

磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的光跃迁和激光作用\*

祁长鸿 张秀荣 蒋亚丝 姜彦妍

(中国科学院上海光机所, 201800)

**提要:** 给出了 Li-Al 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子发射特性 ( $A_r$ ,  $\sigma_p$ ,  $\beta$ ,  $\tau_r$ ) 的计算结果。报道了  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  的一种有效能量转移, 并获得了室温下 3J 1.54  $\mu\text{m}$  波长的激光输出。

**关键词:** 磷酸盐玻璃, 能量转移

Optical transitions and laser operation of  $\text{Er}^{3+}$  ions in phosphate glass

Qi Changhong, Zhang Xiurong, Jiang Yasi, Jiang Yanyan

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

**Abstract:** The experimental and calculation results of spectroscopic parameters ( $\sigma_p$ ,  $A_r$ ,  $\beta$ ,  $\tau_r$ ) of  $\text{Er}^{3+}$  ions in Li-Al phosphate glass are given. Efficient energy transfer from chromium via ytterbium to erbium is reported and laser output energy of 3 J at 1.54  $\mu\text{m}$  (300 K) is obtained.

**Key words:** phosphate glass, energy transfer

晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子的光谱特性已进行过较多的研究, 并已获得 9 个通道的激光跃迁<sup>[1]</sup>。其中 1.54  $\mu\text{m}$  激光处于大气窗口, 损耗较低, 特别是在战场硝烟下的透过率较高, 适用于测距和军事模拟。还与石英光纤最低损耗相匹配, 可作为长距离光纤通讯光纤断裂检查光源使用。另外, 1.54  $\mu\text{m}$  激光波长对人眼安全。

本文对 Li-Al 磷酸盐玻璃中的  $\text{Er}^{3+}$  离子光谱性质进行了研究, 并在此基础上, 对  $\text{Er}^{3+}$  离子采用二步敏化措施, 实现了室温条件下掺铒的 Li-Al 磷酸盐玻璃 1.54  $\mu\text{m}$  的激光输出。

## 一、实验方法

用高纯度原料熔制了单掺( $\text{Cr}^{3+}$ )、双掺( $\text{Cr}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$ )、三掺( $\text{Cr}^{3+} + \text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ )及不同  $\text{Er}^{3+}$  浓度( $\text{Er}_2\text{O}_3$ : 0.15~4.0wt%)的 Li-Al 磷酸盐玻璃, 熔化过程中通干燥气体鼓泡以减少玻璃中  $\text{OH}^-$  的含量。

用 Lambda-9 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测吸收光谱。紫外、可见激发光谱和部分荧

光光谱用日本 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪测量。近红外区的发光谱是用自制的测量装置<sup>[2]</sup>测出的。荧光寿命用脉宽  $\sim 5\mu\text{s}$  的脉冲氙灯(美国 PS 302 型)激发样品, 荧光信号经单色仪分光后用光电倍增管或 PbS 接收, 从示波器上的发光弛豫曲线得到。

由测出的磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收光谱(见图 1) 得到每条谱线的实验振子强度  $f_{\text{exp}}$ 。  $\text{Er}^{3+}$  离子某些能级的频偶极跃迁也是很重要的, 如  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  跃迁。所以实验振子强度应为电偶极跃迁振子强度  $f^{ed}$  和磁偶极跃迁振子强度  $f^{md}$  之和, 其值见表 1。根据 Judd-Ofelt 理论<sup>[3]</sup>, 用最小二乘法得到 Li-Al 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  的配位场作用强度参数为:  $\Omega_2 = 5.08 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.10 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 0.87 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ 。利用求出的  $\Omega_i$  值和  $\|U^t\|$  值<sup>[4]</sup>, 获得了磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^4I_{13/2}$ 、 ${}^4I_{11/2}$ 、 ${}^4I_{9/2}$ 、 ${}^4F_{9/2}$ 、 ${}^4S_{3/2}$ 、 ${}^2H_{11/2}$  和  ${}^2H_{9/2}$  各能级的辐射跃迁几率  $A_{JJ'}^{(md)}$ , 荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_r$ , 其值均见表 2。玻璃中掺杂离子相应跃迁受激发射截面  $\sigma_p$ , 按下式求出

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4}{8\pi C n^2 \Delta\lambda} A_{JJ'}$$

式中  $\Delta\lambda$  是荧光谱线的有效线宽,  $A_{JJ'}$  是辐射跃迁几率。由于没测量  ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$  跃迁的发光谱, 计算中这种跃迁的  $\Delta\lambda$  值取  ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  跃迁谱带之值, 受激发射截面  $\sigma_p$  值见表 2。

表 1 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的振子强度(300K)(所有跃迁都是从  ${}^4I_{15/2}$  能级到所指明的能级)

能级	波数( $\text{cm}^{-1}$ )	$f_{\text{exp}} (\times 10^{-6})$	$f_{\text{cal}} (\times 10^{-6})$
${}^4I_{13/2}$	6470	1.28	0.49(md) 0.89(ed)
${}^4I_{11/2}$	10260	0.42	0.472
${}^4I_{9/2}$	12560	0.19	0.218
${}^4F_{9/2}$	15460	1.36	1.376
${}^4S_{3/2}$	18460	0.41	0.335
${}^2H_{11/2}$	19300	7.49	7.505
${}^4F_{7/2}$	20620	1.35	1.345
${}^4F_{5/2}$	22240	0.64	0.639
${}^4F_{3/2}$			
${}^2H_{9/2}$	24660	0.46	0.575
${}^4G_{11/2}$	26500	12.88	13.26
${}^2G_{9/2}$	27460	2.56	0.06(md)
${}^2K_{15/2}$			—(em)
${}^2G_{7/2}$			

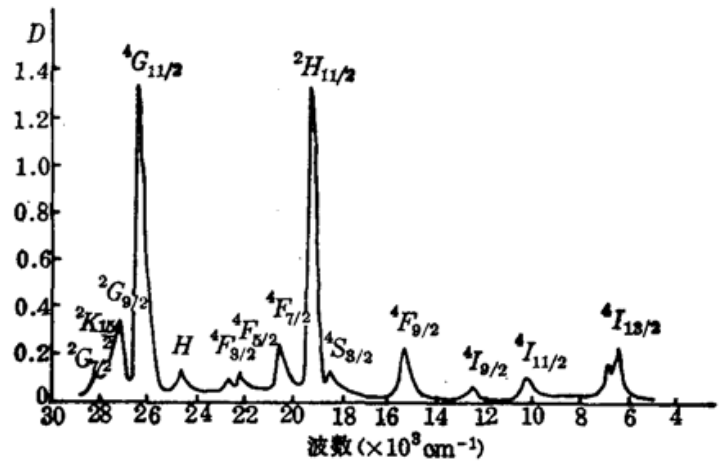


图 1 Li-Al 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的吸收光谱 ( $l=0.63\text{cm}$ )

表2 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的辐射跃迁特性

跃 迁	$\lambda(\mu\text{m})$	$A_r^{sp}(\text{s}^{-1})$	$A_r^{md}(\text{s}^{-1})$	$\beta$	$\Sigma A_r(\text{s}^{-1})$	$\tau_r(\text{ms})$	$\tau_f(\mu\text{s})$	$\Delta\lambda(\text{nm})$	$\sigma_p \times 10^{-20}(\text{cm}^2)$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1.545	71.45	38.85	1.00	110.3	9.07	4000	46	0.730
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.975	105.94		0.813	130.37	7.67		20	0.258
$^4I_{13/2}$	2.639	12.52	24.43	0.187				20	3.190
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.796	74.3		0.687	108.17	9.24			
$^4I_{13/2}$	1.643	31.45		0.291					
$^4I_{11/2}$	4.348		2.42	0.022					
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.647	886.43		0.852	1040.76	0.96			
$^4I_{13/2}$	1.112	101.27		0.097					
$^4I_{11/2}$	1.923	50.03		0.048					
$^4I_{9/2}$	3.448	3.03		0.003					
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.542	859.59		0.803	1070.45	0.934	7.2	17	0.236
$^4I_{13/2}$	0.834	72.72		0.068				17	0.118
$^4I_{11/2}$	1.220	103.75		0.097				25	0.495
$^4I_{9/2}$	1.695	34.39		0.032				75	0.204
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.525	5574.94		1.00		0.173			
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.406	694.21		0.325	2137.57	0.468			
$^4I_{13/2}$	0.550	1045.95		0.489					
$^4I_{11/2}$	0.694	359.49		0.168					
$^4I_{9/2}$	0.826	16.78		0.008					
$^4F_{9/2}$	1.087	21.14		0.010					

由表2看出,  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  跃迁的受激发射截面值为  $3.19 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ , 此值与钕激光玻璃的  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  跃迁( $1.06 \mu\text{m}$ )的  $\sigma_p$  值差不多, 故实现  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $2.7 \mu\text{m}$  激光发射是有可能的。但应注意到, 由于磷酸盐玻璃基质本身长波方向上的吸收边就在  $3 \mu\text{m}$  附近, 而且还要完全消除磷酸盐玻璃中含有羟基  $\text{OH}^-$  所造成的  $2.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$  范围内的强吸收, 以及  $\text{OH}^-$  与玻璃基质之间的强烈相互作用导致的激活离子亚稳态无辐射跃迁几率增大的影响<sup>[4]</sup>。要实现玻璃中  $2.7 \mu\text{m}$  附近  $\text{Er}^{3+}$  激光发射, 一方面要彻底消除  $\text{OH}^-$  的影响, 另一方面玻璃基质在此波段内的透过率要高, 如氟化物玻璃。在 Li-Al 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁( $1.54 \mu\text{m}$ )的  $\sigma_p = 0.73 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ , 它低于  $2.7 \mu\text{m}$  的  $\sigma_p$ , 为了获得  $1.54 \mu\text{m}$  的激光, 就必须采取其它措施。

图2给出 Li-Al 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  发光的激发光谱, 其中每个谱带都与测出的吸收谱带一一对应。图3中示出在  $378 \text{nm}$  激发下  $\text{Er}^{3+}$  离子可见区发光光谱, 近红外区  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁发光光谱( $1.54 \mu\text{m}$ )是用氙灯经  $\text{CuSO}_4$  溶液滤光后小于  $600 \text{nm}$  波长激发得到的。在图4中给出 Li-Al 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子不同激发态能级跃迁到基态的发光强度与掺  $\text{Er}^{3+}$  浓度  $N_{\text{Er}}$  的关系。

由图4看出,  $^4I_{13/2}$  能级的发光强度随  $\text{Er}^{3+}$  的浓度增大而增强, 当掺杂为  $4.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  时, 出现  $1.54 \mu\text{m}$  波长最大发光强度, 随后其发光强度缓慢降低。随着玻璃中掺杂  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加, 离子之间的距离减小, 相互作用增强, 离子之间产生能量转移。根据图1可预计

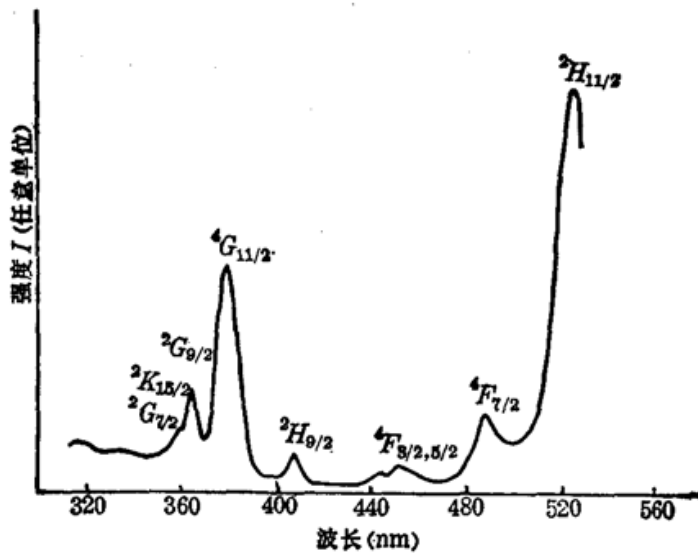


图2 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的激发光谱  
(发射波长 542 nm)

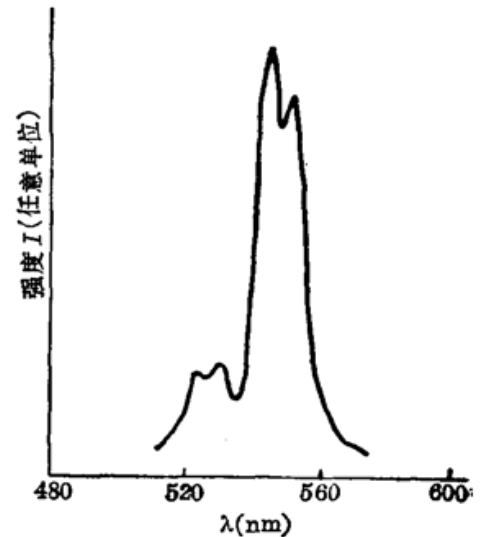


图3 378 nm 激发下磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的荧光光谱

到玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子有许多能级对间的能量是匹配的, 例如  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的吸收峰与  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  的荧光谱是部分重叠的, 这就可能随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增大, 产生交叉弛豫  $|^2H_{11/2}, ^4I_{15/2}\rangle \rightarrow |^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}\rangle$ , 即  $^2H_{11/2}$  跃迁到  $^4I_{9/2}$  的发光激发其它  $\text{Er}^{3+}$  离子从  $^4I_{15/2}$  跃迁到  $^4I_{13/2}$  能级(两者能量截距相仿), 从而使  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的发光增强, 当  $\text{Er}^{3+}$  达到一定浓度后才开始下降。

为了产生  $1.5 \sim 1.6 \mu\text{m}$  发射的激光波长, 一种可能是在不同晶体和玻璃基质中利用  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁。由于这种跃迁是三能级系统, 激光阈值必定较高, 只有用相当低的  $\text{Er}^{3+}$  浓度(低于 1%) 才能获得激光作用。由于  $\text{Er}^{3+}$  离子具有少而弱的吸收谱带, 直接泵浦  $\text{Er}^{3+}$  离子不能有效地吸收泵浦光。由表 2 可知,  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4I_{13/2}$  能级具有较高的发光量子效率, 这就可选用多声子无辐射弛豫几率较大的基质玻璃以减少  $^4I_{13/2}$  以上各能级的发光, 使激发到各激发态上的离子通过无辐射级联形式弛豫到  $^4I_{13/2}$  能级上, 并也可掺杂其它离子敏化  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁, 达到提高  $^4I_{13/2}$  能级泵浦效率的目的。

在磷酸盐玻璃中,  $\text{Yb}^{3+}$  离子在  $880 \sim 1200 \text{ nm}$  区域内具有一个宽而强的吸收谱带, 于是激发  $\text{Er}^{3+}$  离子主要可通过  $\text{Yb}^{3+}$  敏化离子完成。泵浦光被  $\text{Yb}^{3+}$  离子的  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  共振吸收谱带吸收, 激发能量就以非辐射形式转移到  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4I_{11/2}$  能级上去, 被激发的离子迅速地弛豫到亚稳态  $^4I_{13/2}$  是允许的,  $\text{Er}^{3+}$  离子就可产生  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的受激发射 ( $1.54 \mu\text{m}$ )。但在  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  玻璃中闪光灯辐射能量不能被  $\text{Yb}^{3+}$  离子充分有效地利用, 因  $\text{Yb}^{3+}$  在可见区不具备  $4f$  吸收能级。而在磷酸盐玻璃中的  $\text{Cr}^{3+}$  离子在 UV 和可见区存在三

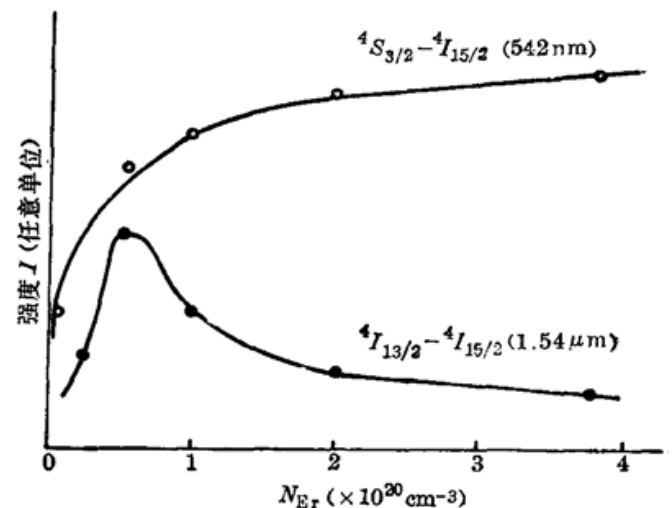


图4 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子不同激发态的  
发光强度与  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度  $N_{\text{Er}}$  的关系

个宽而强的激发谱带,在近红外区的发射谱是与  $Yb^{3+}$  的吸收谱重叠的<sup>[5]</sup>,这就导致可见区的激发能可通过无辐射跃迁过程快速地转移到  $Yb^{3+}$  离子上去,因此  $Cr^{3+}$  是  $Yb^{3+}$  离子发光的一种有效敏化离子,故对  $Er^{3+}$  离子采用双步离子敏化途径是可提高  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{13/2}$  能级发光效率的。

在室温条件下,测出单掺  $Cr^{3+}$  玻璃的荧光寿命是  $15\mu s$  ( $N_{Cr}=1.65 \times 10^{19} cm^{-3}$ )。在双掺 ( $Cr^{3+} + Yb^{3+}$ ) 玻璃样品中,  $Cr^{3+}$  的荧光寿命和发光谱的测量是不成功的。当存在  $Yb^{3+}$  时 ( $N_{Yb}=1.48 \times 10^{21} cm^{-3}$ ),较弱的  $Cr^{3+}$  离子发射和较短的寿命难以精确测出。这些结果也是  $Cr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$  非辐射能量转移的证据。脉冲选择激发  $Cr^{3+}$  后,观测到  $Yb^{3+}$  离子荧光的上升时间小于几个  $\mu s$  并被闪光灯脉冲宽度 ( $\sim 5\mu s$ ) 所限制,可估算出  $Cr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$  的能量转移过程是在  $\sim 10^{-6}s$  内完成的。

在双掺 ( $Cr^{3+} + Yb^{3+}$ ) 玻璃样品中,测出  $Yb^{3+}$  的荧光寿命为  $0.6ms$ ,而在三掺 ( $Cr^{3+} + Yb^{3+} + Er^{3+}$ ) 样品中,  $Yb^{3+}$  离子的荧光寿命是  $0.12ms$ ,而  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的荧光寿命  $\tau_{Er}=4ms$ 。从图 5 可看出,在三掺杂玻璃中  $Yb^{3+}$  离子的发射强度 ( $0.98\mu m$ ) 比在双掺 ( $Cr^{3+} + Yb^{3+}$ ) 玻璃中的降低 8 倍,而在三掺玻璃中  $Er^{3+}$  离子的发射强度 ( $1.54\mu m$ ) 比在单掺  $Er^{3+}$  ( $N_{Er}=0.26 \times 10^{20} cm^{-3}$ ) 玻璃的发射强度增大 24 倍。实验结果表明,在 Li-Al 磷酸盐玻璃中  $Yb^{3+}$  敏化  $Er^{3+}$  离子的发光是有效的,  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  离子的非辐射能量转移效率  $\eta_{Yb \rightarrow Er} \approx 0.80$ 。

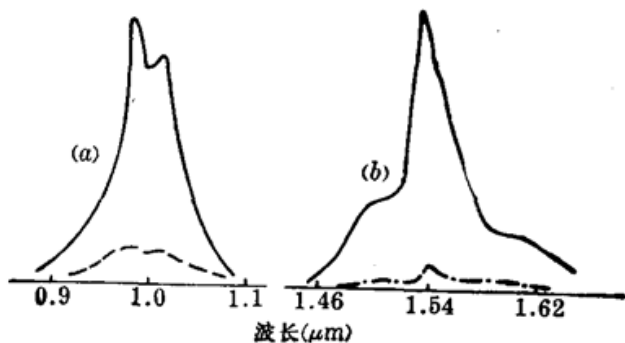


图 5 300 K 条件下 Li-Al 磷酸盐玻璃中  $Yb^{3+}$ (a)和  $Er^{3+}$ (b) 离子的发射光谱

(a) 中的实线为  $Cr^{3+} + Yb^{3+}$ , 虚线为  $Cr^{3+} + Yb^{3+} + Er^{3+}$ ;  
(b) 中的实线为  $Cr^{3+} + Yb^{3+} + Er^{3+}$ , 虚线为  $Er^{3+}$

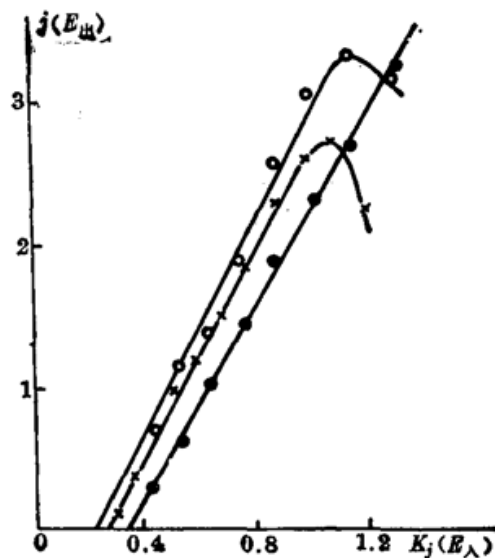


图 6 室温下  $Er^{3+}$  激光玻璃的激光输出特性

$\times - T = 1.5ms$ ;  $O - T = 2ms$ ;  $\bullet - T = 4ms$

用尺寸为  $\phi 6 \times 80 mm$  的三掺杂 ( $Cr^{3+} + Yb^{3+} + Er^{3+}$ ) Li-Al 磷酸盐玻璃棒进行了激光试验,激活元件放在镀银的单个氙闪光灯圆聚光器中,用去离子水冷却。两块平板介质膜镜构成谐振腔,腔长约为  $30 cm$ 。由实验定出腔镜的最佳输出透过率为  $30\%$ 。用改变充电电源的电容和电感量的方法,测出脉冲氙灯发光脉宽与 Li-Al 磷酸盐  $Er^{3+}$  激光玻璃的激光输出特性的关系,见图 6。

由图 6 可知,当脉冲氙灯辐射宽度在  $1.5 \sim 4 ms$  范围内变化时,对  $Er^{3+}$  激光玻璃而言,  
(下转第 33 页)

图 9 为 23 层  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  偏振膜的损伤形貌, 图 9(a) 为典型的多层膜在  $1.06 \mu\text{m}$  的损伤

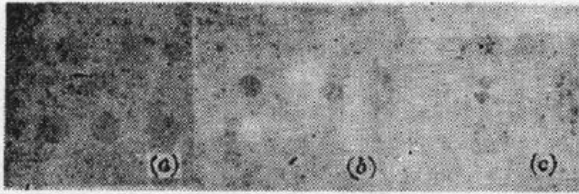


图 7  $\text{ZrO}_2$  的损伤形貌,  $\lambda/2$  ( $\lambda=1.06 \mu\text{m}$ )  
(a)  $1.06 \mu\text{m}$ ,  $400\times$ ; (b)  $0.53 \mu\text{m}$ ,  $1500\times$ ;  
(c)  $0.35 \mu\text{m}$ ,  $3000\times$

形貌, 中心是一个圆形熔孔, 周围是表面上几层膜的损伤, 边界凹凸不规则, 这表明多层膜在  $1.06 \mu\text{m}$  激光损伤时热效应起了主要的作用。激光作用在介质膜上, 膜层吸收了光能温度升高, 局部熔化, 产生了很大的张应力, 当张应力大到超过膜层的机械强度时, 就产生不规则的胀裂破坏。图 9(b) 和 (c) 是  $0.53$  和  $0.35 \mu\text{m}$  激光的损伤斑点, 呈现均匀的烧蚀和熔融斑, 看不出各层的损伤情况。半透半反半层膜的损伤形貌与图 9 有相似的特征。

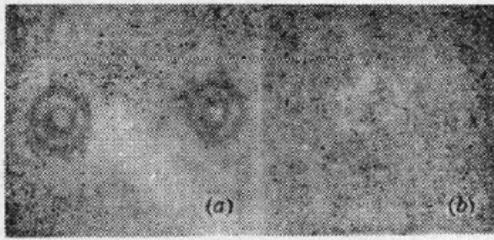


图 8  $\text{TiO}_2$  的损伤形貌,  $\lambda/4$  ( $\lambda=1.06 \mu\text{m}$ )  
(a)  $1.06 \mu\text{m}$ ,  $2000\times$ ; (b)  $0.35 \mu\text{m}$ ,  $3000\times$

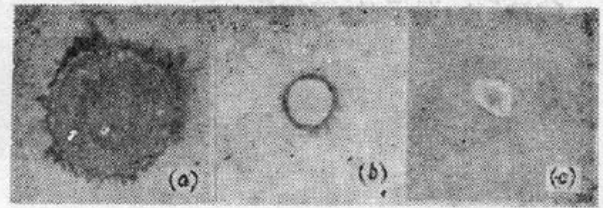


图 9 偏振膜, 23 层  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$   
(a)  $1250\times$ ; (b)  $1250\times$ ; (c)  $2500\times$

不同波长的激光对光学薄膜的损伤, 随着波长的变短, 不仅损伤阈值下降, 而且损伤斑点也变得愈来愈小。短波长光学薄膜损伤阈值低的机理, 一是短波长光学薄膜的吸收明显增加。二是波长愈短, 光子的能量愈大, 大能量的光子撞击膜层表面容易产生电子、离子和紫外光子。电离效应和多光子吸收加剧了薄膜的损伤。所有的样品在  $0.35 \mu\text{m}$  激光损伤时, 膜层表面浅蓝色等离子体闪光明显减少, 这也是由于电离效应和多光子吸收加剧了薄膜的损伤所造成的。 $0.35 \mu\text{m}$  损伤一般只需要较小的激光能量就能使薄膜产生破坏, 因此不会产生大量等离子体。

### 参 考 文 献

- 1 李仲伉 *et al.*, 中国激光, **16**(7), 413(1989)
- 2 T. W. Walker *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-17**(10), 2053(1981)
- 3 A. Vaidyanathan *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-16**(1), 89(1980)
- 4 R. F. Haglund, Jr., N. H. Tolk, (NBS Spec. Publ. 746, 1985), 497
- 5 N. Mansour *et al.*, (NBS Spec. Publ. 752, 1986), 657

(上接第 20 页)

2 ms 的泵浦脉宽较为合适, 其激光阈值为 220 J, 当输入 1kJ 电泵浦能量时, 获得了 3J( $1.54 \mu\text{m}$ ) 的激光输出。当泵浦脉宽为 4 ms 时, 激光阈值升高(350J), 激光输出效率下降。

### 参 考 文 献

- 1 A. A. Kaminski, *Laser Cryst al*, Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, New York, 1981
- 2 张秀荣 *et al.*, 激光与红外, **19**(2), 54(1989)
- 3 B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 730(1962); G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 258(1962)
- 4 于福熹, 科学通报, **2**, 259(1979)
- 5 祁长鸿 *et al.*, 无机材料学报, 待发表