

文章编号: 1000-7032(2012)05-0470-06

## Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 共掺杂的 CaF<sub>2</sub> 纳米晶近紫外上转换发光

张继森\*, 张立国, 任建岳, 段佩华, 吕少哲

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 研究了 Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 共掺杂的 CaF<sub>2</sub> 纳米材料的制备及其紫外上转换发光性质。在 980 nm 二极管激光器激发下, 该材料可发出相对较强的紫外和绿色双色上转换发光。研究了敏化离子 Yb<sup>3+</sup> 以及发光中心离子 Er<sup>3+</sup> 掺杂量对该材料紫外上转换发光相对强度的影响, 并进一步对该材料紫外上转换发光增强的可能机制进行了探讨。

**关键词:** 稀土; 纳米晶; 近红外; 近紫外; 上转换发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20123305.0470

### Near-ultraviolet Upconversion Luminescence in CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Nanocrystals

ZHANG Ji-sen\*, ZHANG Li-guo, REN Jian-yue, DUAN Pei-hua, LV Shao-zhe

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China)

\* Corresponding Author, E-mail: zhangjisen@ciomp.ac.cn

**Abstract:** Near-infrared (NIR) to near-ultraviolet (NUV) upconversion (UP) luminescence properties were explored under 980 nm laser diode (LD) excitation in Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> codoped calcium fluoride (CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) nanoparticles. The strong enhancement at 407 nm was observed. The results show that the UV enhancement is independent on both the Er<sup>3+</sup> concentration and the excited power, while dependent on the annealed time and the particle size. The UP mechanism and thermodynamics process were also discussed.

**Key words:** rare earth; nanoparticles; near infrared; near ultraviolet; upconversion emission

## 1 引 言

短波长激光在高密度存储、生物医疗、信息显示以及光纤通讯等技术领域都具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。由于半导体激光器固有的缺陷,如激光线宽为几个纳米、输出光频率漂移不稳、发散角大、光斑均匀性差及工作状态易受温度影响等缺点,使其在一些领域的应用受到限制。

相比之下,由稀土离子掺杂材料制成的激光器件在光束质量、线宽和波长稳定性等方面有着其他器件无法比拟的优势,应用范围更为广泛。目前,稀土掺杂材料上转换技术作为实现紧凑型短波长激光器的一个途径已经成为国际上研究的热点<sup>[3-5]</sup>。决定上转换发光效率主要有两个因素:上转换机制和材料。而实现上转换的几种机制早已为人们所熟知:(1)激发态吸收;

收稿日期: 2012-03-02; 修订日期: 2012-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(11174276, 11174278)资助项目

作者简介: 张继森(1962-), 男, 山东泰安人, 主要从事低维材料光学性质的研究。

E-mail: zhangjisen@ciomp.ac.cn, Tel: (0431)86708850

(2)能量传递;(3)合作跃迁。材料的性质决定着上转换发光效率,因此,探索新的上转换发光材料成为稀土掺杂上转换研究的重点。近年来,稀土上转换发光材料的研究主要集中在低声子能量的氟化物和氟氧化物材料上面<sup>[6-9]</sup>,尤其是红外半导体激光器技术迅速成熟,不仅在一些应用方面取得了巨大成功,同时也为上转换材料发光特性的研究提供了十分丰富的泵浦光源。

Er<sup>3+</sup>能级十分丰富而且分布均匀,当以波长为1 500,1 060,980,808,650 nm的半导体近红外或红色激光器件作为激发光源时,Er<sup>3+</sup>都能够展现出明显的上转换发光现象<sup>[10]</sup>。另外,CaF<sub>2</sub>晶体具有良好的光学性能、机械性能和化学稳定性,透光范围宽(125~10 000 nm),自真空紫外至中红外波段被广泛地用作光学介质。在紫外和可见波段,CaF<sub>2</sub>晶体由于特殊的折射指数与相对色散值,成为复消色差透镜理想的光学材料<sup>[11-12]</sup>。用CaF<sub>2</sub>作基质的色心晶体,可用作可调谐激光晶体<sup>[13-14]</sup>和Q开关<sup>[15]</sup>。

本文制备了共掺杂Yb<sup>3+</sup>和Er<sup>3+</sup>的CaF<sub>2</sub>纳米晶材料,在980 nm二极管激光器(LD)激发下,观测到了较强的绿色和紫外上转换发光。研究了稀土离子掺杂量对上转换发光性质的影响,以及颗粒尺寸对稀土离子激发态寿命、离子间能量传递效率和紫外上转换发光增强的影响。进一步地,借助于能级图探讨了该CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>纳米晶材料中近紫外上转换发光增强可能的能量传递机制。

## 2 实 验

### 2.1 材料合成

用旋转蒸发法制备了CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>纳米晶,所用原料均为分析纯试剂。首先,用聚乙二醇400(PEG-400)和去离子水按1:1质量比混合,获得50%PEG-400溶液。然后,用50%PEG-400的溶液作为溶剂,分别配置1.00 mmol/L的Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液,100 mmol/L的Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液,1.00 mmol/L的Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液,2.00 mmol/L的NH<sub>4</sub>F溶液。进一步地,按化学计量比取不同体积的Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液混合,以制备CaF<sub>2</sub>:0.01Yb<sup>3+</sup>,0.01Er<sup>3+</sup>的纳米晶样品为例:首先分别取9.8 mL 1.00 mmol/L的Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液、0.1 mL 1.00 mmol/L Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

和0.1 mL 1.00 mmol/L的Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液,放入同一烧杯中混合均匀。取1 cm×1 cm单晶硅片吸附于均胶机(Spin Coater)上,滴上1滴上述混合溶液,开动均胶机甩成纳米薄膜。然后在此基础上滴上2滴2.00 mmol/L的NH<sub>4</sub>F溶液再甩成薄膜。最后,把涂有薄膜的单晶硅片放入管式电炉中,在Ar气氛中加热到320℃恒温1 h后,在温度升高到450℃恒温1 h,冷却后出炉。体相CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>材料系采用CaF<sub>2</sub>、YbF<sub>3</sub>和ErF<sub>3</sub>按化学量比混合,在玛瑙研钵里混合均匀后,在Ar气氛中920℃下烧结1 h。

### 2.2 实验设备

X射线衍射光谱通过Model Rigaku RU-200b X射线衍射谱仪获得,颗粒尺寸用谢乐公式估算。CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>纳米晶材料的上转换发射光谱利用980 nm LED连续激光二极管(最大激发功率为2 W)激发,在F-4500荧光分光光度计上获得。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构表征

图1是典型纳米晶样品CaF<sub>2</sub>:0.01Yb<sup>3+</sup>,0.01Er<sup>3+</sup>的XRD图谱。和体相CaF<sub>2</sub>晶体标准数据(JCPDS 02-1305)相比,该氟化物纳米晶样品是立方相,并且有相同的空间群Pm3m(225)。从图1能够看出,由于纳米尺寸效应的影响,(440)、(631)和(600)面的衍射峰不能够被分辨。借助于谢乐公式 $D = K\lambda / (B \cos\theta)$ ( $K = 0.89$ ;X射线波长 $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ;B为半峰全宽; $\theta$ 为衍射角),估算CaF<sub>2</sub>:0.01Yb<sup>3+</sup>,0.01Er<sup>3+</sup>纳米晶颗粒的粒径为196 nm左右。

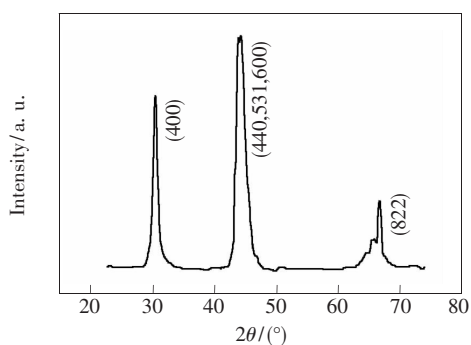


图1 CaF<sub>2</sub>:0.01Yb<sup>3+</sup>,0.01Er<sup>3+</sup>纳米晶的XRD谱图  
Fig.1 XRD pattern of annealed CaF<sub>2</sub>:0.01Yb<sup>3+</sup>,0.01Er<sup>3+</sup> nanocrystal.

### 3.2 光谱表征

为了更好的研究纳米晶  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  材料的上转换发光机制,我们首先给出了 980 nm LD 激光激发下体相  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$  [图 2(a)] 和体相  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$  [图 2(c)] 样品的上转换发射光谱图,同时为了便于解释光谱的来源我们还给出了示意性的能级图[图 2(b),(d)]。

从图 2(a) 和图 2(c) 中可以看到  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的量对该类体相材料中  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发光有明显的影响:在 980 nm LD 激光的辐照下,图 2(a) 中  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的辐射跃迁发射强度明显大于  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,而在图 2(c) 中能够观察到相反的现象。作为敏化剂的  $\text{Yb}^{3+}$  向作为激活剂的  $\text{Er}^{3+}$

的无辐射能量传递几率  $p$  由  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间的距离  $R$  以及  $\text{Yb}^{3+}$  的激发态寿命  $\tau_{\text{Yb}}$  决定,即  $p = \tau_{\text{Yb}}^{-1}(R_0/R)^6$  ( $R_0$  是临界传递距离)。事实上,在  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  晶体里,  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  之间的距离  $R$  由二者的掺杂浓度决定。对于  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$  样品而言,低的掺杂浓度可能导致  $(R_0/R)^6$  非常小,致使  $p$  可以忽略不计。因此,980 nm 激发引起的上转换过程以激发态吸收 (ESA) 过程为主,如图 1(b) 所示。在  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$  样品中,  $\text{Yb}^{3+}$  量的增加使得  $(R_0/R)^6$  增大,上转换发光为连续的能量传递 (SET) 机制,如图 2(d) 所示。总之,对于体相  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  材料,稀土离子的掺杂量将会导致不同的上转换激发跃迁机制,从而造成不同的上转换发射过程。

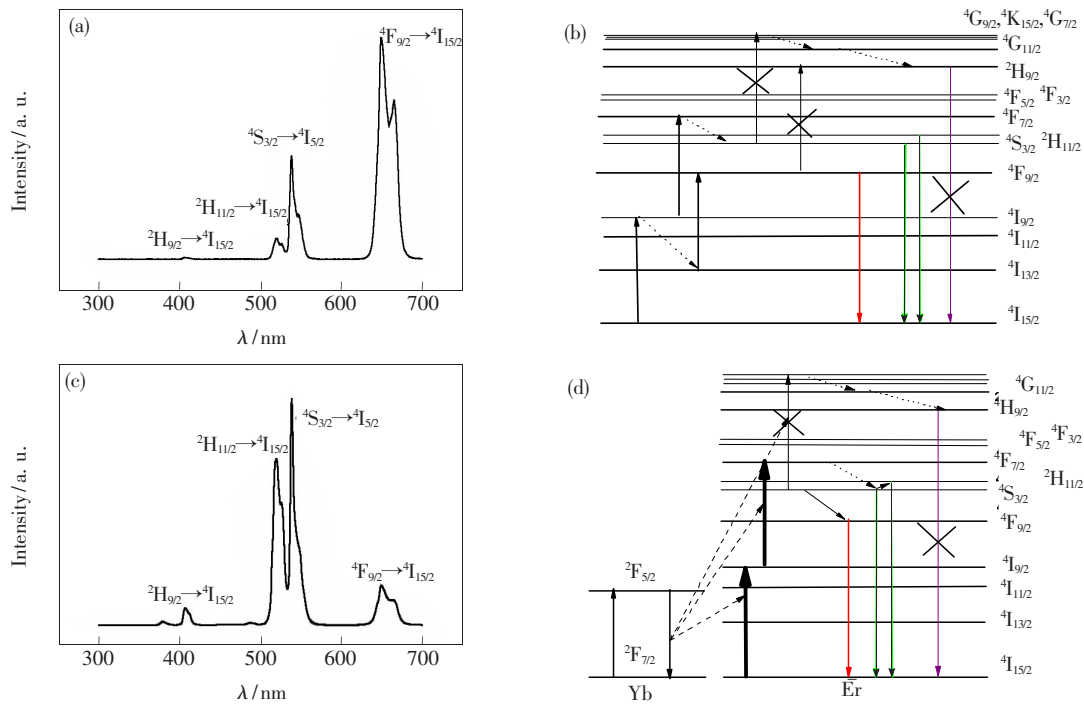


图 2 980 nm LD 激发下  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  体相样品的上转换发射光谱。(a)  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$  样品;(b)  $\text{Er}^{3+}$  的示意性能级图;(c)  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$  样品;(d)  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的示意性能级图。

Fig. 2 Upconversion spectra of  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  bulk sample following 980 nm excitation under a same measured condition. (a)  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$  bulk material;(b) level diagram of  $\text{Er}^{3+}$ ;(c)  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Er}^{3+}$  bulk material;(d) level diagram of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ .

然而如图 3 所示,对于  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米晶样品材料,源于  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  辐射跃迁,峰值在 407 nm 附近的发光强度明显增强,同时随着敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂量的增加而增大。在 980 nm LD 激光的激发下,  $^2\text{H}_{9/2}$  能级的发射增强现象较少引起人们的重视,通过比较该类体相材料和纳米晶材

料在结构和线性尺寸上的差别,我们认为这是由于纳米材料的线性尺寸效应导致的  $\text{Er}^{3+}$  上转换近紫外发射增强。

事实上,线性尺寸效应在 100 ~ 1 000 nm 范围内的纳米颗粒中具有泄漏的光学微腔,且其共振腔模式为准正态模<sup>[16]</sup>。如果置于其内的原子

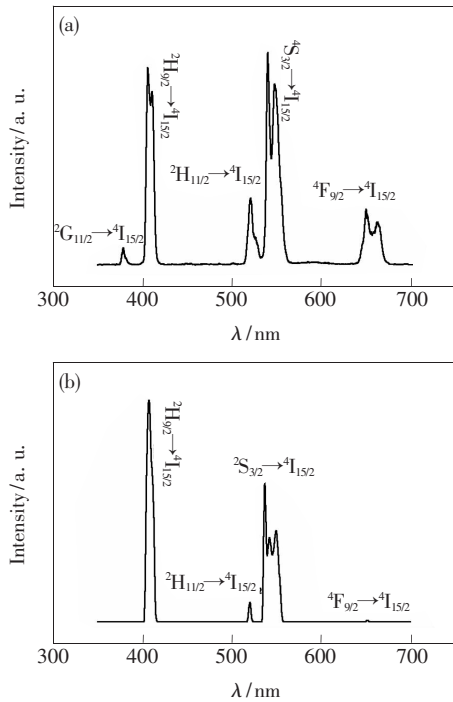


图 3 980 nm LD 激发下  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  纳米晶样品的上转换发射光谱。(a)  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  样品; (b)  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  样品。

Fig. 3 Upconversion spectra of  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  nanocrystal sample following 980 nm excitation under a same measured condition. (a)  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  nanocrystal sample; (b)  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  nanocrystal sample.

或分子等发光中心的辐射跃迁频率不能够和其腔模重叠很好,则辐射将被抑制,其激发态寿命延长,否则其寿命变短<sup>[17]</sup>。另外,在 20 世纪 80 年代末期,Chew 利用 Mie 理论分析计算置于球形电介质中发光中心的辐射速率时指出,当球的线性尺寸小于其发射波长时,其自发辐射速率将下降并最终稳定在一个固定值 $[9/(n^2 + 2)^2](\gamma^{\text{bulk}}/n)$ ( $\gamma^{\text{bulk}}$  为体相自发辐射速率<sup>[18]</sup>, $n$  为球的折射率)上。通常情况下  $n > 1$ ,根据 Chew 的结论,在纳米粒子中发射波长的寿命大于其体相材料的寿命。

通过上述的分析我们能够认识到,当  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  样品材料线性尺寸减小到 200 nm 左右时,和其体相样品材料相比,由于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2},^4\text{S}_{3/2}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2}$  能级跃迁辐射的半波长大于这“微腔”的尺寸,因此置于其中发光中心的自发辐射速率将受到抑制。而由于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{9/2}$  能级辐射跃迁的半波长和其纳米晶颗粒的线性尺

寸相近,将导致该能级自发辐射速率增加,即寿命变短。从图 2(a) 的光谱特征和图 2(b) 的能级示意图中我们能够看到:对于  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  体相样品,利用 980 nm LD 作为激发光布居  $^2\text{H}_{9/2}$  能级是一个三光子过程。尽管无辐射能量传递机制可以忽略,但从  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  的辐射能量传递也是  $\text{Er}^{3+}$  有关各激发态能级布居的一种有效方式<sup>[19]</sup>,且布居效率就取决于  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2}$  能级寿命 $[\tau_{\text{Yb}}(^2\text{F}_{5/2})]$ 和  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2},^4\text{S}_{3/2}$  和  $^4\text{I}_{9/2}$  能级的去激发寿命 $[\tau_{\text{Er}}(^4\text{F}_{9/2}),\tau_{\text{Er}}(^4\text{S}_{3/2})$ 和  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{I}_{9/2})]$ 。如果  $\tau_{\text{Yb}}(^2\text{F}_{5/2}) > \tau_{\text{Er}}(^4\text{F}_{9/2}),\tau_{\text{Er}}(^4\text{S}_{3/2})$  和  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{I}_{9/2})$ ,则由  $\tau_{\text{Yb}}(^2\text{F}_{5/2})$  延迟决定的  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  的辐射能量传递仅仅对  $^4\text{F}_{9/2},^4\text{S}_{3/2}$  和  $^4\text{I}_{9/2}$  能级的布居有贡献,并使得  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{F}_{9/2}),\tau_{\text{Er}}(^4\text{S}_{3/2})$  和  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{I}_{9/2})$  有所增加<sup>[19]</sup>。但正如图 2 所示,在  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  体相样品中由于  $\tau_{\text{Yb}}(^2\text{F}_{5/2})$  仍然小于  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{F}_{9/2}),\tau_{\text{Er}}(^4\text{S}_{3/2})$  和  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{I}_{9/2})$ ,因此仅仅通过双光子 ESA 布居过程是有效的。而对于  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  纳米晶样品而言,由于纳米线性尺寸导致的微腔效应进一步地使得  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2},^4\text{S}_{3/2}$  和  $^4\text{I}_{9/2}$  能级的自发辐射受到抑制,使得  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{F}_{9/2}),\tau_{\text{Er}}(^4\text{S}_{3/2})$  和  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{I}_{9/2})$  延长。因此,上述两种原因使得  $\tau_{\text{Yb}}(^2\text{F}_{5/2}) \leq \tau_{\text{Er}}(^4\text{F}_{9/2}),\tau_{\text{Er}}(^4\text{S}_{3/2})$  和  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{I}_{9/2})$ 。从而导致在 980 nm LD 激发下,从  $^4\text{F}_{9/2}$  到  $^2\text{H}_{9/2}$  能级或从  $^4\text{S}_{3/2}$  到  $^4\text{G}_{9/2},^2\text{K}_{15/2},^4\text{G}_{7/2}$ ,能级的跃迁几率就会增加,结果导致  $^2\text{H}_{9/2}$  能级被有效布居,从而导致辐射跃迁发射增强。图 4 能够很好地解释  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  纳米晶样品中近紫外发射增强的原因。

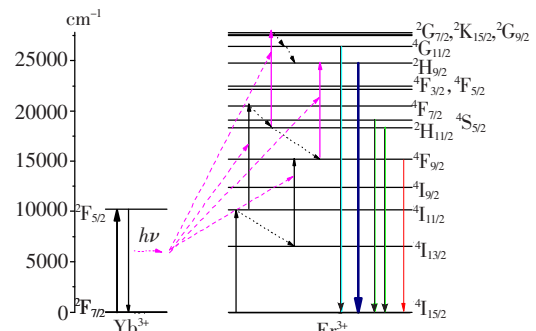


图 4  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  纳米晶中  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的能级和上转换过程示意图

Fig. 4 Level diagrams of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2:0.01\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  nanocrystals and schematic upconverted processes following 980 nm LD excitation

进一步地,图 3(b)的光谱显示出,当  $\text{Yb}^{3+}$  的摩尔分数增加到 0.1 时,在  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  中, $^2\text{H}_{9/2}$  能级的辐射跃迁相对强度进一步增大。对于体相  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  样品,如图 2(c) 中所示,  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{S}_{3/2}$  态布居是通过  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  的 2 个 SET 过程完成。而  $^2\text{H}_{9/2}$  能级的有效布居需要一个连续的三光子过程完成,显然在体相材料中,归因于  $\text{Er}^{3+}$  的相关激发态能级寿命较短(如  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{S}_{3/2}$  态),有效的三光子的 SET 过程不能够实现。而在  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  纳米晶

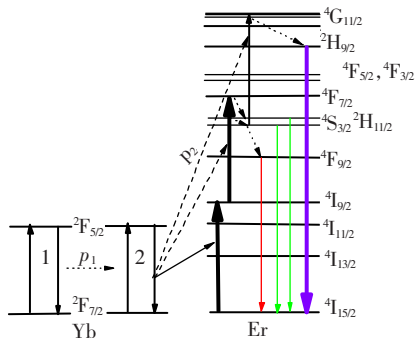


图 5  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  纳米晶中  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的能级和能量上转换跃迁和发射过程示意图

Fig. 5 Level diagrams of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2:0.1\text{Yb}^{3+},0.01\text{Er}^{3+}$  nanocrystals and schematic upconverted processes following 980 nm LD excitation

样品中,由于纳米线性尺寸形成的腔效应使得  $^4\text{S}_{3/2}$  态的去布居时间  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{S}_{3/2})$  延长(图 5)。此延迟效应使得  $\tau_{\text{Er}}(^4\text{S}_{3/2})$  大于或等于  $p_1^{-1}$  和  $p_2^{-1}$  之和,即大于由于  $\text{Yb}^{3+}$  的激发态寿命延时所用的能量传递时间时,就能够导致从  $^4\text{S}_{3/2}$  到  $^4\text{G}_{9/2}$ 、 $^2\text{K}_{15/2}$ 、 $^4\text{G}_{7/2}$  能级跃迁的效率增加,从而实现  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{9/2}$  能级的有效布局。

## 4 结 论

对于  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  材料, $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  间的距离(掺杂量导致的)是导致不同的能量传递机制的重要因素之一。在这个错综复杂的上转换发射过程中,连续不断从  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  的能量传递起了关键重要的作用。纳米线性尺寸的变化造成的腔效应对发射中心激发态寿命的调制作用是  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$  和  $^4\text{I}_{9/2}$  能级寿命变长和  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{9/2}$  能级自发辐射速率的增加根本原因,是实现  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  间进行有效多光子能量传递的重要保证。纳米晶材料中  $\text{Er}^{3+}$  从近红外到紫外上转换发射增强的发现,为短波全固体激光器及纤维激光器提供了一种新材料,为探索纳米晶材料中新的上转换机制和获得新的高效短波长上转换发光材料开拓了更为广阔的空间。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Golding P S, Jackson S D, King T A, *et al.* Energy transfer processes in  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Er}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ -doped ZBLAN glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(2):856-864.
- [ 2 ] Tsuda M, Soga K, Inoue H, *et al.* Upconversion mechanism in  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluozirconate glasses under 800 nm excitation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85(1):29-1-9.
- [ 3 ] Heine F, Heumann E, Danget T, *et al.* Green upconversion continuous wave  $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$  laser at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(4):383-385.
- [ 4 ] Grubb S G, Bennett K W, Cannon R S, *et al.* CW room-temperature blue upconversion fiber lasers [J]. *Electron. Lett.*, 1992, 28(13):1243-1244.
- [ 5 ] Heumann E, Bar S, Kretschmann H, *et al.* Diode-pumped continuous-wave green upconversion lasing of  $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$  using multipass pumping [J]. *Opt. Lett.*, 2002, 27(19):1699-1701.
- [ 6 ] Qin G S, Qin W P, Wu C F, *et al.* Intense ultraviolet upconversion luminescence from  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  codoped amorphous fluoride particles synthesized by pulsed laser ablation [J]. *Opt. Commun.*, 2004, 242(1-3):215-219.
- [ 7 ] Cao C Y, Qin W P, Zhang J S, *et al.* Ultraviolet upconversion emissions of  $\text{Gd}^{3+}$  [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(8):857-859.
- [ 8 ] Qin W P, Cao C Y, Zhang J S, *et al.* Ultraviolet upconversion fluorescence from  $^6\text{D}_j$  of  $\text{Gd}^{3+}$  induced by 980 nm excitation [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(8):2167-2169.
- [ 9 ] Zhang Jisen, Zhang Liguang, Ren Jianyue, *et al.* Energy transition processes between  $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  codoped fluoride nanocrystal [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1093-1098 (in Chinese).

- [10] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):139-173.
- [11] Dressler L, Rauch R, Reimann R. On the inhomogeneity of refractive index of CaF<sub>2</sub> crystal or high performance optics [J]. *Crystal Research Technology*, 1992, 27(3):413-420.
- [12] Ren Qi, Dai Rucheng, Shen Yuhua, *et al.* Color design based on upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):69-74 (in Chinese).
- [13] Ter-Mikirtychev V V. Optical gain in Y<sup>2+</sup>:CaF<sub>2</sub> crystal potential medium for near infrared tunable lasers [J]. *SPIE*, 1998, 3265:91-97.
- [14] Labbe C, Doualan J L, Camy P, *et al.* The 2.8 μm laser properties of Er<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub> crystals [J]. *Optics Communications*, 2002, 209(1):193-199.
- [15] Wu Ruikun, Myers J D, Myers M J, *et al.* Diode pumped miniature eye-safe laser switched by U<sup>2+</sup>:CaF<sub>2</sub> and Co<sup>2+</sup>:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *SPIE*, 2002, 4630:94-99.
- [16] Giersig M, Khomutov G B. *Nanomaterials for Application in Medicine and Biology* [M]. Netherlands: Springer, 2008: 179-186.
- [17] Chang R K, Campillo A J. *Optical Processes in Microcavities* [M]. Singapore: World Scientific, 1996:81.
- [18] Chew H. Radiation and lifetimes of atoms inside dielectric particles [J]. *Phys. Rev. A*, 1988, 38(7):3410-3416.
- [19] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):139-173.

## 《发光学报》

——EI 核心期刊(物理学类;无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自2011年改为月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年480元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/O4

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http://www.fgxb.org