

文章编号: 0258-7025(2006)08-1117-05

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 Bi₂O₃-GeO₂-Na₂O 玻璃的上转换发光

陆龙君^{1,2}, 聂秋华^{1,2}, 徐铁峰^{1,2}, 戴世勋^{1,2}, 沈祥^{1,2}

(¹ 宁波大学信息科学与工程学院, ² 宁波市新型功能材料及其制备科学实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 浙江 宁波 315211)

摘要 研究了不同 Er³⁺/Yb³⁺ 掺杂比 46Bi₂O₃-44GeO₂-10Na₂O(B₄₆G₄₄N₁₀) (摩尔分数) 玻璃的吸收光谱、红外吸收光谱和上转换光谱性质, 分析了玻璃中 Yb³⁺ 敏化 Er³⁺ 的上转换发光机制。测试了 Er³⁺ 离子在不同 Yb³⁺ 浓度下玻璃中的上转换荧光强度, 得到最佳的掺杂质量比 Er³⁺:Yb³⁺ = 1:6。计算了在 980 nm 激发下 Er₂O₃ 质量分数为 0.5% 和 Yb₂O₃ 质量分数为 3.0% 的 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃的绿光上转换效率为 2.27 × 10⁻⁴。比较了不同基质材料玻璃的上转换效率, 结果表明 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃是一种良好的上转换基质材料。

关键词 材料; 发光机制; 铋锗酸盐玻璃; 上转换效率

中图分类号 TQ 171.73⁺⁵ **文献标识码** A

Upconversion Emission of Er³⁺/Yb³⁺-Codoped Bi₂O₃-GeO₂-Na₂O Glasses

LU Long-jun^{1,2}, NIE Qiu-hua^{1,2}, XU Tie-feng^{1,2}, DAI Shi-xun^{1,2}, SHEN Xiang^{1,2}

(¹ Faculty of Information Science and Engineering, ² State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract The absorption spectra, infrared (IR) absorption spectra and upconversion fluorescence spectra of a series of Er³⁺/Yb³⁺-codoped 46Bi₂O₃-44GeO₂-10Na₂O (B₄₆G₄₄N₁₀) glasses were investigated, and upconversion luminescence mechanisms of Yb³⁺ sensitize Er³⁺ were analyzed. Upconversion fluorescence intensities of Yb³⁺ sensitize Er³⁺ were measured, the optimal doping ratio of Er³⁺ and Yb³⁺ was 1:6 for this glass, which resulted in the strongest upconversion fluorescence intensities. An upconversion efficiency of 2.27 × 10⁻⁴ was calculated for green emission from the B₄₆G₄₄N₁₀ glass with 0.5 wt.-% Er₂O₃, and 3.0 wt.-% Yb₂O₃ pumped by 980 nm. Results indicated that this kind of bismuth glasses might be potential materials for developing upconversion optical devices.

Key words materials; luminescence mechanism; bismuth-germanate glasses; upconversion efficiency

1 引 言

蓝绿激光在信息处理、光存储、彩色显示、光电子和医疗诊断上有着巨大的应用前景, 而稀土离子掺杂材料的上转换发光是实现短波长固体激光器蓝绿激光输出的解决方案之一^[1~3]。因此, 稀土离子掺杂材料的上转换发光受到了广泛的重视, 并成为发光学中的一个研究热点^[3~6]。Er³⁺ 离子在可见波

段有重要的蓝光、绿光和红光发射, 分别对应着 Er³⁺ 的 ⁴F_{7/2} → ⁴I_{15/2}, (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}) → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 能级跃迁, 并且 Er³⁺ 的 ⁴I_{15/2} → ⁴I_{9/2} 和 ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} 跃迁吸收刚好对应着商用化的 800 nm 和 980 nm 半导体激光器。丰富的可见光谱和廉价的激发源使 Er³⁺ 离子作为上转换活性离子得到了广泛的关注^[4]。但 Er³⁺ 离子在 980 nm 和 800 nm 处吸

收稿日期: 2006-02-24; 收到修改稿日期: 2006-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(60207006), 浙江省自然科学基金(601011)和浙江省科技厅(2005C31014, 2006C21082)资助项目。

作者简介: 陆龙君(1982—), 男, 浙江丽水人, 宁波大学硕士研究生, 主要从事特种光纤研究。E-mail: lonelu@163.com

导师简介: 聂秋华(1954—), 男, 宁波大学教授, 博士生导师, 长期从事光纤通信技术的研究。E-mail: nqhaa@nbu.edu.cn

收都很弱,影响了 Er^{3+} 离子对激发光的吸收和上转换发光效率。研究发现, Yb^{3+} 离子在 980 nm 波段的吸收截面大约是 Er^{3+} 离子的 10 倍^[6], 通过引入 Yb^{3+} 充当敏化剂可提高 Er^{3+} 离子的抽运效率, 但 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺系统存在最佳掺杂比例的问题^[6,7]。

上转换发光的基质材料一般要求声子能量低、化学稳定性好、成纤性能好、稀土离子溶解度高等^[6,8,9]。铋锗酸盐玻璃具有较宽的红外透过区域、稀土离子溶解性好、较低的声子能量(约 739 cm^{-1})和较高的折射率, 被认为是制作光学器件的理想基质材料^[10,11]。研究稀土离子在铋锗酸盐玻璃中的上转换发光也是一个热点, 如 H. Sun 等^[12]研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 玻璃中的上转换发光; Kassab 等^[11]研究了 Er^{3+} 在 $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 玻璃中的上转换发光现象。另据文献^[13]报道, $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 玻璃的拉曼(Raman)光谱显示随着 Na_2O 含量的增加, 其最大声子能量单调降低。本文在 $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃系统中适当加入 Na_2O , 有望降低玻璃的最大声子能量并降低玻璃的熔制温度; 本文研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $46\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}44\text{GeO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ (摩尔分数)玻璃组成下的吸收、红外吸收和上转换发光特性, 分析了 Yb^{3+} 浓度对 Er^{3+} 上转换发光的影响以及相应的上转换发光机制, 并计算了 980 nm 激发下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $46\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}44\text{GeO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ 玻璃的绿光上转换效率。

2 实 验

玻璃摩尔组分为 $46\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}44\text{GeO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ 外掺 $0.5(\text{Er}_2\text{O}_3)\text{-}w(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ ($w = 0, 0.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0$, 为质量分数, 以下简称 $\text{B}_{46}\text{G}_{44}\text{N}_{10}$)。所用原料均为分析纯。按上述配比选取原料 10 g, 经充分搅拌后, 加入 30 mL 的刚玉坩锅中, 置于 $1100\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中熔化 30 min, 然后将熔融态的液体倒入预热的铁模中, 成型后移入退火炉中退火, 在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近保温 2 h 后, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降温至室温。将退火后的玻璃研磨抛光, 制成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的样品。

用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试玻璃的吸收光谱, 测量范围为 $400\sim 2000 \text{ nm}$ 。用法国 Jobin Yvon 公司的 TRIAX550 型荧光光谱仪测试样品的上转换荧光光谱, 用 980 nm 激光二极管(LD)作为抽运源。用 SHIMADZU FTIR-8400S 型仪器测量玻璃的红外

吸收光谱, 范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用韩国 SAIRON 公司 SPA-Lite 型棱镜耦合仪测量折射率, 光源选用 632.8 nm He-Ne 激光器, 折射率为 2.176。采用排水失重法测量密度。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱性质

图 1 为不同 Yb^{3+} 浓度掺杂下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{B}_{46}\text{G}_{44}\text{N}_{10}$ 玻璃样品的吸收光谱。位于 1532 nm, 800 nm, 652 nm, 544 nm 和 520 nm 的吸收峰值分别对应于 Er^{3+} 从基态 $^4I_{15/2}$ 到激发态 $^4I_{13/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 的跃迁。如图 1 所示, 随着 Yb_2O_3 含量的增加, 在 980 nm 附近的吸收明显增强, 说明高浓度的 Yb^{3+} 离子有利于提高对 980 nm 激发光的吸收。

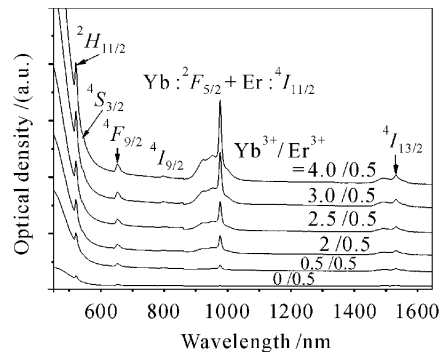


图 1 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{B}_{46}\text{G}_{44}\text{N}_{10}$ 玻璃的吸收谱

Fig. 1 Absorption spectra of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{B}_{46}\text{G}_{44}\text{N}_{10}$ glass

3.2 红外吸收光谱

图 2 为 $\text{B}_{46}\text{G}_{44}\text{N}_{10}$ 玻璃样品在 $400\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱。由图可知, $\text{B}_{46}\text{G}_{44}\text{N}_{10}$ 玻璃的红外吸收谱主要有三部分组成: 1) 470 cm^{-1} 处的峰值对应着 Bi-O-Bi 或者 O-Ge-O 的伸缩振动; 2) 570 cm^{-1} 处的峰值对应着 Ge-O-Ge 的伸缩振动^[10,11]; 3) 738 cm^{-1} 处的吸收峰归因于玻璃中 $[\text{GeO}_4]$ 四面体结构单元^[10]。由红外吸收光谱得到 $\text{B}_{46}\text{G}_{44}\text{N}_{10}$ 玻璃的最大振动能量应在 738 cm^{-1} 附近, 这与文献^[10]的结果相似。与此对应的 $\text{B}_{46}\text{G}_{44}\text{N}_{10}$ 玻璃最大声子能量应在 738 cm^{-1} 左右, 小于 $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 玻璃的 751 cm^{-1} ^[12] 和 $99.5[x\text{GeO}_2\text{-(}1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3]\text{-}0.5 \text{ MnO}$ 玻璃 $x = 40$ 时的 743 cm^{-1} ^[10], 以及硅酸盐(约 1000 cm^{-1}), 锗酸盐

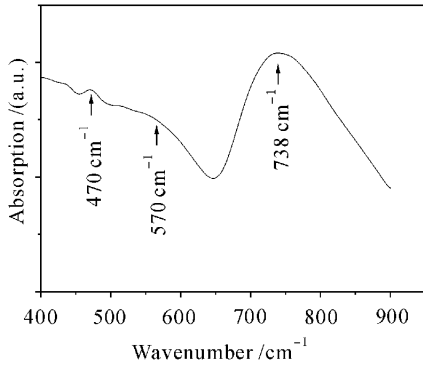


图 2 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃的红外吸收谱

Fig. 2 Infrared spectrum of B₄₆G₄₄N₁₀ glass

(约 900 cm⁻¹) 和硝酸盐(约 800 cm⁻¹)^[14,15]。可以预测 Er³⁺ 在 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃中有较强的上转换发射。

3.3 上转换发光及其机制分析

在 980 nm 激发下,不同 Yb³⁺ 浓度敏化下 Er³⁺ 在 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃中的上转换荧光光谱如图 3 所示。由图 3 可见,在 500~700 nm 范围内主要有 3 处上转换荧光,依次为 526 nm (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}), 547 nm (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) 和 657 nm (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2})。可以看出,Er³⁺ 的上转换发光强度与 Yb³⁺ 的浓度关系密切,随 Yb₂O₃ 浓度增加,上转换绿光(526 nm 和 547 nm)和红光(657 nm)的发光强度都有明显的加强。在 Yb³⁺ 质量分数为 3.0% 时,上转换发光强度最大。此后绿光和红光强度都明显下降。说明此时已经有大量 Er³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子之间存在 ⁴I_{11/2} (Er³⁺) → ²F_{5/2} (Yb³⁺) 的后向能量转移^[16]。

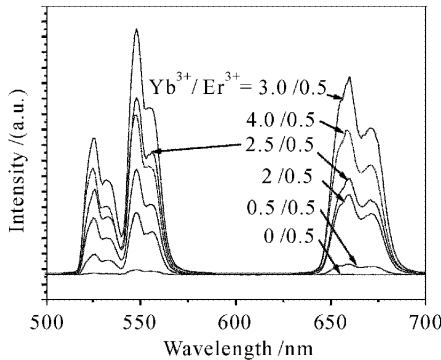


图 3 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃在 980 nm 抽运激发下的上转换荧光谱

Fig. 3 Upconversion fluorescence spectra of Er³⁺/Yb³⁺-codoped B₄₆G₄₄N₁₀ glasses under 980 nm excitation

上转换发光强度 I_{up} 与抽运激光功率 I_{IR} 之间的关系为 I_{up} ∝ I_{IR}^m, 式中 I_{IR} 即输入红外激光的强度, m

表示发射一个可见光子所需吸收的红外光子数目。图 4 为 980 nm 激光激发下 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃绿光和红光的发射强度与抽运功率的对数关系曲线。由图 4 可知,样品的上转换荧光 526 nm, 547 nm 和 657 nm 曲线的斜率分别为 2.04, 1.94 和 1.83。可以推断上转换绿光和红光均为双光子吸收过程。

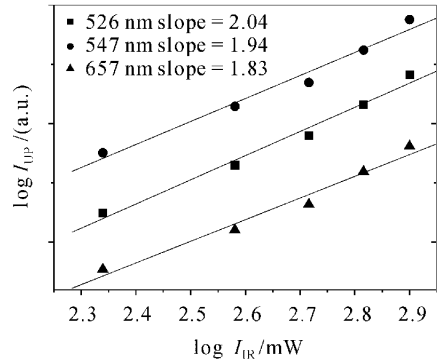


图 4 上转换荧光强度与 980 nm 抽运功率间的对数关系 Fig. 4 log-log of upconversion fluorescence intensity as function of excitation power under 980 nm excitation

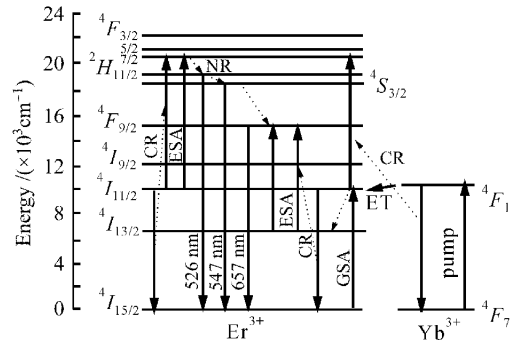


图 5 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃样品中 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 的能级

Fig. 5 Energy levels of Er³⁺ and Yb³⁺ in B₄₆G₄₄N₁₀ glasses

根据吸收光谱、能量匹配情况和与抽运激光功率的依赖关系,基于 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 的能级图,对 Er³⁺ 的上转换发光机制进行讨论,如图 5 所示。对于上转换绿光,主要由 3 个过程使 Er³⁺ 发生了上转换现象^[17,18]: 1) Er³⁺ 和 Yb³⁺ 间发生能量传递过程,表示为 ²F_{5/2} (Yb³⁺) + ⁴I_{11/2} (Er³⁺) → ²F_{7/2} (Yb³⁺) + ⁴F_{7/2} (Er³⁺), 即处在激发态 ²F_{5/2} 的 Yb³⁺ 跃迁到基态 ²F_{7/2} 释放出的光子被处于激发态 ⁴I_{11/2} 的 Er³⁺ 吸收后跃迁到更高能量的激发态 ⁴F_{7/2}。2) Er³⁺ 的 ⁴I_{11/2} 能级的激发态吸收(ESA)为 ⁴I_{11/2} (Er³⁺) + a photon → ⁴F_{7/2} (Er³⁺), 由于 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃的声子

能量小(约738 cm⁻¹),所以 Er³⁺的 ⁴I_{11/2} 能级的荧光寿命较长,Er³⁺有可能进一步吸收抽运光跃迁到 ⁴F_{7/2} 能级。3) 处于 ⁴I_{11/2} 能级的 Er³⁺之间的合作上转换过程: ⁴I_{11/2} (Er³⁺) + ⁴I_{11/2} (Er³⁺) → ⁴F_{7/2} (Er³⁺) + ⁴I_{15/2} (Er³⁺),处于 ⁴F_{7/2} 能级上的 Er³⁺通过非辐射跃迁快速弛豫到邻近的 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 能级,再通过自发辐射跃迁到基态分别发出526 nm和547 nm的绿光。位于657 nm的红光主要由 ⁴F_{9/2} 能级上的 Er³⁺辐射跃迁到基态产生。处于 ⁴F_{9/2} 能级的 Er³⁺形成的可能原因有:1) ⁴S_{3/2} 能级到 ⁴F_{9/2} 能级的无辐射跃迁;2) Er³⁺的 ⁴I_{13/2} 能级的激发态吸收: ⁴I_{13/2} (Er³⁺) + a photon → ⁴F_{9/2} (Er³⁺);3) 处于 ⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2} 能级 Er³⁺之间发生交叉弛豫(CR)过程 ⁴I_{13/2} + ⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2} + ⁴F_{9/2}。

在稀土掺杂玻璃的上转换发光中,上转换效率 η 是一个重要参数^[19]

$$\eta = P_{\text{emit}}^{\text{visible}} / P_{\text{abs}}^{\text{IR}}, \quad (1)$$

这里 $P_{\text{emit}}^{\text{visible}}$ 为上转换发光功率, $P_{\text{abs}}^{\text{IR}}$ 为被吸收的入射光功率。为了简化测试手段,研究者通常对比上转换发光和488 nm激发下的荧光强度来定义 Er³⁺ 离子的上转换效率^[19,20]

$$\eta = \eta_a \left(\frac{P_{\text{abs}}^{\text{visible}}}{P_{\text{abs}}^{\text{IR}}} \right) \left(\frac{I_{\text{emit}}^{\text{upconverted}}}{I_{\text{emit}}^{\text{direct}}} \right), \quad (2)$$

其中 $\eta_a = \tau_{\text{exp}} / \tau_R$ 为量子效率。对上转换绿光来说, τ_{exp} 是直接激发下(488 nm)测得的 ⁴S_{3/2} 能级荧光寿命, τ_R 是该能级的辐射寿命,可由乍得-奥菲尔特

(Judd-Ofelt)理论计算得到。这里 $\tau_{\text{exp}} = 260 \mu\text{s}$, $\tau_R = 2.84 \text{ ms}$, 计算得到 $\eta_a(^4\text{S}_{3/2}) = 9.1\%$ 。 $P_{\text{abs}}^{\text{visible}}$ 和 $I_{\text{emit}}^{\text{direct}}$ 分别为玻璃样品在直接激发下(488 nm)吸收的光功率及其发光强度, $P_{\text{abs}}^{\text{IR}}$ 和 $I_{\text{emit}}^{\text{upconverted}}$ 分别为玻璃样品在近红外或红光波段抽运时吸收的光功率及其上转换发光强度。 $P_{\text{abs}}^{\text{IR}}$, $P_{\text{abs}}^{\text{visible}}$ 可由入射激光功率、相应的吸收系数和样品厚度计算得到。为了比较相同功率,不同波长激发下玻璃的发光强度,采用日本分光公司 FP-6600 型荧光光谱仪测试玻璃的绿光发射光谱,激发光波长分别为488 nm和980 nm,测量范围为 500~700 nm。在入射光功率密度约为 270 W/cm²时,计算得到掺有质量分数0.5%Er³⁺和3.0%Yb³⁺的 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃样品的上转换绿光效率 $\eta = 6.1 \times 10^{-2}$ 。

值得注意的是,为了比较不同材料的上转换发光效率,需要采用特定的抽运光强度(1 W/cm²)或对上转换效率进行标准化处理^[21],得到标准化效率(Standardized efficiency) η_s

$$\eta_s = \eta / \rho_{\text{emit}}, \quad (3)$$

其中 ρ_{emit} 为入射光功率密度。相对于入射光功率密度1 W/cm²,标准化效率 $\eta_s = 2.27 \times 10^{-4}$ 。表1^[19,20]比较了 Er³⁺ 在各种玻璃基质中的上转换发光效率。由表可知 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃的上转换发光效率低于氟化物玻璃,但明显高于硅酸盐、锗酸盐和碲锗酸盐玻璃,是一种较为理想的上转换重金属氧化物玻璃材料。

表 1 不同基质下掺 Er³⁺ 玻璃的上转换效率

Table 1 Upconversion efficiencies of Er³⁺ doped glasses for different base materials

Glass	B ₄₆ G ₄₄ N ₁₀	Tellurium-Germanate ^[20]	Germanate ^[20]	Fluoride ^[19]	Silicate ^[19]
Doping ions	Er ³⁺ /Yb ³⁺	Er ³⁺	Er ³⁺	Er ³⁺	Er ³⁺ /Yb ³⁺
Wavelength /nm	547	547	547		
Standardized efficiency η_s	2.27×10^{-4}	3.1×10^{-6}	0.79×10^{-6}	1.3×10^{-3}	2×10^{-7}

4 结 论

制备了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 46Bi₂O₃-44GeO₂-10Na₂O 系列样品玻璃,在980 nm激光二极管抽运下可获得较强的绿光和红光上转换发光。绿光和红光上转换均为双光子吸收过程。通过改变 Yb³⁺ 浓度发现,随 Yb³⁺ 浓度的增加,Yb³⁺对 Er³⁺的能量转移过程增强,B₄₆G₄₄N₁₀玻璃的上转换发光也随之增强。Yb³⁺质量分数达到3.0%后,上转换发光明显减弱,原因可能为 ⁴I_{11/2} (Er³⁺) → ²F_{5/2} (Yb³⁺) 的后

向能量转移已占据主导地位。在 Er³⁺/Yb³⁺ 质量比约为 1/6 时,B₄₆G₄₄N₁₀玻璃在980 nm激发下的绿光上转换效率为 2.27×10^{-4} 。通过对不同基质材料玻璃的上转换效率进行比较,认为 B₄₆G₄₄N₁₀ 玻璃是一种良好的上转换基质材料,具有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- Song Feng, Chen Xiaobo, Zhang Guangyin. Upconversion fiber lasers doped with rare-earth ions [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 1997, 36(5): 1~5
宋 峰, 陈晓波, 张光寅. 掺稀土离子的上转换光纤激光器[J].

- 激光与光电子学进展, 1997, **36**(5):1~5
- 2 Ning Yongqiang, Yuan Guang, Li Shuwei *et al.*. A review of blue-green laser [J]. *Physics*, 1995, **24**(4):200~207
宁永强, 元光, 李树玮等. 蓝绿光激光器现状[J]. *物理*, 1995, **24**(4):200~207
 - 3 E. Snitzer, R. Woodcock. Yb³⁺-Er³⁺ glass laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1965, **6**(3):45~46
 - 4 H. Lin, E. Y. B. Pun, S. Q. Man *et al.*. Optical transitions and frequency upconversion of Er³⁺ ions in Na₂O-Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glasses [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, **18**(5):602~609
 - 5 S. F. Collins, G. W. Baxter, S. A. Wade *et al.*. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes; Theoretical analysis and experimental validation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(9):4649~4654
 - 6 M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue *et al.*. Effect of Yb³⁺ doping on upconversion emission intensity and mechanism in Er³⁺/Yb³⁺-codoped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(11):6143~6149
 - 7 Zhang Liyan, Wen Lei, Hu Lili. Spectroscopic and laser properties of Yb³⁺:Er³⁺ co-doped fluorophosphate glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(10):1397~1400
张丽艳, 温磊, 胡丽丽. Yb³⁺:Er³⁺共掺氟磷酸盐玻璃的发光和激光性能[J]. *光学学报*, 2004, **24**(10):1397~1400
 - 8 Setsuhisa Tanabe, Shigeo Yoshii, Kazuyuki Hirao *et al.*. Upconversion properties, multiphonon relaxation, and local environment of rare-earth ions in fluorophosphates glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(9):4620~4625
 - 9 Masanori Shojiya, Masahide Takahashi, Ryoji Kanno *et al.*. Upconversion luminescence of Er³⁺ in chloride glasses based on ZnCl₂ or CdCl₂ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(15):1874~1876
 - 10 L. Baia, T. Iliescu, S. Simon *et al.*. Raman and IR spectroscopic studies of manganese doped GeO₂-Bi₂O₃ glasses [J]. *J. Mol. Struct.*, 2001, **599**(1):9~13
 - 11 L. R. P. Kassab, A. de Oliveira Preto, W. Lozano *et al.*. Optical properties and infrared-to-visible upconversion in Er³⁺-doped GeO₂-Bi₂O₃ and GeO₂-PbO-Bi₂O₃ glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**:3468~3475
 - 12 Hongtao Sun, Liyan Zhang, Junjie Zhang *et al.*. Green and red upconversion luminescence in ytterbium-sensitized erbium-doped novel lead-free germanium-bismuth-lanthanum glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**:2361~2364
 - 13 Hideo Yamada, Kazuo Kojima. Upconversion fluorescence in Er³⁺-doped Na₂O-GeO₂ glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **259**:57~62
 - 14 Alexander A. Kharlamov, Rui M. Almeida, Jong Heo. Vibrational spectra and structure of heavy metal oxide glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **202**(3):233~240
 - 15 Xu Shiqing, Wang Guonian, Yang Zhongmin *et al.*. Spectra properties and upconversion mechanisms of Er³⁺-doped heavy metal oxyfluoride germanate glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(10):1198~1202
徐时清, 汪国年, 杨中民等. Er³⁺掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃的光谱性质和上转换机理[J]. *中国激光*, 2004, **31**(10):1198~1202
 - 16 Bor-Chyuan H. Wang, Shibin Jiang, Tao Luo *et al.*. Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er³⁺ and Yb³⁺/Er³⁺-doped phosphate glasses [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2000, **17**(5):833~839
 - 17 A. S. Oliverira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto *et al.*. Frequency upconversion in Er³⁺/Yb³⁺ codoped chalcogenide glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(7):753~755
 - 18 D. F. de Sousa, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell *et al.*. Er³⁺:Yb³⁺ codoped lead fluorindogallate glasses for mid infrared and upconversion applications [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(5):2502~2507
 - 19 R. S. Quimby, M. G. Drexhage, M. J. Suscavage. Efficient frequency upconversion via energy transfer in fluoride glasses [J]. *Electron. Lett.*, 1987, **23**(1):32~34
 - 20 Zhengda Pan, Steven H. Morgan, Keith Dyer *et al.*. Host-dependent optical transitions of Er³⁺ ions in lead-germanate and lead-tellurium-germanate glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(12):8906~8913
 - 21 Hai Lin, Gerald Meredith, Shibin Jiang *et al.*. Optical transitions and visible upconversion in Er³⁺ doped niobic tellurite glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(1):186~191