

文章编号 1674-2915(2010)04-0301-09

# 稀土掺杂材料的上转换发光

花景田<sup>1,2</sup>, 陈宝玖<sup>2</sup>, 孙佳石<sup>2</sup>, 程丽红<sup>2</sup>, 仲海洋<sup>2</sup>

(1. 长春职业技术学院, 吉林 长春 130033; 2. 大连海事大学 物理系, 辽宁 大连 116026)

**摘要:**稀土掺杂材料的上转换发光是实现光波频率转换的重要途径,也是稀土掺杂发光材料研究的重要内容。本文从介绍与上转换相关的基本概念出发,阐述了稀土离子上转换发光的发展历史;对稀土离子掺杂材料的能量传递、激发态吸收、合作敏化、合作发光、双光子吸收激发及光子吸收雪崩等上转换发光机制进行了概述,并对各机制进行了比较;对不同稀土离子掺杂体系中上转换发光的机制进行了总结;对以往研究的稀土掺杂上转换发光材料的基质,包括粉体材料、晶体材料、非晶材料进行了概括;最后对影响稀土离子上转换发光效率的因素进行了分析,提出了在上转换发光材料的设计中应重点考虑基质对泵浦光及上转换发射光的吸收、基质材料的声子能量、稀土离子的掺杂方案及泵浦途径等因素。

**关键词:**上转换发光;稀土离子;基质材料;掺杂发光;发光效率

中图分类号:O482.31 文献标识码:A

## Introduction to up-conversion luminescence of rare earth doped materials

HUA Jing-tian<sup>1,2</sup>, CHEN Bao-jiu<sup>2</sup>, SUN Jia-shi<sup>2</sup>, CHENG Li-hong<sup>2</sup>, ZHONG Hai-yang<sup>2</sup>(1. *Changchun Vocational Institute of Technology, Changchun 130033, China;*2. *Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China*)

**Abstract:** Up-conversion luminescence in rare earth doped materials is an important approach for the optical frequency conversion as well an important aspect in the researches of luminescent materials. On the basis of the introduction of fundamental concepts of the up-conversion luminescence, the research history of up-conversion luminescence of rare earth doped materials was briefly reviewed and the up-conversion mechanisms including energy transfer, excited state absorption, co-operative sensitization, co-operative luminescence, two-photon absorbed excitation and photon avalanche processes in rare earth doped materials were summarized and compared with each others. Then, the up-conversion luminescence mechanisms for various rare earths doped materials were summarized and the host materials such as phosphors, crystal and non-crystalline solids for rare

收稿日期:2010-03-11;修订日期:2010-05-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50972021);国家民航总局联合基金资助项目(No. 60776814);辽宁省自然科学基金资助项目(No. 20082139)

earth were introduced. Finally, the factors influencing the up-conversion luminescence efficiency were analyzed. It was pointed out that the absorptions of pumping light and emitting light, phonon energies of host materials, the choices of doping ions and pumping routes must be considered in the designs of up-conversion luminescence materials.

**Key words:** up-conversion luminescence; rare earth ion; host matrix; doping luminescence; luminescence efficiency

## 1 引言

在光学领域,上转换也称为升频转换或频率上转换,是指把长波长的光转换成短波长的光。上转换发光是用长波长的光激发某种材料,而该材料产生短波长发光。发光是非平衡态辐射过程,因此并不是所有的上转换过程都是上转换发光过程,例如谐波产生(和频、差频等)过程是平衡辐射过程,因此不是上转换发光过程。频率上转换是反斯托克斯过程,因此上转换发光也称为反斯托克斯荧光。还有一类特殊的上转换过程被称为光激励发光,它是在类似长余辉材料中发生的一种过程。在该类材料中电子陷阱很深,因此通过短波长的光激发而进入陷阱的电子不能被室温热激发释放出来,必须通过能量高于阱深的光子(一般是红外光)把电子激发出来,然后传递给发光中心,发射可见光<sup>[1,2]</sup>。

上转换发光在有机材料、半导体材料和稀土掺杂的无机材料中均已被观察到。通常,有机材料中的上转换发光称为多光子过程,并且效率较高,然而有机物的稳定性较差,限制了其在很多领域的应用。目前,稀土离子掺杂的无机材料的上转换发光过程研究较广泛,这主要是由于无机材料比较稳定,可应用于许多领域,例如红外光探测、短波激光及生物荧光标记等。到目前为止,在稀土掺杂材料中实现的上转换发光效率最高仅有6%。同时,还应该提到的是实现稀土离子掺杂材料的上转换发光必须满足一定的激发功率密度,即使激发功率很大,而没有足够的激发功率密度也不能实现上转换发光。而光激励发光材料则不同,在很低激发功率密度下就能实现强的上转换发射,因此光激励发光材料更适合用于光辐射剂量的探测。

## 2 国内外上转换发光的研究进展

上转换发光现象最早是在1959年采用960 nm的红外光激发多晶ZnS时观察到的。1962年,人们又在硒化物中观察到上转换发光现象,1966年,Auzel在研究钨酸铽钠玻璃时,意外发现当基质材料中掺入 $\text{Yb}^{3+}$ 离子时, $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 离子在红外光激发时,其发光效率几乎提高了两个数量级,由此正式提出了“上转换发光”的概念<sup>[3]</sup>。

稀土掺杂材料上转换发光现象在大量的实验中观察到后,60至70年代,人们对其机理进行了详细的研究。80年代初期,实现了闪光灯泵浦的上转换激光,并进入了第一次研究高潮时期,但由于当时材料合成方法及泵浦源能量的限制使其发展受到了阻碍<sup>[4]</sup>。80年代后期,红外大功率二极管激光器问世及其商品化,以及稀土掺杂的重金属氟化物玻璃材料的制备成功使小型全固体上转换激光的实现成为了可能,至此又掀起了研制上转换激光器的第二次高潮<sup>[5]</sup>。1986年,已有报导Ti宝石激光器泵浦的上转换激光器输出功率已达到1 W,半导体二极管激光器泵浦的上转换激光器的输出达到100 mW。上世纪末,人们对光纤的认识也给上转换激光器的研究带来了一定的启发,上转换光纤激光器的研究从而倍受重视<sup>[6]</sup>。但由于上转换效率始终难以令人满意,并且由于短波长半导体激光器的问世,使上转换激光的研究进入了低潮。近两年来,随着世界各国对生命科学研究投入的加大,生物检测、药物靶标等研究受到了人们的广泛重视。而上转换发光是在红外光激发下产生可见光的过程,因此,利用上转换发光材料作为荧光标记材料可以大大降低噪声的影响。上转换发光材料,特别是纳米级上转

换发光材料又重新受到了重视,并且近年来出现了很多研究报道<sup>[7~10]</sup>。

### 3 上转换发光的机理

上转换发光自从被人们认识以来,许多稀土离子的上转换发光现象都被观察到<sup>[11~17]</sup>,上转换

发光的波长差不多覆盖了可见及近紫外波段。不同稀土离子掺杂材料的上转换发光具体过程不同,相同稀土离子在不同的基质中的上转换过程也不同,同时掺杂浓度不同也会对上转换发光过程产生影响。如果抛开具体的稀土离子,上转换发光可归纳为以下6种类型,如图1中(A)~(F)所示。

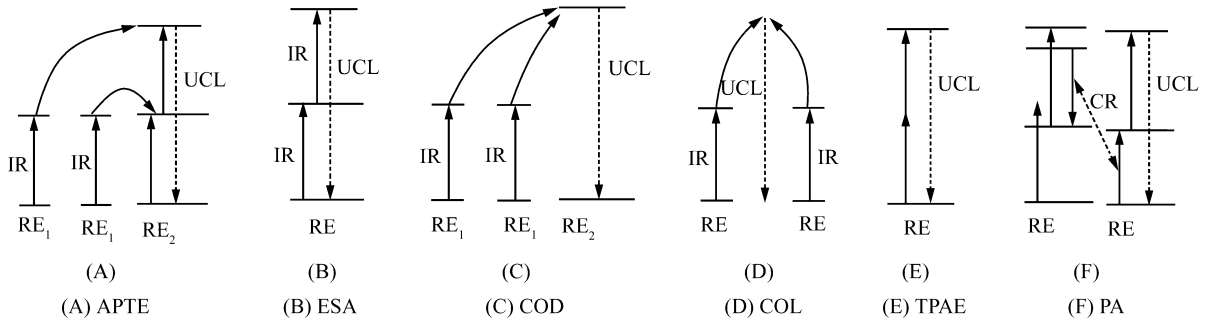


图1 上转换发光机理

Fig. 1 Mechanisms for up-conversion luminescence

图1(A)的过程是发光中心稀土离子先接受一个供体离子传递的能量跃迁到中间激发态,然后再接受另一个供体离子的能量跃迁到发光能级,发射一个短波长的光子,即是 APTE (Addition de Photons par Transfert d'Energie) 效应。图1(B)过程是发光中心稀土离子吸收一个光子跃迁到中间激发态后,再吸收一个激发光子跃迁到更高的激发态而发射短波光,称为激发态吸收,即 ESA (Excited State Absorption)。图1(C)所示的过程是两个处于激发态的稀土离子同时跃迁回到基态后,而使发光中心处于较高的激发态,这个激发态发射短波光子的现象被称为合作敏化,即 COS (Co-Operative Sensitization),它与(A)过程的不同之处是不需要中间激发态的参与。图1(D)是合作发光过程,即 COL (Co-Operative Luminescence) 的原理图,也就是两个处于激发态的稀土离子不通过第三个离子的参与而同时回到基态并发射短波长的光,它的一个明显特征是发射光的能量是退激发离子能级能量的2倍,并且不存在与发射光子能量相匹配的能级,这也是它与(A)和(C)过程的重要区别。图1(E)所示的是双光子吸收激发过程,即 TPAE (Two Photon Absorbed Excita-

tion),这个过程是发光能级直接吸收两个激发光子而发光,它与过程(B)的显著区别是无需中间激发态的参与,与过程(D)的区别是不需要两个处于激发态的离子,同时存在真实的发光能级。图1(F)是在稀土掺杂材料中的光子雪崩过程,即 PA (Photon Avalanche),光子雪崩上转换也是近年来研究较多的上转换机制,光子吸收雪崩上转换与正常的激发态吸收上转换不同,它的特点是泵浦波长与掺杂稀土离子的基态能级的吸收波长相差较大,即不存在纯粹的基态电偶极吸收跃迁,但存在较强的激发态吸收,并且稀土离子间存在较大的交叉弛豫几率,实现雪崩上转换发光的激发功率密度必须高于一定阈值,同时雪崩的建立需要较长的时间。利用光子吸收雪崩上转换技术的意义在于它为上转换的实现拓宽了激发途径。

### 4 上转换发光材料中稀土离子的掺杂

从图1可以看出,(C)过程必须由共掺杂稀土离子来实现,(B)、(D)和(E)过程是在单掺杂的系统中发生上转换发光的过程,(A)是既可以在单掺杂系统中实现,也可以在双掺杂系统中实

现的过程, (F) 过程在单掺杂和共掺杂系统中均有报道。对于稀土离子掺杂的材料, 一般很少采用三掺杂, 更多的掺杂更为罕见, 这是因为稀土离子的能级非常丰富, 能级间的能量传递和交叉弛豫行为会导致多掺杂系统中稀土离子的发光发生猝灭, 使发光减弱或根本观察不到发光。即使是同种离子当掺杂浓度过高时也会产生猝灭现象, 浓度猝灭的程度与离子能级结构有关。

从物理角度讲, 除了非光谱活性稀土离子外, 所有稀土离子均可能实现上转换发光, 只不过效率不同, 应用潜力不同而已。表 1 给出了研究较多的上转换发光的稀土离子及上转换发光类型。表 1 中第一行表示上转换发光材料掺杂的稀土离子之一, 另一个可能的掺杂离子在表中每一行的行首。行列交叉处表示一种可能的掺杂方案, 例如表的第三列和第二行的交叉处的格内标有 (A) (B) 表示在  $Tm^{3+}$  与  $Er^{3+}$  共掺杂的系统中存在 (A) 和 (B) 过程的上转换, 即能量传递上转换和

激发态吸收上转换。该单元格中的 [19] 表示该过程在文献 [19] 中报道。从表 1 中可以看出稀土离子掺杂的系统中几乎所有的上转换发光过程 (A) ~ (F) 都被观察到。 $Yb^{3+}$  和多数稀土离子共掺杂的系统中可实现 (A) 过程的上转换发光, 这是因为  $Yb^{3+}$  离子在 980 nm 附近有大的吸收截面, 同时该波段与商品化的大功率半导体激光器的输出波长一致, 因此可以作为上转换发光的敏化离子。

由于  $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$  离子不存在与商品化半导体激光器输出波长相匹配的能级, 并且没有较合适的中间亚稳态能级, 因此无法在单掺杂的体系中实现红外光源泵浦的上转换发光。在  $Eu^{3+}$  与  $Yb^{3+}$  共掺杂的个别体系中可实现 (C) 过程的上转换发光, 在  $Gd^{3+}$  单掺杂的体系中可实现 (E) 过程的上转换发光, 而它们的效率很低, 在一般的体系中不易观察到。因此, 在表 1 中未列入  $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$  及  $Dy^{3+}$  等离子。

表 1 稀土离子的掺杂及上转换发光机制

Tab. 1 Possible combinations of dopants and up-conversion mechanisms

	$Tm^{3+}$	$Er^{3+}$	$Pr^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Tb^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Ho^{3+}$	$Yb^{3+}$
$Tm^{3+}$	(B)(F) <sup>[18]</sup>	(A)(B) <sup>[19]</sup>	-	-	(A) <sup>[12]</sup>	-	(A) <sup>[20]</sup>	(A) <sup>[21]</sup>
$Er^{3+}$	(A)(B)(F) <sup>[22-24]</sup>	$Pr^{3+}$	(A) <sup>[25]</sup>	(A)(B) <sup>[26]</sup>	(A) <sup>[27]</sup>	-	(A) <sup>[28]</sup>	(A)(B)(F) <sup>[29-30]</sup>
		$Nd^{3+}$	(A)(F) <sup>[31-32]</sup>	(A) <sup>[33]</sup>	-	-	-	(A) <sup>[34]</sup>
		$Tb^{3+}$		(B) <sup>[35]</sup>	(A) <sup>[36]</sup>	-	(A) <sup>[37]</sup>	(A) <sup>[38]</sup>
		$Sm^{3+}$		$Tb^{3+}$	(E) <sup>[39]</sup>	-	-	(C) <sup>[40]</sup>
					$Sm^{3+}$	(E) <sup>[41]</sup>	-	-
						$Ho^{3+}$	(A)(B)(F) <sup>[42,43]</sup>	(A)(F) <sup>[44,45]</sup>
							$Yb^{3+}$	(D) <sup>[46]</sup>

## 5 多光子过程中光子数、激发功率及上转换发光强度三者的关系

在以上 6 种不同机理的上转换发光过程中, 还应该指出的是在多数情况下上转换发射光子的能量并不严格等于激发光子能量的 2 倍, 这是因为发光中心离子被激发到发光能级上不是共振过程, 一般需要声子的参与, 并且发光中心的各激发态都存在无辐射跃迁, 这也是发射光子的能量比激发光子能量 2 倍小的原因。对于 (D) 过程上转

换发射光子的能量严格为被红外激发能级能量的 2 倍, 而不一定是激发光子能量的 2 倍, 因为被红外光直接激发的离子可能是通过声子参与来实现的。稀土离子上转换发光过程都是多光子过程, 在多光子过程中激发光的强度与上转换发射荧光的强度满足强度制约关系  $I_1 \propto I_e^n$ , 其中  $I_1$  表示上转换荧光强度,  $I_e$  表示激发光强度,  $n$  是产生一个上转换发射光子所需的激发光子个数。如果采用半导体激光器作为激发源, 上转换发光的积分发射强度  $I_1$  与半导体激光器的工作电流  $i_{LD}$  之间的关系为  $I_1 = (ai_{LD} - b)^n$ , 这里  $n$  仍是上转换过

程所需的光子个数,  $b/a$  为激光器的阈值电流, 这个关系是确定上转换过程是几光子过程的有效方法<sup>[11~13]</sup>。

还应该指出的是上转换发光具体是几光子过程还与激发功率密度有关。对于一个确定的系统, 在低的激发功率密度范围内和高功率激发密度的范围内, 上转换发光可能是不同的多光子过程, 例如在低激发密度范围内, 上转换发光可能是 2 光子过程, 而在高激发密度范围内可能是 3 光子过程<sup>[47]</sup>。这是由于激发功率密度不同, 中间能级上的布居分布可能不同, 因此上转换过程也不一样。

## 6 稀土上转换发光的基质材料<sup>[1]</sup>

目前, 被研究的稀土离子上转换发光的无机基质材料包括多晶粉末、单晶和非晶三大类材料。其中粉末材料包括体相材料和低维结构材料; 非晶材料包括玻璃态和陶瓷材料; 稀土离子掺杂的上转换发光材料既包括绝缘体也包括半导体。从

化学组成上可以分为氧化物、卤化物、硫化物及各种盐类。

众所周知, 目前人类所能够生长的单晶的数目与目前存在的无机化合物的种类相比是很少的。因此稀土离子在单晶中的上转换发光过程的报道与粉体和玻璃相比也较少。稀土离子掺杂的玻璃材料可按图 2 分类。在这些种类的玻璃材料中, 一般认为无氧玻璃的声子能量低, 上转换效率较高, 例如著名的 ZBLan 玻璃就是无氧玻璃中的一种。但无氧玻璃的制备与有氧酸盐玻璃相比较为复杂, 一般稳定性也较差; 而含氧玻璃的上转换效率一般较低, 但其制备相对容易, 可在空气气氛下合成, 并且重金属氧化物材料的声子能量也较低, 上转换效率也是很可观的。另外还有一类值得一提的玻璃材料是氟氧化物玻璃, 该类材料的玻璃形成体是重金属氧化物, 而其它次要成分的部分或全部为氟化物。该类材料中引入了氟化物成分, 可有效地降低玻璃中  $\text{OH}^-$  的含量, 使上转换效率有很大提高<sup>[48]</sup>。

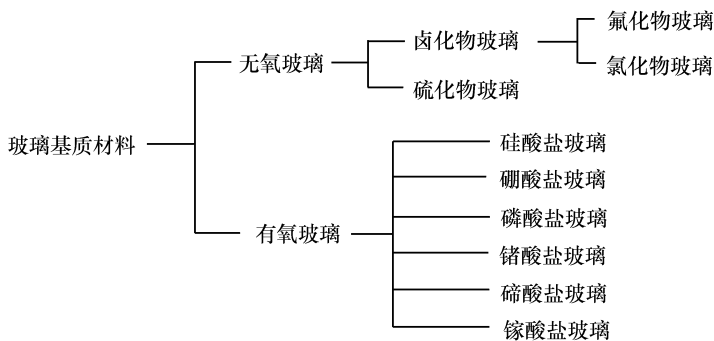


图 2 稀土离子上转换的基质玻璃

Fig. 2 List of up-conversion luminescence glass hosts

稀土离子掺杂的上转换低维结构材料包括薄膜、纳米线、纳米带、纳米粒子等形貌材料, 这些材料主要通过软化学方法合成, 涵盖了氧化物、氟化物、硫化物及很多种盐类。这里应该强调的是, 无论是稀土离子以二价或三价掺杂到纳米晶中, 首先应该考虑的问题是稀土离子是取代该化合物中的阳离子还是以填隙的形式进入晶格。无论以哪种方式进入, 都应该满足电荷平衡, 即对于整个晶体其阴离子的电荷之和与阳离子电荷之和相等。

如果不平衡, 在设计材料时就应该考虑引入电荷补偿剂加以补偿<sup>[1]</sup>。

## 7 上转换发光材料的效率<sup>[1]</sup>

发光效率是表征发光材料的重要参数。对于前面讨论的图 1(A) ~ (F) 的 6 个过程的上转换发光机制中, 所能实现的上转换发光效率是不同的。一般来说(A)过程所实现的上转换效率最

高,(F)过程次之,(B)过程所实现的上转换效率比(A)过程小一个数量级。而(C)、(D)、(E)过程的所实现的上转换效率仅为(A)过程的 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 左右<sup>[49]</sup>。

对于通过共掺杂实现上转换发光的物理考虑:1)首先供体必需在激发波长处有较大的吸收截面,并且能在基质中实现较高浓度的掺杂;2)供体和受体之间有较强的能量传递速率;3)受体中间能级有较长的寿命;4)(B)的激发态吸收过程虽然只需要单掺杂稀土离子就可以实现,但考虑到为了使发光中心离子的某些能级发生猝灭(例如使激光跃迁的终态上的电子尽快弛豫到基态),有时也进行一些有益的掺杂,例如  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  或  $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  共掺杂的体系。

目前,稀土离子上转换发光的机理已经非常清楚,把稀土离子上转换发光推向实用化的关键是提高其效率,在实际发光材料中影响上转换效率的因素很多,在技术物理领域习惯上把光泵浦的总效率分为3个部分:一是实际进入介质的泵浦功率只是泵浦源发射功率的一部分,由此产生的效率称为传递效率  $\eta_i$ ,这部分损耗主要是介质的反射等因素引起的;二是激活剂只能吸收进入介质中的一部分泵浦光,由此产生的效率称为光谱效率  $\eta_s$ ,这部分损耗包括非共振泵浦及泵浦光在基质的吸收带内,而使泵浦效率减小;然而,并非所有被激励到泵浦能级及上转换跃迁能级上的离子都能产生对上转换有用的跃迁;三即是由此产生的效率称为内量子效率  $\eta_q$ 。内量子效率主要与无辐射跃迁、泵浦及上转换跃迁途径、以及系统能级结构等因素有关。因此上转换发光的总效率为  $\eta = \eta_i \eta_s \eta_q$ 。

从以上讨论可以看出,要提高红外到可见上转换发光的效率应从以下几个方面考虑:

(1)采用合适的基质材料。首先该基质材料

的红区吸收边带应在激发波长以外,或在激发波长处存在透明窗口,蓝区吸收带边应在上转换发射波长以外,这样可以提高泵浦及激光发射的光谱效率。

(2)基质材料的声子能量不应太大,以减小某些能级的无辐射跃迁,提高中间亚稳态能级的布居,从而提高量子效率。

(3)选择合适掺杂中心。前面已经介绍了上转换发光过程中稀土离子的掺杂方案,这里应该强调的是,无论是单掺杂还是共掺杂的体系都应该考虑浓度猝灭的问题,选择合适的掺杂浓度,提高荧光效率,还应该尽量提高介质的纯度,减小非故意掺杂的猝灭中心对上转换的影响。

选择合适的泵浦途径。稀土离子的能级十分丰富,对于一定的掺杂体系一般可能有几个激发途径,例如,  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂的材料中在 550, 647, 808, 980 nm 和 1.06, 1.50  $\mu\text{m}$  激发下都已观察到上转换发光现象,但在这6个泵浦波长中存在一个最优的泵浦波长,因此应进行选择。

## 8 结束语

稀土离子掺杂的上转换发光的研究虽经历了多次起落,但研究人员对上转换发光的研究从未停止过,相信这方面研究还会一直持续下去。因为上转换发光是把长波长激发光变换到短波长发射光的一种途径,具有潜在的应用价值,然而对于实现广泛的实际应用其效率还有待提高;另外,利用红外光激发而实现更高的激发态的激发,从而观察到高能级的发光信息也不失是一种学术研究的手段;同时,对于具体稀土离子掺杂的具体材料体系中上转换发光可能与已发现并报道的不同,也就是说稀土离子在新的材料体系中的上转换发光行为仍值得去探索。

## 参考文献:

- [1] 陈宝玖. 稀土离子掺杂的玻璃材料制备及上转换发光[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 1999.
- CHEN B J. Preparation and upconversion luminescence of rare earth doped glasses[D]. *Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences*, 1999. (in Chinese)
- [2] 孟庆裕. 纳米颗粒表面效应和尺寸限制对稀土离子发光的影响[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2007.

- MENG Q Y. Effects of surface and size-confinement on the rare earth luminescence[D]. *Changchun:Changchun Institute of Optics,Fine Mechanics and Physics,Chinese Academy of Sciences,2007.* (in Chinese)
- [3] 王博. 三价铟离子在 ZBLAN 中光学跃迁的研究[D]. 大连:大连海事大学,2008.
- WANG B. Optical transitions of trivalent erbium in ZBLAN[D]. *Dalian:Dalian Maritime University,2008.* (in Chinese)
- [4] 徐东勇,臧竞存. 上转换激光和上转换发光材料的研究进展[J]. *人工晶体学报,2001,30(2):203-210.*
- XU D Y,ZANG J C. Progress of study on upconversion laser & luminescence materials[J]. *J. Synthetic Cryst.,2001,30(2):203-210.* (in Chinese)
- [5] 陈晓波,张光寅,宋增福. 稀土化合物材料上转换发光与激光的研究与进展[J]. *光谱学与光谱分析,1995,15(3):1-6.*
- CHEN X B,ZHANG G Y. SONG Z F. Progress in upconversion laser and luminescence of rare earths doped compounds [J]. *Spectroscopy Spec. Anal.,1995,15(3):1-6.* (in Chinese)
- [6] 杨建虎,戴世勤,姜中宏. 稀土离子的上转换发光及研究进展[J]. *物理学进展,2003,23(3):284-298.*
- YANG J H,DAI SH X,JIANG ZH H. Upconversion emission of rare earth ions and its recent developments[J]. *Prog. Phys.,2003,23(3):284-298.* (in Chinese)
- [7] LIU M,WANG S W,ZHANG J,*et al.*. Upconversion luminescence of  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG): $Yb^{3+}$ , $Tm^{3+}$  nanocrystals[J]. *Opt. Mater.,2007,30(7):370-374.*
- [8] GOUVEIA-NETO A S,BUENO L A,AFONSO A C M,*et al.*. Upconversion Luminescence in  $Ho^{3+}/Yb^{3+}$  and  $Tb^{3+}/Yb^{3+}$  codoped fluorogermanate glass and glass ceramic[J]. *J. Non-Cryst. Solids,2008,354(10):509-514.*
- [9] IPARRAGUIRRE I,AZKARGORTA J,FERNANDEZ-NAVARRO J M,*et al.*. Laser action and upconversion of  $Nd^{3+}$  in tellurite bulk glass[J]. *J. Non-Cryst. Solids,2007,353(2):990-992.*
- [10] ZHANG X D,XU T F,DAI S X,*et al.*. Investigation of energy transfer and frequency upconversion in  $Er^{3+}/Ho^{3+}$  co-doped tellurite glasses[J]. *J. Alloy. Compd.,2008,450(10):306-309.*
- [11] 陈宝玖,王海宇,秦伟平,等.  $Yb^{3+}$  和  $Er^{3+}$  共掺杂氟硼酸盐玻璃材料光学跃迁及红外到可见上转换[J]. *发光学报,2000,21(1):38-42.*
- CHEN B J,WANG H Y,QIN W P,*et al.*. Optical transitions and IR to visible upconversion of  $Yb^{3+}$  and  $Er^{3+}$  co-doped fluoroborate glass[J]. *Chin. J. Lumin.,2000,21(1):38-42.* (in Chinese)
- [12] 陈宝玖,王海宇,秦伟平,等. 高效的红外到可见上转换氟氧化物玻璃材料[J]. *光谱学与光谱分析,2000,20(3):257-259.*
- CHEN B J,WANG H Y,QIN W P,*et al.*. Oxyfluoride glass for high efficient upconversion from IR to green[J]. *Spectroscopy Spectral Anal.,2000,20(3):257-259.* (in Chinese)
- [13] 杨艳民. 稀土离子掺杂透明无机绝缘体材料红外光谱性质的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2007.
- YANG Y M. Investigation of infrared spectroscopic properties in rare earth ions doped insulating inorganic materials[D]. *Changchun:Changchun Institute of Optics,Fine Mechanics and Physics,Chinese Academy of Sciences,2007.* (in Chinese)
- [14] LIU M,WANG S W,ZHANG J,*et al.*. Dominant red emission ( ${}^4F_{9/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ ) via upconversion in YAG( $Y_3Al_5O_{12}$ ): $Yb^{3+}$ , $Er^{3+}$  nanopowders[J]. *Opt. Mater.,2007,29(3):1352-1357.*
- [15] DUAN Z C,ZHANG J J,XIANG W D,*et al.*. Multicolor upconversion of  $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$  doped oxyfluoride glass ceramics[J]. *Mater. Lett.,2007,61(9):2200-2203.*
- [16] NICOLAS S,DESCROIX E,JOUBERT M F,*et al.*. Potentiality of  $Pr^{3+}$  and  $Pr^{3+}/Ce^{3+}$  doped crystals for tunable UV upconversion lasers[J]. *Opt. Mater.,2003,22(2):139-146.*
- [17] GERNER P,FUHRER C,REINHARD C,*et al.*. Near infrared to visible photon upconversion in  $Mn^{2+}$  and  $Yb^{3+}$  containing materials[J]. *J. Alloys Compd.,2004,380(1):39-44.*
- [18] MARTIN I R,GOUTAUDIER C,GUY S,*et al.*. Room-temperature photon avalanche upconversion in  $Tm^{3+}:Y_2O_3$  crystals[J]. *Phys. Rev. B,1999,60(10):7252-7257.*
- [19] LOZANO W B,ARAUJO C B,MESSADDEQ Y,*et al.*. Enhanced frequency upconversion in  $Er^{3+}$  doped fluorindate

- glass due to energy transfer from  $\text{Tm}^{3+}$  [J]. *J. Non-Cryst. Solids*,2002,11(7):318-322.
- [20] GIRI N K,RAI D K,RAI S B. White light upconversion emissions from  $\text{Tm}^{3+} + \text{Ho}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite and germanate glasses on excitation with 798 nm radiation[J]. *J. Appl. Phys.*,2008,104(12):113107/1-113107/5.
- [21] GIRI N K,SINGH A K,RAI S B. Efficient blue upconversion emission in  $\text{Tm}^{3+}$  via energy transfer from  $\text{Yb}^{3+}$  doped in lithium modified tellurite glass[J]. *J. Appl. Phys.*,2007,101(2):033102/1-033102/4.
- [22] QUIMBY R S,CONDON N J,OCONNOR S P,*et al.*. Upconversion and excited-state absorption in the lower levels of  $\text{Er}^{3+}:\text{KPB}_2\text{Cl}_5$ [J]. *Opt. Mater.*,2008,30(3):827-834.
- [23] BOUFFARD M,DUVAUT T,JOUART J P,*et al.*. Site-selective upconversion excitation of  $\text{Er}^{3+}:\text{KYF}_4$ [J]. *J. Phys.: Condens. Mater.*,1999,11(3):4775-4782.
- [24] RAKOV N,ARAUJO C B,MESSADDEQ Y,*et al.*. Avalanche upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  doped fluorindate glass[J]. *Appl. Phys. Lett.*,1997,70(23):3084-3086.
- [25] KNOWLES D S,JENSSEN H P. Upconversion versus Pr - deactivation for efficient 3  $\mu\text{m}$  laser operation in  $\text{Er}^{3+}$ [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*,1992,28(4):1197-1208.
- [26] ZHONG H Y,CHEN B J,REN G Z,*et al.*. 2.7  $\mu\text{m}$  emission of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  codoped tellurite glass[J]. *J. Appl. Phys.*,2009,106(1) in press.
- [27] WANG D Y,LUO J L,CHAO X B,*et al.*. Upconversion fluorescence in  $\text{LiKGdF}_5$  single crystal co-doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  [J]. *SPIE*,2006,6028:602807/1-602807/5.
- [28] WANG D Y,LUO J L,LIU J Q,*et al.*. Energy transfer upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  doped and  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  codoped  $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$  crystals[J]. *SPIE*,2005,6028:60280S/1-60280S/5.
- [29] LAHOZ F,MARTIN I R,BRIONES A. Infrared-laser induced photon avalanche upconversion in  $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  codoped fluorindate glasses[J]. *J. Appl. Phys.*,2004,95(6):2957-2962.
- [30] WANG X Y,LIN H,YANG D L,*et al.*. Optical transitions and upconversion fluorescence in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped bismuth tellurite glasses[J]. *J. Appl. Phys.*,2007,101(6):113535/1-113535/5.
- [31] YANG H G,DAI Z W, LI J F,*et al.*. Energy transfer and frequency upconversion in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped ZBLAN glass[J]. *J. Non-Cryst. Solids*,2006,352(9):5469-5474.
- [32] GOMES A S L,MACIEL G S,ARAUJO R E,*et al.*. Diode pumped avalanche upconversion in  $\text{Pr}^{3+}$  doped fibers[J]. *Opt. Commun.*,1993,103(5-6):361-364.
- [33] EDISON F F L,ARAUJO C B,MESSADDEQ Y. Frequency upconversion involving triads and quartets of ions in a  $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  codoped fluorindate glass[J]. *J. Appl. Phys.*,2001,92(6):3065-3070.
- [34] BANEY D M,RANKIN G,CHANG K W. Simultaneous blue and green upconversion lasing in a laser-diode-pumped  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped fluoride fiber laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*,1996,69(12):1662-1664.
- [35] IPARRAGUIRRE I,AZKARGORTA J,FERNANDEZ-NAVARRO J M,*et al.*. Laser action and upconversion of  $\text{Nd}^{3+}$  in tellurite bulk glass[J]. *J. Non-Crystal. Solids*,353(2):990-992.
- [36] QIU J. Energy transfer process and  $\text{Tb}^{3+}$  up-conversion luminescence in  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  co-doped fluorozirconate glasses[J]. *J. Lumin.*,2000,86(1):23-31.
- [37] QIU J,SHOJIYA M,KANNO R,*et al.*. Selectively strong green up-conversion luminescence in  $\text{Nd}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  co-doped  $\text{ZrF}_4$  based fluoride glasses under 800 nm excitation[J]. *J. Phys.:Condens. Matter.*,1998,10(12):11095-11102.
- [38] WANG X F,BU Y Y,XIAO S G,*et al.*. Novel upconversion phenomenon of  $\text{Nd}^{3+}$  sensitized by  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{a-Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6$ [J]. *Mater. Lett.*,2008,62(23):3865-3867.
- [39] MA H P,ZHU B G,ZOU F L,*et al.*. Three-photon-excited fluorescence of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass by femtosecond laser irradiation[J]. *J. Rare Earths*,2008,26(6):928-931.
- [40] NOGINOV M A,VENKATESWARLU P,MAHADI M. Two-step upconversion luminescence in  $\text{Yb}:\text{Tb}:\text{YSGG}$  Crystals [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*,1996,13(2):735-741.
- [41] KACZKAN M,FRUKACZ Z,MALINOWSKI M. Infrared to visible wavelength upconversion in  $\text{Sm}^{3+}$  activated YAG crystals[J]. *J. Alloys Compd.*,2001,323-324:736-739.



- [42] LAVIN V, LAHOZ F, MARTIN I R, *et al.*. Infrared – to – visible photon avalanche upconversion dynamics in  $\text{Ho}^{3+}$  doped fluorozirconate glasses at room temperature[J]. *Opt. Mater.*, 2005, 27(12):1754-1761.
- [43] KUMAR G A, MARTINEZ A, MEJIA E. Fluorescence and upconversion spectral studies of  $\text{Ho}^{3+}$  in alkali bismuth gallate glasses[J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 365(1):117-120.
- [44] LAHOZ F, MARTIN I R, BRIONES A. Infrared laser induced photon avalanche upconversion in  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped fluoroindate glasses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95(6):2957-2962.
- [45] YANG L M, SONG H W, YU L X, *et al.*. Unusual power-dependent and time-dependent upconversion luminescence in nanocrystals  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2006, 116(1):101-106.
- [46] VALIENTE R, WENGER O S, GUDEL H U. Upconversion luminescence in  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{CsMnCl}_3$ : Spectroscopy, dynamics, and mechanisms[J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, 116(12):5196-5204.
- [47] QIN G S, QIN W P, HUANG S H. Up-converting  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  co-doped amorphous fluoride thin films prepared by pulsed-laser deposition for visible light source[J]. *Solid State Commun.*, 2001, 120(2):211-214.
- [48] XU S Q, ZHANG J J, DAI S X, *et al.*. Host dependent frequency upconversion of  $\text{Er}^{3+}$  doped oxyfluoride tellurite glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 376(11):L1-L4.
- [49] LIU G K, JACQUIER B. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* [M]. Tsinghua University Press, Springer Press, 2005:277.

作者简介:花景田(1970—),男,吉林九台人,副教授,主要从事光电信息科学技术领域的研究。

E-mail:huajingtian@shoo.com

陈宝玖(1970—),男,辽宁阜新人,教授,博士生导师,主要从事稀土发光材料制备及光谱学性质方面的研究。

E-mail:chenmbj@sohu.com