

银纳米颗粒对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铋锗酸盐玻璃 上转换发光性能的影响

吴 一 徐铁峰 沈 祥 戴世勋 聂秋华 王训四 宋宝安 张 巍 林常规

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要 利用传统熔融淬冷法制备了系列 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺复合银纳米颗粒铋锗酸盐玻璃样品。测试得到表征银纳米颗粒存在的表面等离子体共振 (SPR) 峰位于 556~581 nm, 透射电镜图像中观察到均匀分布的 Ag 纳米颗粒, 尺寸约为 5~25 nm。通过测试玻璃样品在 400~900 nm 波段的上转换光谱, 对铋锗共掺复合银纳米颗粒铋锗酸盐玻璃的上转换发光机制进行了探讨。结果表明, 由于银纳米颗粒表面等离子体共振导致的局域场增强以及 $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 的能量转移, Tm^{3+} 离子 476 nm 处的上转换蓝光 ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)、649 nm 处的上转换红光 ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) 和 801 nm 处的近红外光 ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 在 AgCl 掺杂质量分数为 0.2% 时达到最大值, 与未掺杂 AgCl 的样品相比, 分别提高了约 18.1, 8.3, 6.4 倍。

关键词 光谱学; 铋锗酸盐玻璃; 表面等离子体共振; $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺; 银

中图分类号 TQ171 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0730002

Influence of Silver Nanoparticles on the Upconversion Properties in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped Bismuth Germanate Glasses

Wu Yi Xu Tiefeng Shen Xiang Dai Shixun Nie Qiu Hua Wang Xunsi

Song Bao'an Zhang Wei Lin Changgui

(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract The $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped bismuth germanate glass substrates containing metal Ag nanoparticles (NPs) were synthesized by the conventional melting-quenching technique. The absorption band related to the surface plasmon resonance (SPR) of the silver NPs is located from 556 to 581 nm. Transmission electron microscopic image clearly reveals homogeneously dispersed Ag NPs with the size from 5 to 25 nm. The upconversion luminescence spectra in the range of 400~900 nm are measured. The upconversion mechanism of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped bismuth germanate glass is also discussed. Upconversion luminescence exhibits three main emission bands of Tm^{3+} ions centered at 476 nm (blue), 649 nm (red) and 801 nm (near-infrared) due to $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transitions, respectively. With the addition of the AgCl up to mass fraction of 0.2%, the intensities of these emission bands increase by 18.1, 8.3 and 6.4 folds, respectively. The enhancement of upconversion emission is attributed to the enhanced local field induced by Ag^0 SPR and energy transfer from Ag^0 to Tm^{3+} ions.

Key words spectroscopy; bismuth germanate glass; surface plasmon resonance; $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped; silver

OCIS codes 300.6280; 240.6680; 160.5690; 160.4236

1 引 言

稀土掺杂光学材料已广泛应用于光纤通信、彩

色显示、激光技术和激光医学等领域, 给人类生产实践带来了巨大变革^[1~3]。在众多三价稀土离子

收稿日期: 2011-01-04; 收到修改稿日期: 2011-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(60878042)、中国博士后基金(20080430204)、浙江省大学生科技创新活动计划(2010R405065)和宁波大学研究生科研创新基金(G10JA004)资助课题。

作者简介: 吴 一(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事稀土掺杂玻璃材料方面的研究。

E-mail: wuyi19861114@sina.com

导师简介: 徐铁峰(1962—), 男, 教授, 主要从事光纤新技术材料方面的研究。E-mail: xutiefeng@nbu.edu.cn

(Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 等)中, Tm^{3+} 由于能够获得较强的上转换蓝光而受到广泛重视^[4~6]。但 Tm^{3+} 在 980 nm 波段附近没有任何吸收,也就无法利用目前已大量商用的 980 nm 激光二极管(LD)作为抽运源。为了克服这一缺点,通过引入 Yb^{3+} 充当敏化剂来实现 Yb^{3+} 与 Tm^{3+} 之间的能量转移。目前对提高 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺玻璃上转换发光效率的研究工作主要集中在声子能量低、稀土离子溶解能力强的玻璃基质上,如氟化物、硫化物、氯化物玻璃等。近年来,国外科研工作者研究发现在重金属氧化物玻璃中掺入金或银等贵金属纳米颗粒,利用金属颗粒表面等离子体共振(SPR)技术可以使 Tm^{3+} 离子上转换发光得到增强,并取得了一定的研究成果。2010年,Assumpção等^[7]通过两步热处理法制备出了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺复合银纳米颗粒的 PbO-GeO_2 玻璃,在退火温度为 540 °C 时其蓝光上转换发光强度增强了 2.6 倍。2011年,Kassab等^[8]通过两步热处理法制备出了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺复合银纳米颗粒 $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ 玻璃,在退火时间为 72 h 时其蓝光上转换发光强度增强了 4.8 倍。这些研究工作虽然使 Tm^{3+} 离子发光强度得到了一定增强,但其制备工艺比较繁琐,需要在还原气氛下进行长时间热处理。

本文利用简易的熔融淬冷技术制备了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺复合银纳米颗粒的铋锗酸盐玻璃样品,系统研究了银纳米颗粒对 Tm^{3+} 离子上转换发光的影响及其机理,为进一步获得高效蓝光激光输出材料奠定基础。

2 实 验

实验中铋锗酸盐基质玻璃摩尔组分为 $53.3\text{BiO}_{1.5}\text{-}33.3\text{GeO}_2\text{-}13.4\text{NaO}_{0.5}$, 掺入质量分数为 0.5% 的 Tm_2O_3 和质量分数为 1% 的 Yb_2O_3 以及不同质量分数的 AgCl (分别为 0%, 0.1%, 0.2%, 0.3%), 依次标记为 BGN0, BGN1, BGN2, BGN3。样品制备所需原料为分析纯的 Bi_2O_3 , GeO_2 , Na_2CO_3 , AgCl 以及纯度大于 99.99% 的稀土 Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 。用分析天平精确称取 10 g 样品配合料,混合均匀后倒进石英坩埚中,置于 1000~1200 °C 的硅碳棒电炉中熔融反应 30 min,在此过程中进行搅拌,澄清,然后取出浇入预热 260 °C 的铸铁模具上,成型后移入预热到一定温度(玻璃转变温度 T_g 附近)的精密温控马弗炉中保温 2 h,以 10 °C/h 速度降至室温。将退火后的玻璃切割研磨抛光,制成 $\phi 10\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ 的玻璃薄片以进行进一步的光学

性质测量。

所有测试在室温下进行。其中样品密度采用阿基米德原理进行测量。玻璃折射率采用 SAIRON 公司 SPA-4000 型棱镜耦合仪测得。玻璃的吸收光谱用 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测试,测量范围为 400~2000 nm。样品的上转换发光光谱用最大功率为 2 W,输出波长为 980 nm 的半导体激光器作激发源测试。用美国 FEI 公司 Tecnai F20 型透射电镜(TEM)(加速电压 200 kV,空间分辨力 0.24 nm)观察样品 TEM 图像。

3 结果及分析

3.1 吸收光谱性质和 TEM 表征分析

图 1 给出了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 BGN 系列玻璃样品在波长为 400~2000 nm 范围内的吸收光谱。图中标出了各吸收峰所对应的激发态能级,从中可以看出 BGN 玻璃样品中有 6 个吸收峰,位置分别为 466.8, 688.8, 791.5, 1214, 1697 和 977.1 nm, 分别对应于 Tm^{3+} 的基态 $^3\text{H}_6$ 到激发态 $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_{2,3}$, $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{F}_4$ 的吸收和 Yb^{3+} 的基态 $^2\text{F}_{7/5}$ 到激发态 $^2\text{F}_{7/2}$ 的吸收。从图 1 中可以看出,随着 AgCl 的加入,吸收光谱的短波截止波长发生明显的蓝移现象,这是由于 Ag 纳米颗粒析出引起的量子尺寸效应导致能带被打开,而表面等离子体效应使晶格常数变小也导致吸收带向短波方向移动^[9]。该吸收光谱除了显示 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 固有吸收峰外,还较好地显示了表征 Ag 纳米颗粒存在的表面等离子体共振带,并且随着 AgCl 含量的增加共振带越明显。一般认为等离子体峰位与玻璃基质的折射率相关,折射率越高,等离子体特征峰向红外偏移越大^[10]。从表 1 可知

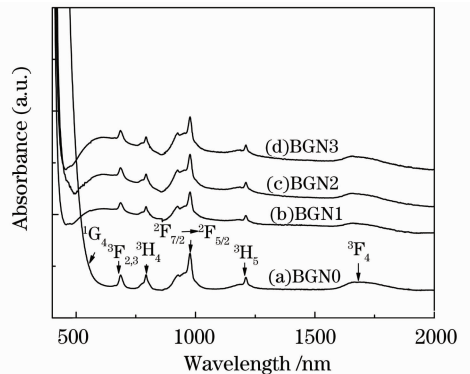


图 1 不同 AgCl 掺杂浓度的 BGN 玻璃样品的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of BGN glass samples with different concentrations of AgCl

BGN 系列玻璃的折射率都在 1.9 以上,因此 BGN 玻璃系统 Ag 纳米颗粒等离子体特征峰位置(约 556~581 nm)明显高于钠钙硅酸盐玻璃系统(约 410 nm)。

表 1 BGN 玻璃在不同 AgCl 含量(质量分数)下的密度、折射率和表面等离子体共振(SPR)峰

Table 1 Density, refractive index (RI) and surface plasmon resonance peak of BGN glasses at different AgCl concentrations

Glass sample	BGN0	BGN1	BGN2	BGN3
X(AgCl)	0	0.1	0.2	0.3
Density/(g/cm ³)	6.573	6.446	6.348	6.299
RI($\lambda=1550$ nm)	1.964	1.965	1.968	1.970
SPR peak/nm	---	556	568	581

图 2 为 BGN2 玻璃样品的透射电镜图像。图中暗区为 Ag 纳米颗粒,背景为玻璃基质,从中可以看出 Ag 纳米颗粒均匀分散在玻璃基质中,并且部分颗粒发生了团聚,Ag 颗粒尺寸约为 5~25 nm。

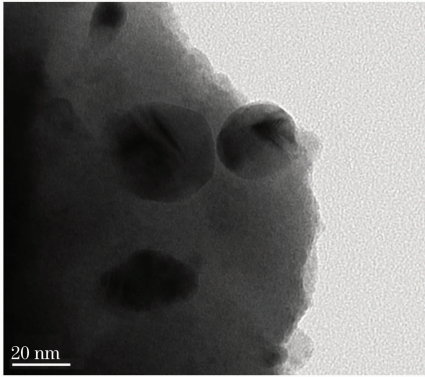


图 2 BGN2 玻璃样品的 TEM 图像

Fig.2 TEM image of BGN2 glass sample

3.2 Ag 纳米颗粒析出的反应机理

众所周知,在高温下熔制玻璃时,作为铋原料的 Bi_2O_3 容易分解,从而生成 BiO,甚至金属铋原子^[11]。实验中,玻璃基质组分为 53.3 $\text{BiO}_{1.5}$ -33.3 GeO_2 -13.4 $\text{NaO}_{0.5}$, Bi_2O_3 质量分数达到 76.1%,在熔融过程中 Bi 原子极易析出,以单质形式存在。 Ag^+ 被 Bi 原子还原为 Ag^0 的机理可以通过氧化还原反应过程中的还原电位值 E^0 来分析^[12]。多价态元素在熔融玻璃和水溶液中的 E^0 值不同,受温度影响较大。Ag 纳米颗粒在高温熔融时并未被析出,而是在退火过程中逐渐析出,因此文献中提到高温下铋锗酸盐玻璃 E^0 值是不可用的,而应使用平衡状态室温下的 E^0 值^[12]:

$$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}, \quad E^0 = 0.3172 \text{ V} \quad (1)$$

$$\text{Ag}^+/\text{Ag}^0, \quad E^0 = 0.7996 \text{ V} \quad (2)$$

$$\text{Er}^{3+}/\text{Er}^0, \quad E^0 = -2.331 \text{ V} \quad (3)$$

$$\text{Er}^{3+}/\text{Er}^{2+}, \quad E^0 = -3.0 \text{ V} \quad (4)$$

在退火过程中唯一可行的自发还原反应是 $\text{Bi} + 3\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{Ag}^0$ ($E^0 = 2.0816 \text{ V}$)。因此 Bi 还原 Ag^+ 为 Ag^0 ,同时自身被氧化为 Bi^{3+} 。

3.3 上转换发光性质及其机理分析

图 3 为 980 nm 抽运光激发下不同 AgCl 含量掺杂的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铋锗酸盐玻璃上转换发光谱。从图中可以看出在 400~900 nm 波段存在着 3 个上转换发光峰,分别为 476 nm($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)的蓝光、649 nm($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$)的红光和 801 nm($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)的近红外光。随着 AgCl 含量的增加,上转换蓝光、红光和近红外光的发光强度逐渐增强,当 AgCl 质量分数为 0.2% 时达到最大值,与未掺杂 AgCl 的 BGN0 玻璃相比,蓝光、红光和近红外光的发光强度分别提高了约 18.1,8.3 和 6.4 倍,然后随着 AgCl 含量继续增加而减弱。这说明 AgCl 在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的铋锗酸盐玻璃中最适宜的掺杂质量分数为 0.2%,另外 AgCl 的引入对上转换蓝光和红光发光强度的影响要明显大于近红外光。

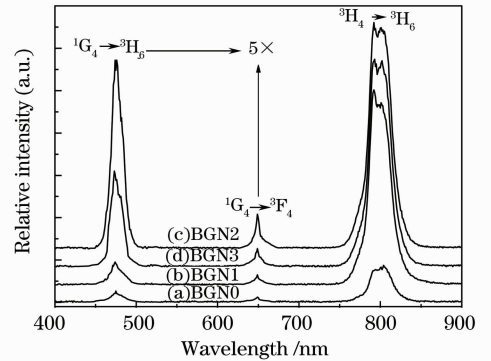


图 3 BGN 玻璃在 980 nm 抽运光激发下的上转换发光光谱

Fig.3 Upconversion emission spectra of BGN glasses excited with 980 nm pump light

上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系为 $I_{\text{UC}} \propto P^n$,式中 I_{UC} 为上转换发光强度, P 为抽运光功率,即红外激光的强度, n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。图 4 为 980 nm 抽运光激发下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 BGN2 玻璃样品蓝光、红光和近红外光发射强度与抽运功率的对数关系。可以看出上转换发光(476,649 和 801 nm)对数曲线的斜率分别为 2.79,2.68 和 1.97。根据文献[13],可以推断上转换蓝光(476 nm)和红光(649 nm)均为三光子吸收过程,而上转换近红外光(801 nm)为双光子吸收过程。

根据吸收光谱、能量匹配情况与抽运功率的依赖

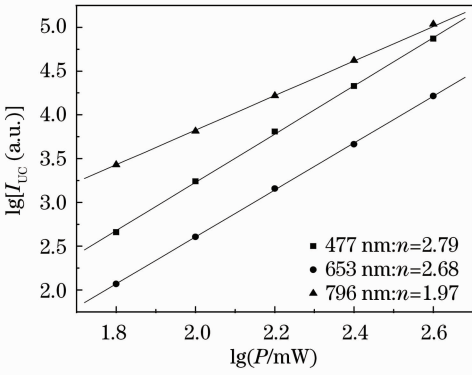
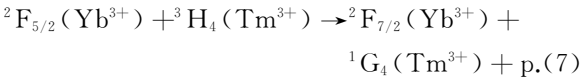
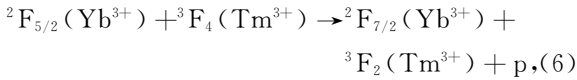
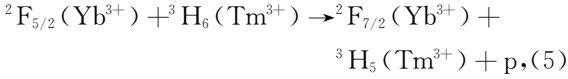


图 4 980 nm 光抽运下上转换发光强度与抽运功率的对数关系

Fig. 4 Log-log plot of the fluorescence intensity versus pump power at 980 nm

关系,基于 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级图,可以讨论 Tm^{3+} 离子的上转换发光机理,如图 5 所示。在 980 nm 抽运光激发下, Yb^{3+} 离子与 Tm^{3+} 离子之间能量传递(ET)过程是以声子辅助能量转移(PET)方式实现的上转换激发过程^[14] :



980 nm 抽运光激发下 Tm^{3+} 上转换发光也可通过激发态吸收(ESA)过程实现,简单描述如下:

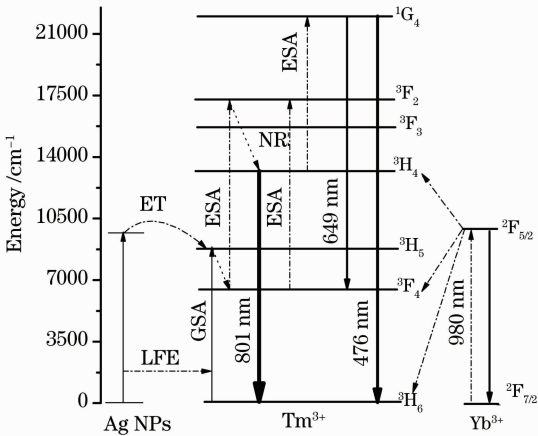


图 5 Tm^{3+}/Yb^{3+} 在铋锗酸盐玻璃中能级结构图和 980 nm 抽运下可能的上转换机制示意图

Fig. 5 Energy level diagram of Tm^{3+} and Yb^{3+} ions and possible upconversion mechanisms in bismuth germanate glasses



式中 h 为普朗克常量; $\nu_{980\text{ nm}}$ 为 980 nm 波长对应的频率; p 表示能量转移过程(ET)需要声子的参与,但不涉及具体声子数。 1G_4 能级上粒子辐射跃迁至基态发出蓝光,跃迁至中间激发态 3F_4 辐射出红光, 3H_4 能级上粒子辐射跃迁至基态发出近红外光。 Yb^{3+} 在 980 nm 附近吸收截面远远大于 Tm^{3+} , 因此 Tm^{3+} 与 Yb^{3+} 之间的 PET 过程是主要过程。

以上三步能量转移的效率与相应跃迁的能量失配度 ΔE 相关, ΔE 可以从 BGN 玻璃的吸收光谱计算得到。如在 BGN2 玻璃(最大声子能量约为 738 cm^{-1}) 中这三步能量传递的能量失配度(分别为 $1947, 926$ 和 1241 cm^{-1}) 较小,同时由于稀土离子在玻璃中结构无序性较大,导致有较大的斯塔克分裂值。因此 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 在 BGN2 玻璃中有较大的能级展宽,使得与能量转移相关的两个跃迁的能量间隔可能是部分交叠,与晶体材料相比,其能量传递效率更高。这种能量间隔的重叠程度可以从吸收光谱中近似反映:

$$Yb^{3+} : \Delta E_1 ({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}) = 9259 \sim 11778\text{ cm}^{-1}, (8)$$

$$Tm^{3+} : \Delta E_2 ({}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6) = 7758 \sim 8952\text{ cm}^{-1}, (9)$$

$$Tm^{3+} : \Delta E_3 ({}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3F_4) = 7518 \sim 10451\text{ cm}^{-1}, (10)$$

$$Tm^{3+} : \Delta E_4 ({}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4) = 7662 \sim 10553\text{ cm}^{-1}. (11)$$

可以看出, ΔE_1 与 $\Delta E_3, \Delta E_4$ 是部分交叠的,而 ΔE_1 与 ΔE_2 虽然没有交叠,但二者的能量失配度的最小值仅为 307 cm^{-1} 。另外 3H_5 和 ${}^3F_{2,3}$ 的能级寿命很短,处于这些能级上的布居粒子能迅速无辐射弛豫至 3F_4 和 3H_4 能级,使反向能量传递难以进行,因此 3 个能量转移过程都具有较高的能量传递效率^[15]。所以 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺的 BGN2 玻璃在 980 nm 抽运光激发下能产生较强的蓝光和近红外光发射。

Tm^{3+} 离子上转换发光强度增强可能原因有以下两点:1)由 Ag 纳米颗粒 SPR 带局域场增强引起。从图 3 可以看出蓝光和红光的增强幅度相对较大,分别为 18.1 和 8.3 倍,而近红外光幅度增强相对较小(约 6.4 倍)。其可能原因为 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁波长(476 nm)、 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ 跃迁波长(649 nm)与表征 Ag 纳米颗粒存在的 SPR 带(556~581 nm)相对较近,引起共振,从而使 Ag 纳米颗粒周围局域场增

强, 导致荧光剧烈增强, 而 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁波长(801 nm)与 SPR 带相对较远, 从而使荧光增强幅度较小。从图 2 的透射电镜图也可证实, 由于 Ostwald 熟化过程导致一些金属纳米颗粒紧密挨挤, 而金属和周围玻璃基质的相对介电常数不同, 由电子振荡产生的表面等离子体波沿着金属纳米颗粒的表面传播, 可将光聚集在亚波长结构处^[12], 并在 Ostwald 熟化过程所形成的纳米簇中产生很强的局部电场, 该电场导致周围稀土离子的激发率明显提高^[16~18]。2) Ag 纳米颗粒向 Tm^{3+} 的能量转移。由于金属纳米银颗粒的 SPR 带延伸至近红外区, 因此 Ag 纳米颗粒存在着吸收部分 980 nm 抽运光并向 Tm^{3+} 能量转移的可能性^[19]。

4 结 论

在室温下, 通过 980 nm 抽运光激发, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺含纳米银颗粒的铋锗酸盐玻璃复合材料获得蓝光、红光和近红外光上转换发光。随着 AgCl 含量的增加, 蓝光、红光和近红外光的发光强度都增强, 在 AgCl 质量分数为 0.2% 时增强幅度最大, 分别为未掺杂 AgCl 时的 18.1、8.3 和 6.4 倍, 其可能原因为 Ag 纳米颗粒 SPR 带局域场增强和 $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 能量转移。由于该材料制备简单, 并且纳米银颗粒对铋锗酸盐玻璃中 Tm^{3+} 离子蓝光上转换发光有着显著的发光增强作用, 可以预计该新型复合材料有望成为 LD 抽运的蓝光固体激光器的候选材料。

参 考 文 献

- 1 C. H. Kam, B. Buddhudu. Red to blue upconversion luminescence in Tm^{3+} doped $\text{ZrF}_4\text{-ZnF}_2\text{-AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3$ optical glass [J]. *Microelectronics J.*, 2003, **34**(9): 849~854
- 2 Yu Chunlei, He Dongbing, Wang Guonian *et al.*. The effects of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ doping concentration on 2 μm wavelength luminescence in germanium glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(11): 3143~3147
于春雷, 何冬兵, 汪国年等. 锗酸盐玻璃中 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 掺杂浓度对 2 μm 发光的影响 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(11): 3143~3147
- 3 Z. M. Yang, Z. M. Feng, Z. H. Jiang. Upconversion emission in multi-doped glasses for full colour display [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**(10): 1629~1632
- 4 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 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧

- 氟玻璃的频率上转换发光 [J]. *光学学报*, 2005, **25**(12): 1659~1663
- 5 Li Li, Wei Xiantao, Wang Xiaochun *et al.*. Structure and upconversion luminescent properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanocrystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1910~1915
李 丽, 韦先涛, 王晓纯等. $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的结构和上转换发光性能研究 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1910~1915
- 6 Q. Y. Zhang, T. Li, Z. H. Jiang *et al.*. Effects of PbF_2 doping on structure and spectroscopic properties of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ glasses doped with rare earths [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(3): 033510
- 7 T. A. A. de Assumpção, D. M. da Silva, L. R. P. Kassab *et al.*. Influence of the temperature on the nucleation of silver nanoparticles in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped PbO-GeO_2 glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, **356**(44-49): 2465~2467
- 8 L. R. P. Kassab, L. F. Freitas, T. A. A. Assumpção *et al.*. Frequency upconversion properties of $\text{Ag}:\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ nanocomposites codoped with Yb^{3+} and Tm^{3+} ions [J]. *Appl. Phys. B*, 2011, DOI:10.1007/s00340-011-4451-1
- 9 T. Matsumoto, J. Suzuki, M. Ohnuma *et al.*. Evidence of quantum size effect in nanocrystalline silicon by optical absorption [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**(19): 195322
- 10 P. Mulvaney. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles [J]. *Langmuir*, 1996, **12**(3): 788~800
- 11 Peng Mingying, Wang Chen, Qiu Jianron *et al.*. Novel bismuth-doped luminescent materials for super-broadband fiber amplifier [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(12): 41~45
彭明营, 汪 晨, 邱建荣等. 超宽带光纤放大器用的新型掺铋发光材料 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(12): 41~45
- 12 T. Som, B. Karmakar. Nanosilver enhanced upconversion fluorescence of erbium ions in $\text{Er}^{3+}:\text{Ag-antimony}$ glass nanocomposites [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(1): 013102
- 13 L. H. Huang, X. R. Liu, W. Xu *et al.*. Infrared and visible luminescence properties of Er^{3+} and Yb^{3+} ions codoped $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass under 978 nm diode laser excitation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(11): 5550~5553
- 14 Zhang Long, Zhang Junjie, Qi Changhong *et al.*. Energy transfer and upconversion in $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped AlF_3 -based fluoride glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **27**(5): 459~465
张 龙, 张军杰, 祁长鸿等. $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟铝基玻璃的能量传递与上转换发光 [J]. *中国激光*, 2000, **27**(5): 459~465
- 15 W. J. Chung, J. Heo. Energy transfer process for the blue upconversion in calcium aluminate glasses doped with Tm^{3+} and Nd^{3+} [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(2): 348~352
- 16 S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami. Remarkable influence of silver islands on the enhancement of fluorescence from Eu^{3+} ion-doped silica gels [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(34): 7064~7067
- 17 T. Som, B. Karmakar. Enhancement of Er^{3+} upconverted luminescence in $\text{Er}^{3+}:\text{Au-antimony}$ glass dichroic nanocomposites containing hexagonal Au nanoparticles [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2009, **26**(12): B21~B27
- 18 J. R. Lakowicz, B. P. Maliwal, J. Malicka *et al.*. Effects of silver island films on the luminescent intensity and decay times of lanthanide chelates [J]. *J. Fluoresc.*, 2002, **12**(3-4): 431~437
- 19 J. Zhu, K. Zhu, L. Chen. Influence of gold nanoparticles on the upconversion fluorescence in Sm^{3+} [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**(2): 150~154