

ساخت و شناسایی شیشه‌های لیزری فلوروفسفاتی آلایید 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 به عنوان میزبان‌های جدید ماده فعال لیزری برای دستیابی به لیزرهایی با طول موج‌هایی 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 به وسیله آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. طیف جذبی نمونه در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک با استفاده از اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: دمای گذار شیشه $460^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد و دمای تبلور آن $700^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. طیف جذبی نمونه ساخته‌شده قله‌هایی را در طول موج‌های 874 , 874 , 802 , 746 , 510 , 525 , 582 , 496 و 426 نانومتر نشان می‌دهد که همگی با گذارهای یون Nd^{3+} انطباق دارد. با تحریک نمونه در طول موج 1064 نانومتر، طیف تبدیل فرکانس به بالا در 560 , 620 و 640 نانومتر به دست آمده است که این یک تبدیل طول موجی از ناحیه مادون قرمز به مرئی می‌باشد.

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

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

هادی رحیمیان^۱

یوسف هاتقی^۲

مهدي حلواني^۳

جواد خليلزاده^۴

اکارشناس ارشد فیزیک اتمی و مولکولی، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ره)

^{۲,۴}عضو هیئت علمی دانشگاه جامع امام حسین (ره)

^۳کارشناس 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

شکست بالا باشد. در شیشه‌های اکسیدی گزارشی از فرآیند تبدیل به بالای فرکانسی گزارش نشده است زیرا این شیشه‌ها دارای انرژی فونونی بالایی می‌باشند به طور مثال S-O و B-O به ترتیب دارای انرژی فونونی (1100 cm^{-1}) و (1400 cm^{-1}) هستند. اما، شیشه‌های فلورایدی به علت انرژی فونونی پایین ($500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), فرآیند تبدیل فرکانسی خوبی از خود نشان می‌دهند [۷]. شیشه‌های فلوروفسفاتی نیز انرژی فونونی پایینی دارند که واهلش 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 مخابرات زیر دریایی دارند [۸]. علاوه بر این تبدیل فرکانس از ناحیه مادون قرمز به مرئی (به خصوص بازه طول موجی بین 550 تا 700 نانومتر) که در این محیط‌های فعال به دست می‌آید، نزدیکی خوبی با لیزرهای آرگون، الکساندرایت، رنگی و بخار

تمایل بسیار زیادی برای جستجوی مواد شیشه‌ای آلایید به یون‌های خاکی کمیاب و همچنین موادی با خاصیت تبدیل فرکانس از تابش مادون قرمز به ناحیه‌ی مرئی^۱ وجود دارد. در بین ماتریس‌های شیشه‌ای مختلف، شیشه‌های فسفاتی به علت دمای گذار پایین و ضربی 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 آلایید. از دیگر ویژگی شیشه‌های فسفاتی سطح مقطع جذب بالا می‌باشد [۱-۵].

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

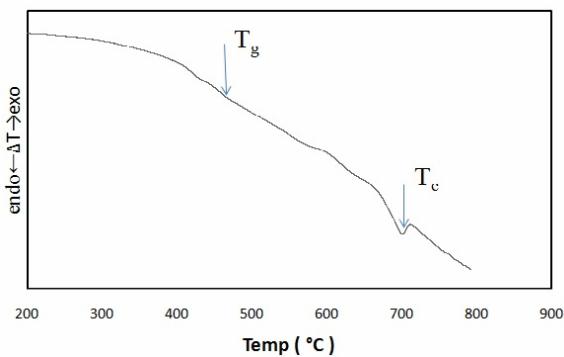
^۱ Upconversion

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_g) (شیشه^۲، ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد و دمای تبلور^۳ (T_c) آن ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. دمای نرم‌شدنگی شیشه از طریق تجربی ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد که آزمایش DTA را تأیید می‌کند، بهدلیل اینکه دمای نرم‌شدنگی تقریباً ۴۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر از دمای گذار می‌باشد، چگالی شیشه-1 ۳/۶ gcm⁻³ به دست آمد.

در شکل ۲ طیف جذبی شیشه در بازه طول موج ۳۸۰-۹۰۰ نانومتر نشان داده شده است. وضعیت و موقعیت گذارها در طیف جذبی با آنچه قبلاً در مورد شیشه‌های آلاییده به Nd³⁺ گزارش شده بود، مطابقت دارد [۱۶-۱۳]. بیشترین شدت جذبی مربوط به دو گذار 4I9/2→4F5/2+2H9/2 و 4I9/2→4G9/2+2G7/2 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 Nd³⁺، دمای گذار (T_g) و تبلور (T_c) با فلش مشخص شده است.

² Glass Transition Temperature

³ Crystallization Temperature

مس دارند که برای کاربردهای 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 به روش فوتونحرارتی کاربرد دارد. این مواد لیزری دارای پتانسیل به کارگیری در ساخت لیزرهای جمع‌وجور با قیمت مناسب می‌باشند [۱۲-۹].

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 لیزرهای و روش‌های دمش جدید این مشکل قابل قابل رفع می‌باشد [۱۳].

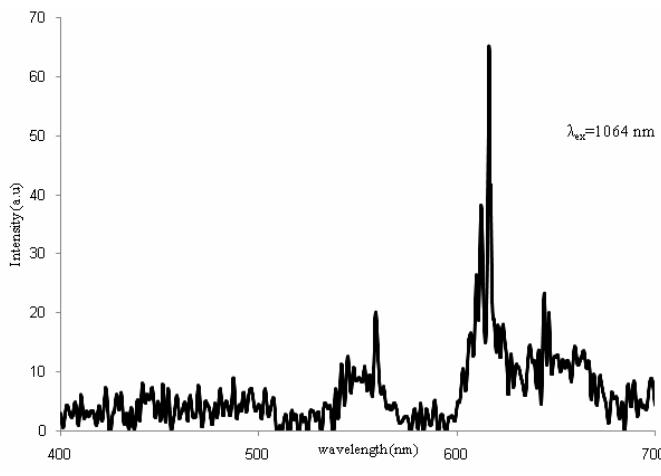
در بین یون‌های لانتانیدی، یون سه ظرفیتی نئودیمیوم (Nd³⁺) در گسیل‌کننده‌های لیزری مورد استفاده قرار می‌گیرد و از شیشه‌های مختلف برای میزانی آن استفاده می‌شود. این شیشه لیزری در گذار 4F3/2→4I11/2 با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر بازده تابشی خوبی دارد [۱۴].

شیشه‌های آلاییده به Nd³⁺ 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 لیزرهای 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 بوته آلومینیای سرپوشیده در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه حرارت داده شد. برای اینکه شیشه حاصل بدون حباب و کاملاً همگن باشد، بوته حاوی ترکیب مذاب هر ۲۰ دقیقه یکبار تکان داده شد و ترکیب مذاب در یک قالب مسی قالب‌بریزی گردید. برای رفع تنش نمونه‌ها، شیشه‌های تولید شده به مدت ۴ ساعت درون کوره در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت‌دهی شد.

ویژگی‌های حرارتی شیشه تولید شده به روش آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) با نرخ گرمادهی 10°C min⁻¹ 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 گرفته شد. همچنین طیف لومینسانس تبدیل به بالای فرکانسی تحت تحریک با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر لیزر Nd:YAG و دستگاه



شکل ۳- نمودار تبدیل به بالای فرکانسی شیشه آلاییده به Nd^{3+} که در طول موج ۱۰۶۴nm تحریک شده است.



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

گذارهای چهارقطبی به میزان زیادی به مقدار عناصر 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.

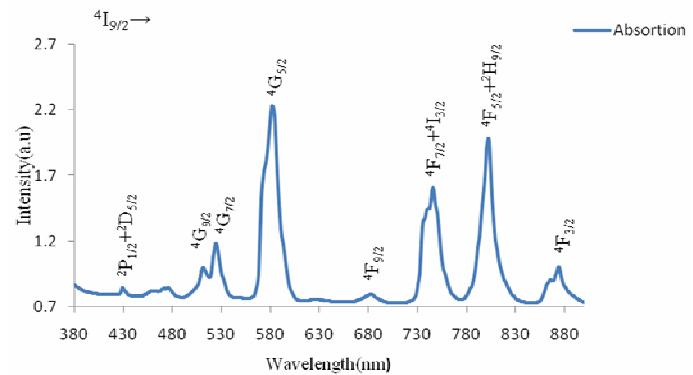
با تحریک شیشه ساخته شده در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر به وسیله لیزر YAG: Nd فرآیند تبدیل به بالای فرکانسی در سه طول موج ۵۶۰، ۶۲۰ و ۶۴۰ نانومتر صورت گرفته است. فونون‌ها ارتعاشات شبکه می‌باشند که می‌توانند امکان واهلش‌های غیرتابشی برای ممانعت از فرآیند تبدیل فرکانس ایجاد کنند. اتلاف انرژی در واهلش‌های غیر تابشی به صورت فونون‌های شبکه به شکل گرمای 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 $600-500 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشند و واهلش فونونی قدرت کمتری دارد و درنتیجه طول عمر حالت برانگیخته تراز میانی افزایش می‌باید.

جدول ۱- قله‌های جذبی و گذارهای مربوط 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	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2} + ^2D_{5/2}$

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 طول‌موج‌ها به ترتیب مربوط به گذارهای $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ ، $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ ، $2G_{7/2} + 4G_{5/2} \rightarrow 4G_{9/2}$ و $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2} + 2D_{5/2}$ می‌باشد [۲۱ و ۲۲].

شکل ۴ نمونه شیشه لیزری ساخته شده را نشان می‌دهد.



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 میزان وابسته است. شدت بالا در باند گذاری $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$ در طول موج ۵۸۲ نانومتر به علت مشخصه شبیه چهار قطبی حساس آن می‌باشد که قاعده $2 \geq |\Delta L|$ و $2 \geq |\Delta J|$ و $\Delta S = 0$ را برآورده می‌کند (J, L, S به ترتیب تکانه زاویه‌ای کل، عدد کوانتموی مداری و عدد کوانتموی اسپینی).

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

گذارها		موقعیت گذارها		
حالت پایه	حالت برانگیخته	شیشه اکسی فلوروفسفاتی ساخته شده		شیشه فلورایدی cm^{-1} (ZBLANP)
		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 آلاییده 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 ۵۹۱ و ۷۳۵، ۸۰۸ و ۶۲۳ 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 (مریبوط به گذار $2H11/2$ به حالت پایه $4I9/2$ می‌باشد) و پتانسیل خوبی برای استفاده در تولید طول موج‌های ناحیه مرئی دارد. درنتیجه 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 بیفتند: ۱- جذب حالت برانگیخته Excited Energy Absorption (ESA) یا جذب دو فوتون متوالی -۲- انتقال انرژی از یک یون به یون دیگر Energy Transfer Up-conversion ETU) Nd^{3+} . 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 $4I9/2$ به تراز $4F5/2+2H9/2$ تحریک می‌شود و بعد از فروافت غیرتابشی به تراز نیمه پایدار $4F3/2$ با جذب یک فوتون دیگر به تراز بالاتر $2H11/2$ و $2G7/2$ می‌رود و از آنجا با مجموعی از فروافت‌های غیرتابشی و تابشی به تراز پایه، یک فوتون با طول موج در ناحیه مرئی گسیل می‌کند [۱۸-۲۰].

در مقایسه با پدیده تبدیل فرکانسی به بالا در مراجع ۲ و ۲۱ اختلافاتی در طول موج‌های گسیلی می‌باشد که دلیل آن اختلاف محیط میزان و در نتیجه لیگاندهای متفاوت می‌باشد. همچنین با تغییر غلظت یون لانتانیدی مکانیسم‌های تبدیل فرکانسی متفاوتی ایجاد خواهد شد و درنتیجه 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 Nd³⁺ doped P2O5–Na2O–K2O glass. *Alloys and Compounds* 2009; 480: 208-15.
6. Hatefi Y. Frequency-conversion properties of Eu³⁺ 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 Er³⁺ doped lead oxyfluoride germanate glass. *Materials Letters* 2004; 58: 1026-9.
9. Houk LD, Humphreys T. Maser 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 Nd³⁺-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 Nd³⁺-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. *Materials Science and Engineering B* 2005; 123: 1-6.
16. Choi J.H, Shi F. G. Spectral properties of Nd³⁺ ion in new fluorophosphates glasses: Judd-Ofelt intensity parameters. Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Irivne, 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. Wang J, Qiao X, Fan X, Wang M. Up-conversion and near-infrared emission of Er³⁺ doped transparent glass ceramics containing LaF3 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 Nd³⁺ 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 ZrO2. *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. Fernández 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.