

文章编号: 1001-3806(2017)06-0793-05

Yb³⁺/Er³⁺ 共掺 ZnF₂ 粉末上转换发光特性研究

任宣玮, 吕 勇*, 牛春晖, 陈青山

(北京信息科技大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100192)

摘要: 为了研究 ZnF₂ 作为基质材料、稀土离子 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 共掺摩尔分数不同时的发光性能, 采用高温固相法, 在 820℃ 时制备稀土掺杂 ZnF₂ 样品, 并对各个样品进行上转换发射光谱测试。将激发功率与上转换发射功率进行曲线拟合, 确定 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 光子吸收过程。结果表明, 在 980nm 半导体激光器激发下, 样品在可见光区域内存在 533nm, 555nm 和 655nm 3 个上转换发射峰, 发射的红光强度大于绿光强度, 吸收光子数目依次为 1.73, 1.75, 1.88, 确定 3 个发射峰均对应于双光子吸收。此研究说明稀土离子掺杂 ZnF₂ 材料将在上转换红色荧光粉领域有重要的应用前景。

关键词: 材料; 双光子吸收; 高温固相法; ZnF₂ 基质; 稀土上转换

中图分类号: TN244; O482.31

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2017.06.005

Study on up-conversion luminescence properties of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped ZnF₂ powder

REN Xuanwei, LÜ Yong, NIU Chunhui, CHEN Qingshan

(School of Instrument Science and Opto Electronics Engineering, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China)

Abstract: In order to study luminescent properties of rare earth ions Yb³⁺ and Er³⁺ with different co-doped molar fractions and ZnF₂ as matrix material, by using high temperature solid state method, samples of rare earth doped by ZnF₂ at 820℃ were prepared and the up-conversion emission spectra was measured. Yb³⁺ and Er³⁺ photon absorption processes were determined by fitting the excitation power and up-conversion power. The results show that under the excitation of 980nm laser diodes, the samples have 3 up-conversion emission peaks of 533nm, 555nm and 655nm in the visible region. The intensity of red light is greater than that of green light. The number of the absorbed photons is 1.73, 1.75, and 1.88. 3 emission peaks are correspond to two-photon absorption. The materials of rare earth ion doped by ZnF₂ have important application prospects in up-conversion red phosphors.

Key words: materials; two-photon absorption; high temperature solid state reaction; ZnF₂ substrate; rare earth up-conversion

引 言

上转换发光(即反斯托克斯发光)是用波长较长的光激发样品, 发射出波长小于激发光波长的光的现象^[1], 即用小能量光子激发而得到大能量光子发射的现象。AUZEL 和 PISARSKA 等人^[2-3]对稀土离子掺杂的上转换特性和机制进行系统研究后, 提出由激发态吸收、能量传递以及合作敏化引起的上转换发光过程。稀土上转换发光材料可用于上转换激光器^[4]、防伪技

术^[5-6]、新型显示器^[7]等, 未来将在很多领域得到广泛应用。

稀土元素掺杂 ZnO 材料, 可同时利用稀土离子 4f-4f 跃迁和 ZnO 独特的半导体性能。这种结构的材料有利于上转换发光, 因而得到广泛研究。ISHIZUMI 等人^[8]采用微乳液法制备出 ZnO:Eu 纳米棒, 得出 Eu³⁺ 上转换发光效率主要由其激发态能量弛豫过程决定的结论。LÜ 等人^[9]通过化学沉淀法制备出 ZnO:Er³⁺ 粉体, 在室温下观测到上转换发光现象。ZHANG 等人^[10]采用煅烧法制备出 ZnO:Dy 粉体, 并对其结构和光学性能进行分析, 得出粉体的激发谱和发射谱是由激发波长和 Dy³⁺ 浓度决定的结论。WU 等人^[11]通过高温氧化法制备出 Yb³⁺/Er³⁺ 共掺 ZnO 粉体, 在 488nm 和 980nm 两种激光激发下都观察到 Er³⁺ 上转换发光现象。MIGUEL 等人^[12]采用熔体淬火法制备

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(4154071);北京市优秀人才培养资助青年骨干个人项目(201400002012G105)

作者简介:任宣玮(1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为发光材料。

* 通讯联系人。E-mail:lvong@bistu.cn

收稿日期:2016-12-14;收到修改稿日期:2017-01-04

出 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺氟磷酸盐玻璃, 得出红绿上转换发光取决于 Yb^{3+} 浓度的结论。CHENG 等人^[13] 由高温固相法制备出 $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 粉体, 确定上转换发光过程及荧光强度参量。XIAO 等人^[6] 通过 ZnF_2 分解法制备出 $\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}$ 粉体, 在 980nm 激光激发下观测到红绿上转换发光强度比为 21:1。发射的红光强度远大于绿光强度, ZnO 中稀土离子间团聚效应是产生强红光的主要原因^[11,14]。 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺 ZnF_2 粉末上转换发光是否也有这种现象, 值得探讨和研究。

与 ZnO 基质相比, 氟化物基质具有声子能量低、无辐射跃迁损失小的特点^[15-19], 具有较高上转换效率。加之敏化剂 Yb^{3+} 与激活离子 Er^{3+} 之间可发生有效能量传递, 从而使上转换发光明显增强^[20-22]。但是, 目前对于 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺 ZnF_2 粉末上转换发光特性的研究鲜见报道。

本文中主要研究 ZnF_2 作为基质材料, Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺摩尔分数不同时, 所制备样品的上转换发光性能。对制备的各个样品进行上转换发射光谱测试, 并将激发功率与上转换发射功率进行曲线拟合, 确定 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 光子吸收过程。

1 实验

每一份样品中, ZnF_2 (化学纯) 基质都准确称量 15g。掺杂 Er_2O_3 摩尔分数 x 分别为 0.002, 0.005, Yb_2O_3 摩尔分数分别为 $x, 2x, 4x, 8x$ 。 NH_4F 中 F^- 用以替代稀土氧化物中 O^{2-} , 按化学计量比 6:1 计算得到, 替代量为计算结果的 1.5 倍。并对各个样品进行编号, 如表 1 所示。

Table 1 Mole fraction of Er_2O_3 - Yb_2O_3 in each sample

sample number	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
Er_2O_3	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.005	0.005	0.005
Yb_2O_3	0.002	0.004	0.008	0.016	0.005	0.010	0.020	0.040

按照摩尔分数关系, 分别计算出各个样品所需 Er_2O_3 , Yb_2O_3 和 NH_4F 具体含量。准确称量原料, 充分研磨并混合均匀。按照顺序依次放入 8 个如图 1 所

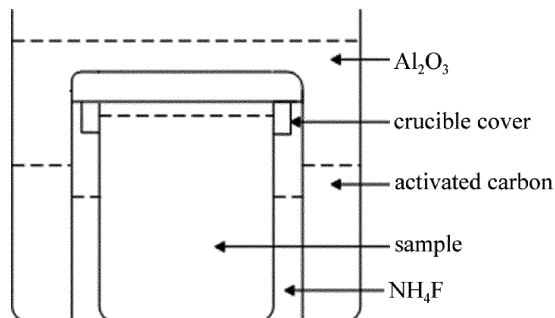


Fig. 1 Preparation equipment

示的制备装置中, 并做标记 1# ~ 8#。将各个样品都放入硅碳棒马弗炉中加热到 820℃, 并保持恒温 4h, 立即取出并快速冷却。冷却后的样品进行研磨, 分别装入 8 个样品袋, 准备测试光谱特性。

如图 1 所示, Al_2O_3 粉末质地细密, 该层可以很好地隔绝空气; 活性炭层主要用于吸收氧气; NH_4F 高温分解为 NH_3 和 HF , 可提供氟化氢气氛, 同时也可作为助熔剂^[23]。

2 结果与讨论

2.1 物相组成分析

样品物相组成分析, 采用的仪器是 BRUKER D8 focus 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 X 射线源 (波长 $\lambda = 0.15418\text{nm}$), 可扫描范围是 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。制备样品的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱 (Er_2O_3 的摩尔分数为 0.005, Yb_2O_3 的摩尔分数为 0.020) 如图 2 所示。图 2a 中实线表示 ZnF_2 衍射图谱, 虚线表示 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺 ZnF_2 衍射图谱, 星号表示 YbF_3 和 ErF_3 特征峰。图 2a 中 PDF#07-0214 为 ZnF_2 标准便携式文件格式 (portable document format, PDF) 卡片衍射图谱。需要说明的是, 其余掺杂比例样品 XRD 特征峰分布也和此一致, 图中未列出。图 2b 是扫描区间 $25^\circ \sim 28^\circ$ 的放大图。

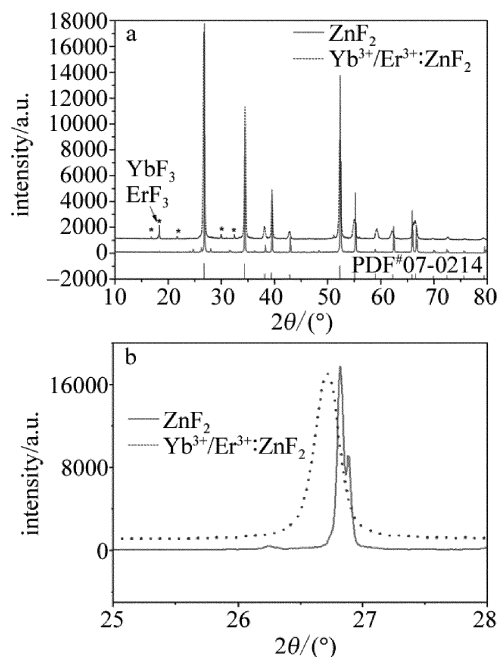


Fig. 2 XRD pattern of the sample prepared (Er_2O_3 : 0.005, Yb_2O_3 : 0.020)

由图 2a 可看到, 粉末材料主要成分为 ZnF_2 , 有少量 YbF_3 和 ErF_3 生成。意味着样品制备过程中发生反应^[23] ($\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{HFYbF}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{HFErF}_3 + \text{H}_2\text{O}$)。图 2b 中实线表示 ZnF_2 衍射图谱, 虚线表示

Yb³⁺/Er³⁺共掺 ZnF₂ 衍射图谱。布喇格公式如下：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中, d 表示晶面间距, θ 表示掠射角 (也称布喇格角, 范围为 $0^\circ \sim 90^\circ$), n 表示衍射级数, λ 表示 X 射线波长。在 n 和 λ 一定时, θ 越小, d 越大。由图 2b 可得, Yb³⁺/Er³⁺共掺 ZnF₂ 衍射峰左移, 掠射角 θ 变小, 晶面间距 d 变大。由于 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 离子半径比 Zn²⁺ 离子半径大, 所以掠射角 θ 变小说明 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 已掺入 ZnF₂ 晶格中。Yb³⁺ 作为敏化剂, Er³⁺ 作为激活剂。

2.2 上转换发射谱分析

样品上转换发射谱数据, 是由 Zolix Omi-λ150 型单色仪和 PMTH-S1-CR131 型光电倍增管测量得到。稀土上转换材料发射谱测试装置系统框图, 如图 3 所示。

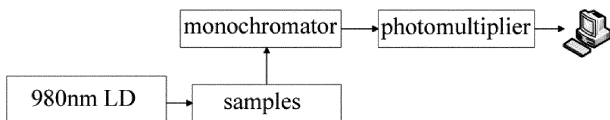


Fig. 3 System block diagram for measuring up-conversion emission spectrum of rare earth

稀土上转换材料发射谱测试, 在密闭的暗箱中进行。980nm 半导体激光器 (laser diode, LD) 作为激发光源, 照射到置于样品架上的待测样品; 待测样品受激发产生上转换光, 被收集到单色仪入射狭缝; 经过单色仪分光, 不同波长的上转换光从单色仪出射狭缝入射到光电倍增管内, 经过光电倍增管转换后的电信号值被计算机记录。

每个样品上转换发射谱数据, 都是在同等条件下测试完成。因而, 各发射峰强度具有可比性。为便于分析比较, 将各样品光谱图进行缩放处理, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 在 980nm LD 激发下, 所得产物在可见光范围内存在两个中心波长分别位于 533nm, 555nm 附近的绿光带和一个中心波长位于 655nm 附近的红光带。通过对照 Er³⁺ 能级结构简图, 确定跃迁过程分别对应于 Er³⁺ 的 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 辐射跃迁。Yb³⁺ 和 Er³⁺ 之间能量传递 (energy transfer, ET) 示意图和可能上转换过程, 如图 5 所示。

在以上的上转换发光中, Er³⁺ 可直接吸收一个光子跃迁至 ⁴I_{11/2} 能级。处于 ⁴I_{11/2} 能级的 Er³⁺ 可继续吸收一个光子, 跃迁至 ⁴F_{7/2} 能级。即:

$${}^4I_{11/2}(Er^{3+}) + h\nu \rightarrow {}^4F_{7/2}(Er^{3+}) \quad (2)$$

式中, $h\nu$ 表示光子能量, h 是普朗克常数, ν 是光波的频率。

或者两个 Er³⁺ 之间发生交叉弛豫能量转移, 即:

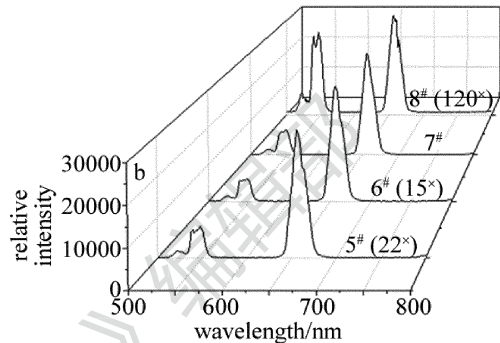
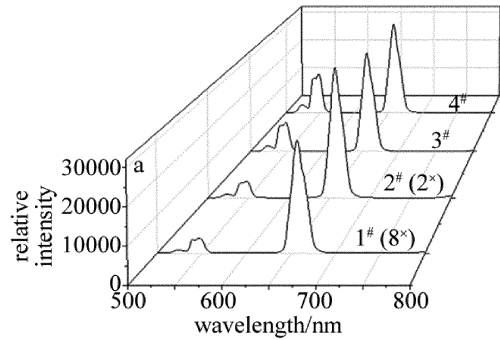


Fig. 4 Up-conversion emission spectrum of each sample
a—spectra of Er₂O₃ (Mole fraction of 0.002) b—spectra of Er₂O₃ (Mole fraction of 0.005)

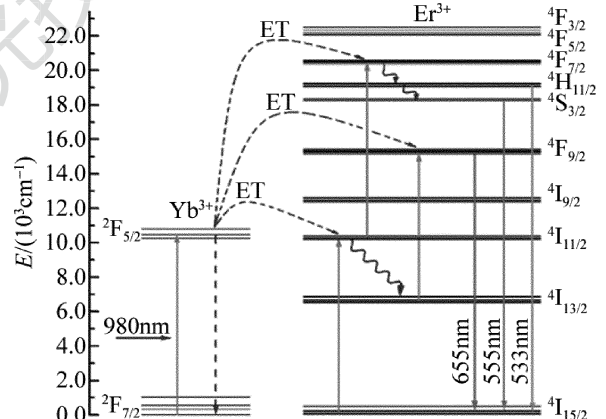
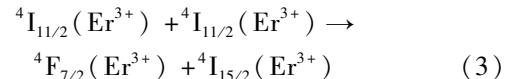
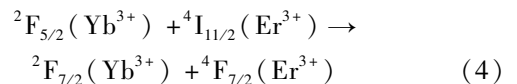


Fig. 5 Energy transfer between Yb³⁺, Er³⁺ and the possible up-conversion processes



由于 Yb³⁺ 的 ²F_{5/2} 能级在 980nm 处有较高的吸收截面, 与 Er³⁺ 的 ⁴I_{11/2} 能级相匹配, Yb³⁺-Er³⁺ 对之间有着高效率的能量传递。通过逐次能量转移上转换发光机制, Er³⁺ 可吸收 Yb³⁺ 处于激发态能级 ²F_{5/2} 的能量, 从而实现 Er³⁺ 的 ⁴F_{7/2} 能级粒子数布居, 即:



处于 ⁴F_{7/2} 能级的 Er³⁺ 通过无辐射弛豫跃迁至 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 能级, 然后分别向 ⁴I_{15/2} 能级跃迁, 依次发射出中心波长为 533nm 和 555nm 的绿光。处于 ⁴I_{11/2} 能级的大部分 Er³⁺ 由多声子弛豫现象, 无辐射

跃迁至 $^4I_{13/2}$ 能级。进而跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级,实现粒子数布居。处于 $^4F_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 跃迁至基态 $^4I_{15/2}$ 能级,发射出中心波长为655nm的红光。

在实际应用中,通过改变稀土离子共掺杂比例来影响材料样品的上转换发光性能,进行调色。对于每个样品发射谱数据,中心波长为533nm和555nm两个发射峰的总积分面积记为 S_g ,中心波长为655nm发射峰的积分面积记为 S_r 。取比值,即 $R = S_g/S_r$ 。不同样品上转换发射谱红绿光强度比值(横坐标表示 Yb_2O_3 与 Er_2O_3 摩尔分数倍数),如图6所示。

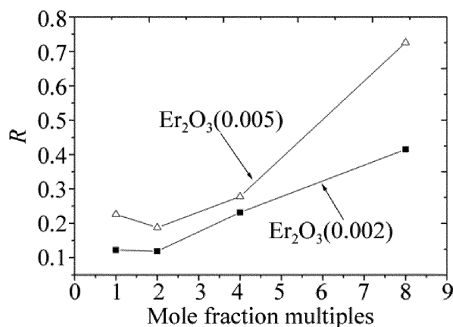
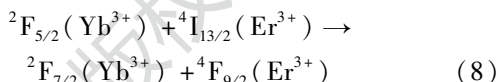
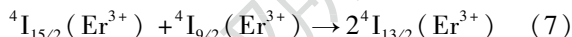
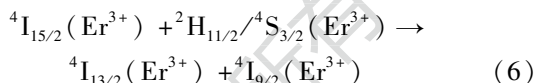
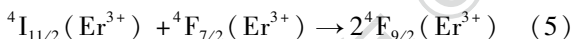


Fig. 6 Intensity ratio of red luminescence and green luminescence of different samples

通常情况下,在 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺上转换发光材料中,发射的绿光强度要大于红光强度,实际观察的现象却与此相反。WU^[11]和OFELT^[14]等人研究认为,稀土离子间团聚效应引起的交叉弛豫能量转移过程应该是产生强红光的主要原因。考虑到 Er^{3+} 间交叉能量传递过程^[24]:



处于 $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 能级粒子数减少和(7)式所示过程,使得 $^4I_{13/2}$ 能级粒子数急剧增加。(8)式所示过程发生概率增大,加之由于 $^4I_{13/2}$ 能级具有较长寿命^[25],处于 $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 易于跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级。总之,这些上转换过程均有利于 Er^{3+} 能级 $^4F_{9/2}$ 粒子数布居。因而由图6可观察到,所得产物发射的红光强度要大于绿光强度。

当 Yb_2O_3 与 Er_2O_3 摩尔分数倍数较小时, R 值变化缓慢;当 Er^{3+} 摩尔分数一定时,随着加到 ZnF_2 基质中 Yb^{3+} 比例的逐渐增加,(4)式所示过程在加强,从而引起绿光强度增加。随着 Yb^{3+} 比例继续增加,上转换发光可能出现饱和现象, Er^{3+} 向 Yb^{3+} 反向能量传递增

强^[11,26]。处于 $^4F_{7/2}$ 能级处的 Er^{3+} 急剧减少,进而使得 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级粒子数布居减少,但对于 Er^{3+} 之间交叉弛豫能量转移过程影响较小。总而言之,随着 Yb^{3+} 比例增加, R 值在增大。

2.3 双光子吸收过程分析

在可使用功率范围内,激光器输出功率与其工作电流呈线性关系,用下式表述,即:

$$P_{out} = k(i - i_0) \quad (9)$$

式中, k 是与激光器工作特性相关的比例常数, i 是激光器工作电流, i_0 是激光器阈值电流。

由图7可知,实验中使用的980nm LD存在阈值电流 i_0 。当激光器工作电流小于 i_0 时,无激光输出;当激光器工作电流大于 i_0 时,输出功率与工作电流呈线性关系。稀土上转换材料发光功率 P_{upcon} 与激光器输出功率 P_{out} 的关系式为^[27]:

$$P_{upcon} = P_{out}^m \quad (10)$$

式中, m 表示吸收光子数目。比如说, $m = 2$ 表示双光子吸收, $m = 3$ 表示三光子吸收等等。

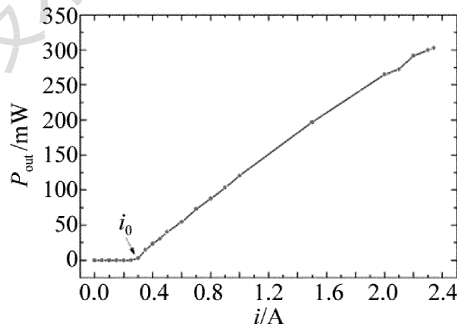


Fig. 7 Relationship of laser output power and working current

联立(9)式和(10)式得:

$$P_{upcon} = k^m (i - i_0)^m \quad (11)$$

样品上转换发射功率与激光器工作电流关系的拟合曲线,如图8所示。图中,点表示实际所测数据,3条曲线表示经过拟合后的结果。所对应的 m 值分别为1.73,1.75和1.88,都接近于2。可以看出,上转换发射的533nm,555nm和655nm这3个波长的发光均对应于双光子吸收。

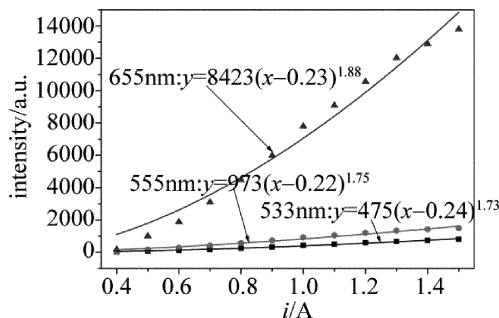


Fig. 8 Relationship of up-conversion emission power intensity and laser working current

3 结论

研究了 ZnF₂ 作为基质材料, 稀土离子 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 共掺摩尔分数不同时, 所制备样品的上转换发光性能。在 820℃ 时制备样品, 所得产物主要为 ZnF₂ 和少量 YbF₃, ErF₃。在 980nm LD 激发下, 可见光区域内观察到 533nm, 555nm 和 655nm 3 个波长的发射光。由样品发射功率随激光器工作电流变化的拟合曲线, 得到吸收光子数目依次为 1.73, 1.75, 1.88, 确定 3 个波长的发光均为双光子吸收。发射的红光强度要大于绿光强度, 稀土离子间团聚效应引起的交叉弛豫能量转移过程应该是产生强红光的主要原因。研究结果表明, 稀土离子掺杂 ZnF₂ 材料, 将在上转换红色荧光粉领域有重要的应用前景。

参 考 文 献

- [1] TIAN J, LUO H F. Research development of up-converting rare earth nanophosphors [J]. Journal of Chemical Education, 2014, 35(20): 1-4 (in Chinese).
- [2] AUZEL F E. Materials and devices using double-pumped phosphors with energy-transfer [J]. Proceedings of the IEEE, 1973, 61(6): 758-786.
- [3] WRIGHT J C, ZALUCHA D J, LAUER H V, *et al.* Up-conversion and excited state energy transfer in rare-earth doped materials [J]. Journal Applied Physics, 1973, 44(2): 781-789.
- [4] WANG F, BANERJEE D, LIU Y S, *et al.* Up-conversion nanoparticles in biological labeling, imaging and therapy [J]. Analyst, 2010, 135(8): 1839-1854.
- [5] WANG W. Research and application of rare earth up-conversion luminescent materials [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(11): 32-34 (in Chinese).
- [6] XIAO S G, YANG X L, LIU Z W, *et al.* Strong red up-conversion in Er³⁺ doped zinc oxide powder prepared by fluoride salt decomposition method [J]. Optical Materials, 2006, 28(3): 285-288.
- [7] HONG G Y. Research progress of rare earth luminescent materials [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(10): 2641-2651 (in Chinese).
- [8] ISHIZUMI A, KANERMITSU Y. Structural and luminescence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(25): 253106.
- [9] LÜ Sh Ch, SONG G L, XIAO Zh Y, *et al.* Preparation and room temperature up-conversion luminescence of nanocrystalline ZnO:Er³⁺ by chemical precipitation [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(s2): 273-275 (in Chinese).
- [10] ZHANG L L, GUO C X, ZHAO J J, *et al.* Synthesis of ZnO:Dy nanopowder and photo luminescence of Dy³⁺ in ZnO [J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(5): 607-610.
- [11] WU Q, YANG L W, LIU Y X. Frequency up-conversion properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped zinc oxide powders [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(7): 1473-1478 (in Chinese).
- [12] MIGUEL A, ARRIANDIAGA M A, MOREA R, *et al.* Down- and up-conversion emissions in Er³⁺-Yb³⁺ co-doped TeO₂-ZnO-ZnF₂ glasses [J]. Journal of Luminescence, 2015, 158(2): 142-148.
- [13] CHENG X R, YANG K, WANG J K, *et al.* Up-conversion luminescence and optical temperature sensing behaviour of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped CaWO₄ material [J]. Optical Materials, 2016, 58(8): 449-453.
- [14] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. Journal of Chemical Physics, 1962, 37(3): 511-520.
- [15] ZHANG R R, GAO Y, TANG B. Lanthanide-doped fluoride nanoparticles: up-conversion luminescence and biological applications [J]. Journal of Analytical Science, 2010, 26(3): 353-357 (in Chinese).
- [16] CHEN G Y, OHULCHANSKY T Y, KACHYNSKI A V, *et al.* Intense visible and near-infrared up-conversion photo luminescence in colloidal LiYF₄:Er³⁺ nanocrystals under excitation at 1490nm [J]. American Chemical Society Nano, 2011, 5(6): 4981-4986.
- [17] SUYVER J F, GRIMM J, VEEN M K, *et al.* Up-conversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺ [J]. Journal of Luminescence, 2006, 117(1): 1-12.
- [18] IVANOVA S E, PELLE F, TKACHU K, *et al.* Up-conversion luminescence dynamics of Er-doped fluoride crystals for optical converters [J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(5): 914-917.
- [19] JIA Y J, LIN J, ZHANG W J. Effect of fluoride on up-conversion and infrared luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2014, 35(3): 287-292 (in Chinese).
- [20] MAO Y L, LIN B Ch, FENG S Y, *et al.* The spectroscopic property of erbium ytterbium co-doped a luminamaterial prepared by sol-gel process [J]. Laser Technology, 2007, 31(6): 600-606 (in Chinese).
- [21] LI B Ch, WANG H B, ZHUO N Z. The rare earth up-conversion luminescent materials overview [J]. China Light & Lighting, 2015(6): 10-14 (in Chinese).
- [22] ZHANG X Y, GAO D L, LI L, *et al.* Factors affecting fluorescent efficiency of frequency up-conversion of rare earth [J]. Laser Technology, 2010, 34(6): 855-860 (in Chinese).
- [23] HONG G Y. Fundamental and application of rare earth luminescent materials [M]. Beijing: Science Press, 2011: 451 (in Chinese).
- [24] PU W, JUDITH M, DAWES P B. Diode-pumped cw tunable Er³⁺:Yb³⁺:YCOB laser at 1.5-1.6 μm [J]. Optical Materials, 2002, 19(3): 383-387.
- [25] FRORENZO V, JOHN C B, JOHN A C. Significance of Yb³⁺ concentration on the up-conversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(1): 661-667.
- [26] HOU Y B, CHEN X B, ZHANG G Y. Energy transfer in up-conversion luminescence of Pr, Yb:ZBLAN [J]. Acta Optica Sinica, 1997, 17(4): 403-408 (in Chinese).
- [27] POLLNAU M, GAMELIN D R, LUTHI S R, *et al.* Power dependence of up-conversion luminescence in lanthanide and transition metal systems [J]. Physical Review, 2000, B61(5): 3337-3346.