

文章编号: 0253-2239(2006)05-0713-7

掺铥氟磷玻璃的结构、热学性质和光谱性质*

廖梅松 房永征 孙洪涛 胡丽丽 张军杰

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 制备了不同 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量的掺铥系列氟磷玻璃, 研究了其结构、热稳定性和光谱性质。随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量的增加, 该系列玻璃的密度降低, 折射率增加, 差热分析表明, 转变温度、析晶起始温度、析晶峰温度和熔化温度增加。 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 摩尔浓度在 7%~9% 时析晶稳定性最佳。采用归一化的拉曼光谱分析了材料的结构和声子状况, 对于该系列氟磷玻璃, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量的增加不会影响声子能量, 但使声子密度增大。测试了样品的吸收光谱, Tm^{3+} 的 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 在第三通信窗口的 L 波段有明显吸收。与在其它玻璃基质中相比, Tm^{3+} 的 3F_4 能级对应能量偏高, 3H_4 能级对应能量偏低, 使得 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁波长较大, 接近于增益迁移光纤放大器的放大波长。扎得-奥菲而特(Judd-Ofelt)理论分析表明随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量增加, 离子强度参量 Ω_2 增大, Ω_6 保持相对稳定, Tm^{3+} 的能级寿命降低。

关键词: 光学材料; 掺铥氟磷玻璃; 光谱性质; 扎得-奥菲而特(Judd-Ofelt)理论; 吸收光谱

中图分类号: TQ171.73⁺5

文献标识码: A

Structure, Thermal Properties and Spectral Properties of Tm^{3+} -Doped Fluorophosphate Glasses

Liao Meisong Fang Yongzheng Sun Hongtao Hu Lili Zhang Junjie

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract: Fluorophosphate glasses with various $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ content were prepared, and their structure, thermal properties and spectral properties were studied. For these glasses, with the increment of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ content, the density decreased while the refractive index increases, and transition temperature, the onset and maximum of the crystallization peak temperature and melt temperature increased which were suggested by differential scanning calorimetry. These glasses exhibited the best resistance against crystallization with 7%~9% mole concentration $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ content. Normalized Raman spectrums were used to analyze structure and phonon status. For these glasses the increment of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ content did not affect phonon energy but resulted in the augment of phonon density. Absorption spectrums were measured. $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ exhibited absorption at L band of the third communication window. Compared with the Tm^{3+} excited states in other glass system, 3F_4 energy level of Tm^{3+} in these glasses was slightly higher and 3H_4 energy level was slightly lower, so it could be predicted that emission band of $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ transition was similar to the amplified band of the gain-shift Tm^{3+} doped fiber amplifier with a relatively long wavelength. Analyses with Judd-Ofelt theory suggested with the increment of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ content, phenomenological intensity parameter Ω_2 increased, Ω_6 varied little, and the radiative lifetime of Tm^{3+} excited states decreased.

Key words: optical material; Tm^{3+} -doped fluorophosphate glasses; spectral properties; Judd-Ofelt theory; absorption spectrum

1 引 言

Tm^{3+} 在红外波段的发射具有十分广泛的应用前景, 是近年来发光材料的一个研究热点。 Tm^{3+} 的 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁波长位于 S 波段。随着长距离光纤传输系统对通信容量和系统扩展的需求的日益增长, 人们

对光纤带宽资源的利用越来越多。用于波分复用系统的掺铥光纤放大器(Er^{3+} doped fiber amplifier, EDFA)放大的 C 波段(1530~1565 nm)只覆盖了石英单模光纤低损耗窗口的一部分, 不能满足未来宽带网络的需求, S 波段(1420~1520 nm)已成为潜在的通

* 国家自然科学基金(60307004)资助课题。

作者简介: 廖梅松(1974~), 男, 湖北枝江人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事激光玻璃和稀土掺杂光纤的研究。E-mail: liaomeisong2005@yahoo.com.cn

收稿日期: 2005-05-31; 收到修改稿日期: 2005-09-18

信带宽资源^[1,2]。用于 S 波段放大的即为掺铥光纤放大器(Tm³⁺ doped fiber amplifier, TDFA)。³H₄→³F₄ 跃迁波长也与水的吸收峰相重叠,因此也可用作有关水的探测和传感^[3]。Tm³⁺ 在红外波段的另一跃迁³F₄→³H₆ 位于“人眼安全”的波段,可用于激光雷达、远距离传感器和医疗系统中^[4]。

氟磷玻璃是在氟化物中引入适量磷酸盐而得到的玻璃系统。它的成玻璃范围宽,组分涵盖广,其网络结构复杂多变,稀土离子在其中的可掺杂浓度大,增益带宽宽,非线性折射率低,阿贝系数高,一直是令人感兴趣的玻璃系统^[5~7]。近年来,国内外许多科研工作者对 Tm³⁺ 掺杂的硝酸盐^[8]、氟铝酸盐^[9]、磷酸盐^[10]、氟化铟^[11] 等玻璃作了大量研究,但对 Tm³⁺ 掺杂氟磷玻璃的研究很少。本工作制备了一系列具有不同磷酸盐含量的掺 Tm³⁺ 氟磷玻璃,采用归一化的拉曼光谱分析了磷酸盐含量对结构和声子密度的影响,采用扎得-奥菲而特(Judd-Ofelt)理论分析了玻璃的光谱性质。该系列玻璃具有不同于其它玻璃系统的 Tm³⁺ 能级能量,本论文讨论了该性质及其潜在的应用。

2 实 验

制备样品所用的氟化物和偏磷酸盐均为分析纯。样品的配方为摩尔比 $n(\text{RF}_2):n(\text{AlF}_3):n[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]:n(\text{Tm}_2\text{O}_3)=(0.60-x):0.40:x:0.0005$,其中 R 为碱土金属,摩尔分数 $x=1\%、3\%、5\%、7\%、9\%、11\%$,依次编号为 FP1、FP3、FP5、FP7、FP9、FP11。

按配方称料 30 g,混合均匀后置于刚玉坩锅中,于 1000 °C 的硅碳棒高温炉中密闭熔融澄清 30 min,浇注成长方体状,移入温度保持在转变温度附近的马弗炉中退火。将冷却后的样品打磨抛光,用排水法测量密度 ρ ;采用 NETZSCH STA 409PC 差热分析测量转变温度 T_g 、析晶起始温度 T_x 、析晶峰温度 T_p 和熔化温度 T_m ;采用 LabRam-1B 型显微拉曼光谱仪测试样品的拉曼位移光谱;采用 V 棱镜法测量折射率;采用 Perkin-Elmer-Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测量吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 结构和析晶稳定性

表 1 为样品的特征温度,随着 Al(PO₃)₃ 含量的增加,各特征温度均呈增加趋势。 $T_x - T_g$ 常用来表征玻璃的析晶稳定性, $T_x - T_g$ 越大,析晶稳定性越

好。表 1 中,FP9 的 $T_x - T_g$ 值最大,FP7 的析晶峰最弱。要全面的反应玻璃的热稳定性,还应结合差热图(图 1)的析晶峰进行分析,析晶峰越弱,析晶稳定性越好。本实验在同等条件下各配方均得到了良好的玻璃样品,以上分析表明,FP7 和 FP9 的析晶稳定性最佳。

表 1 各样品的转变温度 T_g 、析晶起始温度 T_x 、析晶峰温度 T_p 和熔化温度 T_m

Table 1 The temperatures for glass transition T_g , the onset and maximum of the crystallization peak T_x , T_p , and melting T_m of samples

Sample No.	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_x - T_g/^\circ\text{C}$
FP1	425	510	529	633	85
FP3	438	525	544	660	97
FP5	449	547	568	677	98
FP7	451	554	576	684	103
FP9	461	589	613	679	128
FP11	472	589	616	679	117

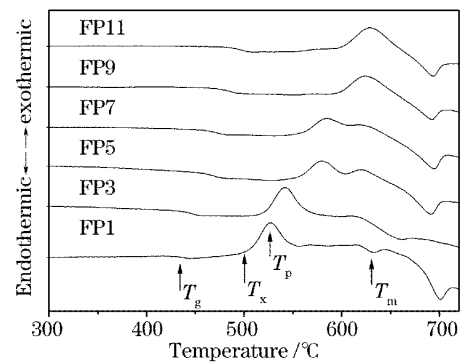


图 1 各样品的差热分析图

Fig. 1 Differential scanning calorimetry graphs of samples

图 2 为样品的拉曼位移光谱。峰 a 归因于 M-F 键的振动^[12], b 归因于 [AlF₄]⁻ 基团的振动^[13,14]。峰 c 归因于 P-O-P 键的对称伸缩振动^[15], d 归因于 O-P-F 键的伸缩振动^[13], 峰 e 归因于 O-P-O

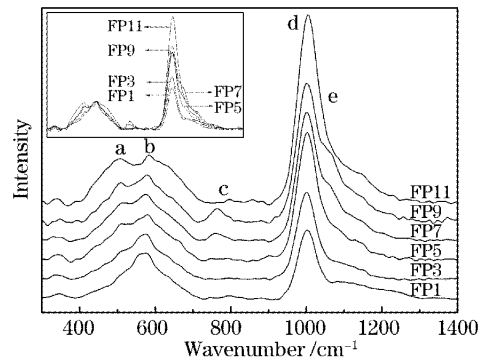


图 2 样品的归一化的拉曼光谱

Fig. 2 Normalized Raman spectra of samples

键的伸缩振动^[16]。其中只有 FP7 和 FP9 的 c 峰和 e 峰比较明显。FP7 和 FP9 的析晶稳定性最佳。这说明形成更多的 O—P—O 和 P—O—P 键增强了玻璃的析晶稳定性。

3.2 声子密度

图 2 以峰 b 的高度为基准,对所有样品的拉曼光谱曲线作了归一化处理,便于比较峰 d 的高度。可以看出,随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 的增加,峰 d 的位置不变,但高度增大。基质玻璃的声子能量和声子密度对稀土离子的发光有着重要影响。峰 d 的位置对应了声子的能量,峰 d 的高度对应了声子的密度。以往的文献多从声子能量的角度讨论其影响。对于本系列氟磷玻璃, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 的增加对声子能量大小并无明显影响,声子能量始终保持在 1000 cm^{-1} 左右。但声子密度随 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量的增加有显著的增加。

3.3 密度和折射率

图 3 为样品的密度和折射率随 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 摩尔分数的变化情况。 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量增加,密度降低。这主要是由于 F^- 被 PO_3^- 所取代。 F^- 的半径是 0.133 nm , O^{2-} 的半径是 0.132 nm , P^{5+} 的半径是 0.035 nm , PO_3^- 的体积大约是 F^- 的 3 倍,因而 F^- 被 PO_3^- 所取代使材料的结构趋于疏松。随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量的增加,折射率增加,但总体上,材料的折射率较

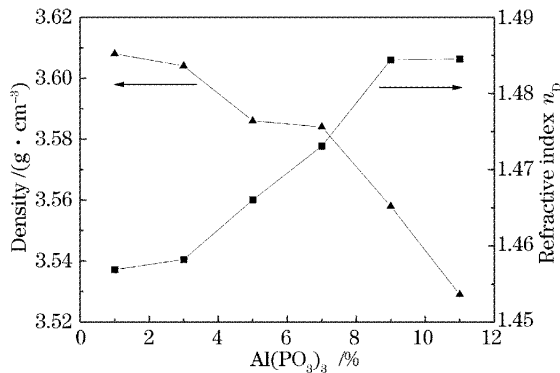


图 3 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量对折射率 n_D 和密度的影响

Fig. 3 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ content dependence on refractive index n_D and density

低,与石英玻璃(n_D 约 1.46)的折射率相近。

3.4 吸收光谱和扎得-奥菲而特理论分析

图 4 为样品的吸收光谱。随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 的增加,样品的紫外截止波长向长波方向迁移。这是由于 $(\text{PO}_3)^-$ 与阳离子间的键强小于 F^- 与阳离子间的键强,使玻璃的禁带宽度变窄,电子从价带跃迁到导带需要更低的能量。因此其紫外截止波长增加。

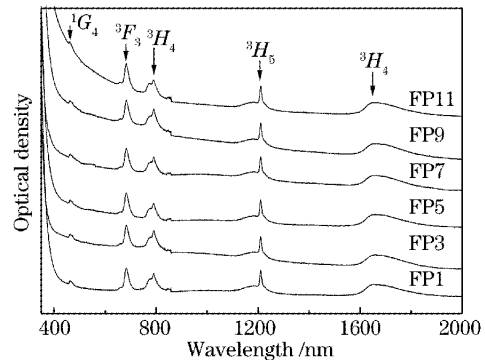


图 4 样品的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of samples

图 4 表明吸收峰的位置基本上不随样品的组成变化。表 2 将本样品的各吸收波长及其对应能级与其它种类的掺 Tm^{3+} 玻璃进行了比较。本系列样品 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 对应的波长比其它玻璃要长,而 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 对应的波长比其它波长要短,即与其它玻璃相比, Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 能级较低而 $^3\text{F}_4$ 能级较高。这使得由此计算而得的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁对应的波长在 1510 nm 左右。通常在其它玻璃基质中, Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁对应的波长在 $1450 \sim 1485 \text{ nm}$ 左右,仅覆盖了 S 波段的一部分。为了使增益带宽向长波方向迁移,必须采取较复杂的双波长抽运方式或采用高浓度(约 4×10^{-3}) Tm^{3+} 掺杂的光纤^[17,18]。对于本系列样品,由于受实验条件限制,未能测得其荧光光谱,无法确知其 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁的峰位。但根据吸收光谱可以推断,其增益谱带与其它掺铥光纤放大器相比将向长波方向偏移,接近于增益迁移光纤放大器(GS-TDFA)。

表 2 Tm^{3+} 在各种玻璃中的能级

Table 2 Energy level of Tm^{3+} in various glasses

Energy level	Tellurite glasses		Phosphate glasses		Fluoroaluminate glasses		Fluorozirconate glasses		These glasses	
	λ / nm	ν / cm^{-1}	λ / nm	ν / cm^{-1}	λ / nm	ν / cm^{-1}	λ / nm	ν / cm^{-1}	λ / nm	ν / cm^{-1}
$^3\text{F}_4$	1700	5882	1762	5675	1680	5952	1660	6024	1656~1660	6024~6039
$^3\text{H}_5$	1213	8244	1210	8264	1203	8313	1210	8264	1210	8264
$^3\text{H}_4$	793	12610	792	12626	780	12821	784	12755	791	12642
$^3\text{F}_3$	689	14514	685	14599	681	14684	683	14641	683	14641
$^1\text{G}_4$	465	21505	473	21142	462	21645	467	21413	463	21598
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	1486	6729	1439	6949	1456	6868	1486	6729	1511~1515	6601~6618

根据吸收光谱可由(1)式计算吸收截面 σ_a

$$\sigma_a = \frac{2.303}{Nl} \phi_{OD}(\lambda), \quad (1)$$

其中 N 为 Tm^{3+} 的浓度, l 为样品的厚度, $\phi_{OD}(\lambda)$ 为光密度, 由吸收光谱得出。计算 FP11 样品 ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ 的吸收截面如图 5 所示。样品在第三通信窗口的 L 波段(1560~1610 nm)有较明显的吸收, 吸收截面 σ_a 最大值可达 $1.0 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-2}$ 。表明该能级跃迁有可能实现 L 波段的发光。

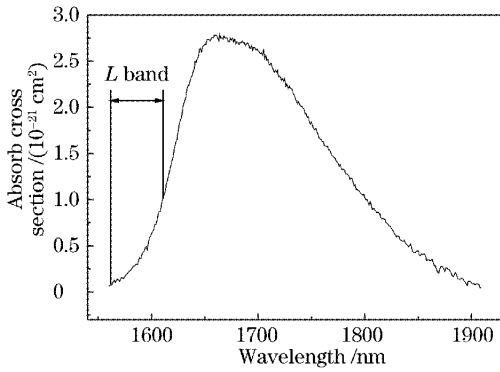


图 5 FP11 样品的吸收截面

Fig. 5 Absorption cross-section of FP11 sample

1962 年, 扎得和奥菲而特同时由静态晶场引起相反宇称的状态混杂出发, 推出了稀土离子跃迁几率表达式, 被称为扎得-奥菲而特理论^[19,20]。扎得-奥

菲而特被广泛应用于计算稀土离子的光谱性质^[21,22]。它的基本思想是利用可测量的基态到激发态的跃迁的吸收峰的积分强度, 计算出电偶极和电多极跃迁的谱线强度, 然后利用得出的谱线强度计算各跃迁几率、荧光分支比和辐射寿命。

稀土离子 $4f^N$ 电子组态的 SLJ 能级到 $S'L'J'$ 能级跃迁的谱线强度 $S_{JJ'}$ 为

$$S_{JJ'} = \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle 4f^N(SL)J \| U^{(i)} \| 4f^N(S'L')J' \rangle|^2, \quad (2)$$

其中 $|\langle 4f^N(SL)J \| U^{(i)} \| 4f^N(S'L')J' \rangle|$ 为约化矩阵元, 基本上不随基质成分变化, 只与稀土离子的种类和具体的跃迁能级有关, 对于 Tm^{3+} , 其值可以从文献中查到^[23]。 Ω_i 为离子强度参量, 其值只取决于稀土离子种类及其配位场的性质, 与具体的跃迁能级无关。 $S_{JJ'}$ 与材料的吸收光谱存在以下关系:

$$S_{JJ'} = \frac{3hc(2J+1)9n}{0.43l(n^2+2)^2 8\pi^3 e^2 \lambda N_0} \int \phi_{OD}(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

其中 n 为玻璃的折射率, h, e, c 分别为普朗克常量、电子电荷和光速。根据吸收光谱由(3)式可得谱线强度 $S'_{JJ'}$, 结合(2)式用最小二乘法拟合得到离子强度参量 Ω_i 值。再将 Ω_i 代入(2)式, 即可计算出各能级的谱线强度参量。

实验振子强度可根据吸收光谱由(4)式求得:

$$f_{exp} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \lambda^2 N_0} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \lambda^2 N_0} \times \frac{1}{0.43l} \int \phi_{OD}(\lambda) d\lambda, \quad (4)$$

其中 m_e 为电子质量, 对于不含磁偶极跃迁的 Tm^{3+} 部分能级跃迁, 计算振子强度可由公式(5)求得:

$$f_{cal}^{ed} = \frac{8\pi^3 m_e c}{3h\lambda(2J+1)} \times \frac{1}{n} \times \left[\frac{(n^2+2)^2}{9} \right] S_{JJ'}, \quad (5)$$

根据(6)式、(7)式、(8)式, 可计算出自发辐射几率 A , 荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} :

$$A[(S,L)J; (S',L')J'] = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3(2J+1)} \times \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right], \quad (6)$$

$$\beta[(S,L)J; (S',L')J'] = A[(S,L)J; (S',L')J'] / \left\{ \sum_{bj'} A[(S,L)J; (S',L')J'] \right\}, \quad (7)$$

$$\tau_{rad} = \left\{ \sum_{S',L',J'} A[(S,L)J; (S',L')J'] \right\}^{-1}, \quad (8)$$

其中 S_{ed} 和 S_{md} 分别为电偶极和磁偶极跃迁谱线强度, 当跃迁满足选择定则 $\Delta S = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1$ 时存在磁偶极跃迁, S_{md} 可由(9)式求得:

$$S_{md} = \frac{1}{4m_e^2 c^2} |\langle (S,L)J \| L + 2S \| (S',L')J' \rangle|^2, \quad (9)$$

其中 c 为光速。

表 3 列出了本系列样品 Tm^{3+} 的计算振子强度和实验振子强度。除 ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ 的振子强度理论计算值和实测值相差较大外, 其它能级跃迁都符合得很好。 ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ 的误差较大与这一吸收峰太弱有关。由于吸收峰太弱, 使得积分计算的误差增大, 导致最终误差偏大。综合来看, 总的误差 δ_{rms} 很小。

表 3 Tm^{3+} 在该系列玻璃中的测量和计算得到的振子强度
Table 3 Measured and calculated oscillator strengths of Tm^{3+} in these glasses

Sample No.	Oscillator strength / 10^{-6}	λ				Error $\delta_{\text{rms}}/10^{-6}$
		463 nm $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$	683 nm $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$	791 nm $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	1656~1660 nm $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$	
FP1	f_{exp}	0.729	2.685	2.392	1.842	0.21
	f_{cal}	0.514	2.685	2.39	1.841	
FP3	f_{exp}	0.555	2.779	2.399	1.870	0.02
	f_{cal}	0.527	2.779	2.398	1.869	
FP5	f_{exp}	0.807	3.066	2.270	2.055	0.21
	f_{cal}	0.600	3.065	2.268	2.055	
FP7	f_{exp}	0.777	2.994	2.302	1.748	0.28
	f_{cal}	0.493	2.994	2.299	1.748	
FP9	f_{exp}	0.776	3.128	2.977	1.951	0.24
	f_{cal}	0.526	3.128	2.975	1.951	
FP11	f_{exp}	0.715	2.878	2.704	1.954	0.27
	f_{cal}	0.538	2.878	2.701	1.953	

图 6 为离子强度参量 Ω_i 随组成的变化情况。随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量增大, Ω_2 增加。 Ω_2 与晶体场的配位对称性以及 $4f$ 和 $4f^{N-1}5d$ 能级结构间的能量差有关, 随着该能量差的降低, 稀土离子与其配位体间的共价性增加, Ω_2 增大。与 F^- 比, O^{2-} 离子和 Tm^{3+} 的成键具有更强的共价性, 因此 Ω_2 呈增加趋势。 Ω_6 主要受 $4f$ 和 $5d$ 轨道上电子云密度的影响, 密度越大, Ω_6 越大^[24]。随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量增加, 一方面, Tm^{3+} 和配位体间的共价键作用增强, 其 $6s$ 轨道上的电子云密度增加, $5d$ 轨道电子云受 $6s$ 轨道的排斥密度减小; 另一方面, 磷元素的 $3d$ 轨道和非桥氧的 $2p$ 轨道形成 π 键, 该 π 键的分子轨道与稀土离子的 $5d$ 轨道相重合, 因而 $5d$ 轨道很容易从 π 键获得电子使其密度增加。因此, Ω_6 的变化趋势

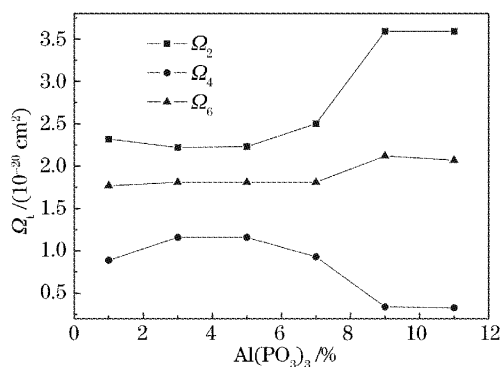


图 6 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量对离子强度参量 Ω_i 的影响

Fig. 6 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ content dependence on phenomenological intensity parameter Ω_i

受正反两方面的影响, 二者相互抵消, 因而 Ω_6 保持了相对稳定。

表 4 为根据扎得-奥菲而特理论计算的 Tm^{3+} 部分能级的辐射几率、荧光分支比和能级寿命。随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量增大, 辐射几率增大, 能级寿命降低。对于 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 的跃迁, 各样品的荧光分支比均小于 7%, 同时 3H_4 的能级寿命小于 3F_4 的能级寿命, 因此, 采用单一的 800 nm 波长抽运, 这一能级的发光效率将很低。另外, 对于 $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ 的跃迁, 其分支比较大, 超过了 1G_4 向基态 3H_6 的跃迁, 表明 Tm^{3+} 有可能通过这一跃迁实现近红外发光。

4 结 论

1) 随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量增大, 该系列氟磷玻璃的密度降低, 折射率增大, 特征温度升高, 当 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 摩尔分数在 7%~9% 时具有最佳的析晶稳定性;

2) 对于该系列的氟磷玻璃, 随着 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量增加, 玻璃的声子能量保持不变, 但声子密度增加, Tm^{3+} 的能级寿命降低;

3) 该系列玻璃的离子强度参量 Ω_2 随 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含量增加而增加, Ω_6 保持了相对稳定;

4) 在该系列玻璃中, Tm^{3+} 的 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁在第三通信窗口的 L 波段有明显吸收。与在其他玻璃基质中相比, Tm^{3+} 的 3F_4 能级对应能量偏高, 3H_4 能级对应能量偏低, 使得 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁波长较大, 接近于增益迁移光纤放大器的放大波长。

表 4 计算辐射几率 A_i 、能级辐射几率 $\sum A_i$ 、能级寿命 τ 和荧光分支比 β Table 4 Predicted radiative transition probabilities A_i , total radiative transition probabilities $\sum A_i$, radiative lifetime τ , branching ratios β for certain selected excited levels of Tm^{3+}

	Upper level	3F_4		3H_4			1G_4			
	Lower level	3H_6	3H_6	3F_4	3H_5	3H_6	3F_4	3H_5	3F_3	3H_4
	λ / nm	1656~1660	791	1511~1515	2284	463	643	750	1433~1437	1117
A_i / s^{-1}	FP1	165.8	1037.6	73.3	11.5	1382.1	384.6	1909.0	148.1	547.2
	FP3	178.4	1049.6	76.6	16.1	1513.7	411.6	1929.6	157.4	541.6
	FP5	182.1	1068.4	77.8	16.3	1542.2	418.5	1962.8	160.0	551.4
	FP7	184.3	1109.0	78.9	13.7	1536.2	413.7	2024.1	160.3	581.4
	FP9	206.0	1374.9	92.5	6.8	1668.3	465.5	2506.2	180.1	755.4
	FP11	205.6	1360.4	91.5	6.8	1658.5	453.5	2458.7	174.6	741.0
$\sum A_i / s^{-1}$	FP1	165.8		1122.4				4371.1		
	FP3	178.4		1142.3				4553.9		
	FP5	182.1		1162.6				4634.9		
	FP7	184.3		1201.6				4715.6		
	FP9	206.0		1474.3				5575.5		
	FP11	205.6		1458.7				5486.4		
β	FP1	100.00%	92.45%	6.53%	1.02%	31.62%	8.80%	43.67%	3.39%	12.52%
	FP3	100.00%	91.89%	6.70%	1.41%	33.24%	9.04%	42.37%	3.46%	11.89%
	FP5	100.00%	91.90%	6.69%	1.40%	33.27%	9.03%	42.35%	3.45%	11.90%
	FP7	100.00%	92.29%	6.56%	1.14%	32.58%	8.77%	42.92%	3.40%	12.33%
	FP9	100.00%	93.26%	6.28%	0.46%	29.92%	8.35%	44.95%	3.23%	13.55%
	FP11	100.00%	93.26%	6.27%	0.46%	30.23%	8.27%	44.82%	3.18%	13.51%
τ / ms	FP1	6.03		0.89				0.23		
	FP3	5.60		0.88				0.22		
	FP5	5.49		0.86				0.22		
	FP7	5.43		0.83				0.21		
	FP9	4.86		0.68				0.18		
	FP11	4.86		0.69				0.18		

参 考 文 献

- Xu Shiqing, Yang Zhongmin, Dai Shixun *et al.*. Spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of Er^{3+} -doped heavy metal oxyfluoride silicate glass [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2003, **21**(2): 137~142 (in Chinese)
徐时清, 杨中民, 戴世勋 等. 掺 Er^{3+} 重金属氧氟硅酸盐玻璃的光谱性质与 Judd-Ofelt 理论分析[J]. 中国稀土学报, 2003, **21**(2): 137~142
- Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Application and research progress of fiber amplifier[J]. *Lase. Optoelectr. Prog.*, 2003, **40**(5): 33~38 (in Chinese)
杨建虎, 戴世勋, 胡丽丽 等. 光纤放大器应用及研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2003, **40**(5): 33~38
- F. J. Mcleavy, B. D. Macraith. Diode-pumped thulium-doped zirconium fluoride fiber as a fluorescent source for water sensing [J]. *Electron. Lett.*, 1995, **31**(16): 1379~1380
- D. C. Hanna, R. M. Percival, R. G. Smart *et al.*. Efficient and tunable operation of a Tm^{3+} -doped fiber laser [J]. *Opt. Commun.*, 1990, **75**(3,4): 283~286
- K. Binnemans, R. V. Deun, C. Gorller-Walrand *et al.*. Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **238**(1): 11~29
- Guoyin Zhang, Marcel J. Poulain. Influence of rare-earth ions on fluorogallate glass formation and properties[J]. *J. Alloy. & Comp.*, 1998, **275~277**: 15~20
- J. F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem *et al.*. Spectroscopic and lasing properties of $Er^{3+} : Yb^{3+}$ -doped fluoride phosphate glasses[J]. *Appl. Phys.*, 2001, **B72**(2): 399~405
- Dai Shixun, Yang Jianhu, Li Shunguang *et al.*. Luminescence of Tm^{3+} -doped tellurite glass pumped at 793 nm[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(1): 105~108 (in Chinese)
戴世勋, 杨建虎, 李顺光 等. 793 nm 抽运下的掺 Tm^{3+} 碲酸盐玻璃的发光特性[J]. 光学学报, 2003, **23**(1): 105~108
- Xuelu Zou, Teturo Izumitani. Fluorescence mechanisms and dynamics of Tm^{3+} singly doped and Yb^{3+} , Tm^{3+} double doped glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**(1): 58~67
- X. B. Chen, G. Y. Zhang, H. Y. Mao *et al.*. Research on the upconversion luminescence of Tm^{3+} ion in crystal and amorphous pentaphosphate material[J]. *J. Lumin.*, 1996, **69**(2): 151~160
- A. Brenier, C. Pedrine, B. Morine *et al.*. Fluorescence Mechanisms in Tm^{3+} singly doped and Tm^{3+} , Ho^{3+} double doped indium - based fluoride glasses [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1990, **41**(8): 5364~5371
- R. Lebullenger, L. A. Nunes, A. C. Hernandez. Properties of glasses from fluoride to phosphate composition [J]. *J.*

- Non-Cryst. Solids*, 2001, **284**(1): 55~60
- 13 L. Koudelka, J. Klikorka, M. Frumar *et al.*. Raman spectra and structure of fluorophosphate glasses of $(1-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-x\text{LiAlF}_6$ [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **85**(2): 204~210
- 14 Marcelo Nalin, Sidney Jose Lima Ribeiro, Yaunes Messaddeq *et al.*. Scandium fluorophosphates glasses: a structural approach [J]. *C. R. Chimie*, 2002, **5**: 915~920
- 15 J. Y. Ding, P. Y. Shih, S. W. Yung *et al.*. The properties and structure of Sn-Ca-P-O-F glasses[J]. *Mater. Chem. & Phys.*, 2003, **82**(1): 61~67
- 16 Jean-Jacques Videau, Josik Portier, Bernardpiriou. Raman spectroscopic studies of fluorophosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **48**(3): 385~392
- 17 T. Kasamatsu, Y. Yano, T. Ono. Laser-diode pumping (1.4 and 1.56 μm) of gain-shifted thulium-doped fibre amplifier[J]. *Electron. Lett.*, 2000, **36**(19): 1607~1609
- 18 S. Aozasa, T. Sakamoto, T. Kanamori *et al.*. Gain-shifted thulium-doped fiber amplifiers employing novel high concentration doping technique[J]. *Electron. Lett.*, 2000, **26**(5): 418~419
- 19 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~761
- 20 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~520
- 21 Lilei Huang, Liangneng Wu, Yanbin Fu. Study on energy up-conversion in Yb, Ho:YAG crystal[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(3): 180~182
- 22 Debao Zhang, Baoyu Chen, Zhuping Liu *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{AlF}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(4): 229~231
- 23 Nissan Spector, R. Reinfeld, L. Boehm. Eigenstates and radiative transition probabilities for $\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$ in phosphate and tellurite glasses [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **49**(1): 49~53
- 24 G. A. Kumar, E. De La Rosa-Cruz, K. Ueda *et al.*. Enhancement of optical properties of Nd^{3+} doped fluorophosphates glasses by alkali and alkaline earth metal co-doping[J]. *Opt. Mater.*, 2003, **22**(3): 201~213

征 订 启 事

《中国激光》增刊

第十七届全国激光学术会议于 2005 年 10 月 19~22 日在四川绵阳富乐山大酒店召开。本次会议由中国光学学会与中国电子学会联合主办。共有 350 多名来自高校、研究所以及公司激光领域的研究人员参加了本次会议。

本次大会共收到论文 330 篇,《中国激光》将其中的优秀论文 126 篇汇编成册,以增刊形式出版了《第十七届全国激光学术会议论文集》,为广大激光工作者提供了一份有价值的参考资料。

按照研究方向,论文集分为激光物理、非线性光学、高能固体激光与超短脉冲激光、新型激光器、激光技术及晶体材料、激光应用、光束传输、激光薄膜及元器件等专栏。较全面地反映了近年来我国激光科学技术研究、应用和产业化的最新成果,显示了激光科学技术对国家十一五规划、国家 863 计划、国家 973 计划、重大项目、国家基金和产业发展等方面的重要作用与贡献。

论文集共计 462 页,进口雅光纸精印,定价 100 元。欢迎订阅。

《光学手册》

这是我国编写的第一本基础性大型光学手册。本书顾问为著名光学专家龚祖同,主编为李景镇。

本书为 16 开,1541 页,定价 100 元。全书有 2700 多个公式,1400 余幅插图和 400 多个数据表格,230 万字。是“一本兼顾光学工作者和非光学科技工作者的参考书”(引自王大珩院士为本书的题词)。本书能使读者在较短时间内全面了解某门光学分科的主要内容,查阅公式、数据省时省力。

电话:021-69918427

电子信箱:gexiaohong@siom.ac.cn

地址:上海 800-211 信箱

邮政编码:201800

联系人:葛晓红