

Tm³⁺-Er³⁺-Yb³⁺ 共掺的氟氧化物 玻璃陶瓷的发光特性

韩万磊 贾玉涛 宋瑛林

(苏州大学物理科学与技术学院, 江苏 苏州 215006)

摘要 制备了 Tm³⁺-Er³⁺-Yb³⁺ 共掺含 NaYF₄ 纳米晶的透明氟氧化物玻璃陶瓷。根据 X 射线粉末衍射结果确认玻璃中包含 NaYF₄ 纳米晶。测量了样品的吸收光谱和在 980 nm LD 红外光激发下的荧光光谱。同时观察到了明亮蓝光(475 nm)、绿光(530, 550 nm)和红光(651, 668 nm)。上转换蓝光是由于 Tm³⁺ 离子¹G₄→³H₆ 跃迁, 上转换绿光是由于 Er³⁺ 离子的²H_{11/2}→⁴I_{15/2} 和⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 跃迁, 上转换红光分别是由于 Tm³⁺ 离子¹G₄→³H₄ 和 Er³⁺ 离子⁴I_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁。在 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 浓度比一定的情况下, 通过改变 Er³⁺ 的浓度来研究红、绿、蓝光的光强积分与 Tm³⁺-Er³⁺-Yb³⁺ 浓度比的变化关系。为了得到上转换荧光的发光机制, 基于稀土离子的能级图, 研究了上转换发光强度与激发功率的对数关系。

关键词 材料; 上转换发光; Tm³⁺-Er³⁺-Yb³⁺ 共掺; 高温固相法; NaYF₄ 玻璃陶瓷

中图分类号 O43 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0216001

Characters of Luminescence from Tm³⁺-Er³⁺-Yb³⁺ Tri-Doped Oxyfluoride Glass Ceramics

Han Wanlei Jia Yutao Song Yinglin

(Physics Science and Technology School, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract Tm³⁺-Er³⁺-Yb³⁺-codoped transparent oxyfluoride glass ceramics containing NaYF₄ nanocrystals are fabricated. The formation of NaYF₄ nanocrystals in the glass ceramics is confirmed by X-ray diffraction. Absorption spectra and upconversion fluorescence emission spectra under 980 nm excitation are measured. Intense blue (476 nm), green (520 and 550 nm) and red (651 and 668 nm) emissions are simultaneously observed. Upconversion blue emission is corresponding to the ¹G₄→³H₆ transition of Tm³⁺; Upconversion green emissions are corresponding to the ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} and ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} transitions of Er³⁺, respectively; Red emissions are corresponding to the ¹G₄→³H₄ of Tm³⁺ and ⁴I_{9/2}→⁴I_{15/2} of Er³⁺. Under the invariable concentrations of Tm³⁺ and Yb³⁺, the diversification of tricolor light integral intensity is investigated by changing concentrations of Er³⁺. To obtain upconversion fluorescence mechanisms, upconversion fluorescence intensity versus LD pump power are analyzed in view of energy levels of rare-earthions.

Key words materials; upconversion luminescence; Tm³⁺-Er³⁺-Yb³⁺-codoping; high temperature solid-phase method; NaYF₄ glass ceramics

OCIS codes 160.4670; 160.6990; 160.3380

1 引 言

在高能量的近红外激光激发下, 玻璃掺杂稀土

离子的上转换发光材料易于实现从近红外到可见的上转换发光。这使得它在固态激光器, 三维显示和

收稿日期: 2010-05-13; 收到修改稿日期: 2010-07-19

作者简介: 韩万磊(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事稀土离子掺杂玻璃材料上转换发光方面的研究。

E-mail: hanwanlei@126.com

导师简介: 宋瑛林(1966—), 男, 博士, 教授, 主要从事非线性光子学和光子器件等方面的研究。

E-mail: ylsong@hit.edu.cn

光纤放大器等方面有着广阔的应用前景^[1~3]。

氟氧化物玻璃既具备了氟化物玻璃低的声子能量又具备了氧化物玻璃的高的化学和机械稳定性,使得它成为了稀土离子掺杂的比较理想的上转换玻璃材料^[4~7]。自从 Wang 等^[8]1993 年首次在氟氧化物玻璃基质中成功的析出 $Pb_xCd_{1-x}F_2$ 晶体,大量的氟氧化物玻璃陶瓷包含不同的微晶结构,像 BaF_2 , CaF_2 , YF_3 等纳米晶相继被报道。在所有纳米晶中掺杂稀土离子实现可见光的发射中, $NaYF_4$ 纳米晶被认为是在最为理想的基体。1972 年, Menyuk 等^[9]首次制备出了 $NaYF_4$ 粉末;2006 年,刘峰等^[10]成功地合成了包含 $NaYF_4$ 的氟氧化物玻璃陶瓷,并通过控制热处理的温度实现了可调红绿光的发射。2006 年, Boyer 等^[11]在 $NaYF_4$ 胶体溶液中掺杂不同浓度比的 $Er^{3+}-Yb^{3+}$ 和 $Tm^{3+}-Yb^{3+}$ 实现了不同颜色可见光的发射。2009 年,陈大钦等^[12]在 YF_3 玻璃陶瓷体系中共掺 $Tm^{3+}-Er^{3+}-Yb^{3+}$ 实现了白光的发射。在最佳激发条件下,掺杂稀土离子的 $NaYF_4$ 纳米晶发射的可见光强度至少是 YF_3 纳米晶的 2 倍^[11],因此 $NaYF_4$ 玻璃陶瓷掺杂不同浓度的 $Tm^{3+}-Er^{3+}-Yb^{3+}$ 在实现可调可见光的发射效果应该会更好。本文通过改变 $NaYF_4$ 玻璃陶瓷掺杂 $Tm^{3+}-Er^{3+}-Yb^{3+}$ 的浓度比,观察红、绿、蓝光的变化,研究了上转换发光强度与激发功率的对数关系。

2 实 验

2.1 样品制备

掺杂 Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} 稀土离子的 $NaYF_4$ 玻璃陶瓷按以下物质的摩尔分数配比、制备, $NaYF_4$ 玻璃陶瓷共掺 $Er^{3+}-Yb^{3+}$ (记作样品 I): $x(SiO_2):x(Al_2O_3):x(Na_2CO_3):x(YF_3):x(NaF):x(ErF_3):x(YbF_3):x(NaYF_4)=40:25:15:(9-n):10:1:1:1$, 玻璃陶瓷共掺 $Tm^{3+}-Yb^{3+}$ (记作样品 II): $x(SiO_2):x(Al_2O_3):x(Na_2CO_3):x(YF_3):x(NaF):x(TmF_3):x(YbF_3):x(NaYF_4)=40:25:15:8.8:10:0.2:1:1$, 玻璃陶瓷共掺 $Tm^{3+}-Er^{3+}-Yb^{3+}$ (记作样品 III): $x(SiO_2):x(Al_2O_3):x(Na_2CO_3):x(YF_3):x(NaF):x(TmF_3):x(YbF_3):x(ErF_3)=40:25:15:(8.8-n):10:0.2:1:n$, $n=0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ 和 1。所有原材料除了 ErF_3 , TmF_3 和 YbF_3 的纯度为 99.99%, 其他原材料都为分析纯纯度。称取 20 g 的混合料, 充分混合, 搅拌均匀, 放入氧化铝坩埚中于 1450 °C 的高温电阻加热 1 h, 将熔融液倒入预热的铜板上, 成型后移入

退火炉中在 500 °C 退火 2 h, 退火后在 630 °C 热处理 2 h。所有玻璃被加工到 4~5 mm 厚, 表面抛光便于光学测量。

2.2 测量

上转换光谱用 SPEX1000M 分光光度计采集数据, 抽运激光功率为 1 W 波长为 980 nm。通过 X 射线衍射(XRD)谱表征样品的结构与尺寸。

3 结构与讨论

3.1 结构表征

图 1 给出了掺杂 0.2 mol $Tm^{3+}-0.2$ mol $Er^{3+}-1$ mol Yb^{3+} 的 $NaYF_4$ 玻璃未热处理和在 630 °C 热处理 2 h 的 XRD 数据。XRD 数据显示未经热处理的玻璃样品是非晶态的结构, 热处理后的样品的结构与标准的立方晶系 $\alpha-NaYF_4$ 晶体结构一致。

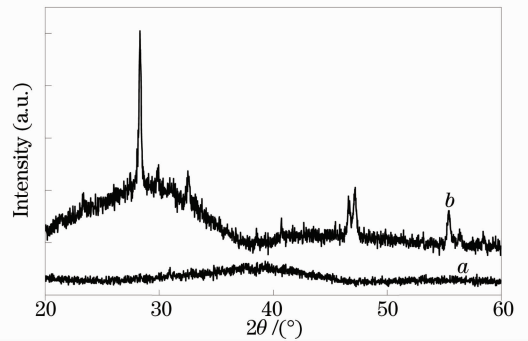


图 1 $NaYF_4$ 玻璃热处理前(a)和热处理 2 h 后(b)的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD curves of precursor $NaYF_4$ glass (a) and glass ceramics heat-treated at 630 °C for 2 h (b)

由谢乐(Scherrer)公式

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta, \quad (1)$$

式中 D_{hkl} 为垂直于 (hkl) 晶面方向的晶粒尺寸, λ 为所用 X 射线的波长, θ 为布拉格角, β 为散射峰的半峰全宽(FWHM), K 为常数, 与 β 的取值和仪器有关, 取 $\beta=0.9$ 。计算出晶体的尺寸大小约为 37 nm。

3.2 吸收光谱

图 2 给出了样品 I 的吸收光谱, 通过对未掺杂和掺杂物质的摩尔分数为 1% 的 Yb^{3+} 吸收光谱, 可得出在波长为 980 nm 处, 掺杂 Yb^{3+} 比未掺杂 Yb^{3+} 的样品有更强的吸收峰, 而在其它波段基本没变化。因此当抽运激发光的波长约为 980 nm 时, 常常通过掺杂 Yb^{3+} 提高样品对抽运光的吸收。

3.3 上转换发光光谱

图 3 给出了样品 I 未热处理和热处理的发射光谱的对比: 热处理之后较未热处理样品的发光强度

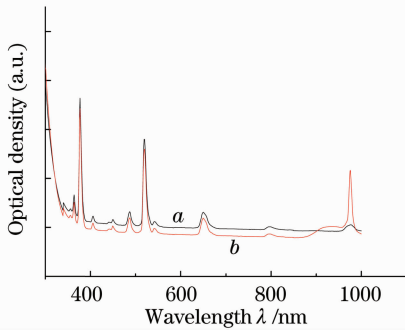


图2 样品 I 的吸收光谱。(a)未掺杂 Yb^{3+} ,
(b)掺杂 Yb^{3+}

Fig. 2 Absorption spectra of sample I : (a) undoped with Yb^{3+} and (b) doped with Yb^{3+}

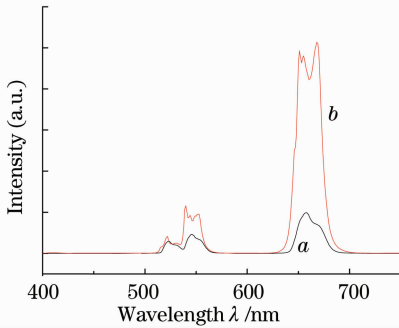


图3 样品 I 热处理前后的发射光谱对比。(a)未热处理, (b)在 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h

Fig. 3 Emission spectra of sample I: (a) before thermal treatment and (b) after thermal treating at $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h

显著增强。样品热处理后,玻璃中出现 NaYF_4 微晶,因 Er^{3+} , Yb^{3+} 离子半径和 Y^{3+} 离子半径相仿,从而可以使得部分 Er^{3+} , Yb^{3+} 离子取代 Y^{3+} 离子进入 NaYF_4 纳米晶中,当 Er^{3+} , Yb^{3+} 进入晶体后,它的周围的基质变成是声子能量很低的 NaYF_4 晶体而不再是硅铝玻璃体。又因 Yb^{3+} 在 980 nm 有较之 Er^{3+} 有更大的吸收截面,这样 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 吸收的抽运光的能量能更好的传递到 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 进而相当于提高 Er^{3+} 对抽运光的吸收。所以热处理的 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺的 NaYF_4 玻璃可以很好地提高峰值为 668 nm 红光,峰值为 520 nm 和 550 nm 绿光的发光强度。结合 Er^{3+} 能级图可推测:发光中心在 520 nm 和 550 nm 的绿光来自 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, 668 nm 的红光来自 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 。 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺的 NaYF_4 玻璃陶瓷是获得红光波段和绿光波段的一种重要途径。

图4 是不同掺杂浓度的发射光谱,A 是样品 I, B 是样品 II, C, D, E, F, G 分别是样品 III $n = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ 和 1 的发光光谱。可见 Tm^{3+} - Yb^{3+} 的

NaYF_4 玻璃陶瓷以实现明亮的蓝光(475 nm)和微弱的红光(651 nm)的发射。结合 Tm^{3+} 能级图可推测:发光中心为 476 nm 的蓝光和 651 nm 的红光将分别来自 Tm^{3+} 的 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 和 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 。所以 Tm^{3+} - Yb^{3+} 共掺的 NaYF_4 玻璃陶瓷是获得明亮蓝光波段的一种重要途径。

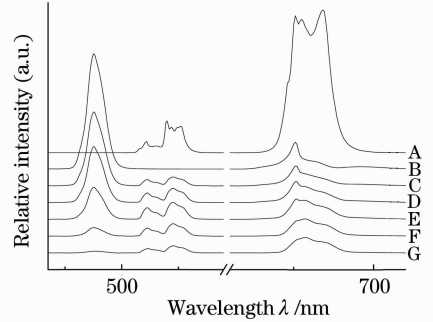


图4 不同掺杂浓度的发射光谱

Fig. 4 Influence of different concentration on emission spectra

基于 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺 NaYF_4 玻璃陶瓷可提供红光波段和绿光波段发射, Tm^{3+} - Yb^{3+} 掺杂可提供蓝光波段发射的现象,在 Tm^{3+} - Er^{3+} - Yb^{3+} 掺杂中就应该能同时实现波段在红、绿、蓝(三原色)光的发射。在理论上只要适当的调控 Tm^{3+} - Er^{3+} - Yb^{3+} 掺杂浓度比就可以实现不同强度的三原色光的发射,三原色光光强比的变化将会使得复合光颜色发生变化,从而实现七色可见光甚至是白光的发射。样品 III 通过固定 Tm^{3+} - Yb^{3+} 掺杂浓度比缓慢增加 Er^{3+} 的浓度来实现红、绿和蓝光强的改变。

由图5可知,随着 Er^{3+} 浓度的增大,蓝光强度的积分是逐渐递减;绿光强度的积分是先增大,当 Er^{3+} 物质的摩尔分数为 0.2% 时达到最大,超过或小于 0.2% 时绿光强度积分会逐渐减少;红光强度的积分也是先增大,当 Er^{3+} 物质的摩尔分数为 0.2% 时达到最大,超过或小于 0.2% 时红光强度积分会逐渐减少。蓝光强度积分的递减是由于随着 Er^{3+} 浓度的增大,进入到 NaYF_4 晶体的 Er^{3+} 也随着增多。 Er^{3+} 的增多会使得 NaYF_4 晶体中就包含的 Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 离子间的距离减小从而使得 Yb^{3+} 的 ${}^3\text{H}_4$ 能级能量传递到 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 几率变大。 Yb^{3+} 浓度是一定的,转移到 Er^{3+} 的增多将会使能量传递到 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{H}_6$ 几率变小。随着 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子间距的变小使得 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{H}_6$ 能量可以借助于声子的辅助传递到 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 。所以 Tm^{3+} 发射的红光和蓝光强度的积分都会逐渐减少。绿光强度的

积分改变的解析:当 Er^{3+} 浓度逐渐增大的过程中,要是 Er^{3+} 浓度未达到猝灭值绿光强度的积分应该是随着 Er^{3+} 浓度的增大是一直递增的,所以说在物质的摩尔分数为 0.2% Tm^{3+} -1 mol Yb^{3+} 物质的量掺杂下 Er^{3+} 物质的摩尔分数在 0.2% 和 0.5% 之间的某个值时离子浓度达到饱和此时能使绿光强度积分达到最大,超过这个浓度绿光强度积分会递减。因此红光光强的积分随 Er^{3+} 浓度的变化也很好解释了,开始的上升是 Er^{3+} 发射的红光效率高于 Tm^{3+} ,使得 Er^{3+} 发射的红光强度大于 Tm^{3+} 红光强度的损失,进而是整体红光强度的积分随 Er^{3+} 浓度的增大而递增。当 Er^{3+} 物质的摩尔分数超过 0.2%,会发生离子猝灭使得红光强度积分开始下降。

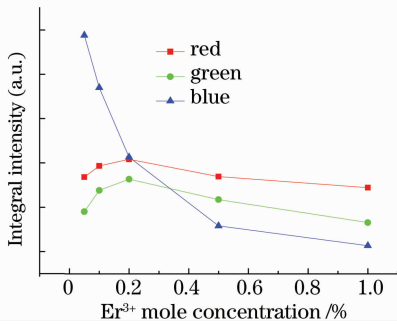


图 5 Er^{3+} 摩尔分数的变化对红、绿和蓝光强积分的影响
Fig. 5 Influence of different Er^{3+} mole concentration on emission spectra of red, green and blue light integral intensity

3.4 发光机制

转换发光强度与抽运激光功率之间的关系为

$$I_{\text{vis}} \propto I_{\text{NIR}}^n$$

等式两边同时取自然对数可得

$$\ln I_{\text{vis}} \propto n \ln I_{\text{NIR}}, \quad (2)$$

式中 I_{vis} 表示荧光强度, I_{NIR} 表示抽运光强度, n 表示此过程所需的抽运光子数^[13]。为了更好地研究 Tm^{3+} - Er^{3+} - Yb^{3+} 掺杂 NaYF_4 玻璃陶瓷的发光机制,图 6 给出了物质的摩尔分数掺杂为 (a) 1% Er^{3+} -1% Yb^{3+} , (b) 0.2% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} 和 (c) 0.5% Er^{3+} -0.2% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} 的 NaYF_4 玻璃陶瓷的抽运功率 I_p 与荧光强度 I_{vis} 的 \ln - \ln 关系。在 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂红光(668 nm)和绿光(530, 550 nm)的双对数坐标斜率分别为 1.02 和 1.30,表明红光(668 nm)和绿光(530, 550 nm)均是单光子吸收过程,这很令人困惑。因为结合 Er^{3+} 的能级图(图 7),根据能量守恒定律可得 668, 530 和 550 nm 至少应该是双光子吸收^[14]。Lei 等^[15]通过简单的三能级模型讨论了荧光的过程,对于上转换的中间态能级

而言,如果上转换过程相对向下线性衰减过程占优势,双对数关系的斜率就会趋近于 1^[15]。在 Tm^{3+} - Yb^{3+} 下红光(651 nm)和蓝光(475 nm)的对数坐标斜率分别为 2.64 和 2.70,表明红光和蓝光均是三光子吸收过程。在 Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+} 下红光、绿光和蓝光的对数坐标斜率分别为 1.98, 2.13 和 2.56,表明红光(主要是 668 nm)的上转换吸收主要是双光子吸收过程,结合 Tm^{3+} - Yb^{3+} 的能级图可知 651 nm 发射是三光子过程,但利用激发光与荧光的双对数关系只能体现最主要的过程,三光子过程很弱相对双光子过程可忽略。

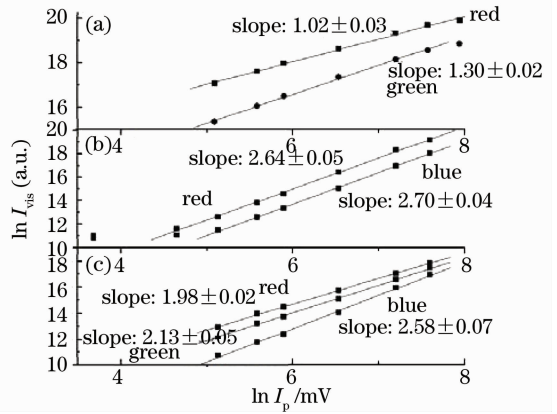


图 6 抽运功率与荧光强度的 \ln - \ln 关系
Fig. 6 \ln - \ln plots of pump dependence of emission intensity

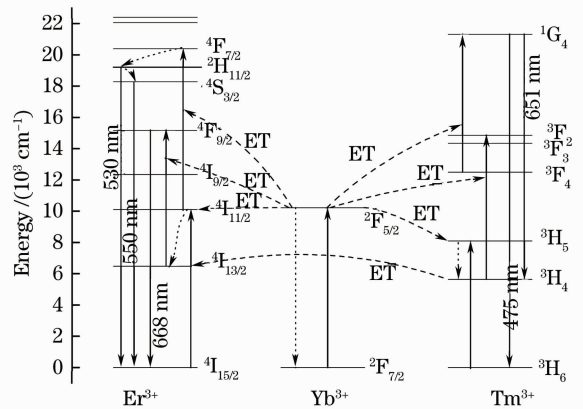


图 7 NaYF_4 中 Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的上转换能级图系
Fig. 7 Simplified energy level diagram and proposed upconversion mechanisms versus Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} in NaYF_4 glass ceramic

Er^{3+} / Yb^{3+} 共掺杂发射红光(668 nm)和绿光(530, 550 nm)的能级跃迁过程为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 都可以吸收一个光子匹配到 Er^{3+} 的 $4\text{I}_{11/2}$ 和 Yb^{3+} 的 $2\text{F}_{5/2}$, 因 Er^{3+} 的 $4\text{I}_{11/2}$ 的寿命比较小,所以集聚在 $4\text{I}_{11/2}$ 的电子很少,而 Yb^{3+} 的 $2\text{F}_{5/2}$ 寿命较长可以集

聚大量电子, ${}^2\text{F}_{5/2}$ 的电子向激发态辐射发出的光子可以被 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 吸收, 实现 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能量传递到 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 吸收一个光子的能量后分别跃迁到 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$ 为非稳态, 通过声子的弛豫迅速非辐射跃迁到 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$ 到激发态的跃迁可以发出 668 nm 红光, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 到激发态的跃迁可以发出绿光波段, 这也解释了为什么绿光有 2 个峰的原因, 因 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 为稳态 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 为非稳态, 很多 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 离子通过声子弛豫到 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 这也可以解释 668 nm 的发射强度大于绿光波段的原因。

在 Tm^{3+} - Yb^{3+} 掺杂下图 6(b) 红光(651 nm) 和蓝光(475 nm) 的发射的对应能级跃迁为 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 和 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, 具体的三光子吸收过程如图 7 所示。 Tm^{3+} - Er^{3+} - Yb^{3+} 掺杂下图 6(c) 的红光波段的发射图 6(a), (b) 都有贡献需要吸收的光子数在两者这间, 而绿光和蓝光波段的发射需要抽运的光子数改变不大说明在图 6(c) 中绿光和蓝光波段的发光机制基本不变。由图 5 和发光光谱图可得到掺杂 Er^{3+} , Tm^{3+} , 和 Yb^{3+} 的 NaYF_4 玻璃陶瓷的上转换发光机制(图 7)。

4 结 论

制备了 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺, Tm^{3+} - Yb^{3+} 共掺和不同浓度 Tm^{3+} - Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺的 NaYF_4 微晶的氟氧化物玻璃陶瓷; 得出了在物质的摩尔分数为 0.2% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} 下改变 Er^{3+} 的浓度来控制红、绿、蓝光强度积分的变化规律, 并对变化规律给予了理论上的分析。这为实现可调的可见光或白光的发射打下很好的基础。

参 考 文 献

- 1 Li Feng, Qiang Su, Yan Li *et al.*. Compositional and thermal effect on upconversion luminescence of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyfluoride glasses [J]. *Spectrochi. Acta A*, 2009, **73**(1): 41~43
- 2 Degang Deng, Shiqing Xu, Shilong Zhao *et al.*. Enhancement of upconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped glass

- ceramic containing LiYF_4 nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2009, **129**(11): 1266~1270
- 3 Li Chenxia, Kang Juan, Zheng Fei *et al.*. Upconversion luminescence of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride silicate glass ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- 李晨霞, 康娟, 郑飞等. 共掺的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- 4 V. Nazabal, S. Todoroki, S. Inoue *et al.*. Spectral properties of Er^{3+} doped oxyfluoride tellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **326~327**: 359~363
- 5 Xiaobo Chen, Zengfu Song, Lili Hu *et al.*. Analysis on fluorescence intensity reverse photonic phenomenon between red and green fluorescence of oxyfluoride nanophase vitrocera-mics [J]. *Opt. Express*, 2007, **15**(20): 13421~13433
- 6 Shilong Zhao, Fei Zheng, Shiqing Xu *et al.*. Research on upconversion luminescence in new $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride borosilicate glass ceramics [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(5): 416~418
- 7 Xvsheng Qiao, Xianping Fan, Minquan Wang. Spectroscopic properties of Er^{3+} doped glass containing Sr_2GdF_7 nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(11): 111919
- 8 Wang Y., Ohwaki. New transparent vitrocera-mics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upversion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(24): 3268~3270
- 9 N. Menyuk, K. Dwight, Pierce. $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er - an efficient upconversion phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1972, **21**(4): 159~162
- 10 Feng Liu, En Ma, Daqin Chen *et al.*. Tunable red-green upconversion luminescence in novel transparent glass ceramics containing $\text{Er}:\text{NaYF}_4$ Nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(42): 20843~20846
- 11 John-Christopher Boyer, Fiorenzo Vetrone, Louis A. Cuccia *et al.*. Synthesis of colloidal upconverting NaYF_4 nanocrystals doped with Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} , Yb^{3+} via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(23): 7444~7445
- 12 Chen Daqin, Wang Yuansheng, Yu Yunlong *et al.*. A bright white light up-conversion emission in glass-ceramic [P]. Chinese Patent: CN200710009982.0, 2009
- 陈大钦, 王元生, 余运龙等. 通过上转换发射明亮白光的玻璃陶瓷 [P]. 中国专利: CN200710009982.0, 2009
- 13 Zhang Zhenzhong, Zhang Jihong, Hu Qi *et al.*. Structure and up-conversion luminescence properties in Er^{3+} -doped TiO_2 nanocrystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s1): 172~176
- 张振众, 张继红, 胡奇等. Er^{3+} 掺杂 TiO_2 晶体结构及其上转换发光特性[J]. *光学学报*, 2009, **29**(s1): 172~176
- 14 Guanying Chen, Gabriel, Yan Liu *et al.*. Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(19): 195204
- 15 Yangqiang Lei, Hongwei Song, Linmei Yang *et al.*. Upconversion luminescence, intensity saturation effect, and thermal effect in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} nanowires [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(17): 174710