#### doi: 10.3788/LOP47.111601

# Sm<sup>3+</sup>离子掺杂重金属镓酸盐玻璃荧光特性研究

# 赵睿途 刘文华 张 杰 赵 昕 林 海 李长敏

(大连工业大学无机非金属材料研究所,辽宁大连 116034)

**摘要** 采用高温固相熔融法制备了 Sm<sup>3+</sup> 掺杂重金属镓酸盐玻璃。求得 Sm<sup>3+</sup> 的 Judd-Ofelt 参数  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  和  $\Omega_6$  分别 为  $3.00 \times 10^{-20}$ ,  $5.19 \times 10^{-20}$  和  $1.69 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>, 计算了 Sm<sup>3+</sup> 在可见和近红外区的自发辐射跃迁概率、荧光分支 比和辐射寿命等光谱参数。488 nm 蓝绿光激发下, 在可见区检测到峰值波长位于 534,564,601,648 和 710 nm 的 荧光发射带,分别对应<sup>4</sup> F<sub>3/2</sub>→<sup>6</sup> H<sub>5/2</sub>,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 的辐射跃迁。近红外 区 960,1038 和 1185 nm 的发射带被记录到,分别归属于 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ 的辐射跃迁,其中 位于光通讯低损耗波段的 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ 跃迁辐射的最大受激发射截面为  $6.09 \times 10^{-23}$  cm<sup>2</sup>。

关键词 材料;重金属镓酸盐玻璃;多通道辐射跃迁;荧光光谱;钐离子

中图分类号 TQ171;O433 OCIS 160.5690 300.6170 140.3380 文献标识码 A

# Fluorescence Property of Sm<sup>3+</sup> in Heavy-Metal-Gallate Glasses

Zhao Ruitu Liu Wenhua Zhang Jie Zhao Xin Lin Hai Li Changmin

 $(Institute\ of\ Inorganic\ Nonmetal\ Materials\ ,\ Dalian\ Polytechnic\ University\ ,$ 

Dalian, Liaoning 116034, China)

**Abstract**  $\text{Sm}^{3+}$ -doped heavy-metal-gallate glasses are fabricated by the high-temperature solid melting method. The Judd-Ofelt parameters  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , and  $\Omega_6$  are  $3.00 \times 10^{-20}$ ,  $5.19 \times 10^{-20}$ , and  $1.69 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>, respectively. Then the radiative transition probabilities, fluorescence branching ratios, and radiative lifetime are calculated. Under the excitation of 488 nm bluish-green light, the fluorescence bands centered at 534, 564, 601, 648, and 710 nm are observed, corresponding to the transitions of  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ , and  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ , respectively. The emission bands with the peaks at 960, 1038, and 1185 nm are recorded in near infrared region, which are attributed to the transitions of  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ , and  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ , respectively. The observed  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$  infrared emission lies in the low-loss window of telecommunication system, and the maximum value of stimulated emission cross-section for this transition is  $6.09 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ .

Key words materials; heavy-metal-gallate glass; multi-channel radiative transition; fluorescence spectrum; samarium ion

# 1 引 言

稀土发光材料在日常照明、彩色显示、光存储和光通讯方面有着广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>,提高稀土发光材料的光学性能始终是人们关注的热点<sup>[4~11]</sup>。在稀土离子中,Sm<sup>3+</sup>具有丰富的辐射跃迁通道,是一种重要的激活剂<sup>[12]</sup>。影响稀土离子发光效率的一个重要原因是基质材料的振动能量<sup>[13,14]</sup>,具有较低声子能量的基质可以降低非辐射弛豫的速率,有利于提高发射能级的量子效率。

氧化物玻璃由于具有更高的机械强度、热稳定性和化学稳定性,能在恶劣的环境中使用,因而备受关注。 在氧化物玻璃组分中添加重金属元素可提高玻璃的透明度和折射率,降低玻璃的声子能量<sup>[15]</sup>,同时有助于

作者简介:赵睿途(1987一),男,硕士研究生,主要从事光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: zhaoruitu@hotmail.com

导师简介:李长敏(1956—),女,教授,主要从事光电子材料与器件等方面的研究。E-mail: wjs@dlpu.edu.cn

收稿日期: 2010-07-01; 收到修改稿日期: 2010-07-21

基金项目:国家自然科学基金(60977014)及辽宁省教育厅高等学校科学研究基金(2009A087)资助课题。

提高稀土离子发射能级的量子效率,实现高效的荧光发射,因此利用其设计新型光学功能材料的潜力很大。

本文制备了 Sm<sup>3+</sup>掺杂的重金属镓酸盐玻璃,测得 Sm<sup>3+</sup>吸收光谱,通过 Judd-Ofelt 理论计算出 Sm<sup>3+</sup>的 强度参数,自发辐射跃迁概率,荧光分支比和辐射寿命。测试了玻璃的发射光谱和荧光衰减曲线,并对 Sm<sup>3+</sup>掺杂重金属镓酸盐玻璃的可见和近红外发射光谱特性进行了表征。

### 2 样品制备与测试

 $Sm^{3+}$ 掺杂重金属镓酸盐玻璃(LKBPBG)摩尔组分为 Li<sub>2</sub>O:K<sub>2</sub>O:BaO:PbO:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4:5:5:15: 41:30,所用化学药品为高纯 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,BaCO<sub>3</sub>,PbO,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。稀土离子以高纯氧化物 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 引入,掺杂浓度为玻璃基质质量分数的 0.5%。将充分混匀后的药品放入铂金坩埚,于 250 ℃预热 2 h 后, 在 950 ℃电阻炉中熔融 20 min,然后将熔融的玻璃倒在冷铝板上,在 250 ℃退火 3 h,之后随炉冷却至室温。 将获得的玻璃样品进行切片和双面抛光进行光谱测试。

根据阿基米德原理测得玻璃样品的密度为 $\rho$ =7.660 g·cm<sup>-3</sup>,Sm<sup>3+</sup>在玻璃样品中的离子数密度为 1.316×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>。采用 Metricon 2010 棱镜耦合仪测得玻璃样品在 632.8 nm 和 1536 nm 波长下的折射率 分别为 2.28136 和 2.18766。玻璃样品在其他波长的折射率可由柯西公式导出。Sm<sup>3+</sup>掺杂 LKBPBG 玻璃 的差热曲线通过 WCR-2D 型差热分析仪测得,玻璃样品的吸收光谱由 P-E UV-VIS-NIR Lambda 19 分光光 度计测定,可见发射光谱和近红外荧光光谱分别通过配有 PMT 928 和 NIR PMT 探测器的 Jobin Yvon Fluorolog-3 光谱仪记录 (CW 氙灯作为激发源)。样品的荧光衰减曲线测试则是在相同测量条件下,将抽运 光源改为脉冲氙灯。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 LKBPBG 玻璃热学性质

图 1 为 Sm<sup>3+</sup> 掺杂 LKBPBG 玻璃的差热曲线,玻璃 的转变温度  $T_g$  和析晶起始温度  $T_x$  分别为 305.7 和 370.8 ℃。 $T_x$  与  $T_g$  之差( $\Delta T$ )是一个指标性参数,可用 于分析玻璃热稳定性和光纤拉制特性, $\Delta T$  越大表明玻 璃的热稳定较好,更适合于光纤的拉制。LKBPBG 玻璃 的  $\Delta T$  为 65.1 ℃,表明 LKBPBG 玻璃的热稳定和抗析 晶能力适中,具备光纤拉制的潜质。

Sm<sup>3+</sup>掺杂 LKBPBG 玻璃的吸收光谱如图 2 所示。



#### 3.2 吸收光谱

图 1 Sm<sup>3+</sup> 掺杂 LKBPBG 玻璃的差热曲线 Fig. 1  $f_{DTA}$  trace of Sm<sup>3+</sup>-doped LKBPBG glasses

在 800~2200 nm 范围内观测到 8 个峰值位于 947,1082,1234,1381,1488,1532,1593 和 1925 nm 的吸收带, 分别对应基态<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>到各激发态<sup>6</sup>F<sub>11/2</sub>,<sup>6</sup>F<sub>9/2</sub>,<sup>6</sup>F<sub>7/2</sub>,<sup>6</sup>F<sub>5/2</sub>,<sup>6</sup>F<sub>3/2</sub>,<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>,<sup>6</sup>F<sub>1/2</sub>和<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>的跃迁,激发态光谱项标于 吸收谱线上方。

通过吸收光谱,稀土离子的4f<sup>n</sup>电子组态的辐射跃迁可以根据Judd-Ofelt理论进行拟合。与其他三价稀土离子不同的是,对于Sm<sup>3+</sup>而言,Judd-Ofelt强度参数分为短波区和长波区两类拟合值<sup>[16]</sup>。由于LKBPBG玻璃中Sm<sup>3+</sup>的吸收多在长波区,本文在计算时排除了通常属短波区的947 nm吸收峰,进而获得Sm<sup>3+</sup>在长波区的强度参数。

拟合得到的理论振子强度和实验振子强度之间的均方根误差由下式求得

$$\delta_{\rm rms} = \left[\sum_{i=1}^{N_{\rm tran}} \frac{(P_{\rm cal-i} - P_{\rm exp-i})^2}{N_{\rm tran} - N_{\rm para}}\right]^{1/2},\tag{1}$$

式中 $N_{\text{tran}}$ 和 $N_{\text{para}}$ 分别为跃迁的数目和所要确定参数的个数, $P_{\text{cal-i}}$ , $P_{\text{exp-i}}$ 分别为理论振子强度和实验振子强度。计算出的均方根误差为 $\delta_{\text{rms}} = 1.7 \times 10^{-7}$ ,表明计算过程可靠性较高。

导出的 Sm<sup>3+</sup> 掺杂 LKBPBG 玻璃的 Judd-Ofelt 参数 Ω<sub>2</sub>, Ω<sub>4</sub> 和 Ω<sub>6</sub> 分别为 3.00×10<sup>-20</sup>, 5.19×10<sup>-20</sup> 和

1.69×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>。 $\Omega_2$  与玻璃基质的非对称性和共价性 有关,Sm<sup>3+</sup>掺杂 LKBPBG 玻璃中 $\Omega_2$  大于其在硅酸盐和 磷酸盐玻璃中的值<sup>[17,18]</sup>,说明 Sm<sup>3+</sup>掺杂 LKBPBG 玻璃 中具有较高的非对称性和较强的共价性。

利用 Sm<sup>3+</sup>的 Judd-Ofelt 参数和约化矩阵元的平方, 依据下式求出  $|(S,L)J\rangle | (S',L')J\rangle$ 能级的自发辐射 跃迁概率

$$A_{\rm rad}[(S,L)J;(S',L')J'] = A_{\rm ed} + A_{\rm md} = \frac{64\pi^4 v^3}{3h(2I+1)} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\rm ed} + n^3 S_{\rm md} \right],$$
(2)

式中  $A_{\text{ed}}$  和  $A_{\text{md}}$  分别为电偶极和磁偶极的自发辐射几率,  $S_{\text{ed}}$  与  $S_{\text{md}}$  分别为电偶极和磁偶极振子强度,表示如下



图 2 Sm<sup>3+</sup>掺杂 LKBPBG 玻璃的吸收光谱 Fig. 2 Absorption spectrum of Sm<sup>3+</sup>-doped LKBPBG glasses

$$S_{\rm ed} = e^{2} \sum_{t=2,4,6} \Omega_{t} \left| \langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S',L')J' \rangle \right|^{2},$$
(3)

$$S_{\rm md} = \frac{e^2 h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \sum_{\iota=2,4,6} \Omega_\iota \left| \langle (S,L)J \parallel L + 2S \parallel (S',L')J' \rangle \right|^2.$$
(4)

荧光分支比β和发射寿命τ<sub>rad</sub>可分别表示为

$$\beta [(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{A [(S,L)J;(S',L')J']}{\sum_{S',L',J'} A [(S,L)J;(S',L')J']},$$
(5)

$$\tau_{\rm rad} = \left\{ \sum_{S',L',J'} A \left[ (S,L)J; (S',L')J' \right] \right\}^{-1}.$$
(6)

Sm<sup>3+</sup>掺杂 LKBPBG 玻璃的自发辐射跃迁概率  $A_{rad}$ ,荧光分支比 β 和发射寿命  $\tau_{rad}$ 列于表 1。<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>J</sub> (J = 5/2, 7/2 和 9/2)的自发辐射跃迁概率分别为 86,501 和 428 s<sup>-1</sup>,高于 Sm<sup>3+</sup>掺杂的硅酸盐和磷酸盐玻 璃<sup>[17,18]</sup>。其对应于近红外区的辐射跃迁<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>F<sub>J</sub> (J = 5/2, 7/2 和 9/2)的自发辐射跃迁概率分别为 15,6 和 5 s<sup>-1</sup>,远大于 Sm<sup>3+</sup>掺杂的碲酸盐玻璃和硼酸盐玻璃<sup>[19,20]</sup>。(2)式表明, $A_{rad}$ 与玻璃基质的折射率密切相 关,折射率大的玻璃,其  $A_{rad}$ 的值也就相对较大。Sm<sup>3+</sup>掺杂 LKBPBG 玻璃的折射率较传统的硅酸盐和硼酸 盐玻璃高近 50%<sup>[17,20]</sup>,因此,该玻璃体系中  $A_{rad}$ 值较大,具备发射较强荧光的能力。

表 1 Sm<sup>3+</sup>掺杂 LKBPBG 玻璃的自发辐射跃迁概率、荧光分支比和辐射寿命

Table 1 Predicted spontaneous radiative transition rates, fluorescence branching ratios and radiative

lifetime of Sm <sup>3</sup>	+ -doped	LKBPBG	glasses
-----------------------------	----------	--------	---------

Transition	Energy $/cm^{-1}$	$A_{ m ed}/{ m s}^{-1}$	$A_{ m md}/{ m s}^{-1}$	$A_{ m rad}/{ m s}^{-1}$	$\beta$ / $\%$	$ au_{ m rad}/\mu{ m s}$
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}F_{11/2}$	7205	1.50	0	1.50	0.13	832
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	8498	5.34	0	5.34	0.45	
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	9945	4.72	1.29	6.01	0.50	
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	10812	12.50	2.54	15.04	1.25	
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	11301	0.71	1.47	2.18	0.18	
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{15/2}$	11322	0.71	0	0.71	0.06	
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}$	11546	6.71	0	6.71	0.56	
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{13/2}$	12831	12.18	0	12.18	1.01	
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{11/2}$	14237	137.52	0	137.52	11.44	
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$	15559	427.84	0	427.84	35.59	
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	16765	460.68	40.05	500.73	41.65	
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}$	17809	37.98	48.36	86.34	7.18	

#### 3.3 发射光谱

Sm<sup>3+</sup> 掺杂 LKBPBG 玻璃的可见区发射光谱如图 3 所示。在 500~750 nm 波段观测到 5 个发射峰,其中 564,601 和 648 nm 的 3 个较强荧光峰,分别对应<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>,  ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{7/2} \pi^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ 的辐射跃迁。

534 和 710 nm 两个较弱的荧光发射,分别归属于  ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2} \pi {}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{11/2}$ 的辐射跃迁。

477 nm 激发下, Sm<sup>3+</sup>的 601 nm 发射的荧光衰减曲 线如图 3 所示,荧光寿命实验值  $\tau_{exp} = 457 \ \mu s_{\circ}^4 G_{5/2}$ 能级 的量子效率为

$$\eta_q = au_{
m exp}/ au_{
m rad}$$
, (7)

式中 rad 是计算辐射寿命。得到4G5/2 能级的量子效率为 55%,远高于 LBTAF 玻璃<sup>[21]</sup>,与 PbO-GeO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玻璃的值接近<sup>[22,23]</sup>,表明 LKBPBG 玻 璃中 Sm<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>能级具备较高的荧光发射效率。

Sm<sup>3+</sup>的红外发射已在硫卤族玻璃中观测到,但是这 种现象在氧化物玻璃中较为罕见。Sm<sup>3+</sup> 掺杂 LKBPBG 玻 璃中观测峰值波长位于 960,1038 和 1185 nm 的 3 个红外 荧光发射带,对应4G5/2→6F5/2,4G5/2→6F7/2和4G5/2→6F9/2 的辐射跃迁,如图 4 所示,其中峰值为 1185 nm 的荧光带 位于光通讯系统的低损耗波段。1185 nm 发射带的受激发 射截面可通过如下 Fuchtbauer-Ladenburg (FL)公式计算

$$\sigma_{\rm e} = \frac{A_{\rm rad}}{8\pi cn^2} \times \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\left[\lambda I(\lambda) d\lambda\right]},\tag{8}$$

式中 $n, A_{rad}$ 和 $I(\lambda)$ 分别为玻璃的折射率、自发辐射跃迁 概率和荧光发射强度。计算得到的发射截面示于图 4, 该发射带的最大发射截面为 6.09×10<sup>-23</sup> cm<sup>2</sup>, 荧光半峰 全宽为 40 nm。其受激发射截面低于已实用化的 Er<sup>3+</sup>和 Tm<sup>3+</sup>等稀土掺杂光学材料,但LKBPBG 玻璃中 Sm<sup>3+</sup>有 Fig. 4 Near-infrared fluorescence spectrum and the 效的红外荧光发射为研发新波段的光学放大器提供了新 思路。





Fig. 3 Visible emission spectrum and fluorescence decay curve of the 4G5/2 level of Sm3+-doped LKBPBG glasses



图 4 Sm<sup>3+</sup> 掺杂 LKBPBG 玻璃近红外荧光光谱与 受激发射截面

stimulated emission cross-section profile of Sm<sup>3+</sup>-doped LKBPBG glasses

#### 4 结 论

本文制备了  $Sm^{3+}$  掺杂重金属镓酸盐玻璃,根据 Judd-Ofelt 理论拟合了  $Sm^{3+}$ 的强度参数  $\Omega_2$ , $\Omega_4$  和  $\Omega_6$ 。 较大的 Ω₂ 值表明了 Sm<sup>3+</sup> 所处环境具有较高的非对称性与较强的共价性。进一步计算了 Sm<sup>3+</sup> 在可见区和 近红外区的自发辐射跃迁概率、荧光分支比和辐射寿命等光谱参数。在可见区范围内检测到峰值波长位于 534,564,601,648 和 710 nm 的荧光发射,分别对应<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>,<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>,<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>,<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> 和4G5/2→6H11/2的跃迁辐射。在近红外区记录到 960,1038 和 1185 nm 的发射谱带,分别归属于 <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>F<sub>7/2</sub>和<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>F<sub>9/2</sub>的辐射跃迁,1185 nm的荧光发射带位于光通讯系统的低损耗波段, 其最大发射截面为 6.09×10<sup>-23</sup> cm<sup>2</sup>。重金属氧化物玻璃中 Sm<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>能级丰富的跃迁辐射有望应用于新 波段光电子器件的研发。

#### 文 献 考

1 Li Chenxia, Xu Shiqing, Ye Renguang et al.. Optical properties of Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> glass-ceramic [J]. Acta Optica Sinica, 2010, **30**(4): 1085~1087

李晨霞,徐时清,叶仁广 等. Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 掺杂的微晶玻璃发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, 30(4): 1085~1087

2 Zhang Junjie, Hu Lili, Jiang Zhonghong, Rare earth ions doped multi-component glass fibers[J]. J. Chin. Ceram. Soc., 2007, 35(S1): 60~65

张军杰,胡丽丽,姜中宏.稀土离子掺杂的多组分玻璃光纤[J]. 硅酸盐学报,2007,35(S1):60~65

- 3 F. Song, S. J. Liu, Z. H. Wu *et al.*. Determination of the thermal loading in laser-diode-pumped erbium-ytterbiumcodoped phosphate glass microchip laser[J]. J. Opt. Soc. Am. B, 2007, **24**(9): 2327~2332
- 4 Z. C. Yang, S. H. Huang, S. Z. Lv *et al.*. Radiative transition quantum efficiency of <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> and <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> states of trivalent erbium ion in oxyfluoride tellurite glass[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **343**(1~3): 154~158
- 5 J. F. Li, X. L. Wang, H. G. Yang *et al.*. Ultraviolet upconversion emission from ZBLAN glass doped with Tm<sup>3+</sup> ions [J]. *Physica B*, 2007, **392**(1~2): 251~254
- 6 Y. S. Xu, D. P. Chen, Q. Zhang *et al.*. Two-photon excited red upconversion luminescence of thulium ions doped GeS<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CsI glass[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **472**(1 $\sim$ 3): 104 $\sim$ 106
- 7 X. B. Chen, Y. F. Wang, Z. F. Song *et al.*. Multiphoton ultraviolet and visible upconversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glass[J]. *Opt. Commun.*, 2007, **277**(2): 335~341
- 8 W. P. Qin, C. Y. Cao, L. L. Wang *et al.*. Ultraviolet upconversion fluorescence from <sup>6</sup>D<sub>J</sub> of Gd<sup>3+</sup> induced by 980 nm excitation[J]. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(19): 2167~2169
- 9 D. W. Wang, S. H. Huang, F. T. You *et al.*. Scintillation properties of YPO<sub>4</sub>: RE (RE=Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> or Nd<sup>3+</sup>)[J]. *Chin. Phys. C*, 2009, **33**(11): 1019~1022
- 10 H. W. Song, S. Z Lu, S. L. E et al.. Fluorescence properties of divalent and trivalent europium ions in aluminosilicate glasses[J]. J. Appl. Phys., 2002, 91(5): 2959~2964
- 11 J. H. Yang, L. Y. Zhang, L. Wen *et al.*. Optical transitions and upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped halide modified tellurite glasses[J]. J. Appl. Phys., 2004, 95(6): 3020~3026
- 12 X. L. Liang, Y. X Yang, C. F. Zhu *et al.*. Luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-Sm<sup>3+</sup> codoped glasses for white light emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(9): 0911041~0911043
- 13 H. Yu, K. D. Zhou, K. Chen *et al.*. Investigation of the crystallization process in oxyfluoride glass ceramics codoped with Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>[J]. J. Non-Cryst. Solids, 2008, 354(30): 3649~3652
- 14 G. F. Yang, T. Li. Broadband 1. 53 μm emission in Er<sup>3+</sup>-doped Ga-Bi-Pb-Ge heavy metal oxide glasses[J]. J. Rare Earth., 2008, **26**(6): 924~927
- 15 Z. H. Jiang, J. H. Yang, S. X. Dai. Optical spectroscopy and gain properties of Nd<sup>3+</sup>-doped oxide glasses[J]. J. Opt. Soc. Am. B, 2004, 21(4): 739~743
- 16 V. Venkatramu, P. Babu, C. K. Jaysankar et al.. Optical spectroscopy of Sm<sup>3+</sup> ions in phosphate and fluorophosphates glasses[J]. Opt. Mater., 2007, 29(11): 1429~1439
- 17 K. Annapurna, R. N. Dwivedi, A. Kumar *et al.*. Temperature dependent luminescence characteristics of Sm<sup>3+</sup>-doped silicate glass[J]. Spectrochim. Acta A, 1999, 56A(1): 103~109
- 18 M. Seshadri, K. V. Rao, J. L. Rao *et al.*. Spectroscopic and laser properties of Sm<sup>3+</sup> doped different phosphate glasses [J]. J. Alloy. Compd., 476(1~2): 263~270
- 19 A. Kumar, D. K. Rai, S. B. Rai. Optical properties of Sm<sup>3+</sup> ions doped in tellurite glass[J]. Spectrochim. Acta A, 2003, 59(5): 917~925
- 20 H. Lin, D. L. Yang, G. S. Liu *et al.*. Optical absorption and photoluminescence in Sm<sup>3+</sup>-and Eu<sup>3+</sup>-doped rare-earth borate glasses[J]. J. Lumin., 2005, 113(1~2): 121~128
- 21 B. C. Jamalaidh, J. S. Kumar, A. M. Babu *et al.*. Photoluminescence properties of Sm<sup>3+</sup> in LBTAF glasses[J]. J. Lumin., 2009, **129**(4): 363~369
- 22 M. Jayasimhadri, E. J. Cho, K. W. Jang *et al.*. Spectroscopic properties and Judd-Ofelt analysis of Sm<sup>3+</sup> doped lead-germanate-tellurite glasses[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41(17): 1~7
- 23 R. Praveena, V. Venkatramu, P. Babu *et al.*. Fluorescence spectroscopy of Sm<sup>3+</sup> ions in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses[J]. *Physica B*, 2008, **403**(19~20): 3527~3534