

Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺碲酸盐玻璃的中红外发光及能量传递机理

徐星辰 周亚训 戴世勋 王训四 郑世超 殷丹丹

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要 用高温熔融法制备了 Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺碲酸盐玻璃 (TeO₂-ZnO-Na₂O), 根据测量得到的吸收光谱, 应用 Judd-Ofelt 理论计算分析了玻璃样品中 Ho³⁺ 离子的强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$)、自发辐射跃迁几率 A 、荧光分支比 β 和荧光辐射寿命 τ_{rad} 等各项光谱参数。同时, 测量得到了不同 Ho³⁺ 离子掺杂浓度下玻璃样品的荧光发射谱。结果显示, 在 808 nm 抽运光激励下 Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺碲酸盐玻璃样品发射出较强的 2.0 μm 中红外荧光。分析表明, 较强的 Ho³⁺ 离子中红外荧光来自于 Tm³⁺/Tm³⁺ 离子间共振的能量传递过程, 以及 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子间基于零声子和单声子辅助非共振的两部分能量传递过程。由此进一步计算得到了 Tm³⁺/Tm³⁺、Tm³⁺/Ho³⁺ 离子间的能量传递微观速率、临界半径和声子的贡献。最后, 计算分析了 Ho³⁺: ⁵I₇ → ⁵I₈ 能级间跃迁的 2.0 μm 波段吸收截面、受激发射截面和增益系数。研究表明, Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺 TeO₂-ZnO-Na₂O 玻璃可以作为 2.0 μm 波段中红外固体激光器的潜在增益基质。

关键词 激光光学; 能量传递; Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺; 中红外荧光

中图分类号 TQ171 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.1006002

Mid-Infrared Luminescence and Energy Transfer Mechanism of Tm³⁺/Ho³⁺ Co-Doped Tellurite Glasses

Xu Xingchen Zhou Yaxun Dai Shixun Wang Xunsi Zheng Shichao Yin Dandan

(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped tellurite glasses with the composition of TeO₂-ZnO-Na₂O are prepared by the high temperature melt-quenching method. The intensity parameters Ω_t ($t=2, 4, 6$), spontaneous radiative transition rates A , fluorescence branching ratios β and radiation lifetimes τ_{rad} of Ho³⁺ are calculated from the measured absorption spectra with the Judd-Ofelt theory. Meanwhile, the fluorescence spectra of glass samples with different doped concentration of Ho³⁺ ions are measured, and the results show the intense mid-infrared fluorescence emission around 2.0 μm band in the Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped tellurite glasses pumped by 808 nm diode laser. The analysis indicates that the mid-infrared emission of Ho³⁺ ions is mainly the result of resonant energy transfer from Tm³⁺ to Tm³⁺ ions, and then zero phonon- and one phonon - assisted nonresonant energy transfer from Tm³⁺ to Ho³⁺ ions. The energy transfer micro-rates, critical radius and phonon contributions for the above energy transfer process are calculated and analyzed. Meanwhile, the absorption, stimulated emission cross-sections and gain coefficient of Ho³⁺: ⁵I₇ → ⁵I₈ transitions are calculated. The research shows that Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped TeO₂-ZnO-Na₂O glass is a promising host material applied for 2.0 μm -band mid-infrared solid laser.

Key words laser optics; energy transfer; Tm³⁺/Ho³⁺ co-doping; mid-infrared fluorescence

OCIS codes 300.6360; 060.3510; 160.3380

收稿日期: 2012-06-05; 收到修改稿日期: 2012-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(61178063)、浙江省研究生创新科研项目(YK2010048)、宁波“新型光电功能材料及器件”创新团队项目(2009B21007)、宁波大学王宽诚幸福基金和胡岚优秀博士基金资助课题。

作者简介: 徐星辰(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事稀土离子发光及能量传递方面的研究。

E-mail: 349510119@qq.com

导师简介: 周亚训(1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事稀土共掺光纤放大器方面的研究。

E-mail: zhouyaxun@nbu.edu.cn

1 引 言

由于在相干检测、激光遥感、生物医学、人眼安全的激光雷达以及低气压下高分辨率光谱学等方面有着广阔的应用前景和重要的应用价值,2.0 μm 波段中红外激光器已成为人们的研究热点^[1~3]。目前,利用稀土 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级间的辐射跃迁是实现 2.0 μm 波长中红外荧光发射的有效途径之一。然而, Ho^{3+} 离子的 2.0 μm 波长中红外荧光无法通过商用 980 nm 或 808 nm 的激光二极管(LD)直接抽运实现,需要引入其他稀土离子例如 Tm^{3+} 或 Yb^{3+} 离子作为其敏化剂^[4]。 Tm^{3+} 离子在 800 nm 波段具有较宽的吸收波长范围、较大的吸收截面以及相对较长的激发态寿命,可以有效吸收激励的抽运光。处于激发态 $^3\text{F}_4$ 的 Tm^{3+} 离子再通过与处于基态 $^5\text{I}_8$ 的 Ho^{3+} 离子发生能量传递: $\text{Tm}^{3+} (^3\text{F}_4) + \text{Ho}^{3+} (^5\text{I}_8) \rightarrow \text{Tm}^{3+} (^3\text{H}_6) + \text{Ho}^{3+} (^5\text{I}_7)$,可以将其激发至 $^5\text{I}_7$ 能级^[5],从而实现 Ho^{3+} 离子 2.0 μm 波长的中红外荧光发射。

为了获得高效的 2.0 μm 波段中红外荧光发射,人们已开发出了一系列低声子能量的激光玻璃,如卤化物玻璃和硫化物玻璃等。但卤化物和硫化物玻璃存在着化学稳定性差、制备困难、与标准石英光纤熔接难和激光损伤阈值低等缺陷,使它们的实际应用受到了限制。相比于卤化物和硫化物玻璃,磷酸盐玻璃具有较高的稀土离子溶解性、较高的折射率、较易与标准石英光纤熔接、良好的热稳定性和较低的热膨胀系数等特点,一直被认为是稀土离子掺杂和制作光学器件的理想玻璃基质^[6]。因此,研究磷酸盐玻璃作为中红外发光的基质材料具有更大的实际应用意义。

目前, Ho^{3+} 离子较低的中红外发光效率是制约其应用的主要问题。为了提高 Ho^{3+} 离子的中红外发光效率,人们进行了大量的研究工作。例如,陈敢新等^[7]研制了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺的 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 玻璃,研究了 Tm^{3+} 离子掺杂浓度对于 Ho^{3+} 离子 2.0 μm 波段中红外荧光强度的影响。Gao 等^[8]研制了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺的 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 玻璃,通过引入 F^{-1} 离子来改善 2.0 μm 波段的荧光特性,并对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递机理进行了定性分析。但综合来看,现有的研究工作主要局限在 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 离子掺杂实验上,仅从掺杂浓度和组分层面上对玻璃中 Ho^{3+} 离子中红外发光特性进行研究,并没有对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递机理做深入的分析。另外,由于发生

能量传递的 Tm^{3+} 离子与 Ho^{3+} 离子相应能级间存在着一定的能量失配(大约 500 cm^{-1}),因此 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递属于一种需要声子参与辅助的非共振能量传递过程。显然,该过程的能量传递不仅依赖于 Tm^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子的掺杂浓度,而且依赖于玻璃基质中声子的参与作用。但对于后者,现有的研究很少涉及。

针对以上问题,本课题组熔制了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺组分为 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ 的磷酸盐玻璃,在对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 掺杂浓度研究的基础上,进一步研究并分析了玻璃基质声子在能量传递过程中所起的作用,计算得到了基于声子辅助的能量传递微观速率、相互作用的临界半径和声子贡献比等相关微观参数。这对于深入了解 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递机理具有实际参考价值,也为后续通过优化玻璃基质声子能量,从而进一步提高 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递效率,改善磷酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子的 2.0 μm 光谱特性打下良好的工作基础。

2 实 验

实验选取 Tm^{3+} 离子单掺和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺的 $75\text{TeO}_2\text{-(19-x)ZnO-5Na}_2\text{O-1.0Tm}_2\text{O}_3\text{-xHo}_2\text{O}_3$ [各氧化物前面的数值表示摩尔分数,($x=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$)]的磷酸盐玻璃为研究对象。其中,稀土掺杂离子 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 分别由 Tm_2O_3 和 Ho_2O_3 组分引入。根据 Ho_2O_3 组分含量的不同,玻璃样品依次命名为 TZN0、TZN1、TZN2、TZN3 和 TZN4。同时,实验制备了同样组分的无稀土离子掺杂磷酸盐玻璃样品和 Ho^{3+} 离子单掺的磷酸盐玻璃样品(命名为 TZNHo)。样品的制备原料 TeO_2 、 ZnO 、 Na_2CO_3 、 Tm_2O_3 和 Ho_2O_3 均为分析纯。精确称量 10 g 的玻璃样品原料,经充分混合后倒入 30 mL 的刚玉坩埚中,置于 900 $^{\circ}\text{C} \sim 1000$ $^{\circ}\text{C}$ 硅碳棒电炉中熔融反应 1 h。然后将熔融态的液体倒入至预先加热的铜模中,成型后移入至精密温控马弗炉中进行退火,在 320 $^{\circ}\text{C}$ 附近保温 2 h 后,自然冷却至室温。将退火后的玻璃研磨抛光,制成 10 mm \times 10 mm \times 1 mm 大小的样品,用于各项光谱测试。

采用阿基米德法测量玻璃样品密度,用蒸馏水作为浸没介质。采用 Sairon 公司 SPA-4000 型棱镜耦合仪测量玻璃的折射率,光源选用 632.8 nm 的 He-Ne 激光器,测得的玻璃折射率为 2.0135。采用英国 Renishaw 公司显微拉曼仪测试玻璃的拉曼光谱。采用 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS/NIR

型分光光度计测试玻璃的吸收光谱,测量范围为 400~2200 nm。采用卓立汉光 Omni-3015 型红外单色仪和英国 Scitec 公司 Model 420 型的锁相放大器测试中红外荧光光谱,抽运源为美国 Coherent 公司 Mira 900-D 型钛宝石飞秒激光器,抽运波长为 808 nm。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 拉曼光谱、吸收光谱和 Judd-Ofelt 理论分析

图 1 为实验测量到的无稀土离子掺杂碲酸盐玻璃样品在 200~1000 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱。由图清晰可见,碲酸盐玻璃中拉曼光谱在 413、657、759 cm^{-1} 处存在着 3 个特征峰,分别对应于玻璃结构中 Te—O—Te 键的对称伸缩和弯曲振动、 TeO_4 双三角锥体中 Te—O 键的反对称伸缩振动以及 TeO_3 三角锥体和畸变 TeO_{3+1} 三角锥体中 Te—O 单键和 Te=O 双键的弯曲振动^[9,10]。由此可知,碲酸盐玻璃基质的最大声子能量约为 750 cm^{-1} 。相比于其他氧化物玻璃,例如硼酸盐玻璃(约为 1350 cm^{-1})、磷酸盐玻璃(约为 1250 cm^{-1})和硅酸盐玻璃(约为 1100 cm^{-1}),碲酸盐玻璃基质的最大声子能量要小得多,意味着碲酸盐玻璃基质中更易实现高效的中红外荧光发射。

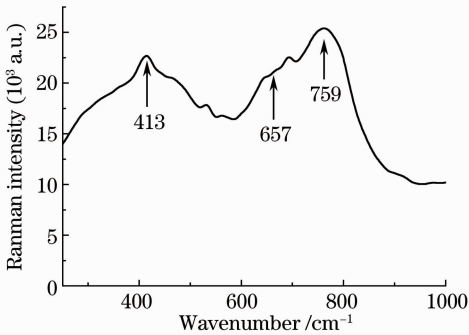


图 1 碲酸盐玻璃的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectrum of tellurite glass

图 2 为实验测量到的 Tm^{3+} 离子单掺玻璃样品 (TZN0)、 Ho^{3+} 离子单掺玻璃样品 (TZNHo) 和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺玻璃样品 (TZN3) 在 350~2200 nm 波长范围内的吸收光谱,相应的激发态能级已标示于图中。由图 2 可见, Tm^{3+} 离子在碲酸盐玻璃中有位于 1700、1210、793、687、464 nm 处的 5 个主要吸收带,分别对应于 Tm^{3+} 离子由基态 $^3\text{H}_6$ 能级到激发态 $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{F}_{2,3}$ 和 $^1\text{G}_4$ 能级的吸收跃迁。另外,还可观察到 Ho^{3+} 离子位于 1950、1150、646、539、474、452 nm 波长处的 6 个主要吸收

带,分别对应于 Ho^{3+} 离子由基态 $^5\text{I}_8$ 能级到激发态 $^5\text{I}_7$ 、 $^5\text{I}_6$ 、 $^5\text{F}_5$ 、($^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$)、 $^5\text{F}_3$ 和 $^5\text{G}_6$ 能级的吸收跃迁。由于 Tm^{3+} 离子在 793 nm 附近存在明显的吸收峰,因此该玻璃样品可以选择成本低廉的商用 808 nm 波长 LD 激光源进行有效的抽运。此外, Ho^{3+} 离子在碲酸盐玻璃中的吸收峰值位置和谱线形状与在其他玻璃基质中的吸收情况十分相似^[11,12]。

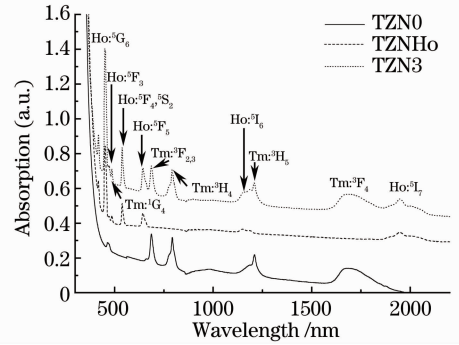


图 2 Tm^{3+} 离子单掺、 Ho^{3+} 离子单掺和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺碲酸盐玻璃样品的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of Tm^{3+} -doped, Ho^{3+} -doped and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped tellurite glasses

Judd-Ofelt(J-O)理论常用来计算稀土离子在玻璃基质中的光谱参数,例如强度参数 Ω_t ($t=2,4,6$),自发辐射跃迁概率 A ,荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 等^[13,14]。光学跃迁强度参数 Ω_t ($t=2,4,6$) 与玻璃基质材料的结构密切相关,可以通过实验测得的吸收光谱由最小二乘法拟合得到,拟合结果的均方根偏差为 1.9×10^{-7} 。其中, Ω_2 与玻璃的结构和配位场的对称性、有序性密切相关^[15],而 Ω_4/Ω_6 的比值决定了基质材料的光谱品质^[16]。表 1 列出了计算得到的碲酸盐玻璃中 Ho^{3+} 离子的 3 个 J-O 强度参数。由表 1 可知,碲酸盐玻璃中的 Ω_2 参数值与锗酸盐、硼酸盐玻璃中相接近,但高于氟化物和氟磷酸盐玻璃。说明重金属碲酸盐玻璃的非对称性较氟化物和氟磷酸盐玻璃要高。

表 2 列出了 TZN3 玻璃样品中计算得到的 Ho^{3+} 离子各能级自发辐射寿命 τ_{rad} 、各能级间的自发辐射跃迁几率 $A=A_{\text{ed}}+A_{\text{md}}$ (A_{ed} 为电偶极自发辐射跃迁几率, A_{md} 为磁偶极自发辐射跃迁几率) 和荧光分支比 β 。由表可知,对应于 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级的荧光跃迁几率达到了 154.7 s^{-1} ,要远远高于其在氟化物、锗酸盐和硅酸盐玻璃中的数值。这是由碲酸盐玻璃较高的折射率决定的,因为折射率较大的玻璃基质能够产生较高的荧光跃迁几率,这意味着

Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺硝酸盐玻璃能够产生较强的 2.0 μm 荧光发射。

表 1 各种玻璃基质中 Ho³⁺ 离子的 Ω_t(t=2,4,6)参数

Table 1 Ω_t(t=2,4,6) parameters of Ho³⁺ ion in the different glasses

Glass host	Ω ₂ /(10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω ₄ /(10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω ₆ /(10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω ₄ /Ω ₆
Germanate ^[17]	4.44	1.92	1.12	1.73
Fluoride ^[18]	2.40	1.70	1.80	0.94
Fluorophosphate ^[18]	2.10	3.50	2.50	1.40
Borate ^[19]	4.38	1.80	1.66	1.09
TZN	4.50	3.12	0.98	3.18

表 2 TZN3 玻璃中 Ho³⁺ 离子的自发辐射寿命、跃迁几率和荧光分支比

Table 2 Spontaneous radiative lifetime, transition rate and fluorescence branching ratio of Ho³⁺ ion in the TZN3 glass

Transition	U ⁽²⁾ ²	U ⁽⁴⁾ ²	U ⁽⁶⁾ ²	λ /nm	A _{ed} /s ⁻¹	A _{md} /s ⁻¹	β	τ _{rad} /μs
⁵ I ₇ → ⁵ I ₈	0.0249	0.1344	1.5231	1943	98.9	55.8	1	6464
⁵ I ₆ → ⁵ I ₈	0.0087	0.0389	0.6920	1167	208.2		0.781	3750
⁵ I ₇	0.0314	0.1324	0.9295	2845	28.1	30.4	0.219	
⁵ I ₅ → ⁵ I ₈	0.0000	0.0102	0.0930	899	84.1		0.444	5010
⁵ I ₇	0.0028	0.0226	0.8896	1673	89.1		0.470	
⁵ I ₆	0.0435	0.1703	0.5720	3895	12.5	13.9	0.086	
⁵ F ₅ → ⁵ I ₈	0.0000	0.4201	0.5701	647	4454.9		0.775	174
⁵ I ₇	0.0194	0.3309	0.4298	962	1115.9		0.194	
⁵ I ₆	0.0113	0.1242	0.4972	1454	168.6		0.029	
⁵ I ₅	0.0068	0.0271	0.1649	2319	12.4		0.002	
⁵ F ₄ → ⁵ I ₈	0.0000	0.2385	0.7090	539	6553.9		0.724	110
⁵ I ₇	0.0000	0.1965	0.0320	742	1406.6		0.155	
⁵ I ₆	0.0011	0.2574	0.1704	1004	809.5		0.089	
⁵ I ₅	0.0016	0.1334	0.4666	1353	247.7		0.028	
⁵ F ₅	0.1980	0.0920	0.0071	3246	26.3	10.3	0.004	

3.2 荧光光谱及其发光机理分析

图 3 为实验测量到的 808 nm 激光抽运下 Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺硝酸盐玻璃在 1300~2200 nm 范围内的荧光光谱图,插图给出了 Ho³⁺ 离子掺杂浓度对于荧光峰值强度的具体影响。其中,Tm₂O₃ 掺杂摩尔分数固定在 1.0%,Ho₂O₃ 的掺杂摩尔分数按照 0%,0.2%,0.5%,0.7%和 1.0%的比例增加。由图 3 清晰可见,Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺硝酸盐玻璃中存在着位于 1.47、1.80、2.00 μm 三个荧光发射带,它们分别对应 Tm³⁺ 离子³F₄→³F₄,³F₄→³H₆ 和 Ho³⁺ 离子⁵I₇→⁵I₈ 的能级跃迁。而由图 3 及插图可知,随着 Ho₂O₃ 掺杂浓度的增加,Tm³⁺ 离子³F₄→³F₄ 能级跃迁产生的 1.47 μm 的荧光峰值强度变化较小,³F₄→³H₆ 能级跃迁产生的 1.80 μm 的荧光峰值强度迅速下降,而 Ho³⁺ 离子⁵I₇→⁵I₈ 能级跃迁产生的 2.0 μm 处的荧光峰值强度呈现出明显的增强趋势。由图 2 吸收光谱图可知,Ho³⁺ 离子对 808 nm 抽运光无明显吸收,因此 2.0 μm 的荧光发射只能来源于 Tm³⁺ 离子的能量传递,这说明 Tm³⁺ (³F₄)→Ho³⁺ (⁵I₇)之间存在着强烈的能量传递。随着 Ho₂O₃

掺杂摩尔分数进一步增大到 0.7%时, Ho³⁺ 离子 2.0 μm 处的荧光峰值强度达到最强,但当 Ho₂O₃ 掺杂摩尔分数继续增加到 1.0%时,由于 Ho³⁺ 离子的浓度猝灭以及 Ho³⁺ (⁵I₇)→Tm³⁺ (³F₄)的反向能量传递, Ho³⁺ 离子 2.0 μm 的荧光发射峰强度明显下

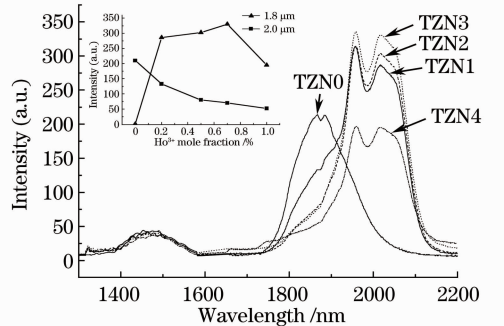


图 3 808 nm 抽运下 Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺 TZN 玻璃的荧光光谱。插图为 Ho³⁺ 离子摩尔分数对 Tm³⁺ 离子荧光峰值强度的影响

Fig. 3 Fluorescence spectra of Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped TZN glasses under 808 nm excitation. Inset shows the effect of the Ho³⁺ mole fraction on peak intensity of Tm³⁺

降^[20]。

图 4 是 808 nm 激光抽运下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃的能级图。首先,在 808 nm 激光抽运下, Tm^{3+} 离子吸收抽运光子由基态 $^3\text{H}_6$ 能级跃迁至激发态 $^3\text{H}_4$ 能级。处于 $^3\text{H}_4$ 能级的一部分 Tm^{3+} 离子通过辐射跃迁至 $^3\text{F}_4$ 能级产生 1.47 μm 的荧光,接着再跃迁至基态产生 1.80 μm 的荧光发射。处于 $^3\text{H}_4$ 能级的另一部分 Tm^{3+} 离子还可以把部分能量传递给基态 $^3\text{H}_6$ 的 Tm^{3+} 离子,使之跃迁到 $^3\text{F}_4$ 能级,然后自身返回到 $^3\text{F}_4$ 能级,即 Tm^{3+} 离子的交叉弛豫过程,它可以表示为: $\text{Tm}^{3+} (^3\text{H}_4) + \text{Tm}^{3+} (^3\text{H}_6) \rightarrow \text{Tm}^{3+} (^3\text{F}_4) + \text{Tm}^{3+} (^3\text{F}_4)$ 。接着位于 $^3\text{F}_4$ 能级的 Tm^{3+} 离子通过能量传递过程: $\text{Tm}^{3+} (^3\text{F}_4) + \text{Ho}^{3+} (^5\text{I}_8) \rightarrow \text{Tm}^{3+} (^3\text{H}_6) + \text{Ho}^{3+} (^5\text{I}_7)$ 将能量传递给邻近处于基态的 Ho^{3+} 离子,使之从基态 $^5\text{I}_8$ 能级跃迁到 $^5\text{I}_7$ 能级,随后通过 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级间的辐射跃迁产生 2.0 μm 的中红外荧光发射。

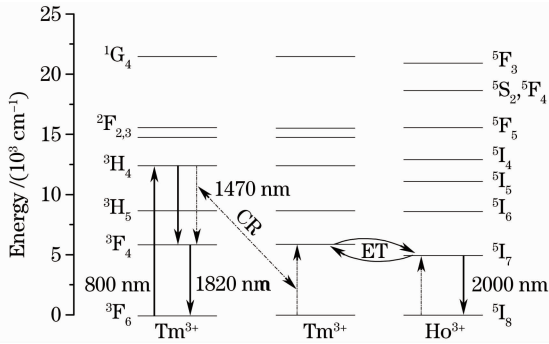


图 4 Tm^{3+} , Ho^{3+} 离子的能级图及能量传递

Fig. 4 Energy levels and energy transfer of Tm^{3+} , Ho^{3+}

3.3 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递机理

由图 3 可知,在 808 nm 波长抽运下, Ho^{3+} 离子单掺的磷酸盐玻璃(TZNO)中引入 Tm^{3+} 离子共掺后(TZN1~4),产生了较强的 2.0 μm 波段的中红外荧光发射。由分析可知,这是由于入射抽运光经 Tm^{3+} 离子吸收后,通过 $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 离子相应能级间能量传递的结果。因此,有必要对它们的能量传递机理做进一步分析。

玻璃中稀土离子间发生能量传递,一般是基于电偶极-电偶极的相互作用机理,按照 Dexter 提出的能量传递理论,两个相距为 R 的偶极子发生能量传递时,其能量传递几率可以表示为^[21]

$$W_{\text{DA}} = \frac{C_{\text{D-A}}}{R^6} = \frac{R_{\text{C}}^6}{R^6 \tau_{\text{D}}}, \quad (1)$$

式中 $C_{\text{D-A}}$ 表示施主离子 D 与受主离子 A 间的能量传递微观参数, τ_{D} 表示施主离子的能级寿命,而 R_{C}

则表示发生能量传递时的临界半径,定义为^[21]

$$R_{\text{C}}^6 = \frac{6c\tau_{\text{D}}}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{low}}^{\text{D}}}{g_{\text{up}}^{\text{D}}} S_{\text{DA}}(\lambda), \quad (2)$$

式中

$$S_{\text{DA}}(\lambda) = \int \sigma_{\text{emis}}^{\text{D}}(\lambda) \sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

c 为光速, n 为玻璃基质折射率, g_{up}^{D} 和 $g_{\text{low}}^{\text{D}}$ 分别表示施主离子上、下能级的简并度, $\sigma_{\text{emis}}^{\text{D}}(\lambda)$ 和 $\sigma_{\text{abs}}^{\text{A}}(\lambda)$ 分别表示施主离子的受激发射截面和受主离子的吸收截面, $S_{\text{DA}}(\lambda)$ 表示重叠积分。

磷酸盐玻璃中掺杂稀土离子的吸收和受激发射截面,可以由图 2 实验测量到的吸收光谱,分别利用 Beer-Lambert 和 McCumber 理论计算得^[22]

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303}{N_{\text{d}} L} \rho_{\text{OD}}(\lambda), \quad (4)$$

$$\sigma_{\text{emis}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_{\text{l}}}{Z_{\text{u}}} \exp\left(\frac{E_{\text{zl}} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right). \quad (5)$$

式中 h 、 k 和 T 分别代表普朗克常数、玻尔兹曼常数和室温温度。 $\rho_{\text{OD}}(\lambda)$ 是 Tm^{3+} 或 Ho^{3+} 离子在波长 λ 处的光密度, N_{d} 为稀土离子掺杂浓度, L 为玻璃样品的厚度。 Z_{u} 和 Z_{l} 分别表示稀土离子高能级和低能级的配分函数, E_{zl} 是零线能量,其物理意义是保持温度不变,把一个离子从低能级激发到高能级时所需的自由能^[23]。不同玻璃基质中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的配位数基本上是一样的,因此 $Z_{\text{l}}/Z_{\text{u}}$ 的比值没有多大变化。据此计算得到的 TZN3 玻璃样品中 $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{H}_6 \leftrightarrow ^3\text{F}_4$ 以及 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_8 \leftrightarrow ^5\text{I}_7$ 能级间的吸收截面和受激发射截面如图 5 所示。

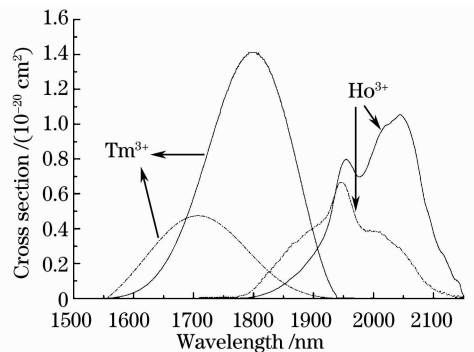


图 5 $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{H}_6 \leftrightarrow ^3\text{F}_4$ 以及 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_8 \leftrightarrow ^5\text{I}_7$ 能级间的吸收截面(虚线)和受激发射截面(实线)

Fig. 5 Absorption (dashed line) and emission cross-sections (solid line) of $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{H}_6 \leftrightarrow ^3\text{F}_4$ and $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_8 \leftrightarrow ^5\text{I}_7$

对于 Tm^{3+} 离子 $^3\text{H}_6$ 能级与 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级间的能量传递,由于 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级间的发射跃迁与 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 能级间的吸收跃迁存在着一定的能量失配,这可由图 5 的截面谱清晰

可见。因此, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递是一种需要声子参与辅助的非共振能量传递过程。对于声子辅助情形下的能量传递过程,按照 Miyakawa 和 Dexter 提出的能量传递理论,(3)式中的重叠积分应为所有施主离子(这里是 Tm^{3+})的 m 声子发射边带与受主离子(这里是 Ho^{3+})的 k 声子吸收边带间的重叠积分的叠加^[21],即

$$S_{\text{DA}}(\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{k=0}^N \int \sigma_{\text{emis}(m\text{-phonon})}^{\text{D}}(\lambda) \sigma_{\text{abs}(k\text{-phonon})}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda, \quad (6)$$

式中 N 是能量传递过程中参与的声子数 ($N = m + k$), $\sigma_{\text{emis}(m\text{-phonon})}^{\text{D}}$ 和 $\sigma_{\text{abs}(k\text{-phonon})}^{\text{A}}$ 分别表示施主离子的 m 声子发射边带和受主离子的 k 声子吸收边带,它们可以由实验测量到的施主离子零声子发射截面和受主离子零声子吸收截面得到^[24]

$$\sigma_{\text{emis}(m\text{-phonon})}^{\text{D}}(\lambda) = \exp[-(2\bar{n} + 1)s_0] \times \frac{s_0^m}{m!} (\bar{n} + 1)^m \sigma_{\text{emis}(\text{expt})}^{\text{D}}(\lambda_m^+), \quad (7)$$

$$\sigma_{\text{abs}(k\text{-phonon})}^{\text{A}}(\lambda) = \exp(-2\bar{n}s_0) \frac{s_0^k}{k!} (\bar{n})^k \sigma_{\text{abs}(\text{expt})}^{\text{A}}(\lambda_k^-), \quad (8)$$

式中 $\bar{n} = 1/\{\exp[\hbar\omega_0/(kT)] - 1\}$ 表示温度 T 时的声子平均占有率, s_0 是 Huang-Rhys 因子。 $\lambda_k^- = [1/(1/\lambda + k\hbar\omega_0)]$ 表示受主离子吸收 k 声子后对应的截面波长, $\lambda_m^+ = [1/(1/\lambda - m\hbar\omega_0)]$ 表示施主离子发射 m 声子后对应的截面波长, $\hbar\omega_0$ 是玻璃基质最大声子能量。如果在能量传递过程中只考虑施主离子的声子发射 ($m = N$), 忽略受主离子的声子吸收 ($k = 0$), 则对于声子辅助情形下的能量传递过程, 可以得到施主离子与受主离子间的能量传递几率为^[24]

$$W_{\text{D-A}} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2 R^6} \frac{g_{\text{low}}^{\text{D}}}{g_{\text{up}}^{\text{D}}} \sum_{N=0}^{\infty} \exp[-(2\bar{n} + 1)s_0] \times \frac{s_0^N}{N!} (\bar{n} + 1)^N \int \sigma_{\text{emis}(\text{expt})}^{\text{D}}(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs}(\text{expt})}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda, \quad (9)$$

能量传递微观参数为

$$C_{\text{D-A}} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{low}}^{\text{D}}}{g_{\text{up}}^{\text{D}}} \sum_{N=0}^{\infty} \exp[-(2\bar{n} + 1)s_0] \times$$

$$\frac{s_0^N}{N!} (\bar{n} + 1)^N \int \sigma_{\text{emis}(\text{expt})}^{\text{D}}(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs}(\text{expt})}^{\text{A}}(\lambda) d\lambda, \quad (10)$$

以及临界半径为

$$R_{\text{C}}^6 = C_{\text{D-A}} \tau_{\text{D}}. \quad (11)$$

表 3 列出了计算得到的 TZN3 玻璃样品中 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的各项能量传递微观参数。由表中数据可知, $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间能量传递过程的实现基本上是无需声子参与的, 因此可以认为 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间的能量传递是属于一种共振的能量传递过程, 具有较大的能量传递微观参数 $C_{\text{D-D}}$ 。这是由于碲酸盐玻璃中 Tm^{3+} 离子一方面具有较大的吸收截面和受激发射截面, 另一方面两者间又重叠得较为理想的缘故(如图 5 所示)。较大的能量传递微观参数意味着 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间的能量传递是比较容易发生的, 这有利于参与下一步的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递, 从而提高 808 nm 抽运下 Ho^{3+} 离子的发光效率。但由图 5 可知, Tm^{3+} 离子的受激发射截面谱与 Ho^{3+} 离子的吸收截面谱之间并没有完全重叠, 因此两者之间的能量传递是需要声子参与协助的。计算结果显示, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间整个能量传递过程的实现是由两部分联合完成的, 一部分是无需声子参与即零声子的能量传递过程: $\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_4) + \text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_8) \rightarrow \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_6) + \text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_7)$; 另一部分是需要由 1 个声子参与协助完成的非共振能量传递过程: $\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_4) + \text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_8) \rightarrow \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_6) + \text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_7) + 1 \text{ phonon}$, 在整个能量传递过程中它们分别贡献了 55.9% 和 44.1% 左右的比例。由于需要声子参与协助完成, 因此在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子能量传递过程中, 表征能量传递过程强弱的能量传递微观参数 $C_{\text{Tm-Ho}}$ 值要明显小于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子能量传递过程中的微观参数 $C_{\text{Tm-Tm}}$ 值。这意味着就 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺 TZN 玻璃而言, 提高 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递效率, 对于进一步提高 808 nm 抽运下 Ho^{3+} 离子的发光效率和发光强度是非常关键的。同时由表 3 可知, 计算得到的正向能量传递系数 $C_{\text{Tm-Ho}}$ 约为反向能量传递系数 $C_{\text{Ho-Tm}}$ 的 16 倍, 较高的 $C_{\text{Tm-Ho}}/C_{\text{Ho-Tm}}$ 比值进

表 3 TZN3 玻璃样品中 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子间的能量传递参数

Table 3 Energy transfer parameters in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped TZN3 glass

Energy transfer	Ratio of phonon contribution when $N=0$	Ratio of phonon contribution when $N=1$	$C_{\text{D-A}}/ (10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$	$C_{\text{D-D}}/ (10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$	R_{C}/nm
$\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$	97.8%	2.2%	—	220.8	1.91
$\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$	55.9%	44.1%	169.1	—	1.82
$\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$	100.0%	—	10.5	—	1.28

一步表明 TZN3 玻璃中 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子之间的能量传递主要是由 Tm^{3+} 离子向 Ho^{3+} 离子方向传递的。

3.4 Ho^{3+} 离子 2.0 μm 波段的增益系数谱

根据图 5 中的 Ho^{3+} 离子吸收截面和受激发射截面谱,可以进一步计算得到 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级间跃迁的增益系数谱为

$$G(\lambda, P) = N_d [P\sigma_{\text{emis}}(\lambda) - (1 - P)\sigma_{\text{abs}}(\lambda)], \quad (12)$$

式中 N 表示 Ho^{3+} 离子的掺杂浓度, P 表示 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级上粒子数占掺杂总数的比例。能级的增益系数谱决定了 Ho^{3+} 离子掺杂玻璃作为激光器增益介质时的信号增益谱形状和放大特性。图 6 是在不同的 $^5\text{I}_7$ 能级粒子数分布情形下,得到的 TZN3 玻璃样品中 Ho^{3+} 离子的 $^5\text{I}_7$ 能级增益系数谱。由图可见,增益系数随着反转粒子数的增加而显著增大,并且呈现出向长波长方向移动的趋势。在 $^5\text{I}_7$ 能级粒子数分布 P 等于 0.6 时,最大增益系数达到了 1.76 cm^{-1} 左右,说明 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺 TZN 玻璃可以作为 2.0 μm 波长中红外激光发射的优良增益介质。

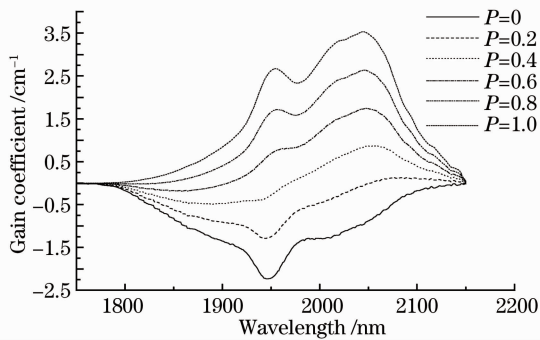


图 6 TZN3 玻璃中 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级的增益系数

Fig. 6 Gain coefficient of $^5\text{I}_7$ level of Ho^{3+} in TZN3 glass

4 结 论

制备了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺碲酸盐玻璃样品,测试了玻璃样品的吸收光谱和荧光光谱,计算得到了 J-O 强度参数、荧光分支比和自发辐射跃迁几率。对 Ho^{3+} 离子掺杂碲酸盐玻璃的光谱性能分析发现, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺碲酸盐玻璃中具有较强的 Ho^{3+} 离子 2.0 μm 中红外荧光发射,并且随着 Ho^{3+} 离子掺杂浓度的增加而增强,这是源自于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间能量传递的结果。进一步分析表明, $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 离子间的能量传递主要是通过共振能量传递过程实现的,而 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的能量传递则是由零声子和单声子协

助共同完成的,两者分别贡献了 55.9% 和 44.1% 左右的比例,计算得到的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子间的正向能量传递微观参数 $C_{\text{Tm-Ho}}$ 为 $169.1 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$,约为反向能量传递系数 $C_{\text{Ho-Tm}}$ 的 16 倍。同时,进一步研究了 Ho^{3+} 离子 2.0 μm 波段的光谱特性,计算得到了 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级间跃迁的增益系数。研究结果表明, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺碲酸盐玻璃可以作为 2.0 μm 波段中红外固体激光器的潜在增益基质。

参 考 文 献

- Zhu Jun, Dai Shixun, Chen Feifei *et al.*. Mid-infrared emission properties of Ho^{3+} ion in nanocrystals embedded chalcogenide glass ceramics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1916~1920
- 朱 军, 戴世勋, 陈飞飞 等. Ho^{3+} 掺杂硫卤玻璃陶瓷的中红外发光特性的研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1916~1920
- Guonian Wang, Shixun Dai, Junjie Zhang *et al.*. Upconversion emissions in $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ -doped tellurite glasses excited at 976 nm [J]. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**(3): 747~751
- D. Milanese, M. Vota, Q. Chen *et al.*. Investigation of infrared emission and lifetime in Tm-doped $75\text{TeO}_2 : 20\text{ZnO} : 5\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) glasses; Effect of Ho and Yb codoping[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(18): 1955~1961
- Y. Tsang, B. Richards, D. Binks *et al.*. A $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ triply-doped tellurite fibre laser [J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(14): 10690~10695
- B. Zhou, E. Y. B. Pun, H. Lin *et al.*. Judd-Ofelt analysis, frequency upconversion, and infrared photoluminescence of Ho^{3+} -doped and $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lead bismuth gallate oxide glasses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(10): 103105
- L. D. da Vila, L. Gomes, C. R. Eyzaguirre *et al.*. Time resolved luminescence in (Tm:Ho) doped tellurite glass[J]. *Optical Materials*, 2005, **27**(8): 1333~1339
- Chen Ganxin, Zhang Qinyuan, Yang Gangfeng *et al.*. 2.0 μm emission properties and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped tellurite glass [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(7): 4200~4206
- 陈敢新, 张勤远, 杨钢锋 等. $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的 2.0 μm 发光特性及能量传递[J]. *物理学报*, 2007, **56**(7): 4200~4206
- Guojun Gao, Guonian Wang, Chunlei Yu *et al.*. Investigation of 2.0 μm emission in Tm^{3+} and Ho^{3+} co-doped oxyfluoride tellurite glass[J]. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(9): 1042~1047
- J. Heo, D. Lam, G. H. Sigel *et al.*. Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75**(2): 277~281
- Y. Himei, A. Osaka, T. Nanba *et al.*. Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **177**: 164~169
- Yu Xiaobo, Wang Naiqin, Zhao Xin *et al.*. Up conversion white lighting in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped bismuth tellurite glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1926~1930
- 于晓波, 王乃芹, 赵 昕 等. $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂铋碲酸盐玻璃上转换白光[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1926~1930
- Wang Dagang, Zhou Yaxun, Dai Shixun *et al.*. Influence of Bi_2O_3 on three fundamental color upconversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tellurite glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(4): 0406001
- 王大刚, 周亚训, 戴世勋 等. Bi_2O_3 对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃三基色上转换发光的影响[J]. *中国激光*, 2011,

- 38**(4); 0406001
- 13 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~761
- 14 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~520
- 15 C. K. Jorgensen, R. Reisfeld. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1983, **93**(1): 107~112
- 16 P. R. Watekar, S. Ju, W. T. Han. Optical properties of Ho-doped aluminogermano-silica glass optical fiber[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(14): 1453~1459
- 17 Q. Zhang, G. R. Chen, G. Zhang *et al.*. Spectroscopic properties of Ho³⁺/Yb³⁺ codoped lanthanum aluminum germanate glasses with efficient energy transfer[J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(11): 113102
- 18 Guojun Gao, Lili Hu, Huiyan Fan *et al.*. Investigation of 2.0 μm emission in Tm³⁺ and Ho³⁺ co-doped TeO₂-ZnO-Bi₂O₃ glasses [J]. *Optical Materials*, 2009, **32**(2): 402~405
- 19 N. Sooraj Hussain, N. Ali, A. G. Dias *et al.*. Absorption and emission properties of Ho³⁺ doped lead-zinc-borate glasses[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(1): 318~325
- 20 Meng Wang, Guonian Wang, Lixia Yi *et al.*. 2 μm emission performance of Tm³⁺-Ho³⁺ co-doped tellurite glasses[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(1): 78~81
- 21 D. E. McCumber. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **134**(2A): A299~A306
- 22 Yujin Chen, Yidong Huang, Zundu Luo. Spectroscopic properties of Yb³⁺ in bismuth borate glasses[J]. *Chemical and Physics Letters*, 2003, **382**(3-4): 481~488
- 23 Y. C. Yan, A. J. Faber, H. D. Waal. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **181**(3): 283~290
- 24 Jun Xu, Liangbi Su, Hongjun Li *et al.*. High quantum fluorescence yield of Er³⁺ at 1.5 μm in an Yb³⁺, Ce³⁺-codoped CaF₂ crystal[J]. *Optical Materials*, 2007, **29**(8): 932~935

栏目编辑:韩 峰