

文章编号: 0258-7025(2004)10-1198-05

# Er<sup>3+</sup> 掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃的 光谱性质和上转换机理

徐时清, 汪国年, 杨中民, 戴世勋, 胡丽丽, 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 研究了 Er<sup>3+</sup> 掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃的吸收光谱和上转换光谱性质, 分析了玻璃中 Er<sup>3+</sup> 的上转换发光机理, 应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Er<sup>3+</sup> 在玻璃中的强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), 自发辐射跃迁几率、荧光分支比和辐射寿命。结果表明, 在 975 nm 抽运光激发下, 观察到强烈的绿光和微弱的红光; 绿光和红光发射是由于双光子吸收过程, 其上转换机理是能量转换(ET)和激发态吸收(ESA)。拉曼光谱分析表明, 对于上转换发光, 玻璃结构中的 F<sup>-</sup> 离子起到重要作用。

**关键词** 材料; 光谱性质; Er<sup>3+</sup> 掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃; 上转换

**中图分类号** TQ 171.1+12 **文献标识码** A

## Spectra Properties and Upconversion Mechanisms of Er<sup>3+</sup>-Doped Heavy Metal Oxyfluoride Germanate Glass

XU Shi-qing, WANG Guo-nian, Yang Zhong-min,

DAI Shi-xun, HU Li-li, JIANG Zhong-hong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,

The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** The absorption and upconversion spectra of Er<sup>3+</sup>-doped heavy metal oxyfluoride germanate glass were investigated, and upconversion mechanisms of Er<sup>3+</sup> in the glass were analyzed. The Judd-Ofelt intensity parameters  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), spontaneous transition probability, fluorescence branching ratio and radiative lifetime  $\tau_{rad}$  of each energy levels for Er<sup>3+</sup> were calculated by Judd-Ofelt theory. The results showed that the intense green and weak red emissions were observed, a two-photon upconversion process was assigned to the green and red emissions, and the possible upconversion mechanisms were involved in excited state absorption and energy transfer between excited Er<sup>3+</sup> ions. Raman spectrum indicated the fluoride ions in the glass network had important influence on upconversion fluorescence.

**Key words** materials; spectra properties; Er<sup>3+</sup>-doped heavy metal oxyfluoride germanate glass; upconversion

## 1 引 言

近年来,随着 980 nm 和 800 nm 发光二极管的商品化,稀土离子<sup>[1]</sup>的上转换发光受到广泛的关注,在彩色显示器、高密度数据存储、海底光通信、检测以及激光医疗等领域有着广泛的应用价值<sup>[2~5]</sup>。许

多三价稀土离子<sup>[6,7]</sup>,如 Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> 和 Nd<sup>3+</sup> 在玻璃基质中可以作为吸收和激发中心。在这些稀土离子中,Er<sup>3+</sup> 离子是最普遍使用的而且也是最有效的一种稀土离子<sup>[8~11]</sup>。由于玻璃基质的声子能量越低,稀土离子的上转换效率越强,因此到目前为止,许多研究者主要把精力集中于氟化物玻

收稿日期:2003-06-19; 收到修改稿日期:2003-09-01

基金项目:国家自然科学基金(60207006 和 60307004)和上海市光科技项目(022261046)资助课题。

作者简介:徐时清(1975—),男,四川绵阳人,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事稀土掺杂激光玻璃和特种玻璃光纤研究。E-mail:shiqingxu75@hotmail.com

璃的研究。然而氧化物玻璃由于具有较好的化学稳定性、热稳定性和光纤拉制特性,在实际应用中比氟化物玻璃更具优势。其中,特别是重金属锗酸盐玻璃具有较低的声子能量和良好的红外透过能力以及较高的折射率,受到广泛关注<sup>[12]</sup>。

在本文中,我们在重金属锗酸盐玻璃中引入 F<sup>-</sup> 离子,制备了一种新的 Er<sup>3+</sup> 掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃,研究了玻璃的吸收光谱, Judd-Ofelt 强度参数,自发辐射跃迁几率,荧光分支比,辐射寿命和上转换发光光谱,分析了上转换发光机理,应用拉曼光谱研究了玻璃的声子能量和分析了 F<sup>-</sup> 离子对上转换发光的影响。

## 2 实验方法

选取 50GeO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> 组份作为研究对象,原料 GeO<sub>2</sub> 和 PbF<sub>2</sub> 均为分析纯,稀土 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纯度为 99.99%, Er<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为  $2.06 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup>。称取混合料 50 g,充分混合,搅拌均匀,放入氧化铝坩埚中于 900~1000℃ 的硅碳棒电炉中加热 30~60 min,将熔融液倒入预热的铁模中,成型后移入退火炉中退火,以 10℃/h 的速度降至室温。将退火后的玻璃研磨、抛光,制成 15 mm×20 mm×3 mm 的三面抛光(两大面和一端面)的样品,用于测试光谱性质。另外,制备一个未掺杂的玻璃作为测试拉曼光谱用。

采用排水失重法测得密度为 6.032 g/cm<sup>3</sup>;采用 V 棱镜法测得折射率为 1.8211;吸收光谱用 PERKIN-ELMER-LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测量,测量范围为 300~1700 nm;上转换光谱采用法国 J-Y 公司的 TIAX550 型荧光光谱仪测试,用 975-nm LD 作为激发源,最大功率为 2 W;拉曼光谱用 FT 型拉曼光谱仪测量,测量范围为 100~1200 cm<sup>-1</sup>。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收光谱与 Judd-Ofelt 理论分析

图 1 为 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的吸收光谱。吸收峰位于 1532, 975, 800, 652, 543, 521, 488, 450, 406 和 378 nm 的峰值,分别对应于从基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 到激发态 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub> 和 <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 的跃迁。每一个吸收峰值均由 Er<sup>3+</sup> 离子激发态能级标示。

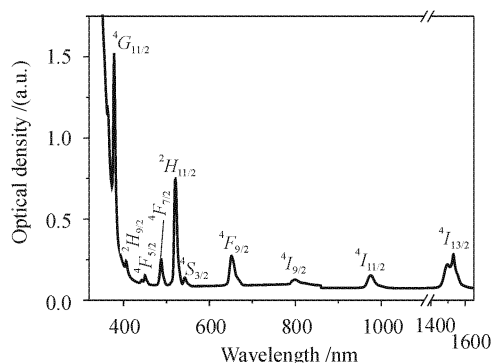


图 1 Er<sup>3+</sup> 掺杂 50GeO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> 玻璃的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of Er<sup>3+</sup>-doped 50GeO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> glass

表 1 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的计算和实验振子强度

Table 1 Experimental and calculated oscillator strengths of Er<sup>3+</sup> in heavy metal oxyfluoride germanate glass

Absorption	Energy / cm <sup>-1</sup>	$f_{\text{exp}} / 10^{-6}$	$f_{\text{cal}} / 10^{-6}$
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	6527	1.640	1.015( $f_{\text{cal}}^{\text{nd}}$ ) + 0.582( $f_{\text{cal}}^{\text{md}}$ )
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10256	0.501	0.421
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	12500	0.351	0.535
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	15337	2.085	2.435
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	18416	0.296	0.359
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	19194	6.739	5.037
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	20492	1.712	1.799
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	22222	0.643	0.434
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	24631	0.715	0.577
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	26455	11.174	8.481

根据吸收光谱和折射率,应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的光谱参数如强度参数  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), 自发辐射跃迁几率,荧光分支比和辐射寿命等<sup>[13,14]</sup>。表 1 所示为 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的计算振子强度 ( $f_{\text{cal}}$ ) 和实验振子强度 ( $f_{\text{exp}}$ ); 计算得到三个强度参数  $\Omega_2 = 1.87 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>,  $\Omega_4 = 1.93 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>,  $\Omega_6 = 0.75 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>。其中  $\Omega_2$  与基质玻璃结构的对称性有关,  $\Omega_6$  的大小与玻璃中 Er—O 键共价性的强弱成反比<sup>[15]</sup>。表 2 所示为 Er<sup>3+</sup> 离子在不同玻璃基质中强度参数的比较,可见 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的  $\Omega_6$  大于锗酸盐、硅酸盐、铝酸盐和磷酸盐玻璃中的  $\Omega_6$ ,但是小于氟磷酸盐、氟化物、碲酸盐和铋酸盐玻璃中的  $\Omega_6$ ,说明重金属氧氟锗酸

盐玻璃中 Er—O 键共价性弱于锗酸盐、硅酸盐、铝酸盐和磷酸盐玻璃,但强于氟磷酸盐、氟化物、碲酸盐和铋酸盐玻璃;从表 2 还可知,Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的  $\Omega_2$  小于其他基质玻璃,说明重金属氧氟锗酸盐玻璃结构的对称性好于其他基质玻璃。表 3 所示为 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的自发辐射跃迁几率 ( $A_{ed}$  和  $A_{md}$  分别为电偶极跃迁几率和磁偶极跃迁几率)、荧光分支比 ( $\beta$ ) 和辐射寿命 ( $\tau_{rad}$ )。由表 3 可知, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的荧光分支比分别为 66.3% 和 92.6%,因此,在 Er<sup>3+</sup> 掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃中可能获得有效的绿光和红光发射。

表 2 Er<sup>3+</sup> 离子在不同基质玻璃中 Judd-Ofelt 强度参数  $\Omega_t (t=2,4,6) (10^{-20} \text{ cm}^2)$  的比较

Table 2 Comparisons of parameters  $\Omega_t (t=2,4,6) (10^{-20} \text{ cm}^2)$  of Er<sup>3+</sup> in different glass hosts

Glass	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
Germanate <sup>[12]</sup>	4.81	1.41	0.48
Fluorophosphate <sup>[16]</sup>	2.91	1.63	1.26
Silicate <sup>[16]</sup>	4.23	1.04	0.61
Aluminate <sup>[16]</sup>	5.60	1.60	0.61
Fluoride <sup>[16]</sup>	2.91	1.27	1.11
Phosphate <sup>[16]</sup>	3.89	1.01	0.55
Tellurite <sup>[17]</sup>	5.05	1.45	1.22
Bismuth <sup>[13]</sup>	3.86	1.52	1.17
50GeO <sub>2</sub> -50PbF <sub>2</sub> glass	1.87	1.93	0.75

表 3 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的自发辐射跃迁几率 A, 荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_{rad}$

Table 3 Predicted spontaneous-radiative transition rates and lifetime of Er<sup>3+</sup> in heavy metal oxyfluoride germanate glass

Transition	Average frequency /cm <sup>-1</sup>	$A_{ed} / \text{s}^{-1}$	$A_{md} / \text{s}^{-1}$	$\beta$	$\tau_{rad} / \text{ms}$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	6527	112.3	62.5	1	5.72
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	10256	129.1		0.660	5.11
$^4I_{13/2}$	3729	18.4	48.2	0.340	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	12500	229.6		0.830	
$^4I_{13/2}$	5973	43.6		0.158	3.61
$^4I_{11/2}$	2244		3.5	0.012	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	15337	2142.7		0.926	
$^4I_{13/2}$	8810	109.2		0.047	0.43
$^4I_{11/2}$	5081	58.9		0.025	
$^4I_{9/2}$	2837	1.9		0.002	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18416	1103.4		0.663	
$^4I_{13/2}$	11889	452.5		0.272	0.60
$^4I_{11/2}$	8160	37.2		0.022	
$^4I_{9/2}$	5916	71.1		0.043	

### 3.2 上转换光谱

图 2 为 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的上转换光谱。在 529 nm 和 551 nm 出现强烈的绿光上转换分别是由于  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁。除了这两个绿光上转换,由于  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁在 657 nm 出现微弱的红光上转换。

上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系为  $I_{UP} \propto I_{IR}^m$  ( $I_{UP}$  为上转换发光强度,  $I_{IR}$  为抽运功率, 即输入红外激光的强度,  $m$  表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数), 得到 975 nm 激光抽运 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃时各谱线所对应的发光强度与抽运功率的对数曲线图, 如图 3 所示。由图 3 可知, 上转换荧光 529, 551 和 657 nm 曲线的斜率分别为 2.14, 2.08 和 1.95, 因此绿光和红光发射

均为双光子吸收过程。

根据能量匹配情况和与抽运功率的依赖关系, 基于 Er<sup>3+</sup> 离子的能级图讨论了 Er<sup>3+</sup> 离子上转换发光机理, 如图 4 所示。在 975 nm 抽运时, 对于绿光, 第一步,  $^4I_{15/2}$  能级上的 Er<sup>3+</sup> 离子通过基态吸收 (GSA) 过程跃迁至  $^4I_{11/2}$  能级; 第二步,  $^4I_{11/2}$  能级上的 Er<sup>3+</sup> 离子基于以下过程跃迁至  $^4F_{7/2}$  能级, 能量转换 (ET)<sup>[3]</sup>:  $^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$ ; 激发态吸收 (ESA):  $^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + \text{a photon} \rightarrow ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$ 。 $^4F_{7/2}$  能级上的 Er<sup>3+</sup> 离子迅速无辐射弛豫至  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2}$  能级。 $^2H_{11/2}$  能级的离子数增加是由于与  $^4S_{3/2}$  能级之间的热平衡振动产生的<sup>[5]</sup>。上述过程产生  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

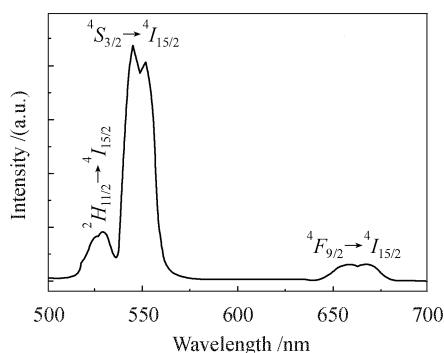


图 2 Er<sup>3+</sup> 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的上转换光谱

Fig. 2 Upconversion fluorescence spectrum of Er<sup>3+</sup> in heavy metal oxyfluoride germanate glass under 975 nm excitation

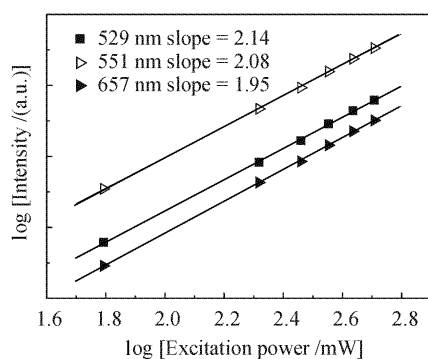


图 3 上转换发光强度与抽运光功率的对数关系

Fig. 3 log-log of upconversion fluorescence intensity as function of excitation power under 975 nm excitation

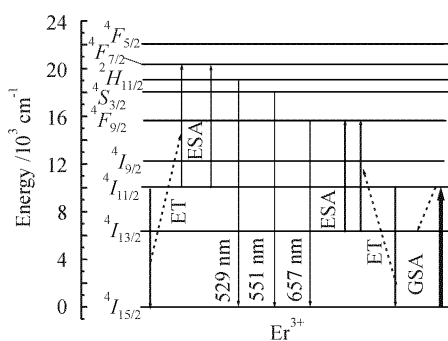


图 4 Er<sup>3+</sup> 离子能级图和可能的上转换机理

Fig. 4 Energy level diagram of Er<sup>3+</sup> and possible upconversion mechanisms

和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁,发出 529 nm 和 551 nm 的绿光。657 nm 的红光是由于 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁,主要基于以下过程:激发态吸收: $^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + \text{a photon} \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ ; 能量转换<sup>[3]</sup>: $^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ 。 $^4I_{13/2}$ 能级

的离子数增加是由于 $^4I_{11/2}$ 能级上的一部分离子无辐射弛豫至 $^4I_{13/2}$ 能级。另外, $^4S_{3/2}$ 能级上的一部分离子无辐射弛豫至 $^4F_{9/2}$ 能级,使 $^4F_{9/2}$ 能级的离子数也增加,从而发出 657 nm 的红光。由于 $^4I_{13/2}$ 能级的一部分离子跃迁至基态 $^4I_{15/2}$ 能级,从而使跃迁到 $^4F_{9/2}$ 能级的离子数减少,因此 657 nm 红光发射较弱。

### 3.3 拉曼光谱

未掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃的拉曼光谱如图 5 所示。由图 5 可知,重金属氧氟锗酸盐玻璃的最大声子能量为 $793 \text{ cm}^{-1}$ ,小于纯 $\text{GeO}_2$ 玻璃。Layne 等<sup>[18]</sup>已研究了稀土离子在氧化物玻璃中的多声子弛豫。各种氧化物玻璃的最大声子能量如下:硼酸盐玻璃 $1350 \text{ cm}^{-1}$ ,磷酸盐玻璃 $1100 \text{ cm}^{-1}$ ,硅酸盐玻璃 $1000 \text{ cm}^{-1}$ ,锗酸盐玻璃 $900 \text{ cm}^{-1}$ 和碲酸盐玻璃 $800 \text{ cm}^{-1}$ 。从上述结果可以推断 $\text{F}^-$ 离子对玻璃结构有重要影响。 $\text{PbF}_2$ 作为玻璃形成体和修饰体进入玻璃结构中,使玻璃结构的非桥氧增多。玻璃中的 $\text{Er}^{3+}$ 离子被更多的非桥氧包围。因此与上述氧化物玻璃相比, $\text{Er}^{3+}$ 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的多声子弛豫率最低,从而使 $\text{Er}^{3+}$ 离子在重金属氧氟锗酸盐玻璃中的上转换效率应最高。

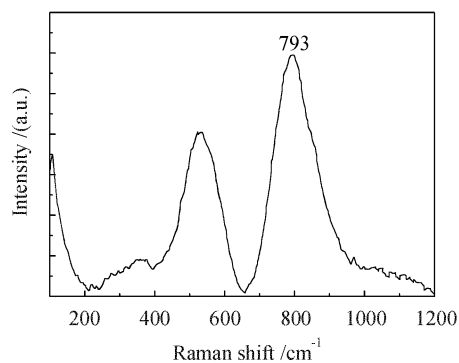


图 5 未掺杂 50GeO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> 玻璃的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of undoped 50GeO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> glass

## 4 结 论

1) 应用 Judd-Ofelt 理论计算得到了 Er<sup>3+</sup> 掺杂重金属氧氟硅酸盐玻璃的强度参数 $\Omega_2 = 1.87 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ , $\Omega_4 = 1.93 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ 和 $\Omega_6 = 0.75 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ ,说明重金属氧氟锗酸盐玻璃中 Er-O 键共价性弱于锗酸盐、硅酸盐、铝酸盐和磷酸盐玻璃,但强于氟磷酸盐、氟化物、碲酸盐和铋酸盐玻璃。

2) 在 975 nm 抽运光激发下,Er<sup>3+</sup> 掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃发出明亮的 529 nm 和 551 nm 绿

光和微弱的 657 nm 红光。通过对上转换发光机理分析发现,由双光子吸收过程激发得到绿光和红光,其上转换机理是能量转换和激发态吸收。

### 参 考 文 献

- 1 C. Li, C. Song, S. Li *et al.*. Experimental investigation of photoluminescence spectra of Yb<sup>3+</sup> sensitized Er<sup>3+</sup> doped glass samples in series [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(11):664~667
- 2 A. S. Oliverira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped heavy metal Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub> glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(1):604~606
- 3 L. H. Huang, X. R. Liu, W. Xu *et al.*. Infrared and visible luminescence properties of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions codoped Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> glass under 978 nm diode laser excitation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(11):5550~5553
- 4 Y. Wang, J. Ohwaki. High-efficiency infrared-to-visible upconversion of Er<sup>3+</sup> in BaCl<sub>2</sub> [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(2):1272~1278
- 5 Z. Pan, S. H. Morgan, A. Loper *et al.*. Infrared to visible upconversion in Er<sup>3+</sup>-doped-lead-germanate glass: Effects of Er<sup>3+</sup> ion concentration [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(9):4688~4692
- 6 S. Xu, Z. Yang, G. Wang *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er<sup>3+</sup>-doped lead oxyfluorosilicate glass [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(9):544~546
- 7 Z. Liu, C. Qi, S. Dai *et al.*. Spectra and laser properties of Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>:phosphate glasses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(1):37~40
- 8 K. Soga, H. Inoue, A. Makishima. Calculation and simulation of spectroscopic properties for rare earth ions in chloro-fluorozirconate glasses [J]. *J. Non-Cry. Solids*, 2000, **274**:69~74
- 9 H. Higuchi, M. Takahashi, Y. Kawamoto. Optical transitions and frequency upconversion emission of Er<sup>3+</sup> ions in Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(1):19~27
- 10 E. Snoeks, G. N. Van den Hoven, A. Polman. Optimization of an Er-doped silica glass optical waveguide amplifier [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1996, **32**(9):1680~1684
- 11 H. Lin, E. Y. B. Pun, X. R. Liu. Er<sup>3+</sup>-doped Na<sub>2</sub>O • Cd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> glass for infrared and upconversion applications [J]. *J. Non-Cry. Solids*, 2001, **283**:27~33
- 12 H. Lin, E. Y. B. Pun, S. Q. Man *et al.*. Optical transitions and frequency upconversion of Er<sup>3+</sup> ions in Na<sub>2</sub>O • Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> glasses [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, **18**(5):602~609
- 13 Xu Shiqing, Yang Zhongmin, Dai Shixun *et al.*. Spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of Er<sup>3+</sup>-doped heavy metal oxyfluoride silicate glass [J]. *J. the Chinese Rare Earth Society*, 2003, **21**(2):137~142  
徐时清,杨中民,戴世勋等.掺Er<sup>3+</sup>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
- 14 Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(2):210~215  
杨建虎,戴世勋,胡丽丽等. Er<sup>3+</sup>和Yb<sup>3+</sup>共掺碲酸盐玻璃的光谱性质[J].光学学报,2003,**23**(2):210~215
- 15 S. Tanabe. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass [J]. *J. Non-Cry. Solids*, 1999, **259**:1~9
- 16 X. Zou, T. Izumitani. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er<sup>3+</sup>-doped glasses [J]. *J. Non-Cry. Solids*, 1993, **162**:68~80
- 17 R. Rolli, K. Gatterer, M. Wachtler *et al.*. Optical spectroscopy of lanthanide ions in ZnO-TeO<sub>2</sub> glasses [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, **57**:2009~2017
- 18 C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, **16**(1):10~20