

文章编号: 0253-2239(2005)12-1659-5

970 nm 抽运下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氧氟玻璃的 频率上转换发光*

段忠超 张军杰 何冬兵 戴世勋 胡丽丽

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 稀土离子掺杂的氧氟玻璃是一种新型上转换发光材料。制备了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 单掺、共掺的摩尔分数为 $n(\text{SiO}_2)=0.30, n(\text{PbF}_2)=0.50, n(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.15, n(\text{AlF}_3)=(0.049-x), n(\text{TmF}_3)=y, n(\text{YbF}_3)=x(x=0, 0.001, 0.010, 0.015, 0.020, y=0, 0.001)$ 系统氧氟玻璃, 研究了其上转换发光特性、分析了其上转换发光机理。研究发现, 在 970 nm 抽运光源激发下, Tm^{3+} 单掺时没有可见光上转换发射; 而加入 Yb^{3+} 后产生了强的蓝光 (452 nm, 476 nm)、红光 (647 nm) 及近红外光 (791 nm) 发射, 分别对应如下辐射跃迁: $^1D_2 \rightarrow ^3F_4, ^1G_4 \rightarrow ^3H_6, ^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$; 且随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加上转换发光增强。在 970 nm 光源抽运下用 Yb^{3+} 敏化 Tm^{3+} 可以显著提高其上转换发光强度, 且随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加, 增强了对抽运光源的吸收并提高了 Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 的能量转移几率, 从而增强了上转换发光强度。

关键词: 光学材料; 上转换发光; 辐射跃迁; 稀土离子; 氧氟玻璃

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Upconversion Luminescence of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped Oxyfluoride Glasses Pumped at 970 nm

Duan Zhongchao Zhang Junjie He Dongbing Dai Shixun Hu Lili

(Shanghai Institute of Optical and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract: A new oxyfluoride glass system was developed with molar fractions of $n(\text{SiO}_2)=0.30, n(\text{PbF}_2)=0.50, n(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.15, n(\text{AlF}_3)=(0.049-x), n(\text{TmF}_3)=y, n(\text{YbF}_3)=x(x=0, 0.001, 0.010, 0.015, 0.020, y=0, 0.001)$ and its upconversion emission properties were investigated. Furthermore the upconversion mechanism was discussed. The experimental results showed that there was not upconversion emission for Tm^{3+} singly doped glasses under 970 nm excitation. While strong blue (452 nm, 476 nm), red (647 nm) and near infrared (971 nm) emissions were found in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glasses, which responded to the following radiative transition: $^1D_2 \rightarrow ^3F_4, ^1G_4 \rightarrow ^3H_6, ^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ and $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$. Moreover, the intensity of upconversion luminescence was strongly dependent on the concentration of Yb^{3+} . It was indicated that under 970 nm excitation the upconversion luminescence intensity of Tm^{3+} increased with Yb^{3+} sensitizing. With Yb^{3+} concentration increasing, absorption of pump source and energy transfer between Tm^{3+} and Yb^{3+} were both enhanced, and as a result the upconversion luminescence intensity was increased.

Key words: optical materials; upconversion luminescence; radiative transition; rare earth ions; oxyfluoride glasses

1 引 言

近年来随着信息处理、高密度数据存储、光学通信、视频显示及表面处理等技术的迅速发展, 越来越需要高效率、低价格、高性能的短波长激光光源, 尤

其是蓝绿激光光源。目前获得蓝绿光激光的方法有宽带隙半导体发射、非线性晶体的倍频转换以及上转换发光。与前两种方法相比上转换发光有如下优点: 可有效降低光致电离作用引起的基质材料衰退、

* 国家自然科学基金(60207006)和上海青年科技启明星(04QMX1448)资助课题。

作者简介: 段忠超(1980~), 男, 河南南乐人, 中国科学院上海光学精密机械研究所硕士研究生, 主要从事上转换发光玻璃材料的研究。E-mail: dzc80@163.com

收稿日期: 2004-12-23; 收到修改稿日期: 2005-05-11

无需严格的相位匹配、输出光源有一定的可调谐性、有利于简单廉价的小型激光器发展。在稀土离子掺杂的晶体、玻璃、陶瓷等材料中都有上转换发光现象的报道^[1~3]。其中稀土离子掺杂的玻璃制备工艺较简单、成本较低、具有潜在的应用价值,成了人们研究的重点。上转换发光的效率不仅与发光离子的能级结构有关,还取决于基质材料的最大声子能量。最大声子能量越低离子发生非辐射跃迁的几率越低,可提高上转换发光的效率^[4,5]。

由于氟化物玻璃声子能量较低,从 20 世纪 70 年代就成了人们的研究重点^[6,7]。其中研究较为成熟的是氟钨酸盐玻璃系统,其上转换发光强度较石英玻璃提高了 10^4 倍^[8]。但它的机械强度低、热稳定性差,严重限制了它的应用。随后,人们又探索研究了硫系玻璃等系列低声子能量材料,由于它们制备工艺苛刻,因而无法达到实用化要求^[9]。1966 年 Auzel 等^[10]发现了氧氟玻璃中稀土掺杂离子的上转换发光现象, Er_2O_3 的绿光上转换效率可以与 $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{YF}_3$ 晶体相媲美。氧氟玻璃既有氟化物声子能量低、上转换效率高的优点,又有氧化物稳定性好、机械强度大的特点,一开始就引起了人们极大的兴趣。研究指出氟化物的引入,降低了玻璃的最大声子能量、改善了稀土离子的配位场环境,从而改善了稀土离子掺杂的氧化物玻璃的上转换发光性能^[10~13]。

Tm^{3+} 是一种有效的蓝光发光离子。Guinhos 和 Nobrega^[13]研究了 $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧氟玻璃系统中 Tm^{3+} 的上转换发光性能。本文选择 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的方式,因为 Yb^{3+} 只有 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 两个能级,不会产生浓度淬灭效应;其能级差为 10310 cm^{-1} ,可以和 Tm^{3+} 离子的能级相匹配,从而实现能级间的能量转移。另外, Yb^{3+} 的荧光吸收峰位于已经商用的半导体激光器的波长段范围内(970 nm)。所以通常认为 Yb^{3+} 离子是一种理想的敏化离子。

本文研究了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺摩尔分数为 n (SiO_2) = 0.30, $n(\text{PbF}_2)$ = 0.50, $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ = 0.15, $n(\text{AlF}_3)$ = (0.049 - x), $n(\text{TmF}_3)$ = y , $n(\text{YbF}_3)$ = x (摩尔分数 $x=0, 0.001, 0.010, 0.015, 0.020; y=0, 0.001$) 氧氟玻璃系统的上转换发光特性,探讨了 Tm^{3+} 上转换辐射跃迁机理和不同浓度 Yb^{3+} 掺杂敏化下 Tm^{3+} 的发光特性。

2 实验方法

所用玻璃采用熔融法制成,表 1 为各样品的成

分组成。样品制备所用的原料均为分析纯, Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 分别以高纯(纯度:99.999%) TmF_3 、 YbF_3 引入。精确称取原料约 20 g 混合均匀后倒入 30 ml 的刚玉坩埚中,然后放入硅碳棒电炉于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 15 min。完全熔化后把融熔液浇注在预热好的石墨模具上。成型后放入退火炉中在玻璃的转变温度 T_g ($350\text{ }^\circ\text{C}$) 下进行退火处理 50 h,退火结束后便可得到所需的玻璃样品。(这里的玻璃转变温度由差示扫描量热分析测得)。

表 1 玻璃样品的成分组成(摩尔分数)

Table 1 The composition of glass samples (%)

No	SiO_2	$\text{AlO}_{1.5}$	PbF_2	TmF_3	AlF_3	YbF_3
1 [#]	30	15	50	0	5	0
2 [#]	30	15	50	0.1	4.9	0
3 [#]	30	15	50	0.1	4.8	0.1
4 [#]	30	15	50	0.1	3.9	1.0
5 [#]	30	15	50	0.1	3.4	1.5
6 [#]	30	15	50	0.1	2.9	2.0

样品的差示扫描量热(Differential scanning calorimetry, DSC)曲线由 NETZSCHSTA409PC 型差示扫描量热仪测得,温度范围为 $200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将样品加工成 $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 尺寸以便进行光谱测试。用 Nd:YAG 激光器做光源,在 1064 nm 500 mW 功率下用 FT 型拉曼光谱仪测定了样品的拉曼光谱。吸收光谱由 PERKIN-ELMER-LANBDA900 型分光光度计测得,测试范围为 $400\sim 1800\text{ nm}$ 。用 970 nm 波长的激光二极管激光器作为抽运光源激发样品,用法国 J-Y 公司生产的 TIAX550 型荧光光谱仪测上转换发射光谱。所有的光谱测量都是在室温下进行的。

3 结果与讨论

图 1 为玻璃样品的差示扫描量热曲线,从图中可以看到,该氧氟玻璃的转变点位于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。故该氧氟玻璃的退火温度设定为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。未掺杂氧氟玻璃样品的拉曼光谱如图 2 所示,可以看出该氧氟玻璃的最大声子能量在 850 cm^{-1} 附近,远小于普通硅酸盐玻璃的最大声子能量 1100 cm^{-1} ,这是由于 PbF_2 的引入引起的。

图 3 为玻璃样品 2[#]、3[#]、4[#] 的吸收光谱。从图 3 中可以确定 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 在该基质中各吸收带的峰值及所对应的能级跃迁。3 种样品在 687 nm 、 792 nm 、 1210 nm 等处均有吸收峰,分别对应 Tm^{3+} 的 3F_2 、 3H_4 、 3H_5 能级跃迁。2[#]、3[#] 玻璃样品在近红外区 976 nm 处有较强的吸收峰,并且随 Yb^{3+} 离子

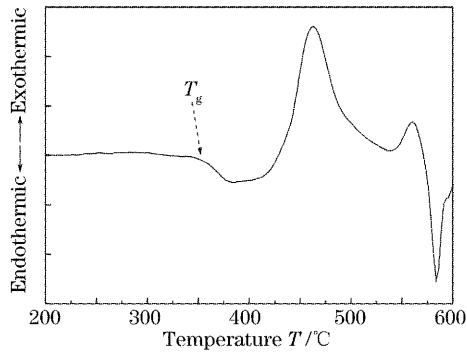


图 1 氧氟玻璃样品的差示扫描量热曲线

Fig. 1 Differential scanning calorimetric patterns for the oxyfluoride glass sample

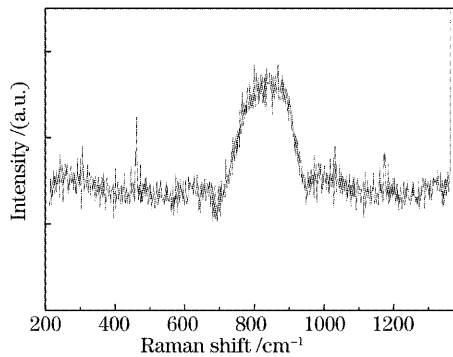


图 2 氧氟玻璃样品 1# 的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum for the glass sample 1#

浓度增大而增强。它对应于 Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级的吸收跃迁。2# 玻璃样品中不含 Yb^{3+} 离子所以在 976 nm 处不存在吸收峰, 当 Yb^{3+} 的掺杂浓度为 0.1% (摩尔比) 时, 在 976 nm 处有明显的吸收; 当 Yb^{3+} 掺杂浓度增加到 1.0% 时, 在 976 nm 处的吸收强度已远大于其它吸收峰。所以对 Yb^{3+} 敏化 Tm^{3+} 上转换发光应该采用 970 nm 波长的激光作为抽运光源, 且该波长的激光光源比较容易获得。

上转换发光的过程主要有: 基态吸收 (Ground state absorption, GSA)、激发态吸收 (Excited state absorption, ESA)、能量转移 (Energy transfer, ET)、能量转移上转换 (Energy transfer upconversion, ETU)、弛豫和交叉弛豫等^[14]。图 4 为氧氟玻璃样品在 970 nm 激光激发下的上转换发射光谱。从图 4(a) 中可以看到 Tm^{3+} 单掺的氧氟玻璃样品 2# 在 970 nm 抽运光源激发下不存在可见光上转换发光, 而掺入 Yb^{3+} 敏化后样品在可见光和近红外光波段都有上转换发射峰。这是由于 Tm^{3+} 和抽运光源能级不匹配, 用 970 nm 波长激光激发时无法通过基态吸收、激发态吸收实现离子数反转发射出频率更高的光。从图 4(b) 中可以看到 Tm^{3+} 上转换发光有四个发射峰: 452 nm 蓝光、476 nm 蓝光、647 nm 红光和 791 nm 近红外光, 它们分别对应着如下四个辐射跃迁: $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 。近红外辐射跃迁 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 和蓝光辐射跃迁 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 强度最大, 其次为红光辐射跃迁 $^1G_2 \rightarrow ^3F_4$ 、 $^1D_4 \rightarrow ^3F_4$ 蓝光辐射跃迁的强度最小。

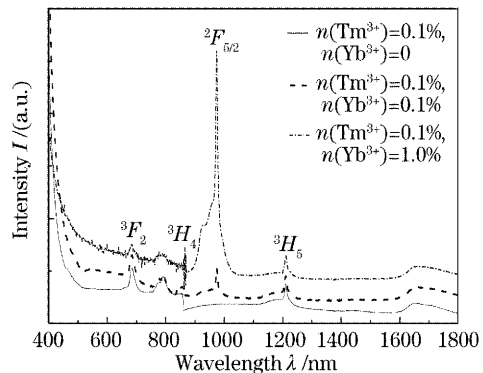


图 3 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺氧氟玻璃样品的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of Tm^{3+}/Yb^{3+} codoped oxyfluoride glass samples

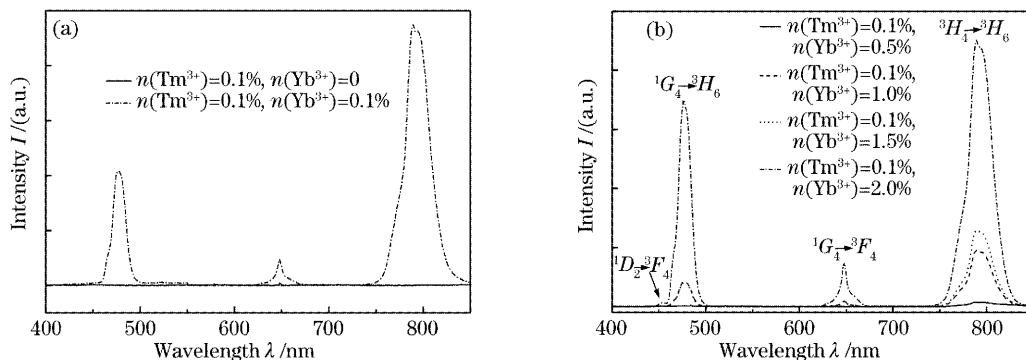


图 4 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺氧氟玻璃样品的上转换发光光谱

Fig. 4 Upconversion luminescence spectra of the Tm^{3+}/Yb^{3+} codoped oxyfluoride glasses

图 5 为 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 的能级结构, 由于 Yb^{3+} 在 970 nm 有很强的吸收, 用抽运光源激发时 Yb^{3+} 离子首先通过基态吸收吸收一个光子从基态 $^2F_{7/2}$ 跃迁到 $^2F_{5/2}$ 能级, Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级与 Tm^{3+} 离子 3H_5 能级接近, 可以通过能量转移把能量转移给 Tm^{3+} 离子使其从基态 3H_6 跃迁到 3H_5 能级。当然 Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级与 Tm^{3+} 离子 3H_5 能级并不完全重合, 它们之间的能量转移是一种非共振能量转移, 需要基质声子的参与, 即能量传递过程中多余的能量以声子的形式发射出来。 Tm^{3+} 离子 3H_5 能级与 3F_4 能级接近, 故可以通过无辐射跃迁从 3H_5 能级弛豫到 3F_4 能级。然后 Tm^{3+} 离子通过激发态吸收跃迁到 3F_2 、 3F_3 能级, 再无辐射弛豫到 3H_4 能级后, 辐射跃迁至基态发射出 791 nm 的近红外光。由于 Tm^{3+} 离子 3F_4 、 3F_2 能级的能量间距和抽运光源能量相匹配, 容易实现 3F_2 能级的离子布居。弛豫到 3H_4 能级后因其与下一能级 3H_5 的能量间距较大, 所以 3H_4 能级无辐射跃迁几率较小、能级寿命长。而 3H_4 能级到基态的辐射跃迁几率很大, 所以 791 nm 近红外光上转换发光强度较大。

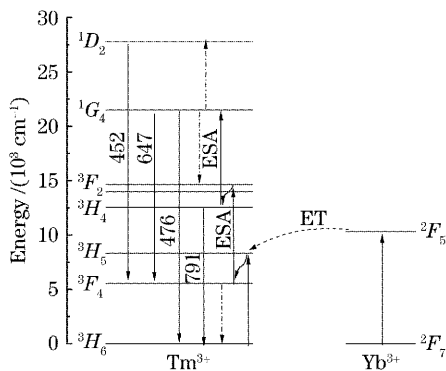


图 5 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 的能级图谱和上转换发光过程示意图

Fig. 5 Energy level diagram of Tm^{3+} and Yb^{3+} ions and the proposed upconversion mechanism

Tm^{3+} 离子弛豫到 3H_4 能级后, 还可经激发态吸收吸收一个光子跃迁至 1G_4 能级。 1G_4 能级的 Tm^{3+} 离子可通过辐射跃迁 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 发射出 476 nm 的蓝光, 也可经 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁发射出 647 nm 的红光。两个处于 1G_4 能级的 Tm^{3+} 离子可以通过能量转移上转换分别跃迁到 3F_3 、 1D_2 能级, 然后发生辐射跃迁 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 发射出 452 nm 的蓝光; 处于 1G_4 能级和 3F_4 能级的 Tm^{3+} 离子也可通过能量转移上转换分别跃迁到 1D_2 和 3H_6 能级, 增强 Tm^{3+} 离子 1D_2 能级布居产生 452 nm 的蓝光上转换。但是由于 Tm^{3+} 离子的掺杂浓度很低, 这两种能量转移上转换

跃迁的几率都很小, 再加上它们的逆过程交叉弛豫的存在, Tm^{3+} 在 452 nm 处的发光强度很弱。与之相比 Tm^{3+} 离子 1G_4 能级产生辐射跃迁的几率要大的多, 476 nm 蓝光和 647 nm 红光的发光强度也相应较大。 Tm^{3+} 离子 3H_4 能级激发态吸收跃迁和到基态的辐射跃迁几率相当, 971 nm 近红外光的发光强度近似于红、蓝光的发光强度之和。从 1G_4 能级到基态的辐射跃迁比到亚稳能级 3F_4 的辐射跃迁几率大的多, 476 nm 蓝光的发光强度远大于 647 nm 红光的发光强度。

从图 4(b)中可以看到随着 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度增加上转换发光强度显著增强。 Yb^{3+} 离子的加入通过基态吸收、能量转移和激发态吸收等使 Tm^{3+} 从较低能级跃迁到较高能级实现离子数布居反转, 产生上转换发光跃迁。 Yb^{3+} 离子的增加一方面增强了对抽运光的吸收, 提高了抽运光源的吸收效率。另一方面提高了 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子之间的能量转移几率。因为离子间的能量转移几率与离子的间距有关。由 Dexter^[15]的理论计算表明, 如果两跃迁中心均为电偶跃迁, 能量转移几率与两中心距离 R 的六次方成反比; 如果为四极跃迁, 能量转移几率与 R 的更高次方成反比。所以随着 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的增加, Yb^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间的间距 R 减小、能量转移的几率增大、上转换发光的量子效率提高。

从以上分析可知 Tm^{3+} 离子 791 nm 近红外光发光是两光子的上转换过程, 647 nm 红光上转换发光过程吸收三个光子, 而 476 nm 蓝光发射是三光子的上转换发光。图 6 是样品上转换发光强度随抽运光源强度变化的双对数曲线, 其中近红外光的直线斜率分别是 1.95, 对应于两光子上转换发光,

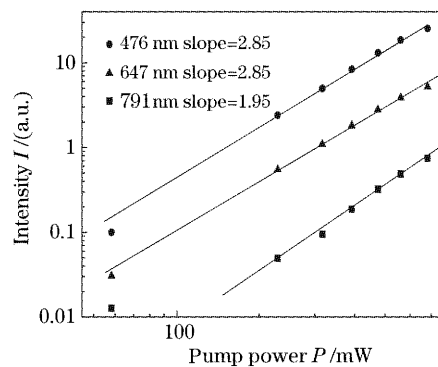


图 6 970 nm 光抽运下上转换发光强度与抽运功率的关系

Fig. 6 Upconversion intensity as a function of the the excitation power at 970 nm

647 nm 红光和 476 nm 蓝光的直线斜率为 2.85, 这表明它们的上转换发光为三光子过程, 直线的斜率比这个数值略小是由上转换过程中的交叉弛豫引起的^[16], 共掺体系 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 之间的反向能量传递过程也有一定影响。

4 结 论

制备了摩尔分数为 $n(\text{SiO}_2)=0.30, n(\text{PbF}_2)=0.50, n(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.15, n(\text{AlF}_3)=(0.049-x), n(\text{TmF}_3)=y, n(\text{YbF}_3)=x$ (摩尔分数 $x=0, 0.001, 0.010, 0.015, 0.020; y=0, 0.001$) 氧氟玻璃, 研究了其在 970 nm 抽运下的频率上转换发光特性。结果表明, 氧氟玻璃中单掺 Tm^{3+} 离子的情况下观测不到上转换发光。氧氟玻璃中引入 Yb^{3+} 离子后, 在 970 nm 抽运下观测到了 Tm^{3+} 强的蓝光(452 nm、476 nm)、红光(647 nm)和近红外光(791 nm)发射。这是因为 Yb^{3+} 能级结构和 970 nm 抽运光源相匹配, 从而更有效地吸收了抽运光能量, 并通过能量转移传递给 Tm^{3+} , 使 Tm^{3+} 产生强的频率上转换发光。研究还发现, 随 Yb^{3+} 离子的浓度增加 Tm^{3+} 上转换发光强度增强, 这是因为 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加可以增强对抽运光源的吸收、提高 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 之间的能量转移效率。分析和实验表明 Tm^{3+} 647 nm 红光和 476 nm 蓝光上转换发光为三光子过程, 而 791 nm 近红外光为双光子上转换发光过程。

参 考 文 献

- 1 X. Mateos, M. C. Pujol, F. Guell *et al.*. Infrared-to-green up-conversion in Er^{3+} , Yb^{3+} -doped monoclinic $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals[J]. *Opt. Mater.*, 2004, **27**(3): 475~479
- 2 Shiqing Xu, Zhongmin Yang, Guonian Wang *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er^{3+} -doped lead oxyfluorosilicate glass [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(9): 544~546
- 3 Yuhu Wang, Junichi Ohwaki. New transparent vitro-ceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(24): 3268~3270
- 4 Wright J C. *Radiationless Processes in Molecules, Condensed Phases* [R]. Topics in Applied Physics; Springer, Berlin Heidelberg New York, 1976. 239~244
- 5 D. L. Sidebottom, M. A. Hruschka, B. G. Potter *et al.*. Structure and optical properties of rare earth-doped zinc oxyhalide tellurite glasses[J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1997, **222**(2): 282~289
- 6 Whitley T J, Millar C A, Wyatt R *et al.*. Upconversion pumped green lasing in erbium doped fluorozirconate[J]. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(20): 1785~1786
- 7 Guanshi Qin, Weiping Qin, Changfeng Wu *et al.*. Intense ultraviolet upconversion luminescence from Yb^{3+} and Tm^{3+} codoped amorphous fluoride particles synthesized by pulsed laser ablation[J]. *Opt. Commun.*, 2004, **242**(1~3): 215~219
- 8 T. Sandrock, H. Scheifa, E. Heumann *et al.*. High-power continuous-wave upconversion fiber laser at room temperature [J]. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(11): 808~810
- 9 J. S. Sanghera, L. D. Aggarwal. Active and passive chalcogenide glass optical fiber for IR applications; a review[J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1999, **256~257**: 6~16
- 10 Auzeil F, Pecile D, Morin D, Morin D. Rare earth doped nitroceramics; New efficient blue cmd green emitting materials for infared up-conversion [J]. *J. Electron. Chem. Soc.*, 1975, **122**(1): 101~107
- 11 Xu Shiqing, Wang Guonian, Yang Zhongmin *et al.*. Spectra properties and upconversion mechanisms of Er^{3+} -doped heavy metal oxyfluoride germanate glass[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(10): 1198~1202 (in Chinese)
徐时清, 王国年, 杨忠明 等. Er^{3+} 掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃的光谱性质和上转换机理[J]. 中国激光, 2004, **31**(10): 1198~1202
- 12 Hongtao Sun, Shiqing Xu, Baoyu Chen *et al.*. Intense frequency upconversion fluorescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lithium-strontium-lead-bismuth glasses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(2): 103~106
- 13 Zhang Long, Qi Changhong, Lin Fengying *et al.*. IR emission and frequency upconversion in Tm^{3+} doped fluoroaluminate glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 233~237
张 龙, 祁长鸿, 林凤英 等. Tm^{3+} 离子掺杂氟铝酸盐玻璃红外及上转换光谱性质[J]. 光学学报, 2002, **22**(2): 233~237
- 14 Daniel R. Gamelin, Hans U. Gudel. *Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems*[R]. Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001, 214: 1~56
- 15 D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids[J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5): 836~850
- 16 Yuhu Wang, Junichi Ohwaki. High-efficiency infrared-to-visible upconversion of Er^{3+} in BaCl_2 [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(2): 1272~1278