+</sup> 离子处于低对称性和高共价性的环境。此外,  $\Omega_4/\Omega_6$

比值被认为与受激辐射相关,较大的  $\Omega_4/\Omega_6$  比值有利于激光激活介质中的受激发射<sup>[30]</sup>,从表 3 可以看到,Er<sup>3+</sup>离子掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 玻璃具有较大的  $\Omega_4/\Omega_6$  比值( $\sim 1.85$ ,与硫系玻璃的 1.88 相当),表明其具有较大的激光发射潜力。

根据 J-O 强度参数,我们计算了 Er<sup>3+</sup>离子 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的自发辐射跃迁几率、荧光分支比及辐射寿命,结果如表 4 所示。结果中值得注意的是 AlCaZn-1-Er 到 AlCaZn-5-Er 样品 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的自发辐射跃迁几率分别为 40.47、41.40、42.63、45.41 和 42.93 s<sup>-1</sup>,数值相近且高于氟化物玻璃 (28.92 s<sup>-1</sup>)<sup>[31]</sup>。同时,<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的理论寿命相当,有助于 Er<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>( $\sim 2.7 \mu\text{m}$ )激光上下能级粒子数反转的实现。

表 4 玻璃中 Er<sup>3+</sup>离子 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的自发辐射跃迁几率、荧光分支比及辐射寿命计算结果

Tab. 4 Calculated spontaneous radiative transition probabilities  $A_{rad}$ , branching ratios  $\beta$ , and radiative lifetimes  $\tau_{rad}$  for the <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> and <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> of Er<sup>3+</sup> ions in glasses

样品编号	能级跃迁	$A_{rad}$ (s <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\tau_{rad}$ (ms)
AlCaZn-1-Er	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	245.58	1	4.07
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	200.53	0.83	4.15
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	40.47	0.17	
AlCaZn-2-Er	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	250.91	1	3.98
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	204.97	0.83	4.06
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	41.40	0.17	
AlCaZn-3-Er	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	258.76	1	3.86
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	215.36	0.83	3.88
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	42.63	0.17	
AlCaZn-4-Er	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	276.60	1	3.61
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	238.13	0.84	3.53
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	45.41	0.16	
AlCaZn-5-Er	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	260.41	1	3.84
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	223.22	0.84	3.76
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	42.93	0.16	

### 3.3 红外荧光光谱分析

图 7 为 980 nm LD 激发下掺 Er<sup>3+</sup>玻璃样品的 2.7  $\mu\text{m}$  波段荧光发射光谱。从图中可以看到,在玻璃中均探测到了明显的 2.7  $\mu\text{m}$  波段荧光发射,该发光源自 Er<sup>3+</sup>离子 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 的辐射跃迁<sup>[1]</sup>,其中,AlCaZn-3-Er 样品具有更高的发光强度。由于 Er<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 辐射跃迁上下能级间的间隙很窄( $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ),同时本研究在玻璃熔制过程中暂未采取除水操作,玻璃中羟基基团含量较高进而影响中红外发光的效率<sup>[24]</sup>,因此 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 玻璃体系中 Er<sup>3+</sup>: $\sim 2.7 \mu\text{m}$  波段的荧光发射可主要归因于玻璃本身较低的声子能量( $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ )。

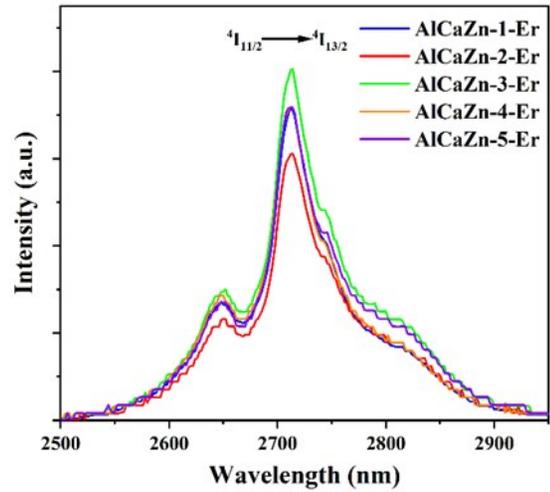


图 7 980 nm LD 激发下掺 Er<sup>3+</sup>玻璃样品的 2.7  $\mu\text{m}$  荧光光谱  
Fig. 7 2.7  $\mu\text{m}$  fluorescence spectra of Er<sup>3+</sup>-doped glass samples excited by a 980 nm LD

图 8 为 980 nm LD 激发下掺 Er<sup>3+</sup>玻璃样品的 1.5  $\mu\text{m}$  波段荧光发射光谱及其寿命曲线。如图 8 (a) 所示,在掺 Er<sup>3+</sup>玻璃中均观察到了高效的 1.5  $\mu\text{m}$  (Er<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 波段荧光发射,该跃迁上能级(<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>)的寿命衰减曲线如图 8(b) 所示,拟合曲线得到的荧光寿命分别为 5.23、4.57、4.12、3.91 和 4.24 ms,与表 4 中的理论计算值较为接近。

为了综合评估掺稀土 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZnO 体系玻璃的 3  $\mu\text{m}$  中红外发光性能,我们选取了综合性能较为优异的 AlCaZn-3-Er 样品,研究玻璃 3  $\mu\text{m}$  中红外发光波段的吸收发射截面。根据 Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) 方程<sup>[28]</sup>,受激发射截面可表示为:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{A\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c [\lambda I(\lambda) d\lambda]} \quad (2)$$

其中,  $A$  为由 J-O 理论计算得出的自发辐射跃迁几率,  $I(\lambda)$  表示测试得到的发光强度随波长  $\lambda$  变化的函数,  $c$  为光在真空中的传播速度,  $n$  为样品的折射率。

而根据 McCumber 理论<sup>[32]</sup>,吸收截面与发射截面有如下关系:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_L}{Z_U} \exp\left(\frac{E_{ZL} - hc/\lambda}{kT}\right) \quad (3)$$

其中  $\sigma_{abs}$  和  $\sigma_{em}$  分别为吸收和受激发射截面,  $Z_L$  和  $Z_U$  分别为稀土离子上下能级的配分函数,  $c$ 、 $h$  和  $k$  分别为光速、Plank 常数和玻尔兹曼常数,  $T$  为开尔文温度,  $E_{ZL}$  表示零线能,定义为上下能级的最低 Stark 能级间的能级差。

基于计算的吸收发射截面,增益系数  $G(\lambda)$  可采用下列公式计算<sup>[32]</sup>:

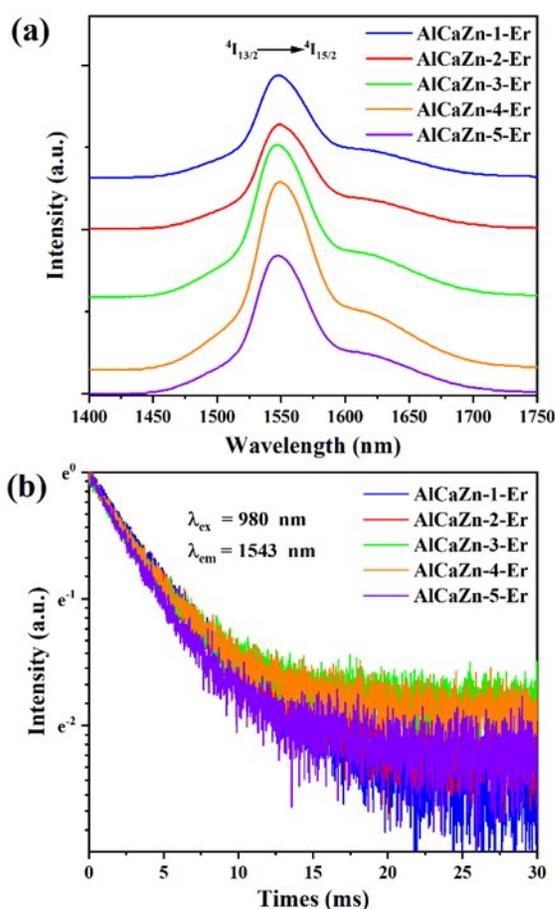


图8 980 nm LD 激发下掺  $\text{Er}^{3+}$  玻璃样品的  $1.5\ \mu\text{m}$  (a) 荧光光谱, (b) 荧光寿命图

Fig. 8 (a)  $1.5\ \mu\text{m}$  fluorescence spectra, and (b) their decay curves of  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass samples excited by a 980 nm LD

$$G(\lambda) = N [P \times \sigma_{em}(\lambda) - (1 - P) \times \sigma_{abs}(\lambda)] \quad (4)$$

其中,  $N$  表示稀土发光离子的浓度,  $P$  表示稀土离子上能级粒子数占上下能级粒子总数比。

采用公式(2)、(3)和(4), 我们计算了  $\text{Er}^{3+}$  离子  $2.7\ \mu\text{m}$  波段的吸收发射截面和增益系数谱, 如图9所示。从图9(a)可以看到, AlCaZn-3-Er 样品中  $\text{Er}^{3+}$  离子  $2.7\ \mu\text{m}$  的最大发射截面为  $0.99 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$  左右, 与氟化物玻璃中的  $0.98 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$  相当<sup>[31]</sup>。同时, 从图9(b)中的  $2.7\ \mu\text{m}$  波段增益系数谱可以发现, 增益系数随着  $P$  的增加而显著增大, 当  $P \geq 0.4$  时即可在  $2.7\ \mu\text{m}$  波段获得正增益。以上结果表明掺  $\text{Er}^{3+}$  离子  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  玻璃具有优良的中红外发光性能, 有望作为  $\text{Er}^{3+}$ :  $2.7\ \mu\text{m}$  激光材料。

## 4 结 论

基于相图, 本研究设计制备了新型  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$

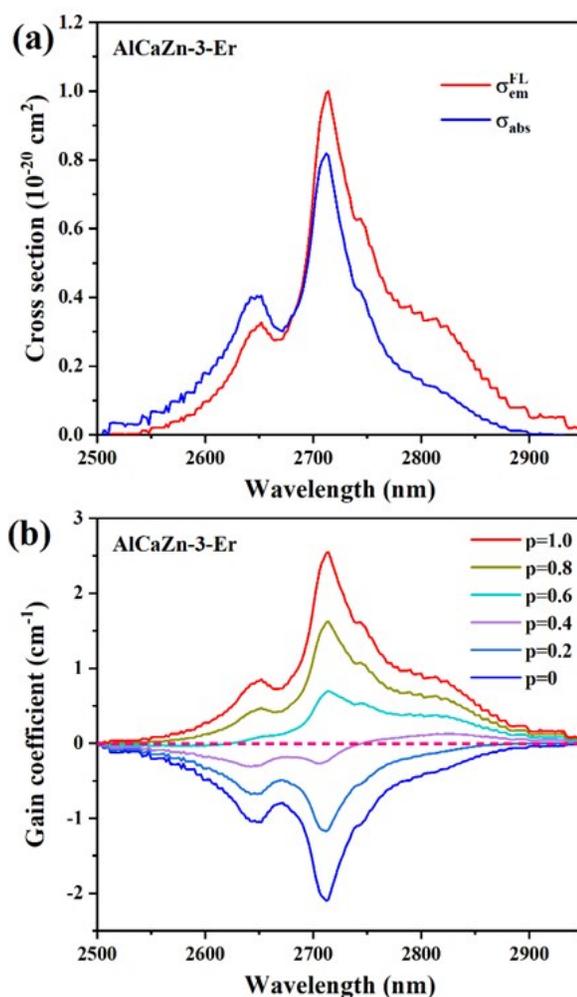


图9 AlCaZn-3-Er 样品中  $\text{Er}^{3+}$  离子  $2.7\ \mu\text{m}$  波段的 (a) 吸收发射截面和 (b) 增益系数谱

Fig. 9 Calculated  $\text{Er}^{3+}$ :  $2.7\ \mu\text{m}$  (a) absorption and emission cross sections, and (b) gain coefficient of AlCaZn-3-Er glass

$\text{CaO-ZnO}$  体系玻璃, 并对其热力学、结构、物理化学和掺  $\text{Er}^{3+}$  玻璃中红外发光性能进行了系统研究。结果表明: 该体系玻璃具有较高的玻璃化转变温度 ( $\sim 750^\circ\text{C}$ )、较低的声子能量 ( $\sim 780\ \text{cm}^{-1}$ ) 以及较宽的透过波长范围 ( $0.5\ \mu\text{m} - 5\ \mu\text{m}$ )。在 980 nm 激光激发下, 掺  $\text{Er}^{3+}$  样品中观察到了明显的  $\text{Er}^{3+}$ :  $2.7\ \mu\text{m}$  ( $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ) 波段荧光发射。计算表明  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  具有较大的自发辐射跃迁几率 ( $\sim 45.41\ \text{s}^{-1}$ ) 和发射截面 ( $0.99 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$ )。该研究结果表明掺稀土  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$  体系玻璃具有优良的中红外发光性能, 作为工作介质在  $3\ \mu\text{m}$  波段光纤激光中具有潜在的应用前景。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址: .

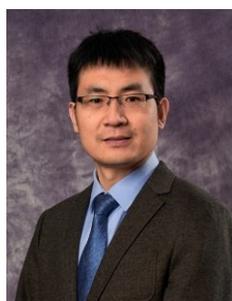
## 参 考 文 献:

- [ 1 ] JACKSON S D, Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser [J], *Nat. Photonics*, 2012, 6:423-431.
- [ 2 ] 刘永岩, 田颖, 杨雪莹, 等. 3  $\mu\text{m}$  波段  $\text{Er}^{3+}$ : ZBLAN 光纤激光器研究进展及展望 [J], *发光学报*, 2024, 45: 125-138.  
LIU Y Y, TIAN Y, YANG X Y, *et al.* Research progress and prospect of 3  $\mu\text{m}$  band  $\text{Er}^{3+}$ : ZBLAN fiber laser [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45: 125-138. (in Chinese)
- [ 3 ] 张萌, 王贵吉, 梁洋洋, 等. 导模法生长  $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  连续激光特性 [J], *发光学报*, 2023, 44: 240-245.  
ZHANG M, WANG G J, LIANG Y Y, *et al.* Continuous-wave laser properties of  $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  crystal grown by EFG method [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44: 240-245. (in Chinese)
- [ 4 ] 李剑峰, 雷浩, 王森宇, 等. 2~5  $\mu\text{m}$  全固态中红外高功率光纤激光光源研究进展 [J], *中国激光*, 2024, 51(01) 0101005.  
LI J F, LEI H, WANG S Y, *et al.* Research progress of 2-5  $\mu\text{m}$  all-solid-state mid-infrared high-power fiber [J], *Chin. J. Lasers*, 2024, 51(01) 0101005. (in Chinese)
- [ 5 ] WANG Z, HUANG F F, LI B P, *et al.* Enhanced luminescence properties of Ho/Yb ions regulated by the nanocrystalline environment and phonon energy in silicate glasses [J], *J. Lumin.*, 2020, 219: 116949.
- [ 6 ] 赵文凯, 王雨辰, 李彦潮, 等. 2.8  $\mu\text{m}$   $\text{Er}:\text{ZBLAN}$  中红外光纤激光器研究 [J], *硅酸盐通报*, 2022, 41: 3733-3744.  
ZHAO W K, WANG Y C, LI Y C, *et al.* Research progress on  $\text{Er}:\text{ZBLAN}$  mid-infrared fiber lasers emitting at 2.8  $\mu\text{m}$  [J]. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 2022, 41: 3733-3744. (in Chinese)
- [ 7 ] MASUNO A, Functionalities in unconventional oxide glasses prepared using a levitation technique [J], *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2022, 130: 563-574.
- [ 8 ] 邱建荣, 徐诚, 刘小峰. 悬浮法制备新型功能玻璃 [J], *硅酸盐学报*, 2018, 46: 11-20.  
QIU J R, XU C, LIU X F, Novel functional glasses fabricated by containerless processing [J], *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2018, 46: 11-20. (in Chinese)
- [ 9 ] LIN Y N, SMEDSKJAER M M, MAURO J C, Structure, properties, and fabrication of calcium aluminate-based glasses [J], *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2019, 10: 488-501.
- [ 10 ] Denker B I, Galagan B I, Sverchkov S E, Laser potential of calcium aluminate glasses [J], *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, 496: 29-33.
- [ 11 ] Kang S, He D B, Wang X, *et al.* Effects of  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio on structure and spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO}$  aluminate glass [J], *J. Non-Cryst. Solids*, 2017, 468: 34-40.
- [ 12 ] Uhlmann E V. *Glass forming ability, structure and spectroscopic properties of silica-free calcium aluminate based glasses* [D], The University of Arizona, 1995.
- [ 13 ] BOLIO-ARCEO H, GLASSER F P, Zinc oxide in cement clinkering: part 1. Systems  $\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  [J], *Adv. Cem. Res.*, 1998, 10: 25-32.
- [ 14 ] JIANG Z H., ZHANG Q Y, The formation of glass: a quantitative perspective [J], *Sci. China Mater.*, 2015, 58: 378-425.
- [ 15 ] YE Y C, XIAO Y B, JI Y, *et al.* Singly  $\text{Ho}^{3+}$ -doped tantalum tellurite glass and optical fiber for 2  $\mu\text{m}$  fiber lasers [J], *J. Non-Cryst. Solids*, 2023, 607: 122239.
- [ 16 ] 肖永宝, 邝路东, 王伟超, 等. 掺铒氟硫磷酸盐高增益激光光纤 [J], *科学通报*, 2022, 67: 1012-1020.  
XIAO Y B, KUANG L D, WANG W C, *et al.* Erbium-doped fluoro-sulfo-phosphate high-gain laser fiber [J]. *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 1012 - 1020. (in Chinese)
- [ 17 ] 张丙容, 胡向平, 王琰, 等. 基于气悬浮法的  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃析晶动力学及结构起源 [J], *武汉理工大学学报*, 2019, 41: 1-6.  
ZHANG B R, HU X P, WANG Y, *et al.* Crystallization kinetic study and structure of calcium aluminate glasses prepared by aerodynamic levitation method [J]. *J. Wuhan Univ. Technol.*, 2019, 41: 1-6. (in Chinese)
- [ 18 ] WANG P T, YAN S S, DU Y, *et al.* Fabrication and photochromic properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  binary glasses [J], *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 576: 121257.
- [ 19 ] SEBDANI M M, MAURO J C, JENSEN L R, *et al.* Structure-property relations in calcium aluminate glasses containing different divalent cations and  $\text{SiO}_2$  [J], *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 576: 121257.

- [ 20 ] TIAN S H, LUN Y P, SUN Y S, *et al.* Silicate-clad  $\text{Dy}^{3+}$  doped multi-component phosphate glass core glass fiber for yellow laser applications [J], *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 577: 121313.
- [ 21 ] YU D C, BALLATO J, RIMAN R E, Temperature-dependence of multiphonon relaxation of rare-earth ions in solid-state hosts [J], *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120: 9958-9964.
- [ 22 ] YU D C, YU T, WANG Y Z, *et al.* Multiphoton near-infrared quantum splitting of  $\text{Er}^{3+}$  [J], *Phys. Rev. Appl.*, 2020, 13: 024076.
- [ 23 ] YANG J, LI J Q, LU P, Understanding the structure, thermal, and optical properties in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -incorporated  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  glasses [J], *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104: 2539-2551.
- [ 24 ] FENG S H, LIU C Z, CUI J, *et al.* Intense  $2.71\text{-}\mu\text{m}$  fluorescence emission in low hydroxyl heavily  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluorotellurite glass for mid-infrared fiber laser [J], *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 586: 121569.
- [ 25 ] FLORENCE J M, GLAZE F W, BLACK M H, Infrared transmittance of some calcium aluminate and germanate glasses [J], *J. Res. Natl. Inst. Stan.*, 1955, 55: 231-237.
- [ 26 ] CAI M Z, ZHOU B E, TIAN Y, *et al.* Broadband mid-infrared  $2.8\ \mu\text{m}$  emission in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germanate glasses [J], *J. Lumin.*, 2015, 171: 143-148.
- [ 27 ] JHA A, RICHARDS B D O, JOSE G, *et al.* Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fibre optic and waveguide applications [J], *Int. Mater. Rev.*, 2012, 57: 357-382.
- [ 28 ] 牛春晖, 任宣玮, 李晓英, 等.  $\text{YNbO}_4$  粉末材料中  $\text{Er}^{3+}$  发光研究及其光谱性质 J-O 计算 [J], *发光学报*, 2016, 37(5): 519-525.  
NIU C H, REN X W, LI X Y, *et al.* Luminescence characteristics of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{YNbO}_4$  powder materials and J-O calculation of its spectrum [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(5): 519-525 (in Chinese)
- [ 29 ] WANG W C, YUAN J, LI L X, *et al.* Broadband  $2.7\ \mu\text{m}$  amplified spontaneous emission of  $\text{Er}^{3+}$  doped tellurite fibers for mid-infrared laser applications [J], *Opt. Mater. Express*, 2015, 5: 2964-2977.
- [ 30 ] Wei B, Lin Z B, Zhang L Z, *et al.* Growth and spectroscopic characterization of  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$  crystal [J], *J. Phys. D Appl. Phys.* 2007, 40(9): 2792 - 2796.
- [ 31 ] HUANG F F, GUO Y Y, MA Y Y, *et al.* Highly  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{ZrF}_4$ -based fluoride glasses for  $2.7\ \mu\text{m}$  laser materials [J], *Appl. Opt.*, 2013, 52: 1399-1403.
- [ 32 ] 傅燕青, 康世亮, 关尚升, 等.  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺含  $\text{BaF}_2$  纳米晶氟硅酸盐玻璃陶瓷  $2\ \mu\text{m}$  发光性能 [J], *发光学报*, 2021, 42: 37-43.  
FU Y Q, KANG S L, GUAN S S, *et al.* Luminescence properties of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{BaF}_2$  nanocrystalline fluorosilicate glass ceramics at  $2.0\ \mu\text{m}$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42: 37-43. (in Chinese)



刘银(1989—),男,重庆开州人,博士,讲师,2017年于华南理工大学获得博士学位,主要从事光功能玻璃和光纤的研究。E-mail: liuyin365@equst.edu.cn



禹德朝(1984—),男,河南驻马店人,博士,特聘教授,2014年于华南理工大学获得博士学位,主要从事新型无机光学功能材料的开发、功能复合化与器件化应用的基础研究。E-mail: d.yu@usst.edu.cn