

文章编号: 0253-2239(2008)02-0305-06

Tm³⁺ 掺杂 SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-AlF₃ 玻璃的光谱特性

林琼斐¹ 夏海平¹ 王金浩¹ 张约品¹ 杨钢锋² 张勤远²

¹宁波大学光电子功能材料重点实验室, 浙江 宁波 315211

(²华南理工大学光通信材料研究所特种功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要 用高温熔融法制备了不同 Tm³⁺ 摩尔分数掺杂的摩尔分数比为 0.3(SiO₂):0.1(Al₂O₃):0.1(AlF₃):0.5(PbF₂):x(Tm₂O₃)(摩尔分数 x=0.5%,1.0%,2.0%,3.0%)玻璃。从吸收光谱特性出发,应用 Judd-Ofelt 理论,计算得到了 Tm³⁺ 的 J-O 强度参量($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$)及 Tm³⁺ 各激发能级的自发辐射跃迁概率、荧光分支比以及辐射寿命等光谱参量。在 808 nm 波长的激光二极管激发下,研究了不同 Tm³⁺ 掺杂摩尔分数下玻璃在约 1.47 μm 与约 1.8 μm 处的荧光特性,在掺杂摩尔分数约达到 2.0%时,在 1.8 μm 处的荧光强度达最大,然后随着掺杂摩尔分数的增大,其荧光强度反而降低。作者从 Tm³⁺ 的交叉弛豫与摩尔分数猝灭效应解释了这一荧光强度变化的规律,同时,根据 McCumber 理论计算了 Tm³⁺ 跃迁 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 的吸收截面和跃迁 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 的受激发射截面。

关键词 光学材料; 掺铥氟氧化物玻璃; 光谱性质; 交叉弛豫效应

中图分类号 TQ171 **文献标识码** A

Spectral Properties of Tm³⁺-Doped SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-AlF₃ Glasses

Lin Qiongfei¹ Xia Haiping¹ Wang Jinhao¹ Zhang Yuepin¹ Yang Gangfeng² Zhang Qinyuan²

¹Key Laboratory of Photo-Electronic Functional Materials, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China
²Key Laboratory of Specially Functional Materials of Ministry of Education, Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract Glasses with the compositions of 0.3SiO₂-0.1Al₂O₃-0.1AlF₃-0.5PbF₂ doped with different Tm³⁺ concentration (x=0.5 mol%, 1.0 mol%, 2.0 mol%, 3.0 mol%) were fabricated by conventional melting method. According to the absorption spectra and the Judd-Ofelt theory, the J-O strength parameters ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) of Tm³⁺ were calculated, by which the radiative transition probabilities, fluorescence branching ratios and radiative lifetimes were obtained. The infrared emission spectra (with 808 nm laser diode excitation) at $\sim 1.47 \mu\text{m}$ and $\sim 1.8 \mu\text{m}$ of various concentration Tm³⁺-doped glasses were studied. The emission intensity at 1.8 μm reaches to the maximum when the Tm³⁺-doping concentration is near to be 2.0 mol% and then decreases at higher concentration. The mechanism of the change of the fluorescence intensity was explained from the cross-relaxation effect and the concentration quenching effect of Tm³⁺. The absorption cross section of $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ transition and the stimulated emission cross section of $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ transition of Tm³⁺ have also been calculated according to McCumber theory.

Key words optical materials; Tm³⁺-doped oxyfluoride glasses; spectral properties; cross relaxation effect

1 引 言

发光材料在显示屏、光学放大器、固体激光器及光纤放大器等领域发挥越来越重要的作用^[1,2]。由

于在遥感、雷达、军事及医学中的诸多应用,对人眼安全的 2 μm 波段的固体激光在近十几年得到了飞速的发展^[3,4]。稀土离子 Tm³⁺ 中 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 的能级

收稿日期: 2007-05-21; 收到修改稿日期: 2007-06-29

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y406220)和宁波市博士基金(2005A610010, 2005610023)资助课题。

作者简介: 林琼斐(1982-),女,浙江台州人,硕士研究生,主要从事光学玻璃及其光谱性质方面的研究。

E-mail: linqiongfeide@163.com

导师简介: 夏海平(1967-),男,浙江舟山人,教授,博士,主要从事光学材料及其性能方面的研究。

E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

跃迁可产生约 $2\ \mu\text{m}$ 波段范围的荧光辐射,以 Tm^{3+} 为发光中心的固体激光,当掺杂摩尔分数达到理想的程度时,在受到 $800\ \text{nm}$ 的 AlGaAs 激光二极管激发下,由于 Tm^{3+} 间存在着很强的能量交叉弛豫效应(${}^3\text{H}_6, {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$),可望达到 200% 的量子效率^[5]。

近年来,由于氟氧化物玻璃具有良好的机械强度与化学稳定性以及较低的基质声子能量等综合优势性能,稀土掺杂的氟氧化物玻璃(FOG)成为各国学者研究的热点^[6~8]。较低的基质声子能量可有效地降低 Tm^{3+} 的无辐射跃迁概率,从而提高 Tm^{3+} 在约 $2\ \mu\text{m}$ 的发光效率;同时,具有一定机械强度与物化稳定性的氟氧化物玻璃可望制备成预制棒与拉制成光纤。

本文在文献^[8~10]的基础上,选择 SiO_2 和 PbF_2 以 3:5 的摩尔比例,调整 Al_2O_3 和 AlF_3 的比例,制备了 $0.3\text{SiO}_2\text{-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{AlF}_3\text{-}0.5\text{PbF}_2$ 氟氧化物玻璃,并在其中掺杂了不同摩尔分数的 Tm^{3+} 。测量玻璃的吸收光谱及荧光发射光谱,并用 Judd-Ofelt 理论计算了 Tm^{3+} 的强度参量及相关的光谱参量,研究获得约 $2\ \mu\text{m}$ 荧光发射的理想 Tm^{3+} 掺杂摩尔分数,为其研制成光纤与中红外光纤激光器件作准备。此外,根据 McCumber 理论,计算了 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 跃迁的吸收截面和 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁的受激发射截面。

2 实 验

实验所用的氟氧化物玻璃样品的配料组成为: $0.3(\text{SiO}_2):0.1(\text{Al}_2\text{O}_3):0.1(\text{AlF}_3):0.5(\text{PbF}_2):x(\text{Tm}_2\text{O}_3)$ (摩尔分数 $x = 0.5\%, 1.0\%, 2.0\%, 3.0\%$),获得的玻璃样品分别用 A1, A2, A3, A4 进行编号。各化学原料均为分析纯。将上述原料按照配方精确称量 30 g 的玻璃料,使其充分混合,然后加入到 30 ml 的铂金坩埚中。置于预热到约 $1400\ \text{C}$ 的硅碳棒高温炉中并在此温度下熔制 40 min,然后将所得的玻璃液浇注到 $\sim 200\ \text{C}$ 的铸造模具上,在玻璃态转变温度 T_g 附近保温 2 h,然后以 $20\ \text{C/h}$ 的速度降温至 $250\ \text{C}$ 时,关闭电源自然冷却至室温。最后将样品加工成厚度为 2 mm 二大面抛光的块体用于光谱测试。

差热曲线由型号为 CRY-2(上海)的差热分析仪测得。吸收光谱由 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS 吸收光谱仪测得;红外吸收光谱由 FTIR-8400 红外光谱仪测得,测量范围 $2.5\sim 10\ \mu\text{m}$

($4000\sim 1000\ \text{cm}^{-1}$);荧光光谱由法国 J-Y 公司的 Triax 320 荧光光谱仪测得。所有的性质测定都是在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 差热分析

为了研究玻璃样品的热稳定性,测定了玻璃基质的差热分析曲线,如图 1 所示,温度范围 $100\sim 1000\ \text{C}$ 。玻璃的转变温度(T_g)、结晶起始温度(T_x)以及结晶温度(T_c)是研究玻璃热性质的重要参量。从图 1 可以看出该玻璃体系的 T_g, T_x, T_c 值大约分别为 $377\ \text{C}, 463\ \text{C}, 489\ \text{C}$ 。由于玻璃的热稳定性大致可由 $T_x - T_g$ 的数值大小来衡量。该玻璃的 $T_x - T_g$ 的值为 $86\ \text{C}$,与文献^[8,9]相比,热稳定性有所提高。

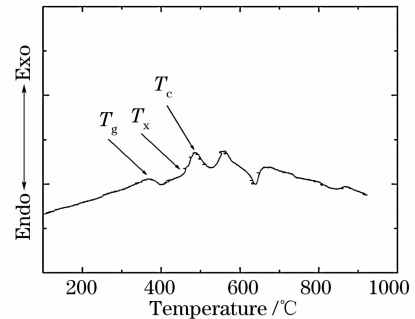


图 1 基质玻璃的差热分析曲线

Fig. 1 The differential thermal analysis curve of matrix glass

3.2 吸收光谱和 Judd-Ofelt 分析

图 2 为不同掺杂摩尔分数下玻璃样品在 $350\sim 2100\ \text{nm}$ 范围内的吸收光谱,从图 2 可见,从紫外到近红外都有较强的吸收,可观察到 $1669\ \text{nm}, 1211\ \text{nm}, 791\ \text{nm}, 685\ \text{nm}, 470\ \text{nm}$ 五个主要的吸收带,分别对应于从基态 ${}^3\text{H}_6$ 到激发态 ${}^3\text{F}_4, {}^3\text{H}_5, {}^3\text{H}_4$,

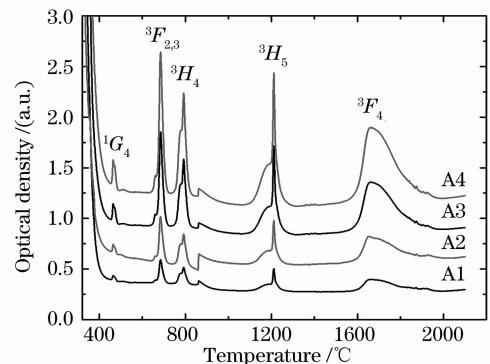


图 2 Tm^{3+} 掺杂玻璃中的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of Tm^{3+} -doped glasses

$^3F_{2,3}$ 和 1G_4 的跃迁。在图 2 中已标出对应的能级。与 Tm^{3+} 在其他氟磷酸盐、氟铝酸盐基质^[11,12] 中相比,其谱带的短波吸收端向低能量方向移动,能量大于激发态 1G_4 以上的吸收谱项均被基质的吸收所掩盖。从图 2 还可以看出,随着 Tm_2O_3 掺杂摩尔分数的增加,吸收强度也随之增加,同时峰值位置几乎无变化。

根据 J-O 理论^[13,14], 并应用文献[15]中 Tm^{3+}

表 1 Tm^{3+} 相应跃迁的理论振子强度 f_{cal} 和实验振子强度 f_{exp}

Table 1 Theoretically and experimentally observed oscillator strengths relevant to several transitions of Tm^{3+}

Oscillator strength / 10^{-6}	$^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ 467 nm	$^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ 685 nm	$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ 791 nm	$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ 1211 nm	$^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 1669 nm	$\delta_{\text{rms}} / 10^{-7}$
f_{exp}	0.502	3.209	2.502	1.631	2.024	0.49
f_{cal}	0.571	3.207	2.501	1.633	2.024	

表 2 Tm^{3+} 的波长、自发辐射跃迁概率、荧光分支比及辐射寿命

Table 2 Wavelength, spontaneous transition probability, fluorescence branching ratio and radiative lifetime of Tm^{3+}

Transition	Wavelength / nm	A_i / s^{-1}	β	$\tau_{\text{rad}} / \text{ms}$
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1788	155.932	1	6.413
$^3H_5 \rightarrow ^3H_6$	1208	224.251A ^{ed}	0.990	4.054
$\rightarrow ^3F_4$	3724	2.400	0.010	
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	795	1049.883	0.905	0.862
$\rightarrow ^3F_4$	1431	93.555	0.081	
$\rightarrow ^3H_5$	2323	16.609 A ^{ed} + 15.231A ^{md}	0.014	
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	691	2278.605	0.889	0.390
$\rightarrow ^3F_4$	1125	83.673 A ^{ed} + 120.603A ^{md}	0.033	
$\rightarrow ^3H_5$	1612	198.354	0.077	
$\rightarrow ^3H_4$	5269	3.258	0.001	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	665	861.040	0.562	0.653
$\rightarrow ^3F_4$	1059	418.968	0.273	
$\rightarrow ^3H_5$	1479	242.608	0.158	
$\rightarrow ^3H_4$	4072	9.743	0.006	
$\rightarrow ^3F_3$	17921	0.010 A ^{ed} + 0.037A ^{md}	0	
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	477	656.245	0.369	0.562
$\rightarrow ^3F_4$	650	166.704	0.094	
$\rightarrow ^3H_5$	787	697.530	0.392	
$\rightarrow ^3H_4$	1190	194.213	0.109	
$\rightarrow ^3F_3$	1537	53.499	0.030	
$\rightarrow ^3F_2$	1682	11.442	0.006	
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$	360	6817.989	0.340	0.050
$\rightarrow ^3F_4$	450	10197.763	0.509	
$\rightarrow ^3H_5$	512	128.504	0.006	
$\rightarrow ^3H_4$	657	1418.674	0.071	
$\rightarrow ^3F_3$	750	685.136	0.034	
$\rightarrow ^3F_2$	783	659.184	0.033	
$\rightarrow ^1G_4$	1466	127.291	0.006	

从表 1 可以看出,除 $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ 的振子强度理论计算值跟实测值相差较大外,其他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

跃迁的约化矩阵元,用最小二乘法拟合得到掺杂摩尔分数为 0.5% 玻璃样品 A1 的三个 J-O 参量 Ω_i 值分别为 $\Omega_2 = 2.398 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.195 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.613 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。理论振子强度 f_{cal} 和实验振子强度 f_{exp} 列于表 1 中。计算获得的自发辐射跃迁概率 A_i , 荧光分支比 β , 及辐射寿命 τ_{rad} 列于表 2。

有关。综合看来,本实验均方根 δ_{rms} 为 0.49×10^{-7} , 偏差比文献[9]小,比文献[10]大,回归是可靠的。

从表 2 可以看出:对于 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 的跃迁,样品

A1 的荧光分支比小于 12%，同时³H₄ 的能级寿命小于³F₄ 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很低。从 Tm³⁺ 的³H₄ 和³F₄ 的辐射寿命来看，³F₄ 的辐射寿命几乎是³H₄ 的 8 倍，由于下能级寿命比上能级寿命长得多，使得³H₄→³F₄ 跃迁会产生自终结现象，无法实现辐射跃迁。从表 2 还可以看到³H₄→³F₄ 辐射跃迁的荧光分支比几乎是³H₄→³H₆ 的 8 倍，这是利用³H₄→³F₄ 辐射跃迁在 S 波段所不愿看到的，可通过共掺 Ho³⁺ 和 Dy³⁺ 来降低³F₄ 能级寿命的方法来提高³H₄→³F₄ 辐射跃迁效率，这将在下一步工作中继续讨论。

3.3 红外透射光谱

图 3 为玻璃基质样品在 400~1200 cm⁻¹ 范围内的红外透射光谱。从样品的透射光谱可看出主要由两个比较宽阔的吸收带组成，即：大致为 460~778 cm⁻¹, 778~1100 cm⁻¹。460~778 cm⁻¹ 的吸收可能由 [SiO₄] 四面体结构单元的伸缩振动^[16] 与 Al-F 振动^[17] 所引起；778~1100 cm⁻¹ 处的吸收归因于玻璃中 Al-O 伸缩振动^[18] 和 Si-O-Si 键的各种振动^[16]。因此由红外透射光谱得到该玻璃的最大振动能量应该小于 1000 cm⁻¹，与其它硅酸盐玻璃基质相比，可望有效抑制 Tm³⁺ 的无辐射过程，大幅度提高 Tm³⁺ 在玻璃中的发光效率，以便能作为较好的光纤材料而得到实用。

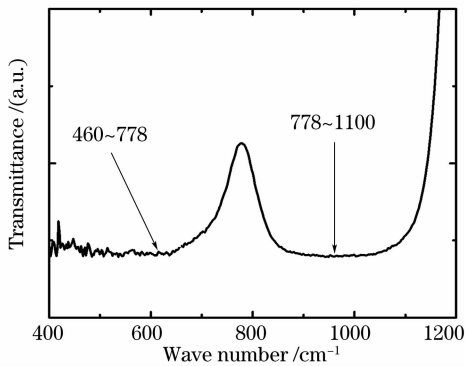


图 3 玻璃样品的红外透射光谱

Fig. 3 Infrared transmission spectra of glass

3.4 荧光光谱

图 4 为在 808 nm 激光二极管激发下，样品在 1300~2200 nm 波段的荧光强度随 Tm³⁺ 掺杂摩尔分数的变化关系图。在图中可以观察到 1.47 μm 和 1.8 μm 的红外荧光峰，它们分别对应于 Tm³⁺ 的³H₄→³F₄ 和³F₄→³H₆ 跃迁。从图 4 可以看出，随着 Tm₂O₃ 掺杂摩尔分数从 1.0% 增加到 2.0%，

Tm³⁺ 在 1.8 μm 处的荧光强度随之增加，而在 1.47 μm 处的荧光强度反而减少，在 Tm₂O₃ 掺杂摩尔分数达 2.0% 时，1.8 μm 处的荧光强度达到最大。然后随着 Tm₂O₃ 掺杂摩尔分数的进一步增加到 3.0%，在 1.8 μm 处荧光强度开始明显下降。

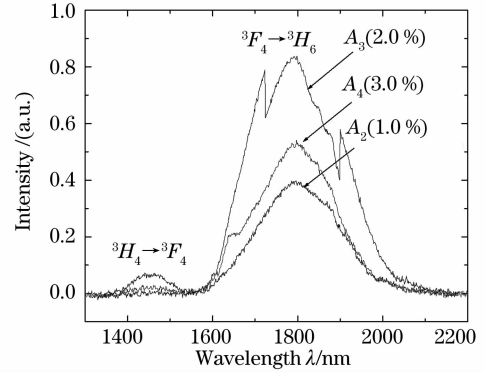
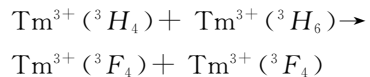


图 4 Tm³⁺ 掺杂玻璃的荧光光谱

Fig. 4 The fluorescence spectra of Tm³⁺-doped glasses

这一现象可以用 Tm³⁺ 的交叉弛豫过程来解释^[19]。交叉弛豫过程如图 5 所示，当 Tm³⁺ 受到 800 nm 激发的激发时，处于基态³H₆ 上的电子被激发到³H₄ 能级，当 Tm³⁺ 摩尔分数很高时，相邻的两个 Tm³⁺ 之间的距离很近，由于能级³H₄、³F₄ 和³H₆ 的能量间距很匹配，相邻的两个 Tm³⁺ 之间就会发生相互作用，产生能量转移，处于能级³H₄ 的 Tm³⁺ 把部分能量传递给基态³H₆ 的 Tm³⁺，自己跃迁到能级³F₄，而处于基态³H₆ 的 Tm³⁺ 吸收那部分能量，跃迁到能级³F₄，电子从³F₄ 能级跃迁到³H₆ 能级产生 1.8 μm 的荧光辐射。这一过程即为交叉弛豫过程，它可以表示为



通过交叉弛豫过程，能级³F₄ 上的粒子数增加，跃迁³F₄→³H₆ 增强，发光强度增大；而跃迁

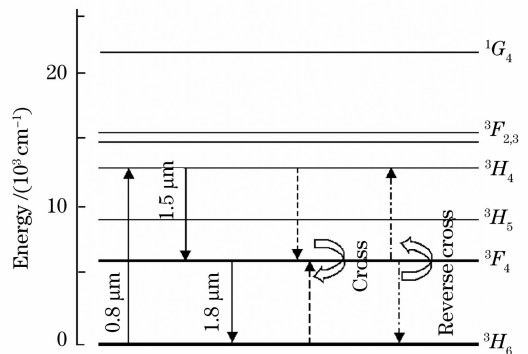


图 5 Tm³⁺ 的交叉弛豫过程

Fig. 5 The cross relaxation effect of Tm³⁺

$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 受到限制, 发光强度减少。当 Tm^{3+} 的摩尔分数较低 ($\chi = 1.0\%$) 时, 相邻的两个 Tm^{3+} 之间的距离很大, 其交叉弛豫相互作用不是太强, 样品具有一定强度的 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁 ($1.47 \mu\text{m}$) 荧光发射, 在图 4 的 A_2 中可观察到该波段的荧光。比较图 4 中的 A_3 与 A_2 样品可发现, 当 Tm^{3+} 摩尔分数逐步增加到 2.0% 时, 稀土离子间的交叉弛豫效应明显增强, $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ 能级的无辐射跃迁增加, 荧光辐射降低, 导致 $1.47 \mu\text{m}$ 波段荧光强度的减弱与 $1.8 \mu\text{m}$ 荧光强度的增强。从图 4 可见, 随着 Tm^{3+} 摩尔分数的进一步增加 (A_4), $1.47 \mu\text{m}$ 与 $1.8 \mu\text{m}$ 的荧光强度均发生明显的猝灭现象, 这主要是由于摩尔分数猝灭效应与反交叉弛豫效应所导致。因此理想的掺杂摩尔分数能获得最佳的 $1.8 \mu\text{m}$ 荧光发射。该玻璃系统中 Tm_2O_3 的掺杂摩尔分数应在 2.0% 以上。

3.5 跃迁截面

根据 McCumber 理论^[20], Tm^{3+} 的 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁的吸收截面可通过样品的光密度计算:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303\rho(\lambda)}{nL}, \quad (1)$$

式中, $\rho(\lambda)$ 是波长为 λ 处光密度, L 为样品厚度 (cm), n 为样品中 Tm^{3+} 数密度 (单位 cm^{-3})。受激发射截面可以通过玻璃的吸收截面算出:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp\left[\frac{(\epsilon - h\nu)}{kT}\right], \quad (2)$$

式中 ϵ 是与温度有关的激发能量, 其物理意义是保持温度不变, 把一个 Tm^{3+} 从基态 3H_6 激发到能级 3F_4 所需要的自由能, $h\nu$ 为光子能量。应用文献^[21]的方法进行计算, 求得峰值处的 $\epsilon = 5754 \text{ cm}^{-1}$, k 为玻尔兹曼常量, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为样品温度。

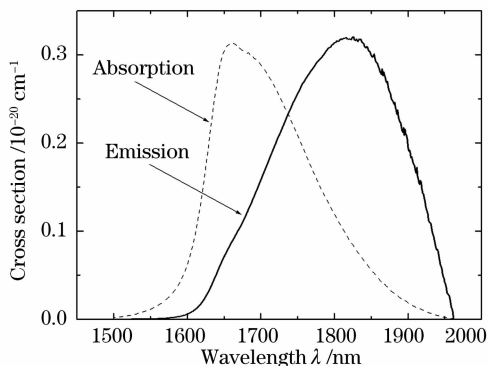


图 6 跃迁 $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ 的吸收截面与跃迁 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 的发射截面

Fig. 6 Absorption cross section of the transition $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ and emission cross section of the transition $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$

由(1)式、(2)式计算得到的为样品 A1 的吸收截面和受激发射截面如图 6 所示。 Tm^{3+} 的最大吸收截面和发射截面分别位于 $1.664 \mu\text{m}$ 和 $1.827 \mu\text{m}$ 处, 其峰值分别为 $0.313 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.320 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

4 结 论

获得了 Tm^{3+} 掺杂摩尔分数为 0.5% 的氟氧化物玻璃样品 A1 的 J-O 参量 Ω_i 值分别为 $\Omega_2 = 2.398 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.195 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.613 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。 Tm^{3+} 的 3F_4 能级具有较长的荧光寿命和大的荧光分支比, 说明这个能级具有较高的储能特性。在波长为 808 nm 激光二极管激发下, 观察到 Tm^{3+} 的 $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ($1.47 \mu\text{m}$) 与 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ($1.8 \mu\text{m}$) 的荧光发射。在 Tm^{3+} 掺杂摩尔分数达到 2.0% , $1.8 \mu\text{m}$ 处的荧光强度最大。对应发射 $1.8 \mu\text{m}$ 波段荧光的该玻璃系统的 Tm^{3+} 理想掺杂摩尔分数为 2.0% 以上。根据 McCumber 理论, 获得 Tm^{3+} 的 $^3H_6 \leftrightarrow ^3F_4$ 跃迁的最大吸收截面和发射截面分别为 $0.313 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.320 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。因此, 该玻璃具有较强的发光效应, 可望研制成波长接近 $2 \mu\text{m}$ 的红外激光器的基础材料。

参 考 文 献

- 1 Y. H. Tsang, D. J. Coleman, T. A. King. High power $1.9 \mu\text{m}$ Tm^{3+} -silica fibre laser pumped at $1.09 \mu\text{m}$ by a Yb^{3+} -silica fibre laser[J]. *Opt. Commun.*, 2004, **231**: 357~364
- 2 Zhang Yunjun, Wang Yuezhu, Ju Youlun *et al.*. Progress of Tm^{3+} -doped fiber laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(6): 34~38
张云军, 王月珠, 鞠有伦等. 掺 Tm^{3+} 光纤激光器的进展[J]. 激光与光电子学进展, 2005, **42**(6): 34~38
- 3 H. Lin, X. Y. Wang, C. M. Li *et al.*. Near-infrared emissions and quantum efficiencies in Tm^{3+} -doped heavy metal gallate glasses for S- and U-band amplifiers and $1.8 \mu\text{m}$ infrared laser[J]. *J. Luminescence*, 2008, **128**(1): 74~80
- 4 J. L. Doualan, S. Girard, H. Haquin *et al.*. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at $1.8 \mu\text{m}$ [J]. *Opt. Mat.*, 2003, **24**(2): 563~574
- 5 J. F. Wu, S. B. Jiang, T. Luo *et al.*. Efficient thulium-doped $\sim 2 \mu\text{m}$ germanate fiber laser[J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2006, **18**(2): 334~336
- 6 F. C. Guinhos, P. C. Nobrega, P. A. Santa-Cruz. Compositional dependence of up-conversion process in Tm^{3+} - Yb^{3+} codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics [J]. *J. Alloys Comp.*, 2001, **323~324**: 358~361
- 7 H. Sun, S. Xu, S. Dai *et al.*. Intense frequency upconversion fluorescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped novel potassium-barium-strontium-lead-bismuth glasses[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2005, **391**: 198~201
- 8 Duan Zhongchao, Zhang Junjie, He Dongbing *et al.*. Upconversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glasses pumped at 970 nm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(12): 1659~1663

- 段忠超, 张军杰, 何冬兵 等. 970 nm 抽运下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟铝玻璃的频率上转换发光[J]. 光学学报, 2005, **25**(12): 1659~1663
- 9 Junjie Zhang, Dongbing He, Zhongchao Duan *et al.*. Mechanisms and concentrations dependence of up-conversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glass-ceramics[J]. *Phys. Lett. A*, 2005, **337**: 480~486
- 10 Zhongchao Duan, Junjie Zhang, Weidong Xiang *et al.*. Multicolor upconversion of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped oxyfluoride glass ceramics[J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**: 2200~2203
- 11 Liao Meisong, Fang Yongzheng, Sun Hongtao *et al.*. Structure, thermal properties and spectral properties of Tm^{3+} -doped fluorophosphate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 713~719
廖梅松, 房永征, 孙洪涛 等. 掺铥氟磷玻璃的结构、热学性质和光谱性质[J]. 光学学报, 2006, **26**(5): 713~719
- 12 Zhang Long, Qi Changhong, Lin Fengying *et al.*. IR emission and frequency upconversion in Tm^{3+} doped fluoroaluminate glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 233~237
张 龙, 祁长鸿, 林凤英 等. Tm^{3+} 离子掺杂氟铝酸盐玻璃红外及上转换光谱性质[J]. 光学学报, 2002, **22**(2): 233~237
- 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 S. Tanabe, K. Tamai, K. Hirao *et al.*. Excited-state absorption mechanisms in red-laser-pumped UV and blue upconversions in Tm^{3+} -doped fluoroaluminate glass [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**(5): 2507~2514
- 16 M. Sroda, C. Paluszkiwicz. Spectroscopic study of the influence of LaF_3 admixture on the crystallization and structure of borosilicate glass[J]. *J. Molecular Structure*, 2007, **834~836**: 302~307
- 17 Fan Youyu, Yuan Xinqiang, Feng Jitian *et al.*. Effect of TeO_2 additions on the properties of fluoroaluminate glasses [J]. *J. Inorganic Materials*, 2006, **21**(2): 339~345
范有余, 袁新强, 冯际田 等. TeO_2 对氟铝酸盐玻璃性质和结构的影响[J]. 无机材料学报, 2006, **21**(2): 339~345
- 18 Cheng Jijian, Zhang Guanlin, Bi Changhua. Structure and properties of $\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system glasses[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 1979, **7**(3): 245~254
程继健, 张关林, 毕昌华. $\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的结构与性质[J]. 硅酸盐学报, 1979, **7**(3): 245~254
- 19 X. Zou, H. Toratani. Spectroscopic properties and energy transfers in Tm^{3+} singly and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ doubly-doped glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **195**: 113~124
- 20 D. E. McCumber. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **136**(4A): A954~A957
- 21 X. L. Zou, T. Izumitani. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} -doped glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**: 68~80