激光写光电子学进展

稀土掺杂紫外上转换材料及激光器研究进展

王淏宇[†],乔旭升^{*†},樊先平

浙江大学材料科学与工程学院,浙江 杭州 310027

摘要 稀土离子具有独特的阶梯状能级,在上转换发光领域备受瞩目。稀土掺杂紫外上转换材料是实现紫外短波长紧 凑激光器的有效途径。但在稀土离子的紫外上转换过程中,会产生大量非必要的能量损耗,导致紫外高阶上转换效率极 低。因此,大功率的紫外上转换激光难以获得,紫外上转换激光器的实际应用受到限制。通过降低基质声子能、调控基 质微观结构、改进泵浦方式、调整激光谐振腔形貌等方式,可以有效调控紫外上转换过程中的能量传递,提高紫外上转换 激光的效率。本文综述了上转换发光的基本原理、紫外上转换发光材料的构成、增强紫外上转换发光的策略,以及紫外 上转换激光器研究的最新进展。

关键词 激光器;紫外上转换激光器;激光谐振腔;稀土;紫外上转换材料;核壳结构
 中图分类号 O756 文献标志码 A DOI: 10.3788/LOP202259.1516020

Research Progress on Rare-Earth-Doped Ultraviolet Upconversion Materials and Lasers

Wang Haoyu[†], Qiao Xusheng^{*†}, Fan Xianping

School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract Rare-earth ions with unique stepped energy levels have attracted considerable attention in the field of upconversion luminescence. Rare-earth-doped ultraviolet upconversion materials are effective in realizing ultraviolet short-wavelength compact lasers. However, substantial energy loss occurs in the ultraviolet upconversion process of rare-earth ions, resulting in extremely low ultraviolet upconversion efficiency. Therefore, manufacturing high-power ultraviolet upconversion lasers is difficult, and the practical application of ultraviolet upconversion lasers is limited. By reducing the matrix phonon energy, regulating the matrix microstructure, improving the pumping mode, and adjusting the laser resonator morphology, energy transfer during ultraviolet upconversion can be effectively regulated and the efficiency of ultraviolet upconversion laser can be improved. In this study, the principle of upconversion luminescence, composition of ultraviolet upconversion lasers are reviewed.

Key words lasers; ultraviolet upconversion lasers; laser resonator; rare earth; ultraviolet upconversion materials; coreshell structure

1引言

紫外短波长紧凑激光器在材料加工、光存储、光通 信、激光显示、生物医学、环境监测、光电探测器等领域 具有广阔的应用前景^[1-10]。目前,紫外短波长紧凑激光 器的实现方法主要有:稀土掺杂紫外上转换^[11]、非线性 光学晶体的和频与倍频^[12]、宽带隙半导体激发^[4]等。 在非线性光学晶体方面,通过和频与倍频等方法在 LiB₃O₅(LBO)、BaB₂O₄(BBO)、CsB₃O₅(CBO)等多种 非线性光学晶体中实现了紫外激光输出^[13-15],但非线 性光学晶体的生长困难、非线性系数小、易潮解、输入 波长需要严格的相位匹配,成本较高。在宽带隙半导 体激发方面,GaN基、AlGaN基等半导体激光二极管 成功获得了紫外激光输出^[16-17],具有效率高、成本低廉 的优点,但半导体激光器的发射光发散角大、单色性较 差、且受到半导体带隙的严格限制。与之相比,通过近

收稿日期: 2022-02-08; 修回日期: 2022-03-14; 录用日期: 2022-03-24

通信作者: ^{*}qiaoxus@zju. edu. cn

[†]共同第一作者

红外或可见激光激发稀土掺杂紫外上转换材料可方便 地获得紫外上转换激光,该方式具有以下优势:1)稀 土离子具有长寿命的阶梯状能级,可在近红外或可见 激光激发下实现高能态的有效布居:2)稀土离子吸收 带较宽,对激发波长稳定性要求较低;3)输出波长具 有一定可调谐性;4) 有利于实现简单、廉价、结构紧凑 的小型激光系统。激活中心和掺杂基质是影响材料激 光性能的重要因素。三价镧系稀土离子(Ln³⁺)具有独 特的长寿命阶梯状能级,光稳定性好,常作为上转换激 光材料的激活中心;氟化物具有较低的声子能和较好 的稳定性,常作为上转换激光材料的掺杂基质。近年 来,研究人员陆续在多种稀土掺杂氟化物紫外上转换 材料中实现紫外上转换激光输出[11,18-22]。然而,稀土 掺杂紫外上转换材料仍面临一个极大的挑战:量子效 率极低,通常在10°以下[23-24],获得高效、大功率的紫外 上转换激光非常困难,严重制约了紫外上转换激光器 的实际应用。紫外上转换发光材料效率低下的原因主 要有两点:1) 在高阶紫外上转换过程中,有大量能量 在逐级能量传递中损耗,产生了有害的无辐射跃迁和 辐射跃迁;2)稀土离子f-f电子禁阻跃迁,光吸收效率 低下。为获得更高效的紫外上转换发光和紫外上转换 激光,最近主要在以下三个方面获得了研究进展: 1) 优化基质成分和微结构, 调控紫外上转换过程中的 能量传递;2)优化泵浦方式,增加紫外上转换发光的 比例:3) 调控激光谐振腔的损耗,抑制非必要的辐射 跃迁。本文将综述上转换发光的基本原理、紫外上转

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

换发光材料的构成、增强紫外上转换发光的策略,以及 紫外上转换激光器研究的最新进展。

2 紫外上转换发光材料

2.1 上转换发光机理

稀土离子的上转换发光机理大致分为五种:1)激 发态吸收^[25](ESA);2)能量传递上转换^[26](ETU); 3) 合作敏化上转换^[27](CET);4) 光子雪崩^[28](PA); 5) 能量迁移上转换^[29](EMU)。图1展示了五种上转换 发光机理。其中,ESA过程对中间亚稳态能级的寿命 要求很高,CET过程缺少中间亚稳态能级,因此这两种 上转换方式的上转换效率很低, Auzel等^[27]对ESA和 CET过程进行了研究,发现它们的分别为10⁻⁵和10⁻⁶。 PA过程存在明显的阈值,在此阈值之下,几乎没有上 转换发光。相比之下, ETU 过程的上转换效率更 高[23-24],其量子效率数量级通常为10-3,这是因为通过 掺入能级结构简单、光吸收效率更大的敏化离子,可更 有效地吸收激发光的能量并传递给激活离子^[30]。EMU 作为ETU过程的延伸,其上转换效率也相对较高。由 于ETU和EMU过程的上转换效率更高,大部分紫外 上转换发光都是通过这两种方式实现的。值得注意的 是,在一个上转换发光体系中,通常存在不止一种上转 换发光方式,而是多种方式共存。除了ESA过程,其余 上转换发光方式均涉及至少两个离子间的能量传递。 因此调控上转换能量传递过程,减少有害的无辐射弛 豫和非必要的辐射跃迁对提高上转换效率至关重要。



图 1 上转换发光机理。(a) ESA; (b) ETU; (c) CET; (d) PA; (e) EMU Fig. 1 Mechanism of upconversion process. (a) ESA; (b) ETU; (c) CET; (d) PA; (e) EMU

2.2 紫外上转换发光材料

紫外上转换发光材料一般由光活性的激活中心和 光惰性的掺杂基质构成。紫外上转换发光材料的激活 中心需要具有较长的能级寿命以及合适的能级结构, 通常由敏化离子和激活离子构成:敏化离子需要有简 单的能级结构和较大的吸收截面,确保能在高浓度掺 杂下不发生浓度猝灭。Yb³⁺离子的外电子构型为 s⁰d⁰,能级结构简单,只有³F_{5/2}和³F_{7/2}能级,在980 nm 附 近的具有较大的吸收截面,因此常作为紫外上转换发 光材料的敏化离子^[26]。激活离子需要具有合适的阶梯 状能级和较长的能级寿命,各能级间的能隙与敏化离 子的能隙尽可能匹配,从而提高敏化离子与激活离子 间的能量传递效率。Er³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺等离子4f壳层 的中间亚稳态能级呈现阶梯状分布,且相邻能级间的 能隙差异范围稳定,能级覆盖范围广,因此通常作为紫 外上转换发光材料的激活离子。目前获得紫外上转换

发光的典型激活中心有 Tm³⁺单掺^[11]、Er³⁺单掺^[31]、 Yb³⁺/Tm³⁺ 共掺^[22]、Yb³⁺/Ho³⁺ 共掺^[32]、Yb³⁺/Er³⁺/ Gd³⁺三掺^[33]、Yb³⁺/Tm³⁺/Gd³⁺三掺^[34-36]等。此外,由于 上转换是一种非线性过程,对激发光功率要求较高,因 此紫外上转换材料通常以红外半导体激光器作为激发 源,但对于一些特定的激活中心,也可以在太阳光等功 率较低的光源激发下,产生紫外上转换发光。例如,尹 知谦等^[37]制备的LiYF₄:Pr³⁺上转换荧光材料在经聚光 后的太阳光激发下产生了较强的200~280 nm的上转 换光。

掺杂基质对紫外上转换发光材料至关重要,同一 发光离子在不同基质中的上转换发光性能差异明显。 这是因为掺杂基质的声子能、晶化程度、微观结构等因 素会影响激活离子在上转换过程中的能量传递和无辐 射跃迁的概率。例如,苏俊等^[26]制备的Yb³⁺/Tm³⁺共 掺硅酸盐玻璃只在477 nm、654 nm、795 nm处获得上 转换发光,而Wang等^[22]制备的Ba₂LaF₇:Yb³⁺,Tm³⁺掺 杂氟氧化物玻璃陶瓷却能获得263 nm紫外上转换发 光,这是因为硅酸盐玻璃的声子能比氟化物纳米晶要 高得多,发生无辐射跃迁的概率更大,亚稳态能级寿命 较低,难以连续吸收多个光子产生紫外上转换发光。 紫外上转换发光材料的基质类型有晶体、纳米晶、玻璃 和玻璃陶瓷等,需要满足以下要求:1)基质与激活中

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

心具有良好的相容性;2) 声子能小, 声子能太高会导 致激活中心与基质声子耦合发生无辐射跃迁的几率增 加、发光离子能级寿命降低、上转换效率降低、荧光猝 灭等后果;3) 对激发光和发射光具有高透过率;4) 具 有良好的光稳定性、化学稳定性、热稳定性等。 2.2.1 晶体

晶体是最早的上转换发光材料之一,包括单晶和 透明陶瓷,由于晶体材料中的原子排列有序度高,声子 能较低,在晶体材料中更容易出现上转换发光现象。 早在1959年,Bloembergen^[25]第一次在晶体材料中发 现了上转换发光现象,此后人们对晶体上转换材料进 行了诸多研究,并实现了紫外上转换发光。例如: Wang 等^[38]制备的 Pr³⁺: Y₂SiO₅单晶, 通过 800 nm 飞秒 激光器进行激发,可获得270 nm 和305 nm 的紫外上 转换发光;Qin等^[39-40]制备的Er³⁺掺杂和Ho³⁺掺杂的 Y₂O₃陶瓷,在532 nm 连续激光器激发下,分别获得了 262 nm 和 306 nm 的紫外上转换发光。目前一些实现 紫外上转换发光的晶体材料列于表1中。但是单晶材 料通常难以长成大块晶体[41],透明陶瓷存在众多晶 界[42],会产生众多的猝灭中心,并对紫外光造成较大的 散射,不利于产生紫外上转换发光。另外晶体上转换 材料的热稳定性较差,工作环境温度通常低于室温,不 方便使用,其发展受到限制。

表1 紫外上转换发光晶体和透明陶瓷

Table 1UV upconversion luminescent crystals and transparent ceramics								
Activator	Host	Excitation /nm	Emission /nm	Corresponding transition	Ref.			
Pr^{3+}	Dr ³⁺ ·V SiO single errotel	800	270	$4f5d \rightarrow {}^{3}H_{4,5,6}$	[38]			
	$11 \cdot 1_2 \times 10_5 \text{ single crystal}$		305	$4f5d \rightarrow {}^{3}F_{2,3}$				
Er^{3+}	Er ³⁺ : YAlO ₃ single crystal	652	338	${}^{2}H_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$	[43]			
			262	${}^{4}\mathrm{D}_{5/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$				
Er^{3+}	Y_2O_3 ceramic	532	276	${}^{2}\mathrm{H}_{9/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	[39]			
			320	${}^{2}\mathrm{P}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$				
TT 3+	V.O	532	306	$^{3}D_{3}$ \rightarrow $^{5}I_{8}$	[40, 42]			
по	I_2O_3 ceramic		362	$^{3}D_{3} \rightarrow ^{5}I_{7}$				
$\mathrm{Ho}^{3+}/\mathrm{Gd}^{3+}$	Y ₂ O ₃ ceramic	532	315	${}^{6}P_{J} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$	[44]			
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tm}^{\mathrm{3+}}$	Langatate ceramic	973	365	$^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[45]			
$\mathrm{Yb^{3+}/Ho^{3+}/Gd^{3+}}$	V.O. coromia	976	309	${}^{6}\mathrm{P}_{5/2} \rightarrow {}^{8}\mathrm{S}_{7/2}$	[46]			
	1_2O_3 ceramic		315	${}^{6}\mathrm{P}_{7/2} \rightarrow {}^{8}\mathrm{S}_{7/2}$				

2.2.2 纳米晶

与晶体块材相比,纳米晶的制备相对简单,通过共 沉淀法、水热法、热分解法、溶胶凝胶法等方法^[31],可以 方便地制备出不同形貌的纳米晶。随着纳米技术的发 展,获得结晶度高、尺寸均匀、晶格缺陷少、光学性能优 异的上转换纳米晶越发容易,且通过对纳米晶的微观 形貌进行调控,可以获得一系列更加优异的性能,另 外,由于纳米材料的尺寸很小,掺杂离子周围的晶体场 强度将增大,使得上转换发光效率提高。核壳结构是 通过外延生长制备的典型纳米晶构型,例如:Su等^[47] 通过逐层外延生长的方法制备的Gd-CS_YS₂S₃核壳结 构纳米晶如图 2(a)所示,纳米晶的平均粒径约为 29 nm,其高角度环形暗场扫描透射电子显微镜照片 (HAADF-STEM)和高分辨透射电子显微镜照片 (HR-TEM)如图 2(b)所示,在Nd³⁺的敏化作用下,可 通过 808 nm 连续激光泵 浦获得较强的 253 nm、 273 nm、290 nm、311 nm 等紫外上转换发光;Jin 等^[19] 制备的LiYbF₄:Tm(摩尔分数为1%)@LiYbF₄@LiLuF₄ 核-壳-壳结构纳米晶在 980 nm 脉冲激光激发下,产生 了强烈的 289 nm 紫外上转换发光,并实现了单模激光 输出。一些典型的紫外上转换发光纳米晶列于 表 2中。



图 2 Gd-CS_YS₂S₃核壳结构纳米晶。(a)结构图;(b) HAADF-STEM 和HR-TEM 照片;(c)在 808 nm 连续 激光泵浦下的紫外上转换发射光谱^[47]

Fig. 2 $Gd-CS_YS_2S_3$ core-shell nanocrystal. (a) Structure diagram; (b) HAADF-STEM and HR-TEM image; (c) UV upconversion emission spectra under 808 nm continuouswave laser^[47]

Activator	Host	Excitation /nm	Emission /nm	Corresponding transition	Ref.
Ho ³⁺	YF ₃ NCs	450	288	${}^{5}\mathrm{D}_{4} \rightarrow {}^{5}\mathrm{I}_{8}$	[48]
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tm}^{\mathrm{3+}}$	NaYbF ₄ NCs	980	291 345	${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ ${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}F_{4}$	[49]
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tm}^{\mathrm{3+}}$	LiYbF ₄ NCs	980	289	${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[19]
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tm}^{\mathrm{3+}}$	Sr ₂ YbF ₇ NCs	980	290	${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[50]
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tm}^{\mathrm{3+}}$	NaYbF ₄ NCs	980	290	${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[51]
$\mathrm{Yb}^{3+}/\mathrm{Ho}^{3+}$	NaYF₄ NCs	970	247 277 287	$({}^{3}\mathrm{F}, {}^{5}\mathrm{D})_{4} \rightarrow {}^{5}\mathrm{I}_{8}$ $({}^{3}\mathrm{H}, {}^{5}\mathrm{D}, {}^{1}\mathrm{G})_{4} \rightarrow {}^{5}\mathrm{I}_{8}$ $({}^{5}\mathrm{G}, {}^{5}\mathrm{D}, {}^{3}\mathrm{G}) \rightarrow {}^{5}\mathrm{I}_{8}$	[32]
$\mathrm{Er}^{3+}/\mathrm{Gd}^{3+}$	$BaGd_2ZnO_5 NCs$	532	217 254 278	$^{4}D_{1/2} \rightarrow ^{8}S_{7/2}$ $^{4}D_{7/2} \rightarrow ^{8}S_{7/2}$ $^{2}H_{9/2} \rightarrow ^{8}S_{7/2}$	[52]
$\mathrm{Pr}^{^{3+}}/\mathrm{Gd}^{^{3+}}$	$Lu_6O_5F_8$ NCs	450	315	${}^{6}\mathrm{P}_{7/2} \rightarrow {}^{8}\mathrm{S}_{7/2}$	[20]
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Gd}^{\mathrm{3+}}$	CaF ₂ NCs	980	315	${}^{6}\mathrm{P}_{7/2} \rightarrow {}^{8}\mathrm{S}_{7/2}$	[53]
$Yb^{3+}/Er^{3+}/Gd^{3+}$	NaYF ₄ NCs	1560	277 306 311	${}^{6}I_{J} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ ${}^{6}P_{5/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ ${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$	[33]
$\mathrm{Yb^{3+}/Tm^{3+}/Gd^{3+}}$	$La_2Zr_2O_7NCs$	980	265 289	${}^{6}I_{J} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[54]
$Yb^{3+}/Tm^{3+}/Gd^{3+}$	$YF_3 NCs$	980	204 195	${}^{6}G_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ ${}^{6}G_{13/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$	[55]
$Yb^{3+}/Tm^{3+}/Gd^{3+}$	NaYF ₄ NCs	980	277 305 311	${}^{6}I_{J} \xrightarrow{} {}^{8}S_{7/2}$ ${}^{6}P_{5/2} \xrightarrow{} {}^{8}S_{7/2}$ ${}^{6}P_{7/2} \xrightarrow{} {}^{8}S_{7/2}$	[34-36]
Nd ³⁺ /Yb ³⁺ /Tm ³⁺ /Gd ³⁺	Gd-CS _Y S ₂ S ₃ NCs	808	311 290 273 253	${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ ${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ ${}^{6}I_{J} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ ${}^{6}D_{J} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$	[47,56]

表 2 紫外上转换发光纳米晶 Table 2 UV upconversion luminescent nanocrystals

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

通过对纳米晶微观形貌进行调控,可以有效调控 紫外上转换过程中的能量传递,降低浓度猝灭的概 率,大幅提高紫外上转换发光效率。目前,在几种常 见的紫外上转换发光基质中,上转换纳米晶的紫外上 转换效率是最高的,因此纳米材料领域是研究的热 点,但与晶体材料类似,纳米材料难以做成较大的块 体材料,且热稳定性较差,难以获得大功率的紫外上 转换发光。

2.2.3 玻璃和玻璃陶瓷

玻璃材料具有无规则网络构型,声子能量比晶体 和纳米晶要高,因此早期人们未能在玻璃材料中发现 上转换发光现象,直到高品质因数、低损耗的氟锆酸 盐(ZBLAN)玻璃出现,由于氟化物的声子能比氧化 物更低,在稀土掺杂氟化物玻璃中也能发现上转换发 光现象。与晶体材料相比,玻璃材料具有以下优势: 1) 玻璃制备工艺简单、制造周期短、易于制备大尺寸 的玻璃材料;2)玻璃种类繁多,只要将组成在相图范 围内进行一定变动,就可得到各种性质的基质玻璃, 加入离子种类和数量也不受限制;3)玻璃结构缺陷更 容易通过改进熔制工艺消除,对制造高度光学均匀、 大尺寸、性质均一、低损耗的激光玻璃极为有利[57]。 Lai等^[58]在氟化物玻璃中掺入Ba(PO₃)₂,使得玻璃具 有较好玻璃形成能力和较低声子能,制备成大块样 品,在980 nm 激光激发下,获得了379 nm 的紫外上转 换发光; Yang 等^[59]制备了摩尔分数为2% Tm³⁺掺杂 的 ZBLAN 玻璃,进一步降低了声子能,在464 nm 脉 冲激光激发下,发现了292 nm、350 nm、363 nm 的紫 外上转换发光。此外,玻璃易于加工,可轻易得到各种 形状的玻璃材料,方便地拉制成低损耗的光纤,制备成 光纤激光器。光纤的比表面积大,散热性能优异,能缓 解上转换发光过程中无辐射弛豫产生的热量对材料造 成的影响,在制造短波长上转换激光器等器件方面具

有优势。例如,El-Agmy^[11]将ZBLAN:Tm³⁺玻璃拉制 成光纤,通过1064 nm的Nd:YAG激光进行激发,获得 了284 nm的紫外上转换发光,并实现了激光输出。氟 化物玻璃上转换材料具有许多晶体没有的优异性能, 但氟化物的稳定性比氧化物差且玻璃态声子能较大, 制备玻璃陶瓷是解决这两个问题的有效办法。

玻璃陶瓷发现于20世纪50年代[60],通过调控玻璃 热处理的温度和时间,可在玻璃基质中析出粒径为几 纳米到几微米的纳米晶。氟氧化物玻璃陶瓷是一种兼 具玻璃和晶体优点的上转换材料:在氧化物玻璃基质 中析出氟化物纳米晶,并通过氟氧分相将发光离子富 集在纳米晶相中,即可有效降低发光离子环境的声子 能,使其同时具有较高的上转换效率和较好的稳定性。 另外,控制氟化物纳米晶的粒径,使其远小于紫外上转 换光的波长(约几十纳米),即可使光在通过纳米晶时 不产生明显的衍射,因此玻璃陶瓷仍然能达到较高的 透过率。Wang等^[22]通过熔融法制备了 Ba₂LaF₇: Yb³⁺/Tm³⁺掺杂氟氧化物玻璃,在680℃下热处理1h, 即可在玻璃基体中析出平均粒径约为40 nm的 Ba₂LaF₇:Yb³⁺/Tm³⁺纳米晶,其TEM照片如图3所示。 通过 980 nm 激光对其激发,可获得 263 nm 的紫外上 转换发射,并实现随机激光输出;del-Castillo等[61]通过 溶胶凝胶法在氧化物玻璃基质中掺入Yb³⁺/Tm³⁺掺杂 的BaYF₅和BaGdF₅纳米晶,经XRD衍射图谱分析,该 样品纳米晶的衍射峰与无掺杂的对应纳米晶相比有轻 微偏移,表明Yb³⁺和Tm³⁺成功富集在纳米晶中,在 980 nm 激光激发下,获得了 311 nm、277 nm、253 nm 的紫外上转换发光; de Lima Rezende 等^[62]通过溶胶凝 胶法在SiO2玻璃基质中掺入Er3+/Yb3+/Eu3+掺杂的 Gd₂O₃纳米晶,在980 nm激光激发下获得了247 nm的 紫外上转换发光。表3列举了一些实现了紫外上转换 发光的玻璃和玻璃陶瓷材料。



图 3 Ba₂LaF₇:Yb³⁺/Tm³⁺纳米晶_o(a) TEM 图像;(b)粒径分布^[22] Fig. 3 Ba₂LaF₇:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystal. (a) TEM image; (b) corresponding size distribution^[22]

Table 5 - 0 v upconversion funnilescent glass and glass certainies								
Activator	Host	Excitation /nm	Emission /nm	Corresponding transition	Ref.			
			292	${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}H_{6}$				
Tm^{3+}	ZBLAN	455	350	${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}F_{4}$	[59]			
			363	$^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$				
Tm^{3+}	ZBLAN	458	366	$^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[63]			
m 3+	7DLAN	1064	365	$^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[11]			
1 111	ZDLAN	1004	284	${}^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}H_{6}$				
Tm^{3+}	Silica glass microspheres	1527	373	$^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[64]			
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tb}^{\mathrm{3+}}$	Fluorophosphate glass	980	379	${}^{5}\mathrm{D}_{3} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{6}$	[58]			
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tb}^{\mathrm{3+}}$	Oxyfluoride GC	980	382	$({}^{5}D_{3}, {}^{5}G_{6}) \rightarrow {}^{7}F_{6}$	[65]			
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Er}^{\mathrm{3+}}$	Oxyfluoride GC	973	380	${}^{4}G_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$	[66]			
$\mathrm{Yb^{3+}/Ho^{3+}}$	Oxyfluoride GC	980	362	${}^{5}G_{5}/{}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{5}I_{8}$	[67]			
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tm}^{\mathrm{3+}}$	Oxyfluoride GC	980	263	${}^{3}\mathrm{P}_{1,0} \rightarrow {}^{3}\mathrm{H}_{6}$	[22]			
${\rm Yb^{3+}/Tm^{3+}/Gd^{3+}}$		980	311	${}^{6}\mathrm{P}_{_{7/2}} \rightarrow {}^{8}\mathrm{S}_{_{7/2}}$				
	Oxyfluoride GC		277	⁶ I _J → ⁸ S _{7/2}	[61]			
			253	$^{6}D_{J} \rightarrow ^{8}S_{7/2}$				
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tm}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Gd}^{\mathrm{3+}}$	Oxyfluoride GC	980	293	$^{1}I_{6} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	[21]			
			277	${}^{6}I_{J} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$				
${ m Yb^{3+}/Er^{3+}/Gd^{3+}/Eu^{3+}}$	Oxide GC	980	248	$^{6}\mathrm{D}_{\mathrm{J}} \rightarrow {}^{8}\mathrm{S}_{\mathrm{7/2}}$	[62]			

表3 紫外上转换发光玻璃和玻璃陶瓷

3 增强紫外上转换发光的策略

如上节所述,ETU和EMU是上转换效率最高的 两种上转换发光方式,然而它们的量子效率通常也仅 不到1%^[23-24]。这是因为在上转换发光过程中,发光离 子需要连续吸收光子,通过阶梯状能级逐级向上跃迁, 最终释放出一个高能光子。发光离子处于每一个激发 态能级上时,都有概率发生无辐射跃迁和辐射跃迁返 回低能级,只有一部分离子能继续吸收光子向上跃迁。 因此,随着上转换发光过程中吸收的光子数目增多,上 转换效率将指数级衰减^[30]。紫外高阶上转换过程需要 吸收的光子数较多,因此,为获得更高的紫外上转换发 光效率,研究紫外上转换发光过程中的能量传递,对其 进行调控,从而抑制有害的无辐射跃迁和辐射跃迁是 十分重要的。目前增强紫外上转换发光效率的方法主 要有两类:1)优化基质的成分和结构;2)优化泵浦方 式。这两种方式在本质上都是通过一定方式调节紫外 上转换过程中的能量传递,减小无辐射跃迁和非必要 的辐射跃迁发生的概率,提高对泵浦能量的利用率,进 而提高紫外上转换效率。

3.1 基质成分与结构

3.1.1 优化基质晶格、降低基质声子能、减少基质的结构缺陷

在上转换发光过程中,处于激发态的发光离子会和多个基质声子发生声光耦合,产生多声子无辐射弛豫。多声子无辐射弛豫的速率与基质的平均声子能大小以及发光离子的能隙大小有关^[68],其关系式为

 $W_{p} = C[n(T)+1]^{p} \exp(-\alpha\Delta E),$ (1) 式中: C和 a 是基质材料的特征参数; ΔE 为发光离子 上能级与下能级的能隙; $\hbar\omega$ 是材料中的最大声子能; $P = \Delta E/\hbar\omega$ 是参与一个多声子无辐射弛豫过程的声 子数量; $n(T) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ 是玻色-爱因斯 坦占用数, 表征多声子无辐射弛豫速率与温度的关系。 从式(1)可以看出, 多声子无辐射弛豫速率 W_{p} 随能隙 减小和参与声子数量减少而指数级上升。因此, 当发 光离子的能隙大小固定时, 随着基质声子能减小, 无辐 射弛豫过程就需要更多的声子参与, 多声子无辐射弛 豫速率将指数级下降, 发光离子发生无辐射跃迁的概 率越小^[69]。图 4 展示了部分材料多声子无辐射弛豫速 率与能隙的关系。

在紫外上转换发光中,发光离子需要通过多个中 间亚稳态能级逐步跃迁至更高能级。此时,每个亚稳 态能级都可能发生多声子无辐射弛豫跃迁回低能级。 所以,基质声子能大小对紫外上转换效率的影响更大, 想要提高紫外上转换发光效率,选用声子能小的基质 是十分重要的。此外,当基质声子能较小时,通过声子 辅助可以弥补敏化离子与激活离子间的能级失配,促 进能量转移。总体来说:晶体的声子能要低于无定型 玻璃;卤化物的声子能要低于氧化物^[70]。重卤化物如 氯化物、溴化物等的声子能很低(<300 cm⁻¹),但化学 稳定性较差;氧化物的化学性质稳定,但声子能较高 (>500 cm⁻¹)。氟化物则在具有较低的声子能 (≈350 cm⁻¹)的同时,具有较高的化学稳定性,因此氟 化物纳米晶是较为理想的紫外上转换基质。晶体场的



图 4 在平均声子能不同的材料中,稀土离子多声子无辐射弛 豫速率与能隙的关系^[68]

Fig. 4 Relationship between the multiphonon nonradiative relaxation rate of rare earth ions and the energy gap in materials with different average phonon energies^[68]

不均匀性也是影响紫外上转换效率的重要因素,不均 匀的晶体场会促进发光离子不同能级间的电子耦合, 增大能量传递效率。因此降低基质晶格对称性可有效 提高紫外上转换效率^[71],例如,低对称性的六方相β-NaYF4^[33]、NaYbF4^[49]、LiYbF4^[19]等都是具有优良上转 换性能的基质材料。此外,基质中的结构缺陷越多,声 子能越高,同时会在缺陷处形成猝灭中心,减少基质的 结构缺陷也是提高紫外上转换效率的重要方式。

3.1.2 形成核壳结构,对上转换发光的能量传递进行 精细控制

在很长一段时间里,浓度猝灭被认为是提升上转 换发光效率的主要阻碍:要想获得吸光度大的上转换

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

材料,通常需要进行敏化离子和激活离子共掺杂,并提 高敏化离子的掺杂浓度;然而,当敏化离子浓度过高 时,它们的离子间距太小,就会发生强烈的交叉弛豫, 产生浓度猝灭^[72]。直到Johnson等^[73]在NaYF₄:Er³⁺纳 米晶的外延生长了一层惰性保护壳(NaLuF₄),使Er³⁺ 离子在掺杂浓度为100%的情况下仍不发生猝灭,证 明了造成浓度猝灭的主要因素是表面猝灭中心而非离 子间的交叉弛豫。

在发光离子掺杂的纳米晶外延生长出一层光惰性 壳层,可以消除晶体表面猝灭中心的影响,使掺杂离子 在较高浓度水平下仍不发生浓度猝灭[47]。此外,通过 逐层外延生长可以制备出多壳层的纳米晶,并精细调 控每一层的晶体结构和离子掺杂浓度。这种多壳层的 纳米晶结构有以下优点:1) 通过在表面覆盖惰性壳 层,可以抑制激发能向表面转移,从而减少表面猝灭中 心的影响;2)可以将敏化离子的掺杂浓度提高到 100%而不会导致浓度猝灭,这是因为大部分的敏化 离子和激活离子处于不同的壳层中,激活离子周围的 敏化离子几乎都处于激发态,所以不会与激活离子发 生交叉弛豫使其跃迁回低能级;3) 通过改变每一壳层 的掺杂离子种类和浓度,可以对激发能的能量传递路 径进行精细调控,减少不必要的能量损耗^[72,74]。以 Wang 等^[56] 制备的多壳层结构的纳米晶 Gd-CS_vS_pS_a @IR-806为例,如图5所示,该材料的最外层为IR-806 有机染料,该染料在近红外区具有宽吸收带和高吸收 效率,可有效提高对泵浦光的吸收,同时IR-806也作 为内部发光离子的保护层,抑制激发能向表面的传递, 减少表面猝灭中心对紫外上转换发光产生的影响。接 着, Nd³⁺吸收 IR-806 传递的能量, 振动弛豫至 $F_{3/2}$ 能 级,并将能量传递给高浓度的Yb³⁺离子网络,由于 Nd³⁺离子的敏化作用,该能量传递效率较高。在Yb³⁺ 离子网络中的激发能被限制在中间壳层的晶格中,其 向缺陷和表面猝灭中心的迁移受到抑制。核心部分的 掺杂离子为Yb³⁺/Tm³⁺/Gd³⁺,由于中间壳层的Yb³⁺



图 5 808 nm 激光激发下 Gd-CS_YS₂S₃@IR-806 的能量传递过程^[56] Fig. 5 Energy transfer process of Gd-CS_YS₂S₃@IR-806 under 808 nm laser excitation ^[56]

会将激发能传递给核心部分的Yb³⁺,提高了核心部分 被激发的Yb³⁺离子比例,因此,Tm³⁺离子能够从Yb³⁺ 离子获得的能量也增加,最终通过EMU过程将能量 传递给Gd³⁺得到253 nm、276 nm、279 nm的强烈紫外 上转换发光。虽然制备核壳结构纳米晶是目前实现紫 外上转换发光最常用的方式,但纳米晶的热稳定性较 差,且由于纳米晶的尺寸限制,通常难以做成较大的激 光谐振腔,通常是采用旋涂法制备成纳米尺度的回音 壁谐振腔阵列^[19],这种方式虽然能获得高效的紫外上 转换激光发射,但其发射功率的提高会受到限制。

3.2 泵浦方式

3.2.1 超高功率激光激发

当泵浦光功率提升时:一方面,基质中处于基态的 离子数目减少,激发态离子和基态离子之间的平均距 离随之增加,因此两者相互作用发生交叉弛豫的概率 下降;另一方面,发光中心在单位时间内吸收多个光子 跃迁至更高能级的概率提升。因此,使用超高功率激 励,可有效缓解发光中心的交叉弛豫而产生的浓度猝 灭。Zhao 等^[75]通过2.5×10⁶ W·cm⁻²的980 nm 激光 激发,首次将 NaYF4晶格中的 Tm³⁺浓度提高到 8% (紫外上转换发光材料中Tm³⁺的浓度通常需保持在 1%以下)而不发生浓度猝灭,并且其发光强度增强了 70倍,从图6可以清晰地看出,激发功率与上转换发光 强度间的关系,对于Tm³⁺浓度为1%的样品,当激发 功率为10⁴ W·cm⁻²时,由于强烈的浓度猝灭,在短波 区域几乎没有上转换发光,当功率提高到2.5× 10⁶ W·cm⁻²时,其上转换发光强度显著增强。但通过 超高功率激光对材料进行激发,将在短时间内产生大 量的热,容易使得材料的使用寿命大幅降低,且容易发 生反应而失去活性。

3.2.2 短波长激光激发

3.1节提到,紫外上转换发光的上转换效率低下

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展



图 6 在 10⁴ W·cm⁻²和 2.5×10⁶ W·cm⁻²功率激发下,摩尔分 数为1% Tm³⁺的上转换光谱变化^[75]

Fig. 6 Upconversion spectra changes of 1% Tm³⁺ under excitation power of 10^4 W \cdot cm⁻² and 2. 5×10⁶ W \cdot cm^{-2[75]}

的重要原因是所需吸收的光子数目太多,因此有大量 能量在逐级能量传递中损耗。若通过短波长的激光对 材料进行激发,则材料仅需吸收2~3个光子即可产生 紫外上转换发光,有望提高紫外上转换发光的效率。 Yang等^[39]制备的ZBLAN:Tm³⁺玻璃就在464 nm 蓝光 激发下产生了292 nm 的紫外上转换发光,图7为Tm³⁺ 在464 nm 激光激发下的上转换能级示意图和上转换 光谱,在该体系中,Tm³⁺离子通过ESA 过程仅需连续 吸收2个蓝光光子即可产生292 nm 的上转换发光,因 此可实现较高的上转换效率;Du等^[20]制备的Lu₆O₅F₈: Pr/Gd纳米晶在532 nm 激光泵浦下,产生了315 nm 紫 外上转换发光,并实现了随机激光输出;Qin等^[42]制备 的 Ho³⁺掺杂的 Y₂O₃陶瓷在532 nm 连续激光激发下, 产生了 306 nm 的紫外上转换发光。但想要获得高效 率的紫外上转换发光材料,通常需要掺入能级结构简



图 7 Tm³⁺在 464 nm 激光激发下的上转换发光。(a)上转换能级示意图;(b)上转换光谱^[59] Fig. 7 Upconversion luminescence of Tm³⁺ under 464 nm laser excitation. (a) Upconversion energy level diagram; (b) upconversion spectrum^[59]

第 59卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

单、吸收截面大的敏化离子,例如Yb³⁺离子正是因为 在980 nm附近具有较高的吸收截面,且能级结构足够 简单,常作为980 nm激发的紫外上转换发光体系中的 敏化离子。然而目前在蓝绿光等短波长附近,缺少合 适的敏化离子,这使得短波长激发泵浦的紫外上转换 效率提升受到了限制。

3.2.3 多波长激光激发

激发光光子能量与发光离子能隙越接近,其吸收效率越高,但单一波长的激发光不可能与所有亚稳态能级的能隙匹配,若采用多种波长的激发光进行激发,则可以使激发光同时与不同亚稳态能级获得较高的匹配度,从而提高吸收效率。例如,Xu等^[76]通过647 nm和618 nm双波长激光对Er³⁺:YAG进行激发,成功获得320 nm的紫外上转换发光。通过多波长激光激发的紫外上转换方式在本质上是一种ESA过程,这意味着它对上转换材料的中间亚稳态能级寿命要求较高。3.2.4 调控激光脉冲宽度和频率

在紫外上转换发光过程中,涉及到许多能级跃迁 过程,例如受激吸收、自发辐射、振动弛豫等,这些过程 的速率不尽相同,因此在紫外上转换材料接受到激光 照射后,通常需要几毫秒才能达成稳定的上转换过程, 在此之前则称为非稳态上转换过程[77],在非稳态上转 换过程中,发光离子的能级跃迁过程与稳态上转换过 程有一定差异。如图8所示:当脉冲宽度较短时,Ho³⁺ 在吸收 Yb³⁺离子传递的能量后来不及发生振动弛豫 就继续跃迁至⁵F₄,⁵S₂能级,因此其541 nm 发射光强度 较高;随着脉冲时间的增加,541 nm 发光强度先抵达 一个峰值,随后逐渐降低,而646 nm发光强度逐渐升 高,两者最终趋于稳定。因此通过调制合适的脉冲宽 度和频率,就可以提高紫外上转换发光的比例,从而提 高紫外上转换效率。Chen等^[18]研究了在不同激发方 案下, NaYF₄@NaYbF₄: Tm/Gd (摩尔分数为1%/ 30%)NaYF₄核壳结构纳米颗粒在311 nm 处的上转换 发射强度随激发功率的变化,如图9所示,随单位时间 内激发光的脉冲数量由1个增至5个,样品在311 nm 处的上转换发射强度逐渐增加; Dawson 等^[78]制备的 Yb^{3+}/Tm^{3+} 掺杂 NaYF₄纳米晶在脉冲宽度为 10 μ s 的 980 nm 激光激发下,紫外上转换发光几乎不可见;而 在脉冲宽度为2ms的980nm激光激发下,紫外上转换 发光强度可提高到与近红外发射光接近。



图 8 在不同脉冲宽度下,Ho³⁺离子的上转换发光行为和在一个脉冲中不同波长上转换发光强度的变化曲线^[77] Fig. 8 Upconversion luminescence behavior of Ho³⁺ ions at different pulse widths and the curves of upconversion luminescence intensity with time in a pulse at different wavelengths^[77]







4 紫外上转换激光器

激光器由泵浦源、工作物质和激光谐振腔三部分 构成。泵浦源为工作物质提供激发能,使工作物质的 电子能够不断实现从低能级到高能级的跃迁,实现粒 子数反转,从而产生受激辐射。激光谐振腔则是产生 光放大的物理空间,受激辐射产生的相干光子在谐振 腔中不断往复运动,产生更多的受激辐射光子,形成 激光输出。紫外上转换激光器的组成与普通激光器 基本相同,其不同点在于紫外上转换激光器的输出激 光波长要小于激发光波长,工作物质连续吸收多个光 子跃迁至更高能级后,很快跃迁至一个长寿命的亚稳 态能级,最终与某一下能级实现粒子数反转,产生激 光输出。为产生紫外上转换激光输出,激光器需要满 足两个必要条件:1)目标能级与某一下能级形成粒

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

子数反转;2)增益介质中的光增益大于光损耗。因此,紫外上转换激光器的工作物质需要满足:1)具有 更高的上转换发光效率;2)对紫外光具有更高的透 过率以及更低的损耗;3)具有更长寿命的亚稳态能 级和合适的能级结构,由于紫外上转换过程的效率低 下,将低能级的电子抽运至高能级的速率更低,因此 想要实现粒子数反转比普通激光器要更加困难,因此 需要更长寿命的亚稳态能级。此外,由于在紫外上转 换激光器中,除了所需要的发射波长以外,通常还会 产生其他非必要的辐射跃迁,导致能量损耗。因此通 过调控紫外上转换激光器的谐振腔结构,抑制非必要 的辐射跃迁,也是影响紫外上转换激光效率的重要因 素。目前已报道的紫外上转换激光主要有随机激光 (RL)^[20-22]、回音壁(WGM)激光^[18-19]和光纤激光^[11]。 表4总结了目前实现紫外上转换激光输出的一些 材料。

表4 紫外上转换激光材料 Table 4 Ultraviolet upconversion laser material

Activator	Host	Laser resonator	Laser emission /nm	Laser threshold	Output power /μW	Slope efficiency / %	Quality factor	Ref.
Tm ³⁺	ZBLAN	Fiber Laser	284	200 mW	42	9	—	[11]
$\mathrm{Yb^{3+}/Tm^{3+}/Gd^{3+}}$	NaYF ₄ NCs	WGM	311	86 mJ/cm ²			2800	[18]
$\mathrm{Yb}^{\mathrm{3+}}/\mathrm{Tm}^{\mathrm{3+}}$	$LiYbF_4 NCs$	WGM	289	7.42 mJ/cm^2			4800	[19]
$\mathrm{Pr}^{^{3+}}/\mathrm{Gd}^{^{3+}}$	$Lu_6O_5F_8NCs$	RL	315	89.7 mJ/cm ²			—	[20]
$\mathrm{Yb^{3+}/Tm^{3+}/Gd^{3+}}$	Oxyfluoride GC	RL	290	141 mJ/cm^2			—	[21]
Yb^{3+}/Tm^{3+}	Oxyfluoride GC	RL	263	80 mJ/cm ²		_		[22]

4.1 随机激光

随机激光,是无序增益介质中的光放大^[22],出射光 经过工作物质中无序排列的纳米晶多重散射后,产生 受激辐射的光放大,由于散射的随机性,其激光的出射 方向和波长也不是完全确定的。要想获得较强的上转 换随机激光输出,除了需要具有较高的紫外上转换效 率、长寿命亚稳态能级和较低的光损耗以外,还需要确 保工作物质中的纳米晶对发射波长具有较强的散射, 从而使其经过多重散射实现光放大。例如,Wang 等^[22]制备了氟氧化物玻璃陶瓷,通过控制热处理温度 和时间,在氧化物玻璃基质中获得了平均粒径约为 43 nm的Ba₂LaF₇:Yb³⁺/Tm³⁺氟化物纳米晶,在980 nm 激光激发下获得了263 nm的紫外上转换发光。由于氧 化物基质与氟化物纳米晶的折射率差距较大,且氟化 物纳米晶的粒径与263 nm 发射光满足共振条件 ($\lambda_0/4n_{eff} \approx 43 \text{ nm}, \lambda_0 = 263 \text{ nm}$),因此 263 nm 上转换 发射光在该玻璃陶瓷中具有强散射,满足随机激光的 产生条件。通过 980 nm 激光激发该玻璃陶瓷圆柱形 微腔,激光发射谱和 *P-I*曲线如图 10 所示,在 *P-I*曲线 中出现明显的转折点,证明随机激光出现。其紫外上 转换激光光谱中除了 263 nm 的紫外上转换激光输出 外,还有一些较小的离散峰,因此其激光阈值较高,约 为 80 mJ·cm⁻²。此外,他们还证明了激光阈值与圆柱 形微腔直径 *D* 有关:*D* 越大,其弯曲损耗越小,当*D*→ ∞时,激光阈值趋近于 26.5 mJ·cm⁻²,这为随机激光器 件形貌调控提供了参考。随机激光的优点在于不需要 额外制作谐振腔,仅靠工作物质本身就可产生紫外激 光输出,因此,随机激光的获得较为容易,但由于其激 光出射方向和波长的随机性,其使用价值较低。另外, 由于散射的随机性,能量损耗较大,因此随机激光的激



图 10 实验结果。(a)紫外上转换激光发射谱;(b)圆柱形微腔的光强与功率曲线;(c)圆柱形微腔稳定性测量^[22] Fig. 10 Experimental results. (a) Spectra of ultraviolet upconversion laser; (b) power-intensity curve of the cylindrical microcavity; (c) stability measurement of the cylindrical microcavity^[22]

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

光阈值通常也较高。

4.2 WGM 激光

WGM激光是一种依赖光学谐振腔形貌的激光, WGM激光的模式体积更小,对光子束缚能力强,品质 因数更高,其出射光的强度也会大幅增强^[79-80]。在 WGM激光中,通过调整回音壁的厚度、直径等方式, 可以方便地改变回音壁对不同波长光的损耗值,进而 控制其在谐振腔中的受激辐射光放大行为。例如,Jin 等^[19]通过旋涂法在SiO₂衬底上沉积了Yb³⁺/Tm³⁺掺杂 核壳结构纳米晶,构成微型回音壁激光谐振腔阵列,其 TEM照片如图11所示。该激光阵列具有极高的品质 因数($Q\approx$ 4800),以及很小的模式体积($V_{\rm eff}$),因此,根 据 Purcell效应($F\propto Q/V_{\rm eff}$),该谐振腔的 Purcell 因子 F较高,激光阈值极低,约为11.32 mJ·cm⁻²,这几乎比 Chen 等^[18]获得的 310.5 nm 回音壁激光的激光阈值 (86 mJ·cm⁻²)低了一个数量级。但其激光性能仍可以 继续优化,如图 12(a)所示,当回音壁的厚度为 300 nm 时,在谐振腔中同时存在 289 nm 和 345 nm 的受激辐 射,由于 345 nm 受激辐射会消耗大量能量,289 nm 受 激辐射的强度将因此减小。从图 12(f)可以看出,随着 回音壁厚度逐渐减小,289 nm 和 345 nm 光在其中的损 耗均增大,但 345 nm 光的损耗增加速率要快得多,当 回音壁厚度小于 150 nm 时,345 nm 光的损耗将急剧增 加,因此将回音壁厚度控制为 130 nm,此时 345 nm 上 转换发射光在谐振腔中的损耗很大,难以产生光增益, 即 345 nm 的受激辐射受到抑制,使得 289 nm 的紫外 上转换激光输出得到大幅加强,同时激光阈值也下降 至7.42 mJ·cm⁻²。



图 11 微型激光阵列。(a)制备过程;(b)(c) TEM 照片^[19] Fig. 11 Microlaser array. (a) Preparation process; (b) (c) TEM images^[19]

4.3 光纤激光

稀土掺杂的氟化物玻璃在合适的条件下,能较容易地拉制成光学性质均匀、损耗低的光纤。将泵 浦光从光纤的一段射入,激发光从另一端输出,即可 产生激光输出。光纤激光的优点是比表面积大,散 热性能优异,因此可以在泵浦功率较高的条件下工 作。但对紫外上转换光纤激光器而言,氟化物玻璃 基质的声子能比氟化物纳米晶要大,掺杂离子容易 发生猝灭,且光纤激光器难以通过调整谐振腔的形 貌来抑制非必要的上转换发射。因此,要想获得紫 外上转换激光输出,需要通过优化泵浦方式,从而使 紫外上转换发光占据主导地位。例如,El-Agmy^[11]将 ZBLAN: Tm³⁺玻璃拉制成光纤,通过1064 nm的Nd: YAG激光进行激发,如图13(a)所示。ZBLAN光纤 将产生284 nm和365 nm的紫外上转换发光,但 284 nm发光占据主导地位,这是因为在1064 nm激 光激发下, Tm³⁺离子通过交叉弛豫¹G₄、¹G₄→¹I₆, ³F₄可 使得¹I₆的布居数达到较高水平, 而¹D₂能级则需要通 过¹I₆能级的无辐射跃迁到达, 如图13(b)所示。因此, 在1064 nm激光激发下,该ZBLAN光纤可实现¹I₆能 级的粒子数反转,获得了284 nm的紫外上转换激光 输出。





Fig. 12 Experimental results. (a) UV emission spectra of 300 nm WGMs; (b) *P-I* curve corresponding to Fig. (a); (c) computer simulation of loss of WGMs to light of different wavelengths; (d) UV emission spectra of 130 nm WGMs; (e) *P-I* curve corresponding to Fig. (d); (f) loss of WGMs of different thicknesses to light of different wavelengths^[19]



图 13 ZBLAN上转换光纤激光器。(a)结构示意图;(b)在 1064 nm 激光泵浦下, Tm³⁺离子的上转换能级示意图^[11] Fig. 13 ZBLAN upconversion fiber laser. (a) Schematic; (b) schematic diagram of the upconversion energy level of Tm³⁺ under the excited of 1064 nm laser^[11]

5 结束语

本文对上转换发光的基本原理、紫外上转换发光 材料的构成、紫外上转换发光增强的策略,以及紫外上 转换激光器研究的最新进展进行了综述。为获得更高 效的紫外上转换激光器,最近主要在以下三个方面取 得了进展:

1) 优化掺杂基质的成分和微观结构。掺杂基质 的声子能、缺陷、微观结构对紫外上转换过程中的能量 传递具有重要作用。降低基质声子能可以减缓无辐射 弛豫的速率、提高能级寿命,也可以弥补离子间的能级 失配,提高能量传递效率;减少基质缺陷可抑制激发能 向缺陷的转移;形成核壳结构可抑制表面猝灭中心造 成的浓度猝灭,也可以通过控制不同壳层的掺杂离子, 调控能量传递途径,减少非必要的能量损耗。目前成 功获得紫外上转换激光输出的材料主要为Yb³⁺、 Tm³⁺、Gd³⁺等离子掺杂的核壳结构氟化物纳米晶和氟 氧化物玻璃陶瓷。

2)优化泵浦方式。通过提高泵浦功率、短波长激 光泵浦、多波长激光泵浦、调制激光频率和脉宽等方式 可以对发光离子的发光动力学进行调控,改变紫外上 转换的能级跃迁过程,抑制非必要的无辐射跃迁和辐 射跃迁。提高泵浦功率可提高单位时间内吸收的光子 数,增加基态离子和激发态离子的平均距离,使无辐射 跃迁来不及发生;短波长激光泵浦可减少产生紫外上 转换发光所需吸收的光子数,降低在多次能量传递过 程中发生无辐射跃迁的概率;多波长激光泵浦可使激 发光与不同能隙均获得较高匹配度,提高吸光度;调制 激光频率和脉宽可使发光离子始终处于非稳态上转换 过程,提高紫外发射能级的布居数,提高紫外上转换 效率。

3) 调控谐振腔结构,抑制非必要的受激辐射。目 前获得紫外上转换激光的谐振腔主要为随机激光,回 音壁激光和光纤激光。随机激光不需制作额外的谐振 腔,出射光经工作物质中无序纳米晶的多重散射即可 形成随机激光。随机激光通常在玻璃陶瓷材料中获 得,通过控制纳米晶的粒径,使其与发射波长达成共振 条件,增强发射波长的随机激光强度,抑制其他波长的 受激辐射。随机激光较易获得,但由于激光出射方向 和波长具有随机性,实用价值较低,且激光阈值较高; 回音壁激光的品质因数高,模式体积小,因此激光阈值 很低。通过改变回音壁厚度,可增加非目标波长的损 耗,抑制它的受激辐射,增加目标波长的激光强度,降 低激光阈值;光纤的比表面积大,散热性能好,光纤激 光器可在更高功率泵浦下工作。但光纤激光难以通过 改变激光谐振腔形貌抑制非必要的受激辐射,通常需 采用优化泵浦方式的方法使目标波长的受激辐射占主 导地位。

目前,紫外上转换激光器的研究已经取得了不小

的进展,但仍然具有很大的限制:以核壳结构纳米晶为 工作物质的回音壁激光器具有较高的紫外上转换效率 和较低的激光阈值,但纳米晶材料的热稳定性较差,难 以制成大尺寸器件,激光功率的进一步提升较困难;以 玻璃陶瓷为工作物质的随机激光易获得激光输出,但 其上转换效率低,激光阈值高。基于上述进展,继续在 以下两方面进行深入研究,有望进一步提升紫外上转 换激光器的功率和效率:

 制备全氟化物玻璃陶瓷。在氟氧化物玻璃陶 瓷中,氧化物玻璃基质的声子能较高,且对紫外光的透 过率较低。若在氟化物玻璃基质中嵌入氟化物纳米 晶,则有望进一步减小基质的声子能,且氟化物对紫外 光的透过率更高,可减小基质吸收对紫外光造成的 损耗。

2)在玻璃基质中嵌入核壳结构纳米晶。核壳结构纳米晶具有较高的紫外上转换效率,玻璃陶瓷的热稳定性和化学稳定性较好。若能将核壳结构纳米晶嵌入玻璃基质,则有望获得具有高紫外上转换效率和较好稳定性的新型玻璃陶瓷,从而制备成大尺寸的激光器件。

参考文献

- [1] Schomacker K T, Frisoli J K, Compton C C, et al. Ultraviolet laser-induced fluorescence of colonic tissue: basic biology and diagnostic potential[J]. Lasers in Surgery and Medicine, 1992, 12(1): 63-78.
- [2] Pease R F, Chou S Y. Lithography and other patterning techniques for future electronics[J]. Proceedings of the IEEE, 2008, 96(2): 248-270.
- [3] Alaie Z, Nejad S M, Yousefi M H. Recent advances in ultraviolet photodetectors[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 29: 16-55.
- [4] Yoshida H, Yamashita Y, Kuwabara M, et al. A 342 nm ultraviolet AlGaN multiple-quantum-well laser diode[J]. Nature Photonics, 2008, 2(9): 551-554.
- [5] Susilo N, Hagedorn S, Jaeger D, et al. AlGaN-based deep UV LEDs grown on sputtered and high temperature annealed AlN/sapphire[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(4): 041110.
- [6] Sadaf S M, Zhao S, Wu Y, et al. An AlGaN core-shell tunnel junction nanowire light-emitting diode operating in the ultraviolet-C band[J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 1212-1218.
- [7] Zhang Q W, Yue S S, Sun H Q, et al. Nondestructive up-conversion readout in Er/Yb co-doped Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉based optical storage materials for optical data storage device applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(15): 3838-3847.
- [8] Zhang X, Serrano C, Daran E, et al. Infrared-laserinduced upconversion from Nd³⁺: LaF₃ heteroepitaxial layers on CaF₂(111) substrates by molecular beam epitaxy [J]. Physical Review B, 2000, 62(7): 4446-4454.
- [9] Boardman E, Huang L, Robson-Hemmings J, et al.

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

特邀综述

Deep ultraviolet (UVC) laser for sterilisation and fluorescence applications[J]. Sharp Technical Report, 2012, 104: 31-35.

- [10] Shin J Y, Kim S J, Kim D K, et al. Fundamental characteristics of deep-UV light-emitting diodes and their application to control foodborne pathogens[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2015, 82(1): 2-10.
- [11] El-Agmy R M. Upconversion CW laser at 284 nm in a Nd: YAG-pumped double-cladding thulium-doped ZBLAN fiber laser[J]. Laser Physics, 2008, 18(6): 803-806.
- [12] Huang F, Lou Q H, Yu T Y, et al. Tunable solid state UV laser[J]. Optics & Laser Technology, 2001, 33(2): 111-115.
- [13] Perlov D, Livneh S, Czechowicz P, et al. Progress in growth of large β -BaB2O₄ single crystals[J]. Crystal Research and Technology, 2011, 46(7): 651-654.
- [14] Liu Q, Wang F, Hong H L, et al. Investigation of UV laser-induced damage by precursors at the surface of LBO crystal[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2014, 31(2): 189-194.
- Wang L R, Wu Y, Wang G L, et al. 31.6-W, 355-nm generation with La₂CaB₁₀O₁₉ crystals[J]. Applied Physics B, 2012, 108(2): 307-311.
- [16] Ben Y H, Liang F, Zhao D G, et al. Different influence of InGaN lower waveguide layer on the performance of GaN-based violet and ultraviolet laser diodes[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 133: 106208.
- [17] Li D B, Jiang K, Sun X J, et al. AlGaN photonics: recent advances in materials and ultraviolet devices[J]. Advances in Optics and Photonics, 2018, 10(1): 43-110.
- [18] Chen X, Jin L M, Kong W, et al. Confining energy migration in upconversion nanoparticles towards deep ultraviolet lasing[J]. Nature Communications, 2016, 7: 10304.
- [19] Jin L M, Wu Y K, Wang Y J, et al. Mass-manufactural lanthanide-based ultraviolet B microlasers[J]. Advanced Materials, 2019, 31(7): 1807079.
- [20] Du Y Y, Wang Y F, Deng Z Q, et al. Blue-pumped deep ultraviolet lasing from lanthanide-doped Lu₆O₅F₈ upconversion nanocrystals[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(2): 1900968.
- [21] Xu X H, Lu W, Wang T, et al. Deep UV random lasing from NaGdF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ upconversion nanocrystals in amorphous borosilicate glass[J]. Optics Letters, 2020, 45 (11): 3095-3098.
- [22] Wang T, Liu B T, Lin Y, et al. Ultraviolet C lasing at 263 nm from Ba₂LaF₇: Yb³⁺, Tm³⁺ upconversion nanocrystal microcavities[J]. Optics Letters, 2020, 45(21): 5986-5989.
- [23] Auzel F E. Materials and devices using double-pumpedphosphors with energy transfer[J]. Proceedings of the IEEE, 1973, 61(6): 758-786.
- [24] Auzel F, Pecile D. Radiation transfer between Yb³⁺ in mechanism for anti-stokes fluorescence of matrices doped with Yb³⁺-Er³⁺[J]. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B, 1973, 277(7): 155-157.
- [25] Bloembergen N. Solid state infrared quantum counters[J].

Physical Review Letters, 1959, 2(3): 84-85.

- [26] 苏俊,张振华,赵会峰,等.Yb³⁺/Tm³⁺共掺的硅酸盐 玻璃上转换发光性能[J].发光学报,2016,37(5): 526-531.
 Su J, Zhang Z H, Zhao H F, et al. Up-conversion luminescence properties of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped silicate glasses[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37 (5): 526-531.
- [27] Auzel F, Pecile D, Morin D. Rare earth doped vitroceramics, new efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1975, 122(1): 101-107.
- [28] Chivian J S, Case W E, Eden D D. The photon avalanche: a new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters[J]. Applied Physics Letters, 1979, 35: 124-125.
- [29] Wang F, Deng R R, Wang J, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles[J]. Nature Materials, 2011, 10(12): 968-973.
- [30] Dong H, Sun L D, Yan C H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(6): 1608-1634.
- [31] 梁会娟.稀土掺杂氧化物和氟化物的上转换荧光增强以及光谱研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011:1-14.
 Liang H J. The enhancement and the spectroscopic investigation of upconversion emissions in rear earth doped oxide and fluoride nanocrystals[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011: 1-14.
- [32] Chen G Y, Yang C H, Aghahadi B, et al. Ultravioletblue upconversion emissions of Ho³⁺ ions[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2010, 27(6): 1158-1164.
- [33] Zheng K Z, Liu Z Y, Zhao D, et al. Infrared to ultraviolet upconversion fluorescence of Gd^{3+} in β -NaYF₄ microcrystals induced by 1560 nm excitation[J]. Optical Materials, 2011, 33(6): 783-787.
- [34] Shi F, Zhao Y. Sub-10 nm and monodisperse β-NaYF4: Yb, Tm, Gd nanocrystals with intense ultraviolet upconversion luminescence[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(12): 2198-2203.
- [35] Qin W P, Cao C Y, Wang L L, et al. Ultraviolet upconversion fluorescence from 6D(J) of Gd³⁺ induced by 980 nm excitation[J]. Optics Letters, 2008, 33(19): 2167-2169.
- [36] Galleani G, Santagneli S H, Ledemi Y, et al. Ultraviolet upconversion luminescence in a highly transparent triply-doped Gd³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺ fluoride-phosphate glasses [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(4): 2275-2284.
- [37] 尹知谦,吕品书,朱铮,等.日光激发无机UVC上转换 发光材料的研究[J].激光与光电子学进展,2021,58
 (15):1516013.
 Yin Z Q, Lü P S, Zhu Z, et al. Sunlight-excited inorganic UVC upconversion luminescent materials[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(15): 1516013.

- [38] Wang X S, Qiu J R, Song J, et al. Simultaneous threephoton absorption induced ultraviolet upconversion in Pr³⁺: Y₂SiO₅ crystal by femtosecond laser irradiation[J]. Optics Communications, 2008, 281(2): 299-302.
- [39] Qin F, Zheng Y D, Yu Y, et al. Ultraviolet upconversion luminescence in Er³⁺-doped Y₂O₃ excited by 532 nm CW compact solid-state laser[J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(10): 1137-1139.
- [40] Qin F, Zheng Y D, Yu Y, et al. Ultraviolet and violet upconversion luminescence in Ho³⁺-doped Y₂O₃ ceramic induced by 532-nm CW laser[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(4): 1115-1118.
- [41] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(1): 139-173.
- [42] Qin F, Zhao H, Lv M Y, et al. Precise determination on the upconversion processes of the ultraviolet upconversion fluorescence of Ho³⁺-doped Y₂O₃ ceramic by excitation of a 532-nm continuous-wave laser[J]. Optics Letters, 2017, 42(12): 2279-2282.
- [43] Yang H G, Dai Z W, Sun Z W. Upconversion luminescence and kinetics in Er³⁺: YAlO₃ under 652.2 nm excitation[J]. Journal of Luminescence, 2007, 124(2): 207-212.
- [44] Qin F, Zheng Y D, Yu Y, et al. Ultraviolet upconversion luminescence of Gd³⁺ from Ho³⁺ and Gd³⁺ codoped oxide ceramic induced by 532-nm CW laser excitation[J]. Optics Communications, 2011, 284(12): 3114-3117.
- [45] Georgescu S, Voiculescu A M, Matei C, et al. Upconversion luminescence in langatate ceramics doped with Tm³⁺ and Yb³⁺[J]. Journal of Luminescence, 2014, 154: 74-79.
- [46] Yu Y, Zheng Y D, Cheng Z M, et al. Ultraviolet emissions from Gd³⁺ ions excited by energy transfer from Ho³⁺ ions[J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(2): 347-351.
- [47] Su Q Q, Wei H L, Liu Y C, et al. Six-photon upconverted excitation energy lock-in for ultraviolet-C enhancement[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4367.
- [48] Xu X, Long J, Zeng Y, et al. Synthesis and intense ultraviolet to visible upconversion luminescence of YF₃: Ho³⁺ nanoparticles[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2016, 187: 24-32.
- [49] Zhang Y T, Shen Y L, Liu M, et al. Enhanced highorder ultraviolet upconversion luminescence in sub-20 nm beta-NaYbF₄: 0.5% Tm nanoparticles via Fe³⁺ doping[J]. Crystengcomm, 2017, 19(9): 1304-1310.
- [50] del-Castillo J, Méndez-Ramos J, Acosta-Mora P, et al. Upconversion photonics in solvothermal Sr₂YbF₇: Tm³⁺
 @Sr₂YF₇ core-shell nanocrystals for enhanced photocatalytic degradation of pollutants[J]. Journal of Luminescence, 2022, 241: 118490.
- [51] Gao D L, Liang Y Q, Gao J, et al. Simultaneous luminescence enhancement and lifetime tuning of deep UV-NIR upconversion through controlling dopant

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

concentration[J]. Journal of Luminescence, 2021, 238: 118261.

- [52] Yang Y M, Mi C, Su X Y, et al. Ultraviolet C upconversion fluorescence of trivalent erbium in BaGd₂ZnO₅ phosphor excited by a visible commercial light-emitting diode[J]. Optics Letters, 2014, 39(7): 2000-2003.
- [53] Sin C, Aidilibike T, Qin W P, et al. Mechanism of ultraviolet upconversion luminescence of Gd³⁺ ions sensitized by Yb³⁺-clusters in CaF₂: Yb³⁺, Gd³⁺[J]. Journal of Luminescence, 2018, 194: 72-74.
- [54] Gupta S K, Garcia M A P, Zuniga J P, et al. Visible and ultraviolet upconversion and near infrared downconversion luminescence from lanthanide doped La₂Zr₂O₇ nanoparticles [J]. Journal of Luminescence, 2019, 214: 116591.
- [55] Zheng K Z, Qin W P, Cao C Y, et al. NIR to VUV: seven-photon upconversion emissions from Gd³⁺ ions in fluoride nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(3): 556-560.
- [56] Wang M K, Wei H L, Wang S, et al. Dye sensitization for ultraviolet upconversion enhancement[J]. Nanomaterials, 2021, 11(11): 3114.
- [57] 张料林.可见和近红外激光玻璃基础研究[D].广州:华 南理工大学,2014:1-10. Zhang L L. Basic researches on visible and near infrared laser glasses[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014:1-10.
- [58] Lai B, Wang J, Su Q. Ultraviolet and visible upconversion emission in Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorophosphate glasses[J]. Applied Physics B, 2010, 98(1): 41-47.
- [59] Yang H G, Gao J S. Different dynamics of ultraviolet upconversion in Tm³⁺: ZBLAN glass under blue laser excitation[J]. Physica B: Condensed Matter, 2013, 426: 31-34.
- [60] Pannhorst W. Glass ceramics: state-of-the-art[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 219: 198-204.
- [61] del-Castillo J, Yanes A C. Ultraviolet and visible upconversion in sol-gel based SiO₂-BaY_{0.78-x}Gd_xYb_{0.2}Tm_{0.02}F₅ nano-glass-ceramics[J]. Optical Materials, 2018, 84: 1-7.
- [62] de Lima Rezende T K, Pereira Barbosa H, de Oliveira Lima K, et al. Simultaneous excitation at IR and UV of RE3+ triply doped SiO₂-Gd₂O₃ materials for energy conversion purposes[J]. Ceramics International, 2021, 47 (24): 35187-35200.
- [63] Li J F, Wang X L, Yang H G, et al. Ultraviolet upconversion emission from ZBLAN glass doped with Tm³⁺ ions[J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 392 (1/2): 251-254.
- [64] Qin J J, Huang Y T, Xu C H, et al. Multiple luminescence spanning the UV to NIR regions of Tm³⁺doped silica glass microspheres pumped by 1527 nm[J]. Journal of Luminescence, 2019, 213: 46-50.
- [65] Qiao X S, Fan X P, Xue Z, et al. Intense ultraviolet upconversion luminescence of Yb³⁺ and Tb³⁺ co-doped glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals[J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(10): 2036-2041.

第 59 卷 第 15 期/2022 年 8 月/激光与光电子学进展

特邀综述

- [66] Georgescu S, Voiculescu A M, Matei C, et al. Ultraviolet and visible up-conversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped CaF₂ nanocrystals in Sol-gel derived glass-ceramics[J]. Journal of Luminescence, 2013, 143: 150-156.
- [68] Layne C B, Lowdermilk W H, Weber M J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses[J]. Physical Review B, 1977, 16(1): 10-20.
- [69] Scheps R. Upconversion laser processes[J]. Progress in Quantum Electronics, 1996, 20(4): 271-358.
- [70] Chen X B, Zhang G Y, Mao Y H, et al. Research on the up-conversion luminescence of Tm³⁺ ion in crystal and amorphous pentaphosphate materials[J]. Journal of Luminescence, 1996, 69(3): 151-160.
- [71] 李志英. ErF₃纳米晶的水热合成及其深紫外上转换激光 特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 9-15.
 Li Z Y. The hydrothermal synthesis and deep-ultraviolet lasing properties of ErF₃ upconversion nanocrystals[D].
 Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 9-15.
- [72] Wen S H, Zhou J J, Zheng K Z, et al. Advances in highly doped upconversion nanoparticles[J]. Nature Communications, 2018, 9: 2415.
- [73] Johnson N J J, He S, Diao S, et al. Direct evidence for

coupled surface and concentration quenching dynamics in lanthanide-doped nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(8): 3275-3282.[PubMed]

- [74] Dawson P, Romanowski M. Designing ultraviolet upconversion for photochemistry[J]. Journal of Luminescence, 2020, 222: 117143.
- [75] Zhao J B, Jin D Y, Schartner E P, et al. Singlenanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence[J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(10): 729-734.
- [76] Xu H L, Kröll S. Upconversion dynamics in Er³⁺dopeYAG[J]. Journal of Luminescence, 2005, 111(3): 191-198.
- [77] Deng R R, Qin F, Chen R F, et al. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(3): 237-242.
- [78] Dawson P, Romanowski M. Excitation modulation of upconversion nanoparticles for switch-like control of ultraviolet luminescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(17): 5714-5718.
- [79] Foreman M R, Swaim J D, Vollmer F. Whispering gallery mode sensors[J]. Advances in Optics and Photonics, 2015, 7(2): 168-240.
- [80] van Duong Ta, Rui C, Lin M, et al. Whispering gallery mode microlasers and refractive index sensing based on single polymer fiber[J]. Laser & Photonics Reviews, 2013, 7(1): 133-139.