

文章编号: 0253-2239(2006)02-0225-5

# Yb<sup>3+</sup> 敏化 Tm<sup>3+</sup> 掺杂氧卤碲酸盐玻璃的上转换发光研究\*

徐时清<sup>1,2</sup> 黄俊<sup>1</sup> 张丽艳<sup>1</sup> 赵士龙<sup>1</sup> 王宝龄<sup>1</sup> 胡丽丽<sup>2</sup> 姜中宏<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国计量学院信息工程学院光电材料与器件研究所, 杭州 310018)  
(<sup>2</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要:** 研究了 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度对 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氧卤碲酸盐玻璃的上转换发光的影响, 分析了上转换发光机理。结果发现, 通过 980 nm 的激光二极管激发, 在室温下同时观察到强烈的蓝光(475 nm)和微弱的红光(649 nm), 分别是由于 Tm<sup>3+</sup> 离子<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 和<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 跃迁产生的; 上转换机理分析表明, 上转换蓝光和红光都是由于双光子吸收过程。随 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度增加, Yb<sup>3+</sup> 离子寿命降低, Yb<sup>3+</sup> 到 Tm<sup>3+</sup> 的能量转移效率增加, 上转换蓝光和红光强度先增加, 在 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 3 时达到最大, 然后降低。分析认为, Yb<sup>3+</sup> 的浓度猝灭主要是由于<sup>3</sup>H<sub>4</sub>(Tm<sup>3+</sup>)→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>)反向能量转移的结果。结果表明 Yb<sup>3+</sup> 敏化 Tm<sup>3+</sup> 掺杂氧卤碲酸盐玻璃是一种上转换蓝光激光器的潜在基质材料。

**关键词:** 光学材料; 上转换发光; 氧卤碲酸盐玻璃; Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺

中图分类号: TQ171.1+12 文献标识码: A

## Investigation on Upconversion Luminescence of Yb<sup>3+</sup>-Sensitized Tm<sup>3+</sup>-Doped Oxyhalide Tellurite Glasses

Xu Shiqing<sup>1,2</sup> Huang Jun<sup>1</sup> Zhang Liyan<sup>1</sup> Zhao Shilong<sup>1</sup> Wang Baoling<sup>1</sup>  
Hu Lili<sup>2</sup> Jiang Zhonghong<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Information Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018)  
(<sup>2</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract:** The effects of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration on upconversion luminescence spectra of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped oxyhalide tellurite glasses were studied, and upconversion luminescence mechanism of Yb<sup>3+</sup> sensitize Tm<sup>3+</sup> in oxyhalide tellurite glasses was analyzed. The results showed that intense blue (475 nm) and weak red (649 nm) emission corresponding to the <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> and <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> transitions of Tm<sup>3+</sup>, respectively, were simultaneously observed at room temperature under 980 nm laser diode (LD) excitation. Upconversion mechanism analysis showed that a two-photon upconversion process is assigned to the blue and red emission; with increasing Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration, the lifetime of Yb<sup>3+</sup> decreases, the energy transfer efficiency of Yb<sup>3+</sup> to Tm<sup>3+</sup> increases, upconversion blue and red emission intensities first increase, reach its maximum at molar ratio 3 of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration, and then decrease. It is considered that the concentration quenching of Yb<sup>3+</sup> is due to energy back-transfer of <sup>3</sup>H<sub>4</sub>(Tm<sup>3+</sup>)→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>). The results showed that Yb<sup>3+</sup>-sensitized Tm<sup>3+</sup>-doped oxyhalide tellurite glasses can be used as a kind of potential host materials for upconversion blue lasers.

**Key words:** optical materials; upconversion luminescence; oxyhalide tellurite glasses; Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped

### 1 引 言

蓝绿光波段激光在高密度数据存储、海底通信、

大屏幕显示、检测、尤其是激光医疗等领域有着广泛的应用价值<sup>[1~4]</sup>。如在光盘存储中,用短波长的蓝

\* 国家自然科学基金(60508014, 50502030)资助课题。

作者简介: 徐时清(1975~),男,四川绵阳人,中国计量学院副研究员,博士,主要从事稀土掺杂玻璃和光纤的研究。

E-mail: shiqingxu@cjlu.edu.cn

收稿日期: 2005-03-04; 收到修改稿日期: 2005-06-01

绿色激光替代红光“读写头”,可将现有的光盘容量提高约 4 倍;在激光打印设备中,蓝绿色激光可以提高打印速度和分辨力;蓝绿色激光因其对海水的极佳穿透能力而成为水下传输的窗口等等。通过上转换方法获得蓝绿光波段激光具有以下优点<sup>[5]</sup>:1)可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退;2)不需要严格的相位匹配,对激发波长的稳定性要求不高;3)输出波长具有一定的可调谐性。另外,上转换发光更有利于简单、廉价及结构紧凑小型激光器系统的发展。与掺稀土晶体相比,玻璃对掺入的稀土离子的种类和数量的限制较小,具有制造周期短、易于加工、输出波长多、可调谐范围宽等优点。在稀土离子中, $\text{Tm}^{3+}$  由于能够获得较强的上转换蓝光而受到广泛重视<sup>[6,7]</sup>。利用稀土离子发光实现蓝绿光输出一个急需解决的问题是基质材料的选择<sup>[8]</sup>。具有低声子能量的玻璃能够降低由于多声子弛豫引起的无辐射跃迁,提高上转换发光。因此目前利用上转换方法获得蓝绿波段激光均为氟化物或氯化物基质玻璃,但是氟化物和氯化物玻璃的稳定性和机械强度差、抗激光损伤阈值低、工艺制作困难等缺点使得它们在实际应用中遇到了很多困难。寻求一种合适的基质材料,对于实现高效蓝绿光发光以至于获得实际应用显得非常必要。

$\text{Tm}^{3+}$  即使在很低的浓度下,荧光猝灭就很严重<sup>[9]</sup>。在共掺  $\text{Yb}^{3+}$  情况下,随  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的提高,对  $\text{Tm}^{3+}$  荧光的猝灭增强较缓。然而,在  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺玻璃系统中,仍然会发生荧光猝灭。文献<sup>[10]</sup>研究了基质成份对  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺氧卤碲酸盐(TFCB)玻璃热稳定性和上转换发光的影响,发现  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺 TPCFB 玻璃具有较低的声子能量、较好的析晶稳定性和较强的上转换发光强度。为了在  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺氧卤碲酸盐(TFCB)玻璃系统中,获得更好的发光性能,本文研究了  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  浓度对  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺 TFCB 玻璃上转换发光的影响。

## 2 实验方法

选取摩尔比  $y(\text{TeO}_2) : y(\text{PbF}_2) : y(\text{PbCl}_2) : y(\text{PbBr}_2) : y(\text{Tm}_2\text{O}_3) : y(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 60 : 10 : 20 : 10 : 0.1 : x$  的 TFCB $_x$ , (摩尔比  $x = 0.5, 1, 2, 3$  和 4, 按照  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  浓度从小到大依次被命名为 TFCB1、TFCB2、TFCB3、TFCB4 和 TFCB5) 组份作为研究对象。所用原料均为分析纯,其中稀土  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的摩尔分数为 99.99%。称取混合料 50 g,

充分混合,搅拌均匀,放入有盖的氧化铝坩埚中于 700~800 °C 的硅碳棒电炉中,在  $\text{N}_2$  气氛下保温 20~40 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 °C/h 的速度降温至室温。将退火后的玻璃研磨、抛光,制成 10 mm × 20 mm × 2 mm 的两大面抛光样品,用于测试光谱性质。

上转换光谱测试采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试,用 980 nm 激光二极管(LD)作为激发源,最大功率为 2 W;能级寿命也采用 980 nm 激光二极管作为激发源,寿命大小可直接由示波器读出。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

图 1 为  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺 TFCB4 玻璃上转换发光光谱。由图 1 可知,通过 980 nm 激光二极管激发,在室温下可同时观察到蓝光(475 nm)和红光(649 nm),分别对应于  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  和  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  跃迁。从图 1 还可以看出,与蓝光(475 nm)的发光强度相比,红光(649 nm)的激发强度相当微弱。另外,需要特别指出的是  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺 TFCB4 玻璃上转换蓝光非常强,当激发功率低于 50 mW 时,仍能观察到上转换蓝光。图 2 为  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  摩尔比对  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺 TFCB $_x$  玻璃上转换发光强度的影响,由图 2 可知,随  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  摩尔比增加,上转换蓝光(475 nm)和红光(649 nm)的发光强度先增加,当  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  摩尔比为 3 时达到最大,然后降低。

$\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Tm}^{3+}$  的能量转移效率( $\eta$ )的可以通过下式计算<sup>[3]</sup>:

$$\eta = 1 - \tau_{\text{Yb}} / \tau_{\text{Yb}}^0, \quad (1)$$

式中  $\tau_{\text{Yb}}$  和  $\tau_{\text{Yb}}^0$  分别为  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺 TFCB $_x$  玻璃

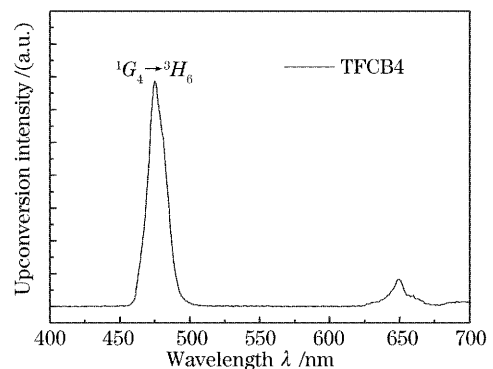


图 1  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺 TFCB4 玻璃上转换发光光谱  
Fig. 1 Upconversion luminescence spectra of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped TFCB4 glass

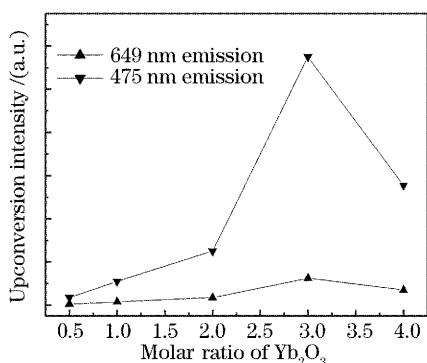


图 2 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度对 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TFCB<sub>x</sub> 玻璃上转换发光强度的影响

Fig. 2 Effect of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration on upconversion luminescence intensity of Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>-codoped TFCB<sub>x</sub> glasses

和 Yb<sup>3+</sup> 单掺 TFCB<sub>x</sub> 玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 离子<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级的荧光寿命。图 3 为 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度对 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TFCB<sub>x</sub> 玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 离子<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级的荧光寿命和 Yb<sup>3+</sup> 到 Tm<sup>3+</sup> 的能量转移效率的影响。由图 3 可知, 随 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比增加, Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TFCB<sub>x</sub> 玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 离子<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级寿命单调下降, Yb<sup>3+</sup> 到 Tm<sup>3+</sup> 的能量转移效率首先提高很快, 当 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比大于 3 后增加趋势减小。

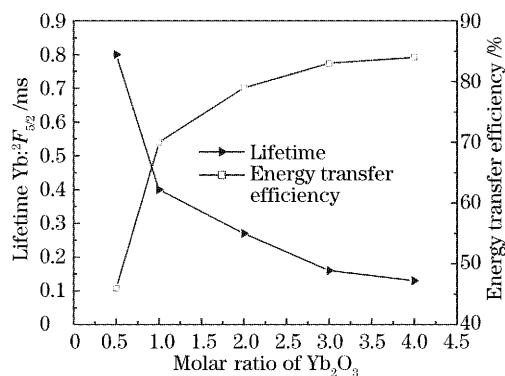


图 3 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比对 Yb<sup>3+</sup> 离子<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级寿命和 Yb<sup>3+</sup> 到 Tm<sup>3+</sup> 能量转移效率的影响

Fig. 3 Effect of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration on energy transfer efficiency and the lifetimes of Yb<sup>3+</sup> in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped TFCB<sub>x</sub> glasses

Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 共掺 TFCB<sub>4</sub> 玻璃上转换发光强度与抽运功率的依赖关系, 如图 4 所示。由图 4 可知, 在双对数坐标下, 对应的蓝光(475 nm)和红光(649 nm)的斜率分别为 2.7 和 2.6, 表明蓝光(475 nm)和红光(649 nm)都是三光子吸收过程<sup>[3]</sup>。

在 980 nm 激光二极管激发下, Yb<sup>3+</sup> 离子被激发至<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级, 之后通过多步的能量传递把 Tm<sup>3+</sup>

离子抽运到<sup>3</sup>F<sub>4</sub>、<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 和<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级。由于 Yb<sup>3+</sup> 离子能级结构与 Tm<sup>3+</sup> 离子之间具有一定的能量失配度, 因此 Yb<sup>3+</sup> 离子与 Tm<sup>3+</sup> 离子之间的能量转移 (ET) 过程是以声子辅助能量转移 (PET) 方式进行, 如图 5 所示。这种机理可以表示为<sup>[11]</sup>

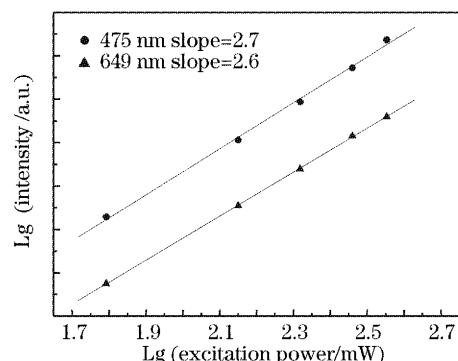
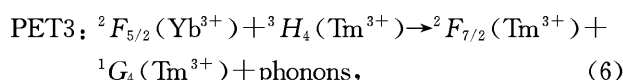
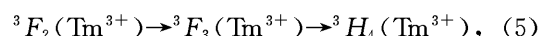
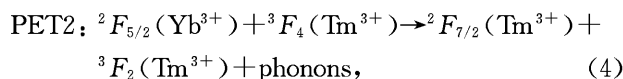
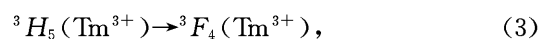
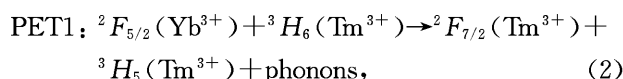


图 4 Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 共掺 TFCB<sub>4</sub> 玻璃上转换光强度与抽运功率的依赖关系

Fig. 4 Dependence of upconversion fluorescence intensity on excitation power for Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped TFCB<sub>4</sub> glass

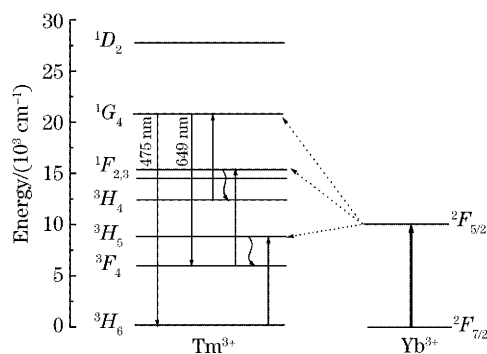


图 5 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 离子的能级和上转换过程

(3) 式和 (5) 式表示 Tm<sup>3+</sup> 离子的无辐射弛豫。在<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级的离子辐射跃迁到基态<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 能级发出 475 nm 的蓝光。部分<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级的离子辐射跃迁到<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级发出 649 nm 的红光, 可能<sup>1</sup>G<sub>4</sub> →<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 跃迁的几率较小, 因此 649 nm 的红光的发光强度较小。

从上述机理可知,上转换蓝光( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁)和红光( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  跃迁)为三光子吸收过程。这与图 4 所表示的上转换发光强度与抽运功率的关系是一致的。

这三步能量转移(PET1, PET2 和 PET3)的效率是与相应跃迁的能量失配度  $\Delta E$  相关的。 $\Delta E$  可以从  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺 TFCB4 玻璃的吸收光谱计算得出。表 1 给出了  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺 TFCB4 玻璃的计算结果。从表 1 可以看出相对于 TFCB 玻璃  $730\text{ cm}^{-1}$  的声子能量<sup>[10]</sup>, PET1, PET2 和 PET3 的  $\Delta E$  值都是较小的。

表 1  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺 TFCB4 玻璃的声子辅助能量转移  $\Delta E$  值和交叉弛豫

Table 1 Cross relaxation and the  $\Delta E$  value of phonon-assisted energy transfer in  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$ -codoped TFCB4 glass

Upconversion energy transfer	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	Cross relaxation	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$
PET1	1943	$^1G_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_2$	496
PET2	1011	$^1G_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_3$	1009
PET3	1129	$^1G_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3H_5 + ^3H_4$	513
* PET4	1431	$^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$	915

\* PET4 is energy back-transfer

稀土离子在玻璃中,尤其是在结构无序性较大的重金属氧卤玻璃(有较大的斯塔克分裂值<sup>[12]</sup>)中,  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  有较大的能级展宽,因此  $Yb^{3+}$  离子  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  发射与  $Tm^{3+}$  离子相应吸收的能量间隔可能是部分交叠的。这也使得实际的能量失配度  $\Delta E$  比表 1 中的数值还要小。PET1、PET2 和 PET3 过程在重金属氧卤碲酸盐玻璃中就具有较高的能量转移效率,通过 980 nm 激光二极管激发  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺 TFCB 玻璃能获得较强的蓝光和红光上转换发光。

Wright 通过速率方程模型推导出  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  系统在抽运功率不是很大的情况下,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁上转换荧光强度分别有如下关系<sup>[11]</sup>:

$$I \propto \phi^3 N_{Yb}^3 N_{Tm}, \quad (7)$$

式中  $N_{Yb}$  和  $N_{Tm}$  分别为  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  离子的浓度,  $\phi$  为抽运激光功率密度。Wright 在得到上述关系时,做了一些近似:来自  $^3F_4$ 、 $^3H_4$  和  $^1G_4$  的跃迁被忽略,  $^3F_2$  能级仅仅无辐射弛豫到  $^3H_4$  能级。上面的关系式表明在 980 nm 激光二极管抽运下,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁上转换过程是三光子吸收过程,这与我们的实验结果是一致的。但是按照 Wright 的关系式,这个荧光强度三次方依赖于  $Yb^{3+}$  离子浓度,但在我们的实

验中并没有观察到这种关系(如图 2 所示)。

在  $\phi$  和  $N_{Tm}$  不变的情况下,当  $Yb^{3+}$  离子浓度不大时,随着  $Yb^{3+}$  离子浓度增加, PET1, PET2 和 PET3 能量转移效率将因  $Yb^{3+}$  与  $Tm^{3+}$  间距离的减小而增加,  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺 TFCBx 玻璃的上转换发光强度增加。当  $Yb^{3+}$  增加到一定浓度后,在  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺 TFCBx 玻璃中这两个上转换发光强度都开始减小。在  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺 TFCBx 玻璃中,  $Yb^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度约为摩尔比 3。分析认为,  $Yb^{3+}$  离子的这种浓度猝灭效应主要是由于  $^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  反向能量转移的结果(与表 1 中 PET4 一致)。图 6 为  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺 TFCBx 玻璃中  $Tm^{3+} : ^3H_4$  能级寿命与  $Yb^{3+}$  离子浓度的关系,随  $Yb^{3+}$  离子浓度增加,  $^3H_4$  能级寿命减小,这也证实了  $^3H_4(Tm^{3+}) + ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^3H_6(Tm^{3+})$  反向能量转移的存在。随  $Yb^{3+}$  离子浓度增加,反向能量转移作用增强。因此更高浓度的  $Yb^{3+}$  离子掺杂可能会使  $^3H_4$  能级离子布居数减少。由 PET3[(6)式]过程可知,反向能量转移在减少  $^3H_4$  能级离子布居数的同时也同样影响着  $^1G_4$  能级离子布居数,因此这两个上转换发光都存在  $Yb^{3+}$  离子的浓度猝灭。

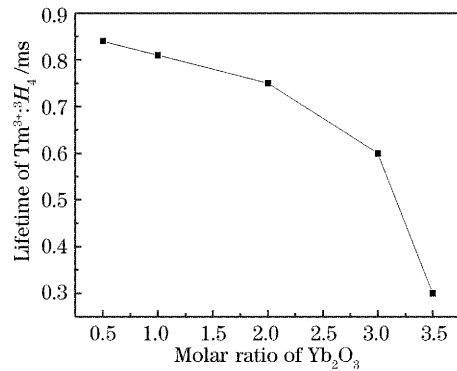


图 6  $Yb_2O_3$  浓度对  $Tm^{3+} : ^3H_4$  能级寿命的影响  
Fig. 6 Effect of  $Yb_2O_3$  concentration on  $^3H_4$  level lifetime of  $Tm^{3+}$  in TFCBx glasses

## 4 结 论

研究发现随  $Yb_2O_3$  浓度增加,  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺氧卤碲酸盐玻璃的上转换蓝光和红光强度先增加后降低,当  $Yb_2O_3$  摩尔比为 3 时达到最大。机理分析表明,  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  共掺氧卤碲酸盐玻璃的上转换蓝光和红光强度降低,主要是由于  $^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  反向能量转移的结果。随  $Yb^{3+}$  离子浓度增加,反向能量转移作用增强。高浓度的  $Yb^{3+}$  离

子掺杂会使反向能量转移增加,导致<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级离子布居数减少,从而也导致<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级离子布居数减少,因此这两个上转换发光都存在 Yb<sup>3+</sup>离子的浓度猝灭。

### 参 考 文 献

- 1 Xu Shiqing, Wang Guonian, Yang Zhongmin *et al.*. Spectra properties and upconversion mechanisms of Er<sup>3+</sup>-doped heavy metal oxyfluoride germanate glass[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(10): 1198~1202 (in Chinese)  
徐时清,汪国年,杨中民等. 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[J]. *中国激光*, 2004, **31**(9): 1198~1202
- 2 K. Miazato, D. F. Sousa, A. Delben *et al.*. Upconversion mechanisms in Tm<sup>3+</sup> doped lead fluorindogallate glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **273**(1~3): 246~251
- 3 Shiqing Xu, Zhongmin Yang, Junjie Zhang *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped lead oxyfluorosilicate glass[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **385**(3~4): 263~267
- 4 Xu Shiqing, Yang Zhongmin, Wang Guonian *et al.*. The upconversion luminescence investigation of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped heavy metal oxyfluorosilicate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1103~1106 (in Chinese)  
徐时清,杨中民,汪国年等. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺杂重金属氧氟硅酸盐玻璃的上转换发光研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1103~1106
- 5 Shiqing Xu, Zhongmin Yang, Guonian Wang *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er<sup>3+</sup>-doped lead oxyfluorosilicate glass [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(9): 544~546
- 6 N. Rakov, G. S. Maciel, M. L. Sundheimer *et al.*. Blue upconversion enhancement by a factor of 200 in Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite glass by codoping with Nd<sup>3+</sup> ions[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(10): 6337~6339
- 7 Shiqing Xu, Zhongmin Yang, Guonian Wang *et al.*. Effects of chloride introduction on upconversion luminescence in Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, **60**(13): 3025~3028
- 8 Jianhu Yang, Nengli Dai, Shixun Dai *et al.*. Enhancement of upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup> doped tellurite glasses due to the introduction of PbCl<sub>2</sub> [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 20003, **376**(5~6): 671~675
- 9 Fen Xian, Chen Xiaobo, Hao Zhao *et al.*. Energy transfer and upconversion in Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped ZBLAN glass[J]. *Acta Physica Sinica*, 1997, **46**(12): 2454~2460 (in Chinese)  
冯 衍,陈晓波,郝 昭等. Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>共掺 ZBLAN 玻璃中的能量传递与上转换[J]. *物理学报*, 1997, **46**(12): 2454~2460
- 10 Shiqing Xu, Hongtao Sun, Shixun Dai *et al.*. Upconversion luminescence of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped oxyhalide tellurite glasses [J]. *Solid State Communications*, 2005, **133**: 89~92
- 11 Xu Shiqing. *Spectroscopic Properties of Rare-Earth Doped Heavy Metal Oxyhalide Glasses* [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, 2004. 102~104 (in Chinese)  
徐时清. 稀土掺杂重金属氧卤玻璃光谱性质研究[D]. 上海: 上海光学精密机械研究所, 2004. 102~104
- 12 P. M. Peters, S. N. Houde-Walter. Local structure of Er<sup>3+</sup> in multicomponent glasses [J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1998, **239**(1~3): 162~169