

ساخت و شناسایی شیشه‌های لیزری فلوروفسفاتی آلاییده به  $Nd^{3+}$ 

## خلاصه

**مقدمه:** یکی از اجزای مهم لیزرهای حالت جامد، ماده فعال می‌باشد که پرتو لیزر از این ماده گرفته می‌شود. لیزرهای حالت جامد را براساس ماده فعال آن نام‌گذاری می‌کنند و هر ماده فعال طول موج خاصی را گسیل می‌کند. هدف از این طرح ساخت شیشه لیزری به‌عنوان میزبان‌های جدید ماده فعال لیزری برای دستیابی به لیزرهایی با طول‌موج‌هایی در ناحیه مرئی می‌باشد.

**روش بررسی:** از ترکیب  $42.5P_2O_5$ ,  $12Na_2HPO_4$ ,  $25CaF_2$ ,  $15NaF$ ,  $5SiO_2$ ,  $0.5Nd_2O_3$  برای ساخت این شیشه استفاده شده است. این شیشه‌ها با روش ذوب حرارتی ساخته شده‌اند. ویژگی‌های حرارتی این شیشه‌ها به‌وسیله آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. طیف جذبی نمونه در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک با استفاده از Cary Eclipse Varion گرفته شد. طیف تبدیل فرکانس به بالا از لیزر Nd:YAG در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد.

**یافته‌ها:** دمای گذار شیشه ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد و دمای تبلور آن ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. طیف جذبی نمونه ساخته‌شده قله‌هایی را در طول‌موج‌های ۸۷۴، ۸۰۲، ۷۴۶، ۵۸۲، ۵۲۵، ۵۱۰، ۴۹۶ و ۴۲۶ نانومتر نشان می‌دهد که همگی با گذارهای یون  $Nd^{3+}$  انطباق دارد. با تحریک نمونه در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، طیف تبدیل فرکانس به بالا در ۵۶۰، ۶۲۰ و ۶۴۰ نانومتر به‌دست آمده است که این یک تبدیل طول موجی از ناحیه مادون قرمز به مرئی می‌باشد.

**نتیجه‌گیری:** این کار پژوهشی ساخت موفقیت‌آمیز شیشه اکسی فلوروفسفاتی آلاییده به  $Nd^{3+}$  بود که خاصیت تبدیل فرکانس از ناحیه مادون قرمز به ناحیه مرئی از ویژگی برجسته این شیشه می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** شیشه آلاییده به یون خاکی کمیاب، تبدیل فرکانس به بالا، شیشه‌های اکسی فلورایدی.

هادی رحیمیان<sup>۱</sup>یوسف هاتفی<sup>۲</sup>مهدی حلوائی<sup>۳</sup>جواد خلیل زاده<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد فیزیک اتمی و مولکولی، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)

<sup>۲</sup> عضو هیئت علمی دانشگاه جامع امام حسین (ع)

<sup>۳</sup> کارشناس ارشد فیزیک حالت جامد، گروه فیزیک، مجتمع علوم، دانشگاه آزاد اسلامی قم

نویسنده مسئول: هادی رحیمیان، تلفن: ۰۹۱۳۲۵۵۸۱۱۲  
پست الکترونیک: raheali.hadi@gmail.com

## مقدمه

تمایل بسیار زیادی برای جستجوی مواد شیشه‌ای آلاییده به یون‌های خاکی کمیاب و همچنین موادی با خاصیت تبدیل فرکانس از تابش مادون قرمز به ناحیه مرئی<sup>۱</sup> وجود دارد. در بین ماتریس‌های شیشه‌ای مختلف، شیشه‌های فسفاتی به‌علت دمای گذار پایین و ضریب انتقال حرارتی بالا در تکنولوژی و صنعت مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین در این شیشه‌ها می‌توان غلظت زیادی از یون‌های خاکی کمیاب با همگنی خوب آلاید. از دیگر ویژگی شیشه‌های فسفاتی سطح مقطع جذب بالا می‌باشد [۵-۱].

شیشه باید برای داشتن خاصیت تبدیل فرکانس دارای طول عمر فلورسانس و سطح مقطع گسیل القایی بیشینه و مکانیسم‌های واهلشی غیر تابشی کمینه باشد. همچنین شیشه میزبان یون خاکی کمیاب باید دارای سطح مقطع جذب کمینه در ناحیه طول موج مورد نظر، آلايش‌پذیری بالا برای یون خاکی کمیاب، انرژی فونونی پایین و ضریب

شکست بالا باشد. در شیشه‌های اکسیدی گزارشی از فرآیند تبدیل به بالای فرکانسی گزارش نشده است زیرا این شیشه‌ها دارای انرژی فونونی بالایی می‌باشند به‌طور مثال S-O و B-O به‌ترتیب دارای انرژی فونونی (1100 cm<sup>-1</sup>) و (1400cm<sup>-1</sup>) هستند. اما، شیشه‌های فلورایدی به‌علت انرژی فونونی پایین (500-600cm<sup>-1</sup>)، فرآیند تبدیل فرکانسی خوبی از خود نشان می‌دهند [۷]. شیشه‌های فلوروفسفاتی نیز انرژی فونونی پایینی دارند که واهلش غیر تابشی کم و نرخ گسیل تابشی بالایی از ترازهای انرژی یون خاکی کمیاب دارند و این منجر می‌شود که بهره کوانتومی بالایی داشته باشند [۱، ۲ و ۶]. شیشه‌هایی با خاصیت تبدیل فرکانسی به بالا کاربردهای گسترده‌ای از قبیل نمایشگرهای رنگی، ذخیره نوری داده‌ها، تشخیص‌های بیوپزشکی، سنسورها و مخبرات زیر دریایی دارند [۸]. علاوه بر این تبدیل فرکانس از ناحیه مادون قرمز به مرئی (به‌خصوص بازه طول موجی بین ۵۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر) که در این محیط‌های فعال به‌دست می‌آید، نزدیکی خوبی با لیزرهای آرگون، الکساندرایت، رنگی و بخار

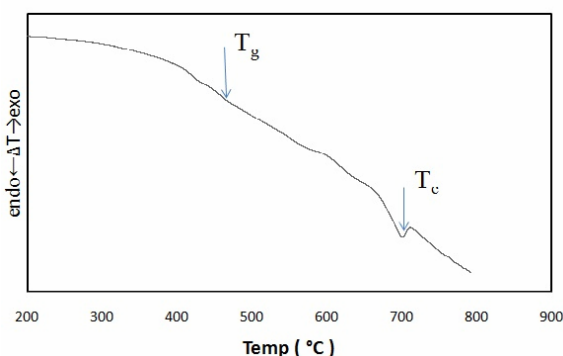
<sup>۱</sup> Upconversion

اسپکتروفوتومتر (S100) اندازه‌گیری شد. همه این اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام شده است.

### یافته‌ها

از منحنی DTA که در شکل ۱ ارائه شده است، مشاهده می‌شود که دمای گذار (T<sub>g</sub>) شیشه ۴۶۰، درجه سانتی‌گراد و دمای تبلور (T<sub>c</sub>) آن ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. دمای نرم‌شدگی شیشه از طریق تجربی ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد که آزمایش DTA را تأیید می‌کند، به دلیل اینکه دمای نرم‌شدگی تقریباً ۵۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر از دمای گذار می‌باشد، چگالی شیشه ۳/۶ g/cm<sup>3</sup> به دست آمد.

در شکل ۲ طیف جذبی شیشه در بازه طول موجی ۳۸۰-۹۰۰ نانومتر نشان داده شده است. وضعیت و موقعیت گذارها در طیف جذبی با آنچه قبلاً در مورد شیشه‌های آلاییده به Nd<sup>3+</sup> گزارش شده بود، مطابقت دارد [۱۶-۱۳ و ۷]. بیشترین شدت جذبی مربوط به دو گذار 4I9/2 → 4G9/2 + 2G7/2 و 4I9/2 → 4F5/2 + 2H9/2 است که به ترتیب در طول موج‌های ۵۸۲ و ۸۰۲ نانومتر می‌باشد. از باند جذبی در طول موج ۸۰۲ نانومتر برای دمش دیودی Nd:YAG برای گرفتن لیزر در طول موج خروجی ۱۰۶۴ نانومتر استفاده می‌شود. هرچند باند جذبی ۵۸۲ نانومتر نیز جذب خوبی دارد، اما عدم دسترسی به منابع دمش دیودی در این طول موج باعث شده است که لیزرهایی با دمش در طول موج ۸۰۲ نانومتر مورد استفاده قرار گیرند. در این نمودار چندین قله مشاهده می‌شود که گذارهای مربوط به این طول موج همه در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱- منحنی DTA شیشه اکسی فلورایدی آلاییده به Nd<sup>3+</sup>، دمای گذار (T<sub>g</sub>) و تبلور (T<sub>c</sub>) با فلش مشخص شده است.

مس دارند که برای کاربردهایی مثل حذف موهای زائد، رفع لکه‌های پوستی، شناسایی مواد حساس به نور در بیماری پورفیری و تحقیقات پزشکی مورد توجه می‌باشند. همچنین اکسی‌هموگلوبین در این ناحیه طول موجی جذب خوبی دارد و برای ناهنجاری عروقی به‌روش فوتوحرارتی کاربرد دارد. این مواد لیزری دارای پتانسیل به‌کارگیری در ساخت لیزرهای جمع‌وجور با قیمت مناسب می‌باشند [۹-۱۲].

شیشه‌های لیزری در مقایسه با بلورها هزینه و مدت زمان ساخت کمتری دارند و می‌توان آن‌ها را در اندازه و ابعاد متنوع ساخت. از معایب این شیشه‌ها ضریب هدایت حرارتی پایین می‌باشد که با توسعه دیود لیزرها و روش‌های دمش جدید این مشکل قابل رفع می‌باشد [۱۳].

در بین یون‌های لانتانیدی، یون سه ظرفیتی نئودیمیوم (Nd<sup>3+</sup>) در گسیل‌کننده‌های لیزری مورد استفاده قرار می‌گیرد و از شیشه‌های مختلف برای میزبانی آن استفاده می‌شود. این شیشه لیزری در گذار 4F3/2 → 4I11/2 با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر بازده تابشی خوبی دارد [۱۴].

شیشه‌های آلاییده به Nd<sup>3+</sup> در ساخت قطعات اپتیکی، نمایشگرهای رنگی و مهم‌تر از همه ماده فعال لیزرهای حالت جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱، ۴، ۵، ۷ و ۱۹]. لیزرهای حالت جامد کاربرد گسترده‌ای در مخابرات، صنعت، پزشکی و آزمایشگاه‌های تحقیقاتی دارند. از کاربرد پزشکی این لیزرها می‌توان استفاده در جراحی‌ها، انعقاد رگ، زدودن جوش‌ها و دمل‌های پوستی و چشم پزشکی نام برد [۹ و ۱۰].

### آزمایش‌ها

ترکیب 42.5P2O5, 12Na2HPO4, 25CaF2, 15NaF, 5SiO2, 0.5Nd2O3 (بر حسب درصد مولی) برای ساخت شیشه به کار رفته است. همه مواد از شرکت مرک تهیه شده‌اند. حدود ۲۰ گرم از ترکیب بالا کاملاً با هم مخلوط شد و در بوتله آلومینای سرپوشیده در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه حرارت داده شد. برای اینکه شیشه حاصل بدون حباب و کاملاً همگن باشد، بوتله حاوی ترکیب مذاب هر ۲۰ دقیقه یکبار تکان داده شد و ترکیب مذاب در یک قالب مسی قالب‌ریزی گردید. برای رفع تنش نمونه‌ها، شیشه‌های تولید شده به مدت ۴ ساعت درون کوره در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت‌دهی شد.

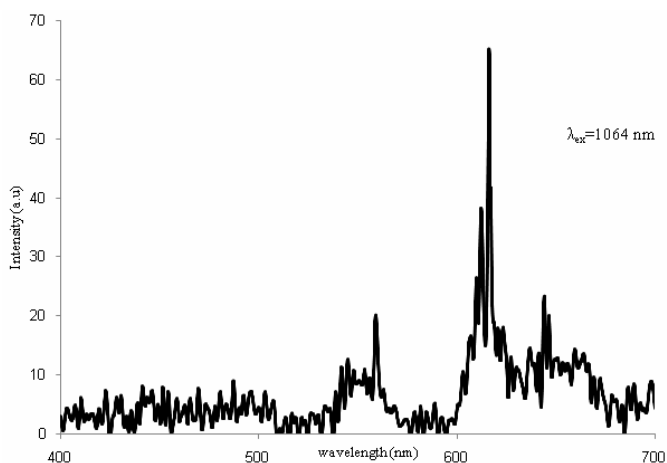
ویژگی‌های حرارتی شیشه تولیدشده به‌روش آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) با نرخ گرمادهی 10°C min<sup>-1</sup> در حضور گاز آرگون اندازه‌گیری شد. چگالی شیشه هم به روش ارشمیدس با غوطه‌ور کردن در آب تعیین شد. طیف جذبی نمونه در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک با استفاده از Cary Eclipse Varion شد. همچنین طیف لومینسانس تبدیل به بالای فرکانسی تحت تحریک با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر لیزر Nd:YAG و دستگاه

<sup>2</sup> Glass Transition Temperature

<sup>3</sup> Crystallization Temperature

جدول ۱- قله‌های جذبی و گذارهای مرتبط با آن‌ها در شیشه آلاییده به  $Nd^{3+}$

Wavelength(nm)	Assignment
874	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$
802	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$
746	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4I_{3/2}$
675	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$
582	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$
525	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$
510	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$
496	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{15/2} + {}^4D_{3/2} + {}^4G_{9/2}$
426	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$



شکل ۳- نمودار تبدیل به بالای فرکانسی شیشه آلاییده به  $Nd^{3+}$  که در طول موج 1064nm تحریک شده است.

در نمودار شکل ۳ طیف تبدیل به بالای فرکانسی سه قله اصلی مشاهده می‌شود که مربوط به طول موج‌های ۵۶۰، ۶۲۰ و ۶۴۵ نانومتر می‌باشد. این طول موج‌ها به ترتیب مربوط به گذارهای  $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2}$ ،  $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ ،  $2G_{7/2} + 4G_{5/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  و  $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{9/2}$  می‌باشد [۱۵ و ۲۱].

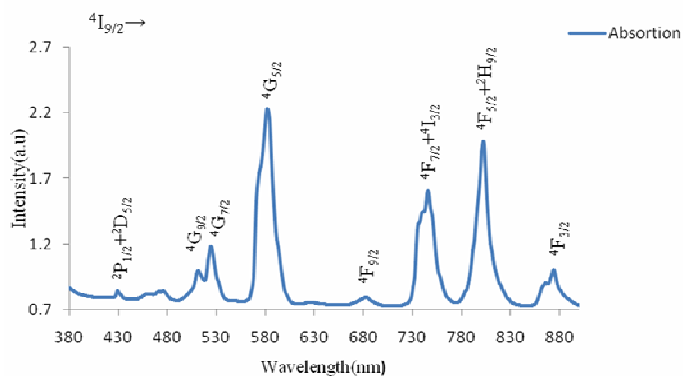
شکل ۴ نمونه شیشه لیزری ساخته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۴- تصویری از شیشه اکسی فلورایدی آلاییده به  $Nd^{3+}$

گذارهای چهارقطبی به میزان زیادی به مقدار عنصر کاهش یافته در تانسور جاد- آفلت بستگی دارند و قدرت خطی به پارامتر جاد- آفلت بستگی دارد. شدت بالا و افزایش پارامتر جاد- آفلت در این شیشه باعث افزایش شدت جذب می‌شود.

با تحریک شیشه ساخته شده در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر به وسیله لیزر Nd: YAG فرآیند تبدیل به بالای فرکانسی در سه طول موج ۵۶۰، ۶۲۰ و ۶۴۰ نانومتر صورت گرفته است. فونون‌ها ارتعاشات شبکه می‌باشند که می‌توانند امکان واهلش‌های غیرتابشی برای ممانعت از فرآیند تبدیل فرکانس ایجاد کنند. اتلاف انرژی در واهلش‌های غیر تابشی به صورت فونون‌های شبکه به شکل گرما درمی‌آید. اثبات شده است که شیشه‌های آلاییده به یون‌های خاکی کمیاب با انرژی فونونی کم، نرخ واهلش چند فونونی کمتری را ارائه می‌کنند. شیشه‌های فلورایدی دارای انرژی فونونی پایینی در حدود  $500-600 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشند و واهلش فونونی قدرت کمتری دارد و در نتیجه طول عمر حالت برانگیخته تراز میانی افزایش می‌یابد.



شکل ۲- طیف جذبی شیشه آلاییده به  $Nd^{3+}$  که گذارهای مربوط به هر قله مشخص شده است.

### بحث

موقعیت و انرژی وابسته به گذارهای تابشی این شیشه در مقایسه با شیشه فلورایدی (ZBLANP) در جدول ۱ آورده شده است [۱۷]. موقعیت گذارها به پارامتر نفلوکستیک و مشخصات میزبان وابسته است. شدت بالا در باندگذاری  $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$  در طول موج ۵۸۲ نانومتر به علت مشخصه شبه چهار قطبی حساس آن می‌باشد که قاعده  $|\Delta J| \geq 2$  و  $|\Delta L| \geq 2$  را برآورده می‌کند (J, L, S) به ترتیب تکانه زاویه‌ای کل، عدد کوانتومی مداری و عدد کوانتومی اسپینی.

جدول ۲- مقایسه موقعیت باندگذاری  $Nd^{3+}$  در شیشه اکسی فلوروفسفاتی ساخته شده و شیشه فلورایدی (ZBLANP)

گذارها		موقعیت گذارها		
حالت پایه	حالت برانگیخته	شیشه اکسی فلوروفسفاتی ساخته شده		شیشه فلورایدی (ZBLANP) $cm^{-1}$
		nm	$cm^{-1}$	
$^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2}$	874	11467	11560
	$^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$	802	12468	12590
	$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	746	13404	13510
	$^4F_{9/2}$	675	14814	14790
	$^4H_{11/2}$	623	16051	16050
	$^4G_{5/2}$	582	17182	17420
	$^4G_{7/2}$	525	19047	19230
	$^4G_{9/2}$	510	19607	21142
	$^2P_{1/2}, ^2D_{5/2}$	426	23474	23470

### نتیجه‌گیری

شیشه‌های فلوروفسفاتی آلائیده به یون  $Nd^{3+}$  با شفافیت و کیفیت خوبی ساخته شده‌اند و ویژگی‌های جذبی و نشری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این شیشه‌ها طیف جذبی خوبی در ۸۰۸، ۷۳۵ و ۵۹۱ نانومتر نشان داده‌اند که می‌تواند برای ساخت لیزر حالت جامد Nd: glass مورد استفاده قرار گیرد.

پدیده تبدیل به بالای فرکانسی در این شیشه که بیشترین شدت در طول موج اصلی ۶۲۰ نانومتر مشاهده شد (مربوط به گذار  $2H_{11/2}$  به حالت پایه  $4I_{9/2}$  می‌باشد) و پتانسیل خوبی برای استفاده در تولید طول موج‌های ناحیه مرئی دارد. در نتیجه از این شیشه‌ها می‌توان برای ساخت لیزرهایی با خاصیت تبدیل به بالای فرکانسی استفاده کرد که در مقالات مرجع ۲۲ و ۲۳ این پیشنهاد تأیید شده است.

می‌توان این شیشه‌ها را برای ساخت لیزرهایی با طول موج ۶۲۰ نانومتر مورد بررسی قرار داد و با توجه به خواص طیفی و فیزیکی بهتر شیشه - سرامیک‌ها، آن‌ها را به شیشه- سرامیک تبدیل نمود.

در اینجا دو مکانیسم می‌تواند برای پدیده تبدیل فرکانسی اتفاق بیفتد: ۱- جذب حالت برانگیخته Excited Energy Absorption (ESA) یا جذب دو فوتون متوالی ۲- انتقال انرژی از یک یون به یون دیگر  $Nd^{3+}$  (Energy Transfer Up-conversion ETU). در این شیشه غلظت یون‌های  $Nd^{3+}$  کم می‌باشد و احتمال رویداد پدیده دوم کمتر می‌باشد. در شیشه‌هایی که غلظت  $Nd^{3+}$  کم است، پدیده جذب متوالی، پدیده غالب می‌باشد. در این پدیده یعنی جذب حالت برانگیخته ابتدا یون  $Nd^{3+}$  با جذب یک فوتون از حالت پایه  $4I_{9/2}$  به تراز  $4F_{5/2}+2H_{9/2}$  تحریک می‌شود و بعد از فروافت غیرتابشی به تراز نیمه پایدار  $4F_{3/2}$  با جذب یک فوتون دیگر به تراز بالاتر  $2H_{11/2}$  و  $2G_{7/2}$  می‌رود و از آنجا با مجموعی از فروافت‌های غیر تابشی و تابشی به تراز پایه، یک فوتون با طول موج در ناحیه مرئی گسیل می‌کند [۲۰-۱۸].

در مقایسه با پدیده تبدیل فرکانسی به بالا در مراجع ۲ و ۲۱ اختلافاتی در طول موج‌های گسیلی می‌باشد که دلیل آن اختلاف محیط میزبان و در نتیجه لیگندهای متفاوت می‌باشد. همچنین با تغییر غلظت یون لانتانیدی مکانیسم‌های تبدیل فرکانسی متفاوتی ایجاد خواهد شد و در نتیجه شدت گسیلی طول موج‌های مختلف تغییر خواهد کرد.

### References

- Hatefi Y. Frequency-conversion properties of  $Eu^{3+}$  doped chlorophosphate glass ceramics containing  $CaCl_2$  nanocrystals. Journal of Luminescence 2011; 131: 114-8.
- Hatefi Y. Ultraviolet to visible frequency-conversion properties of rare earths doped glass ceramics. Journal of Rare earths 2011; 29(5): 484-8.
- Wilder JA. Glasses and glass ceramics for sealing to aluminum alloys. J Non-Cryst Solids 1980; 38(39): 879.

4. Brow RK, Tallant DR, Hudgens JJ, Martin SW, Irvin AD. The short-range structure of sodium ultraphosphate glasses. *J Non-Cryst Solids* 1994; 177: 221.
5. Hemantha Kumar GN, Rao JL, Ravindra Prasad K, Ratnakaram YC. Fluorescence and Judd-Ofelt analysis of Nd<sup>3+</sup> doped P2O5–Na2O–K2O glass. *Alloys and Compounds* 2009; 480: 208-15.
6. Hatefi Y. Frequency-conversion properties of Eu<sup>3+</sup> doped fluorophosphates nanoglass ceramics. *International Journal of Optics and Photonics (IJOP)* 2010; 4(1): 57-64.
7. Clara Gonçalves M, Luís Santos F, Almeida RM. Rare-earth-doped transparent glass ceramics. *C.R Chimie* 2002; 5: 845-54.
8. Xu S, Yang Z, Dai S, Wang G, Hu L, Jiang Z. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er<sup>3+</sup> doped lead oxyfluoride germanate glass. *Materials Letters* 2004; 58: 1026-9.
9. Houk LD, Humphreys T. Masers to magic bullets: an updated history of lasers in dermatology. *Clinics in Dermatology* 2007; 25: 434-42.
10. Bahmer F, Drosner M, Hohenleutner U, Kaufmann R, Kautz G, Kimmig W, Landthaler M, Neumann R, Raulin C, Seeber N. Recommendations for medical and aesthetic treatment of the skin using laser or intense pulsed light (IPL) systems. *Medical Laser Application* 2008; 23: 105-14.
11. Rivera AE, Missouri DOK. Acne scarring: A review and current treatment modalities. *J AM ACAD dermatol*, 59(4).
12. Brahmavar SM. Chairman, Medical Laser Task Group, Medical lasers: quality control, safety standards, and regulations. AAPM General Medical Physics Committee and American College of Medical Physics, Published for the American Association of Physicists in Medicine and the American College of Medical Physics by Medical Physics Publishing, October 2001.
13. Koechner W. *Solid-State Laser Engineering*. Springer, Sixth Edition 2005.
14. Surendra Babu S, Babu P, Jayasankar CK, Joshi AS, Speghini A, Bettinelli M. Laser transition characteristics of Nd<sup>3+</sup>-doped fluorophosphate laser glasses. *Non-Crystalline Solids* 2007; 353: 1402-6.
15. Chen D, Wang Y, Yu Y, Hu Z. Crystallization and fluorescence properties of Nd<sup>3+</sup>-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. *Materials Science and Engineering B* 2005; 123: 1-6.
16. Choi J.H, Shi F. G. Spectral properties of Nd<sup>3+</sup> ion in new fluorophosphates glasses: Judd-Ofelt intensity parameters. Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Irvine, CA 92697-2575.
17. France PW, Drexhage MG, Parker JM, Moore MW, Carter SF, Wright JV. *Fluoride Glass Optical Fibers*. Blackie Glasgow 1990; 100.
18. WangJ, Qiao X, Fan X, Wang M. Up-conversion and near-infrared emission of Er<sup>3+</sup> doped transparent glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals. *Physica B* 2004; 353: 242-7.
19. Ahrens B. Down- and Up-Conversion in Fluorozirconate-Based Glasses and Glass Ceramics for Photovoltaic Application. Universitat Paderborn, Faculty of Science Department of Physics 2009.
20. Bouderbala M, Mohmoh H, Bahtat A, Bahtat M, Ouchetto M, Druetta M, Elouadi B. Infrared and visible room temperature fluorescence induced by continuous laser excitation of new Nd<sup>3+</sup> phosphate glasses. *Non-crystalline solids* 1999; 259: 23-30.
21. Margha FH, Abdel-Hameed S, Abdel-Hameed M, Ghonim N, Ahmed Ali S, Kato S, Satokawa S, Kojima T. Crystallization behaviour and hardness of glass ceramics rich in nanocrystals of ZrO<sub>2</sub>. *Ceramics International* 2009; 35: 1133-7.
22. Som T, Karmakar B. Green and red fluorescence upconversion in neodymium-doped low phonon antimony glasses. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 476: 383-9.
23. Fernandez J, Balda R, Sanz M, Lacha LM, Oleaga A, Adam JL. Upconversion losses in Nd-doped fluoroarsenate glasses. *Journal of Luminescence* 2001; 94(95): 325-9.