

文章编号: 0253-2239(2007)04-0598-5

稀土掺杂固体发光材料的光谱分析

杨志勇 罗 澜 陈 玮

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 光谱分析是评价稀土发光材料光谱性质的主要依据, Judd-Ofelt(J-O)理论是光谱分析的基础。详述了采用 J-O 模型拟合三个强度参量和估算一些重要辐射参量的操作细节, 讨论了相关公式的合理应用, 总结了计算中误差的主要来源, 并推荐了一种通过低温实验获得较可靠光谱参量的途径。建议采用透射光谱数据计算实验跃迁振子强度, 吸收系数和吸收截面的计算应该扣除光反射、散射和基质本身吸收的影响, 平均波数和平均波长的取值须考虑线形因子。并建议通过发射光谱的实测线形计算各波长的发射截面。由于 J-O 模型涉及许多近似和假设, 计算结果误差较大, 可能导致结果不可靠。通过分析指出, 采用低温下测得的能级寿命和荧光分支比进行相关参量的估算可获得较可靠、较有意义的结果。

关键词: 光谱分析; 稀土离子; 发光; Judd-Ofelt 理论

中图分类号: O433.4; O482.3 文献标识码: A

Spectral Analyses of Rare-Earth Ions in Solid Luminescent Materials

Yang Zhiyong Luo Lan Chen Wei

(Shanghai Institute of Ceramics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract: Spectral analyses are the basis of estimating spectroscopic properties of rare-earth ions doped materials and Judd-Ofelt (J-O) theory is considered the foundation of spectral analyses. The process calculating three intensity parameters according to J-O model and some important radiative parameters are detailed; the reasonable applications of related formulas are discussed; the originations of errors in calculations are summarized, and a different approach is recommended to obtain more reliable radiative parameters. Experimental oscillator strengths are suggested to be calculated by transmission spectra. The light reflection, scattering and the inherent absorption of matrix should be subtracted in absorption coefficient and cross-section calculations. The line shape factor must be taken into account for determining the average wavenumber and wavelength. The line shape of measured emission spectrum is proposed to be considered for calculating emission cross-sections at different wavelength. However, the errors are usually relatively high, even leading to unreliable results, because many approximations and assumptions were involved in J-O model. It is put forward that if measured radiative lifetimes and branching ratios at low temperature are used to calculate parameters, obtained results will be more reliable and meaningful.

Key words: spectral analysis; rare-earth ions; luminescence; Judd-Ofelt theory

1 引 言

光谱分析对固体稀土发光材料的研究和开发具有重要的指导意义。通过光谱分析, 可以获得跃迁振子强度、自发跃迁概率、能级辐射寿命、吸收和发射截面等重要光谱参量, 从而综合评估稀土掺杂材料的发光性能。这方面的理论工作起始于 Van Vleck^[1]对稀土离子 $f \leftrightarrow f$ 跃迁强度的关注, 此后, 荷兰阿姆斯特丹大学的 Zeeman 实验室^[2~6]系统研

究了溶液中稀土离子的光谱, 给出了精确的绝对光谱强度。1962 年, Judd^[7] 和 Ofelt^[8] 做了许多近似和假设后得到了理论振子强度的经典表达式, 奠定了光谱分析的基础。以后的光谱分析均以 Judd 和 Ofelt 建立的理论 (J-O 理论) 为基础。较多文献^[9~16]报道了 J-O 理论的应用和发展, 但具体描述理论计算操作细节的文献却很少, 造成一些细节问题被忽略、公式被部分作者误用, 从而导致计算结果

作者简介: 杨志勇(1980—), 男, 河南新乡人, 博士研究生, 从事稀土掺杂非晶态材料及红外窗口材料的研究。

E-mail: yangzhiyong@mail.sic.ac.cn

导师简介: 陈 玮(1954—), 男, 江苏滨海人, 研究员。主要从事特种玻璃、微波介质材料等方面的研究。

E-mail: chenwei@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2006-05-11; 收到修改稿日期: 2006-08-08

不可靠。本文旨在讨论公式应用的合理性、计算中涉及到的主要误差来源,以尽可能降低结果的不确定度;同时推荐了一种获得较可靠光谱参量的途径。

2 J-O 理论

以 J-O 理论为基础的光谱分析,最基本的是三个强度参量 $\Omega_t (t=2, 4, 6)$ 的拟合,常用的处理方法如下:

1) 测试稀土离子掺杂固体材料的吸收光谱或透射光谱^[17,18],材料在测试波段必须是透明的,粉末样品及不透明多晶陶瓷不满足要求。

2) 计算实验振子强度 f_{exp} ,原始公式^[5,10,12,17]为

$$f_{\text{exp}} = \frac{2.303mc^2}{N_A \pi e^2} \int \epsilon(\nu) d\nu = 4.318 \times 10^{-12} \int \epsilon(\nu) d\nu, \quad (1)$$

其中

$$\epsilon(\nu) = \frac{\lg[I_0(\nu)/I(\nu)]}{Nl} = \frac{\lg\{[1-R(\nu)]/T(\nu)\}}{Nl}, \quad (2)$$

(1)式、(2)式各参量的单位均采用高斯(Gauss)制,即克·厘米·秒($\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$)制。 $m (=0.91093897 \times 10^{-27} \text{ g})$ 和 $e (=4.803242 \times 10^{-10} \text{ esu})$ 分别为电子的质量和电荷, $c (=2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm/s})$ 为真空光速, $N_A (=6.0221367 \times 10^{23} / \text{mol})$ 为阿伏伽德罗常量(Avogadro constant), $\epsilon(\nu)$ 是波数 ν 处的消光系数(cm^2 / mol), $I_0(\nu)$ 和 $I(\nu)$ 分别为入射和出射光强, N 为激活离子的摩尔浓度(mol / cm^3), l 为样品厚度(cm), $T(\nu)$ 为透射率, $R(\nu)$ 为反射率。

对于固体中稀土离子的吸收,(1)式、(2)式中的 $\epsilon(\nu)$ 并无实际的物理意义,只是为了计算方便。这是因为多数分光光度计测得的吸收光谱结果是

$\lg[1/T(\nu)]$,即所谓的“光密度”。相当一部分作者^[19~21]忽略了光入射样品时界面的反射,直接采用实测的 $\lg[1/T(\nu)]$ 代替 $\lg[1-R(\nu)/T(\nu)]$ 进行计算,这显然是不合适的。将样品镀增透膜也不可取,因为增透膜只对特定的波长起增透作用。事实上,试验振子强度计算中的吸收指的是稀土离子从基态跃迁到激发态导致的净吸收,计算吸收系数时不仅要扣除反射光,同时应该扣除散射光和基质本身的吸收^[22]。因此我们推荐采用实测透射光谱(吸收光谱可转化为透射光谱)通过以下方法计算试验振子强度:

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \frac{\ln[I_0(\nu)/I(\nu)]}{N_A Nl} d\nu = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \frac{\ln[T_0(\nu)/T(\nu)]}{N_A Nl} d\nu = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \sigma_{\text{abs}}(\nu) d\nu, \quad (3)$$

或者

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{N_A N \pi e^2} \int \frac{\ln[T_0(\nu)/T(\nu)]}{l} d\nu = \frac{mc^2}{N_A N \pi e^2} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (4)$$

式中 $T_0(\nu)$ 为无稀土离子吸收时同样样品的透射率,即扣除反射光、散射光和基质本身吸收后样品的透射率, $\sigma_{\text{abs}}(\nu)$ 为吸收截面(cm^2), $\alpha(\nu)$ 为吸收系数(cm^{-1})。这样, $T_0(\nu)$ 的取值不易确定,一种比较实用的方法是取透射光谱曲线中的最大透射率,如果稀土离子吸收带两端透射率相差较大,则以吸收带两端为起始点采用中值插入法确定 $T_0(\nu)$ 。吸收光谱中由稀土离子从基态到激发态跃迁引起的每个吸收带都对应一个试验振子强度。

3) 计算理论振子强度^[9,12,18,23] f_{cal} ,一般只考虑电偶极和磁偶极跃迁的贡献:

$$f_{\text{cal}}[\gamma J, \gamma' J'] = f_{\text{ed}}[\gamma J, \gamma' J'] + f_{\text{md}}[\gamma J, \gamma' J'] = \frac{8\pi^2 mc \nu}{3h(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \gamma J \| U^{(t)} \| \gamma' J' \rangle|^2 \right] + n f'[\gamma J, \gamma' J'], \quad (5)$$

式中 $f_{\text{ed}}[\gamma J, \gamma' J']$ 和 $f_{\text{md}}[\gamma J, \gamma' J']$ 分别为电偶极和磁偶极跃迁振子强度, $h (=6.6260755 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s})$ 为普朗克常量, ν 为平均波数, n 为材料的折射率, $\langle \gamma J \| U^{(t)} \| \gamma' J' \rangle$ 为张量算符 $U^{(t)}$ 的约化矩阵元, $f'[\gamma J, \gamma' J']$ 为磁偶极跃迁的振子强度参量。 $\langle \gamma J \| U^{(t)} \| \gamma' J' \rangle$ 和 $f'[\gamma J, \gamma' J']$ 均对基质材料不敏感,可从相关文献查得^[12,24~28]。

4) 假设 $f_{\text{exp}}[\gamma J, \gamma' J'] = f_{\text{cal}}[\gamma J, \gamma' J']$ 得若干个方程,用最小二乘法拟合可得到 $\Omega_t (t=2, 4, 6)$ 。拟合的均方根偏差由下式给出:

$$\delta = \sqrt{\sum (f_{\text{exp}} - f_{\text{cal}})^2 / (i-3)}, \quad (6)$$

式中, i 为拟合方程的个数, 即参与拟合的吸收峰个数。

根据拟合得到的强度参量可估算与能级间电子跃迁有关的主要辐射参量。自发跃迁概率 $A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J']$ 、荧光分支比 $\beta[\gamma J, \gamma' J']$ 、能级辐射寿命 $\tau_{\text{rad}}[\gamma J]$ 、荧光量子效率 $\eta(\gamma J, \gamma' J')$ 、发射截面 $\sigma_{\text{em}}[\gamma J, \gamma' J']$ 分别由以下关系式给出^[11, 12, 18, 23, 29]:

$$A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J'] = A_{\text{ed}}[\gamma J, \gamma' J'] + A_{\text{md}}[\gamma J, \gamma' J'] = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\bar{\lambda}^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle \gamma J \| U^{(i)} \| \gamma' J' \rangle|^2 \right] + \frac{4\pi^2 e^2 h}{3m^2 c^2 (2J+1)\bar{\lambda}^3} [n^3 |\langle \gamma J \| L+2S \| \gamma' J' \rangle|^2], \quad (7)$$

式中 $A_{\text{ed}}(\gamma J, \gamma' J')$ 和 $A_{\text{md}}(\gamma J, \gamma' J')$ 分别为电偶极和磁偶极跃迁概率, $\bar{\lambda}$ 为平均波长, $\langle \gamma J \| L+2S \| \gamma' J' \rangle$ 为磁偶极跃迁的约化矩阵元, 对基质不敏感, 可从相关文献中查得。由于 A_{md} 与 n^3 成正比, 也可通过不同基质的折射率换算得到对应的 $A_{\text{md}}(\gamma J, \gamma' J')$ 。

$$\beta[\gamma J, \gamma' J'] = \frac{A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J']}{\sum_{\gamma' J'} A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J']}, \quad (8)$$

$$\tau_{\text{rad}}[\gamma J] = \frac{1}{\sum_{\gamma' J'} A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J']}, \quad (9)$$

$$\eta[\gamma J, \gamma' J'] = \frac{\tau_{\text{m}}[\gamma J, \gamma' J']}{\tau_{\text{rad}}[\gamma J]}, \quad (10)$$

式中 $\tau_{\text{m}}[\gamma J, \gamma' J']$ 为实测荧光寿命。

$$\sigma_{\text{em}}[\gamma J, \gamma' J'] = \frac{A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J'] \nu I(\nu)}{8\pi n^2 \omega^2 \int I(\nu) \nu d\nu}, \quad (11)$$

或

$$\sigma_{\text{em}}[\gamma J, \gamma' J'] = \frac{A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J'] \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \int I(\lambda) \lambda d\lambda}, \quad (12)$$

式中 $I(\nu)$ 和 $I(\lambda)$ 为发射光谱强度。

3 误差分析

J-O 模型做了许多近似和假设, 在进行计算时须了解或注意以下问题。

1) 电偶极、电四极和磁偶极跃迁对振子强度均有贡献^[30], 电四极跃迁的贡献很小, 磁偶极跃迁的贡献只有在特定的条件下才比较明显, 电偶极跃迁的贡献最大。一般地, 当振子强度的数量级为 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 时, 电四极跃迁的贡献为 $\sim 10^{-9}$, 磁偶极跃迁的贡献为 $\sim 10^{-8}$ ^[30]。所以忽略电四极跃迁的贡献引起的误差很小, 一般只考虑电偶极跃迁和磁偶极跃迁的贡献^[17]。

2) 能级在固体基质的晶场或配位场中会发生

劈裂(斯塔克劈裂), Judd 认为这种劈裂一般不超过 250 cm^{-1} 。在室温下, 最高与最低斯塔克子能级上粒子数布居比约为 0.3, Judd 由此假设了粒子数在各子能级间均等布局从而得到电偶极跃迁振子强度 f_{ed} 的经典表达式^[7]。作出这样的假设是因为稀土离子的配位环境不易确定, 各斯塔克子能级能量难以计算。事实上, 能级劈裂往往超过 250 cm^{-1} ^[24], 各子能级间粒子应遵从玻尔兹曼分布。显然此假设会不可避免地引入较大误差^[24, 31]。

3) 在振子强度计算公式中出现的折射率调整因子是随波长变化的, 计算中通常取某一波长的固定折射率, 这是因为所需多个波长的折射率往往难以测定, 这也会引入较大误差。作者曾对稀土离子掺杂的硫系玻璃^[32~34]进行过 J-O 分析, 以 Dy^{3+} 掺杂的 GeGaSbSe 玻璃为例, 当分别取 800 nm 波长的折射率 2.5665 和 1100 nm 的折射率 2.4947 进行计算时, 拟合得到的结果差别竟然超过 10%。也有一些研究人员^[22, 35]利用已知波长的折射率通过柯西色散关系式或经验公式求得其它波长的折射率, 理论上讲, 这种计算方法引入的误差要小得多。

4) 理论振子强度计算公式(5)中的平均波数指的不是算术平均值, 而是包含吸收带线形因子在内的平均值^[29], 其表达式为

$$\bar{\nu} = \int \nu \alpha(\nu) d\nu / \left(\int \alpha(\nu) d\nu \right), \quad (13)$$

这里波数的物理本质为以波数为单位的跃迁能量^[12], 取平均波数是一近似处理。稀土离子在晶体基质材料中的吸收带比较窄, 平均波数的取值对计算结果影响不大; 对于非晶态材料, 由于结构的无序性, 稀土离子的吸收带多为宽带, 平均波数的取值会对计算结果产生一定影响。顺便指出, 自发跃迁概率计算公式(7)中的平均波长也必须记入线形因子, 其表达式为

$$\bar{\lambda} = \int \lambda I(\lambda) d\lambda / \left(\int I(\lambda) d\lambda \right). \quad (14)$$

5) 在吸收光谱中,由稀土离子的各电子跃迁(从基态到激发态)引起的吸收带发生交叠时,主观分开吸收带可能导致较大的误差,这种情况下可将交叠带合并为一个吸收带进行计算,相应的约化矩阵元取二者之和。相当于在强度参量拟合时将两个方程相加,这样不但不会影响计算结果,反而有利于减小误差。值得注意的是,当由稀土离子的电子跃迁引起的吸收带与由杂质(如 OH 等)导致的吸收带交叠时,应该排除此吸收带参与拟合。

由于 J-O 理论中包含了许多近似和假设,使得计算、拟合结果误差较大,甚至超过 20%^[24,36,37]。即使在掺杂离子和基质材料完全相同的情况下,不同研究人员得到的结果有时也差别相当大^[24]。许多研究证实,尽管存在较大的误差,只要采用比较合理的数据处理方法,J-O 理论在估算稀土离子掺杂固体材料的几个重要参量时还是很实用的。

4 不涉及 J-O 模型的光谱参量估算方法

J-O 理论分析的主要目的是通过拟合得到的强度参量估算荧光分支比、辐射寿命、量子效率、发射截面等,从而综合评估固体稀土掺杂材料的发光性

能。尽管 J-O 理论一直是估算这些参量的主要理论工具,但有时误差很大,估算参量可能不再可靠,甚至估算结果不能解释实验现象,如计算所得到的量子效率大于 100%^[35]等。为了解决这些问题,一些研究者^[16,38,39]尝试采用低温试验数据估算个别参量。如采用低温下实测荧光寿命代替辐射寿命 $\tau_{\text{rad}}[\gamma J]$ 估算量子效率 $\eta[\gamma J, \gamma' J']$,当掺杂浓度不大时(高浓度掺杂易发生能量迁移^[40]),低温下的无辐射跃迁概率可以忽略,故低温下实测的 τ_{rad} 相当可靠,由此计算得到的 $\eta[\gamma J, \gamma' J']$ 能够正确反映常温下材料发光的实际量子效率,此结果也可与由 J-O 模型估算的量子效率比较以检验采用 J-O 模型估算参量的可靠性。

理论上讲,荧光分支比 $\beta[\gamma J, \gamma' J']$ 也可以在低温下测得^[39],即为低温下某一发射带的积分强度与来自同一起始能级全部发射带总积分强度的比值,但需要相应波段的探测器。由此我们认为,也可采用低温试验数据计算得到较可靠的其它主要光谱参量。发射截面可从发射光谱通过下列关系式^[29]直接计算得到

$$\sigma_{\text{em}}[\gamma J, \gamma' J'] = \beta[\gamma J, \gamma' J'] \frac{\nu I(\nu)}{8\pi n^2 c \tau_{\text{rad}}[\gamma J] \nu^2 \int I(\nu) \nu d\nu}, \quad (15)$$

或

$$\sigma_{\text{em}}[\gamma J, \gamma' J'] = \beta[\gamma J, \gamma' J'] \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{\text{rad}}[\gamma J] \nu^2 \int I(\lambda) \lambda d\lambda}, \quad (16)$$

这样计算得到的发射截面更直观可靠。采用低温下 $\tau_{\text{rad}}[\gamma J]$ 和 $\beta[\gamma J, \gamma' J']$ 由关系(8)式和(9)式可得到 $A_{\text{rad}}(\gamma J, \gamma' J')$ 。再根据关系(7)式还可求得三个 J-O 强度参量。类似地,也可只采用低温下测得的能级寿命对其它参量进行计算。具体方法为:测出具有最低能量的几个激发态能级寿命 $\tau_{\text{rad}}[\gamma J]$, 根据关系(9)式可得到几个自发跃迁概率 $A_{\text{rad}}(J, J')$ 。再由关系(7)式求得三个 J-O 强度参量,然后计算其他参量。

由以上分析,我们认为用后一种方法获得的参量比从 J-O 理论出发计算得到的参量更可靠,从而能够较客观地评价稀土离子掺杂材料的发光性能。但是,低温实验对仪器设备和测试条件的要求比较高,相对而言,从 J-O 理论出发估算参量显得比较方便。

5 结 论

对稀土掺杂固体发光材料进行光谱分析需注意

一些细节问题,通过 J-O 理论估算固体中稀土离子的光谱参量会不可避免地引入较大误差,可能导致估算结果不可靠,甚至不能解释实验现象。作者通过分析认为,采用低温下实测辐射寿命和荧光分支比计算光谱参量可获得较可靠、较有意义的结果。

参 考 文 献

- 1 J. H. Van Vleck. The puzzle of rare-earth spectra in solids[J]. *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**(1): 67~80
- 2 J. P. M. Woudenberg. The absorption of praseodymium in solutions[J]. *Physica*, 1942, **9**(2): 217~224, **9**(9): 936
- 3 J. Hoogschagen, A. P. Snoek, C. J. Gorter. The absorption of light in aqueous solutions of neodymium salts[J]. *Physica*, 1943, **10**(8): 693~698
- 4 J. Hoogschagen, T. G. Scholte, S. Kruyer. The absorption of light in aqueous solutions of dysprosium, holmium and thulium salts[J]. *Physica*, 1946, **11**(6): 504~512
- 5 J. Hoogschagen. The light absorption in the near infra red region of praseodymium, samarium and ytterbium solutions [J]. *Physica*, 1946, **11**(6): 513~517

- 6 J. Hoogschagen, A. P. Snoek, C. J. Gorter. The absorption of light by neodymium salts in the near ultra-violet region [J]. *Physica*, 1946, **11**(6): 518~520
- 7 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~761
- 8 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~520
- 9 R. D. Peacock. The intensities of Lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions[J]. *Structure and Bonding*, 1975, **22**: 83~122
- 10 R. Reisfeld. Radiative and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses[J]. *Structure and Bonding*, 1975, **22**: 123~175
- 11 Zheng Haixing, Wu Guangzhao, Gan Fuxi. Luminescence studies of Er^{3+} ions in fluoride, fluorophosphate and phosphate glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 1985, **34**(12): 1582~1594 (in Chinese)
郑海兴, 吴光照, 干福熹. 氟化物、氟磷酸盐和磷酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的发光研究[J]. *物理学报*, 1985, **34**(12): 1582~1594
- 12 Zhang Siyuan, Bi Xianzhang. *Spectral Theory of Rare Earth* [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1991. 155~186 (in Chinese)
张思远, 毕宪章. 稀土光谱理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991. 155~186
- 13 R. S. Quimby, W. J. Miniscalco. Modified Judd-Ofelt technique and application to optical transitions in Pr^{3+} -doped glass[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(1): 613~615
- 14 P. Goldner, F. Auzel. Application of standard and modified Judd-Ofelt theories to a praseodymium-doped fluorozirconate glass[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10): 7972~7977
- 15 P. Babu, C. K. Jayasankar. Spectroscopy of Pr^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses[J]. *Physica B*, 2001, **301**(3): 326~340
- 16 Zhang Qingli, He Wei, Sun Dunlu *et al.*. Judd-Ofelt spectral theory[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(3): 329~333 (in Chinese)
张庆礼, 何伟, 孙敦陆等. Judd-Ofelt 光谱分析理论[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(3): 329~333
- 17 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Spectral intensity of the trivalent lanthanides and actinides in solution[J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4412~4423
- 18 W. Seeber, E. A. Downing, L. Hesselink *et al.*. Pr^{3+} -doped fluoride glasses [J]. *J. Non-Crystal. Solids*, 1995, **189**(3): 218~226
- 19 A. G. S. Filho, J. M. Filho, F. E. A. Melo *et al.*. Optical properties of Sm^{3+} doped lead fluoroborate glasses [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, **61**(9): 1535~1542
- 20 Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} and Yb^{3+} codoped tellurite glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(2): 210~215 (in Chinese)
杨建虎, 戴世勋, 胡丽丽等. Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺碲酸盐玻璃的光谱性质[J]. *光学学报*, 2003, **23**(2): 210~215
- 21 Zhang Lijie, Lei Ming, Wang Yuming *et al.*. Growth, structure and spectral properties of Yb^{3+} -doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ laser crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(6): 3141~3146 (in Chinese)
张礼杰, 雷鸣, 王宇明等. Yb^{3+} 掺杂 $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 激光晶体生长、结构与光谱分析[J]. *物理学报*, 2006, **55**(6): 3141~3146
- 22 Song Feng, Guo Hongcang, Zhang Wanlin *et al.*. Calculation of spectroscopic properties of $\text{Tm}:\text{YVO}_4$ crystals[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(1): 1~4 (in Chinese)
宋峰, 郭红沧, 张万林等. $\text{Tm}:\text{YVO}_4$ 晶体的光谱参量计算[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(1): 1~4
- 23 J. L. Adam, M. Matechi, H. L. Helgoualch *et al.*. Non-radiative emissions in Er^{3+} -doped chloro-fluoride glasses [J]. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1994, **31**(4): 337~349
- 24 A. A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operation Schemes* [M]. Boca Raton, New York, London and Tokyo: CRC Press, 1996. 100~202
- 25 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4424~4442
- 26 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions II. Gd^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4443~4446
- 27 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions III. Tb^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4447~4449
- 28 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions IV. Eu^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4450~4455
- 29 Luo Zundu, Huang Yidong. *Spectroscopic Physics of Solid Laser Material* [M]. Fuzhou: Fujian Press of Science and Technology, 2003. 55~77 (in Chinese)
罗遵度, 黄艺东. 固体激光材料光谱物理学[M]. 福州: 福建科学技术出版社, 2003. 55~77
- 30 L. J. F. Broer, C. J. Gorter, J. Hoogschagen. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions[J]. *Physica*, 1945, **11**(4): 231~250
- 31 H. Inoue, K. Soga, A. Makishima. The effects of crystal-fields on the optical properties of Pr^{3+} in ZBLAN glass[J]. *J. Non-Crystal. Solids*, 2003, **325**(1~3): 282~294
- 32 Yang Zhiyong, Chen Wei, Luo Lan. Dy^{3+} -doped selenide glasses for 1.3 μm optical fiber amplifiers[J]. *J. Mater. Res.*, 2005, **20**(9): 2597~2602
- 33 Yang Zhiyong, Chen Wei, Luo Lan. Dy^{3+} -doped Ge-Ga-Sb-Se glasses for 1.3 μm optical fiber amplifiers[J]. *J. Non-Crystal. Solids*, 2005, **351**(30~32): 2513~2518
- 34 Yang Zhiyong, Luo Lan, Chen Wei. 1.23 μm and 1.47 μm emissions from Tm^{3+} in chalcogenide glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(7): 076107-1~076107-3
- 35 Y. B. Shin, J. Heo, H. S. Kim. Enhancement of the 1.3- μm emission properties of Dy^{3+} -doped Ge-Ga-S glasses with the addition of alkali halides [J]. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(5): 1318~1324
- 36 D. W. Hewak, B. N. Samson, J. A. M. Neto *et al.*. Emission at 1.3 μm from dysprosium-doped $\text{Ga}:\text{La}:\text{S}$ glass [J]. *Electron. Lett.*, 1994, **30**(12): 968~970
- 37 B. Dussardier, D. W. Hewak, B. N. Samson *et al.*. Pr^{3+} -doped $\text{Cs}:\text{Ga}:\text{S}:\text{Cl}$ glass for efficient 1.3 μm optical fiber amplifier [J]. *Electron. Lett.*, 1995, **31**(3): 206~208
- 38 T. Suzuki, Y. Ohishi. Broadband 1400 nm emission from Ni^{2+} in zinc-alumino-silicate glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(19): 3804~3806
- 39 A. Saissy, N. Azami, J. Jones. Properties of Sm^{3+} ions in fluorozirconate fiber [J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(24): 5931~5933
- 40 Dai Shixun, Hu Lili, Liu Zhuping *et al.*. Spectrum and laser properties of ytterbium doped phosphate glass at low temperature [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5): 627~631 (in Chinese)
戴世勋, 胡丽丽, 柳祝平等. 低温下掺镱磷酸盐激光玻璃的光谱和激光特性[J]. *光学学报*, 2002, **22**(5): 627~631