

doi:10.3788/gzxb20164509.0916002

铈离子掺杂波导适用型锆酸盐玻璃上转换 荧光光子定量

臧雪梅¹, 田亚蒙¹, 赵昕², 王志强¹, 林海^{1,2}

(1 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

(2 大连工业大学 信息科学与工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要:制备了适用于钾钠离子交换波导的铈离子掺杂锆酸盐玻璃,采用荧光光谱绝对测试系统在 975nm 激光泵浦下对玻璃的上转换发光性能进行表征,解析出样品的绝对光谱功率分布,并计算了光子数分布和荧光量子产率等绝对荧光参量.测试与计算结果表明,当 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的锆酸盐玻璃在 370℃ 的 KNO_3 熔盐中热离子交换 4 h 时, K^+-Na^+ 离子交换有效扩散系数为 $0.068 \mu\text{m}^2/\text{min}$. 锆酸盐玻璃样品中, Ho^{3+} 主要发出 548 nm 绿光和 660 nm 红光,其中红色上转换荧光为支配性发射.当激光激发功率密度为 $1.227 \text{ W}/\text{cm}^2$ 时,660 nm 红光绝对光谱功率和净发射光子数分别为 $28.03 \mu\text{W}$ 和 9.26×10^{13} cps.此时,548 nm 绿光和 660 nm 红光发射的荧光量子产率分别为 0.17×10^{-5} 和 2.41×10^{-5} ,可见区总荧光量子产率达 2.61×10^{-5} .净发射光子数与激发功率密度的双对数曲线斜率表明 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂锆酸盐玻璃的红色和绿色上转换发射均属双光子激发过程.基于波导适用型锆酸盐玻璃实施的铈离子上转换荧光发射的绝对化表征,为稀土光电功能材料的进一步研发提供了可依赖的数据参考.

关键词:铈离子掺杂;锆酸盐玻璃;波导适用型;上转换光子定量;量子产率

中图分类号: TQ171; O433

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)09-0916002-7

Quantification of Photon Upconversion in Holmium and Ytterbium Doped Waveguide-typed Germanate Glasses

ZANG Xue-mei¹, TIAN Ya-meng¹, ZHAO Xin², WANG Zhi-qiang¹, LIN Hai^{1,2}

(1 School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China)

(2 School of Information Science and Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China)

Abstract: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped germanate glasses adapting for K^+-Na^+ ion-exchanged waveguide were fabricated. Upconversion fluorescence has been measured by absolute spectral measurement system under 975 nm diode laser excitation. Net absorption and emission photon distributions and quantum yields were derived from absolute spectral power distributions. Experimental and calculation results revealed that the effective diffusion coefficient of K^+-Na^+ thermal ion-exchange is $0.068 \mu\text{m}^2/\text{min}$, when $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped germanate glasses are immersed in KNO_3 molten salt at 370℃ for 4 hours. Ho^{3+} in germanate glasses emits 548 nm green and 660 nm red fluorescence, and the red one plays dominant role. The absolute spectral powers and the net emission photon numbers of the red upconversion emission are $28.03 \mu\text{W}$ and 9.26×10^{13} cps, when pump power density is adjusted to $1.227 \text{ W}/\text{cm}^2$. The fluorescence quantum yields of 548 nm green and 660 nm red emissions are 0.17×10^{-5} and 2.41×10^{-5} , respectively, and the total quantum yield in the visible region can reach to be 2.61×10^{-5} simultaneously. The slope of logarithmic curve of net emission photon number versus excitation power density indicate that the red and

基金项目:国家自然科学基金(No.61275057)资助

第一作者:臧雪梅(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为稀土掺杂发光材料. Email:zangxm35470637@163.com

导师(通讯作者):林海(1968-),男,教授,博士,主要研究方向为光电子材料与器件. Email:lhais@dlpu.edu.cn

收稿日期:2016-04-08;录用日期:2016-05-13

<http://www.photon.ac.cn>

green upconversion emissions in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped germanate glasses are both due to two-photon excitation processes. Absolute characterization for the upconversion fluorescence from Ho^{3+} in waveguide-typed germanate glasses have been achieved, which provides reliable reference in developing rare earth optoelectronic functional materials.

Key words: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped; Germanate glasses; Waveguide-typed; Upconversion photon quantification; Quantum yield

OCIS Codes: 160.4670; 160.5690; 160.4760; 190.7220; 300.6550

0 引言

近年来,稀土发光和激光材料在彩色显示^[1]、光存储^[2]、半导体白光照明^[3]、光学探测器^[4]、波导激光器^[5]以及光纤放大器^[6]等领域有着良好的应用前景. 稀土 Ho^{3+} 具有丰富的能级,在可见光区域发光特征明显,容易通过其它稀土离子的敏化作用获得较强的可见光^[7]. 稀土 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂上转换发光材料由于其在可见区具有色彩鲜明的红光和绿光发射而受到关注^[8-9]. 影响稀土离子发光效率的一个重要因素是基质材料的声子能量,基质的最大声子能量越小,非辐射弛豫速率就越小,发光效率也就越高. 氧化物玻璃因其较高的稀土溶解性和稳定的化学性质受到研究者青睐,其中,锆酸盐玻璃具有相对较低的声子能量(约 820 cm^{-1}),同时兼备良好的机械可加工性以及诱人的光敏特性,可作为制造集成光电子器件的优良基质材料^[10-12]. 尽管传统的相对性光谱测量一定程度上反映了材料的荧光特性^[13-14],然而针对稀土掺杂锆酸盐玻璃荧光光子的绝对化表征,更有助于全面评估其应用于高质量发光器件的潜能,如高效医用光源等,同时可为波导型光源器件的研发改进提供数据参考.

本文制备了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的适用于热离子交换制备光波导的锆酸盐玻璃(NMAG 玻璃). 通过绝对光谱功率分布测试系统,采用 975 nm 激光激发玻璃样品,获得了有效的上转换绿光和红光,测试了作为上转换荧光参量特性评价基础的荧光绝对光谱功率分布(Spectral Power Distribution, SPD),推导了荧光光子数分布,并给出了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 NMAG 玻璃量子产率(Quantum Yield, QY)的量级. 波导适用型锆酸盐玻璃中稀土离子上转换荧光的绝对参量测量为光电器件的玻璃材料研发提供了重要的参量指导.

1 实验

1.1 玻璃制备与波导化尝试

玻璃合成采用高温熔融法,原料为高纯的碳酸钠(Na_2CO_3)、氧化镁(MgO)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(GeO_2)、氧化铒(Er_2O_3)和氧化镱(Yb_2O_3),基质摩尔组分为 $23\text{Na}_2\text{O}-2\text{MgO}-22\text{Al}_2\text{O}_3-53\text{GeO}_2$ 简称 NMAG 玻璃. 对 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的 NMAG 玻璃样品, Ho_2O_3 和 Yb_2O_3 掺杂量分别为玻璃基质的 0.8wt. % 和

2.4 wt. %. 原料充分研磨混匀后放入刚玉坩埚,置于 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的箱式电炉中熔融 4 h,再升温至 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融 3 h. 将熔融玻璃液倒在预热的铝板模具上成型,然后移入预热到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中退火 4 h 再随炉冷却至室温. 所获玻璃样品经研磨抛光制成各面平行的待测样品.

离子交换源采用纯净的熔融态硝酸钾,将清洗完全的玻璃基片以及盛有混合 KNO_3 熔盐的刚玉坩埚置入离子交换炉. 待温度升至 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 并稳定后,将玻璃基片浸没在熔盐中进行 4 h 热离子交换. 离子交换过程结束后,将玻璃基片从熔盐中取出,自然冷却后去除玻璃表面残留的熔盐.

1.2 表征

采用阿基米德法测得玻璃的密度为 $\rho = 3.212\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 利用 Metricon 2010 型棱镜耦合法测量 NMAG 玻璃基底折射率以及热离子交换后平面光波导的有效折射率分布. 测得玻璃基底在 635.96 和 1546 nm 处的折射率为 1.5805 和 1.5624,其他波长处的折射率由公式 $n = A + B/\lambda^2$ 导出,式中 $A = 1.5587$, $B = 8824\text{ nm}^2$. 玻璃样品的上转换绝对光谱功率分布由直径 3.3 英寸的积分球(Labsphere Inc.)测得,并通过标准卤素灯定标. 积分球绝对光谱功率分布测试系统示意图见图 1,该测试系统激发源为 975 nm 多模激光器,通过内芯 $600\text{ }\mu\text{m}$ 功率光纤采集光信号并传输至线阵 CCD 探测器(Ocean Optics, USB4000).

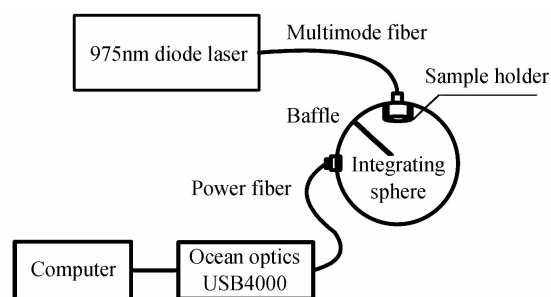


图 1 绝对光谱功率分布测试系统示意图

Fig. 1 Illustration of absolute spectral power distribution measurement system

2 结果与讨论

2.1 K^+-Na^+ 热离子交换

K^+-Na^+ 离子交换平面玻璃光波导在自然光下透明度和均匀性良好,如图 2(a). 离子交换后折射率分布

测量结果见图 2(b) 和 2(c), 向下的峰型代表了检测到的横向电场(TE)模式, 可知在 1 546.9 nm 激光源下至少有一个, 在 635.96 nm 激光源下至少有三个完整的 TE 模式, 表明 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 NMAG 玻璃可用于制造光波导器件. 图 2(d) 为 635.96 nm 激光源下不同扩散深度处的折射率值. 对折射率分布采用高斯函数 $n(x) = n_{\text{sub}} + \Delta n_{\text{max}} \cdot \exp(-x^2/d^2)$ 进行拟合, 式中 n_{sub} 为基底折射率; $\Delta n_{\text{max}} = n_0 - n_{\text{sub}}$ 为折射率最大改变量; n_0 为波导表面折射率; x 为离开波导表面的距离; d 为

有效波导扩散深度. 测得 $n_0 = 1.5884$, 计算得 $\Delta n_{\text{max}} = 0.0079$. 根据波导有效扩散深度与有效扩散系数 D_e 的关系式 $d = 2\sqrt{D_e t}$ ^[15], 离子交换时间 $t = 240$ min, 得到有效扩散系数 D_e 为 $0.068 \mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. 实验拟合出的有效扩散系数 D_e 比 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 离子交换磷酸盐玻璃(0.110)和 Dy^{3+} 掺杂的锆酸盐玻璃(0.085)低, 但明显高于 BK7 玻璃(0.017)和 PYREX7740 玻璃(0.025)^[16-17], 表明 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 NMAG 玻璃离子交换速率适中, 离子交换过程易于掌控.

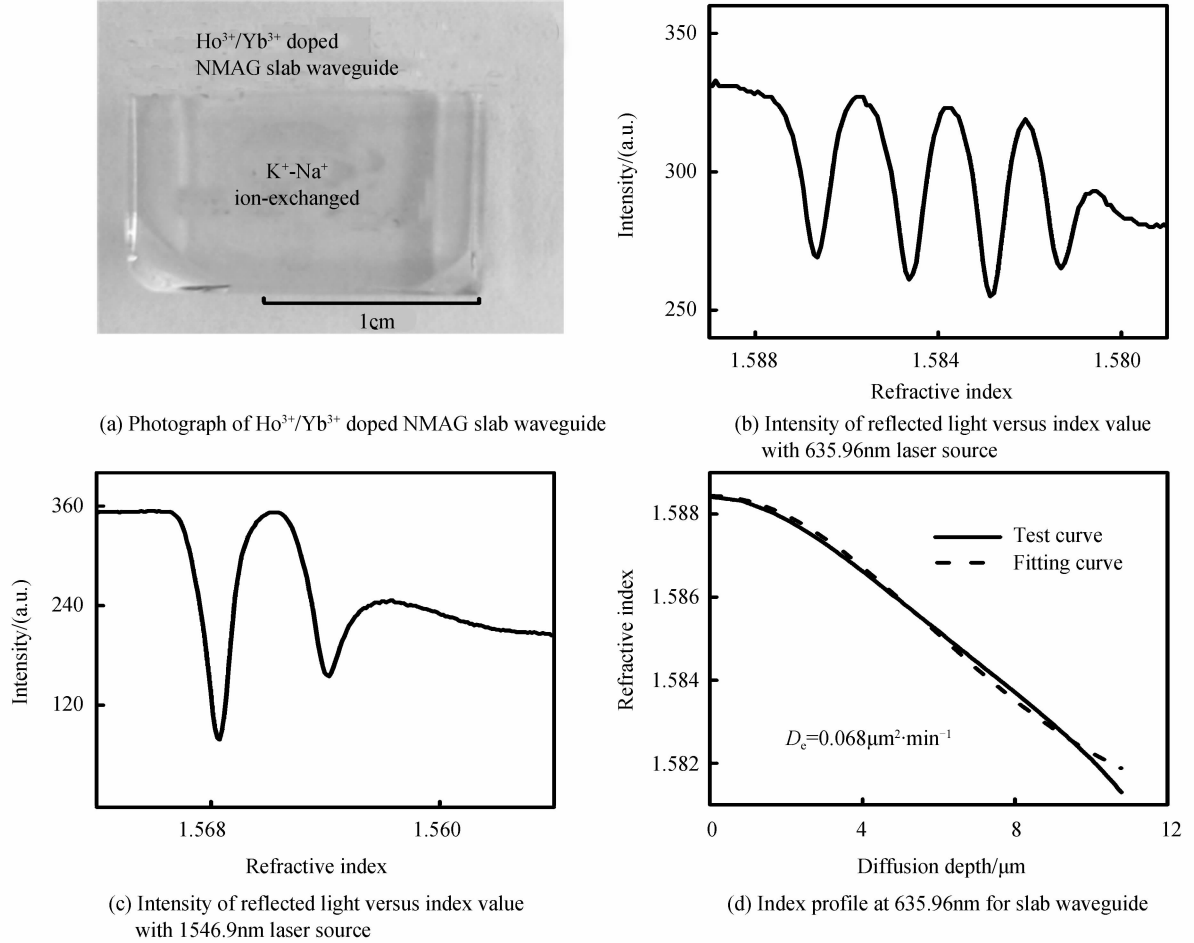


图 2 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 离子交换平面光波导照片、折射率与反射光强度关系及折射率随波导扩散深度分布曲线

Fig. 2 Photograph of $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ ion-exchanged slab waveguide, intensity of reflected light versus index value, index profile

2.2 上转换荧光的绝对光谱功率分布

绝对光谱功率分布 $P(\lambda)$ 的测量是发光材料参量计算和发光性能评估的基础, 光谱功率分布代表了光源的光辐射强度与波长的关系. 波导适用型 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 NMAG 玻璃样品上转换荧光的绝对光谱功率分布如图 3. 激发功率设定为 375、501、603、770 和 853 mW, 样品表面激光入射点处的功率密度分别为 539、721、867、987 和 $1\ 108 \text{ W}/\text{cm}^2$. 由图 3 可见三个位于 548、660 和 755 nm 处的发射峰, 分别对应 Ho^{3+} 的 ${}^5\text{F}_4 + {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 、 ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 和 ${}^5\text{F}_4 + {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ 跃迁^[18-19], 其中处于 660 nm 处红光发射的功率分布峰强度最高,

表 1 各发射带的绝对光谱功率

Excitation power density / ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Absolute spectral power/ μW		
	${}^5\text{F}_4 + {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (548 nm)	${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (660 nm)	${}^5\text{F}_4 + {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ (755 nm)
539	0.45	6.48	0.06
721	0.80	10.56	0.13
867	1.19	14.39	0.18
987	1.48	18.17	0.21
1108	1.89	22.95	0.26
1227	2.36	28.03	0.33

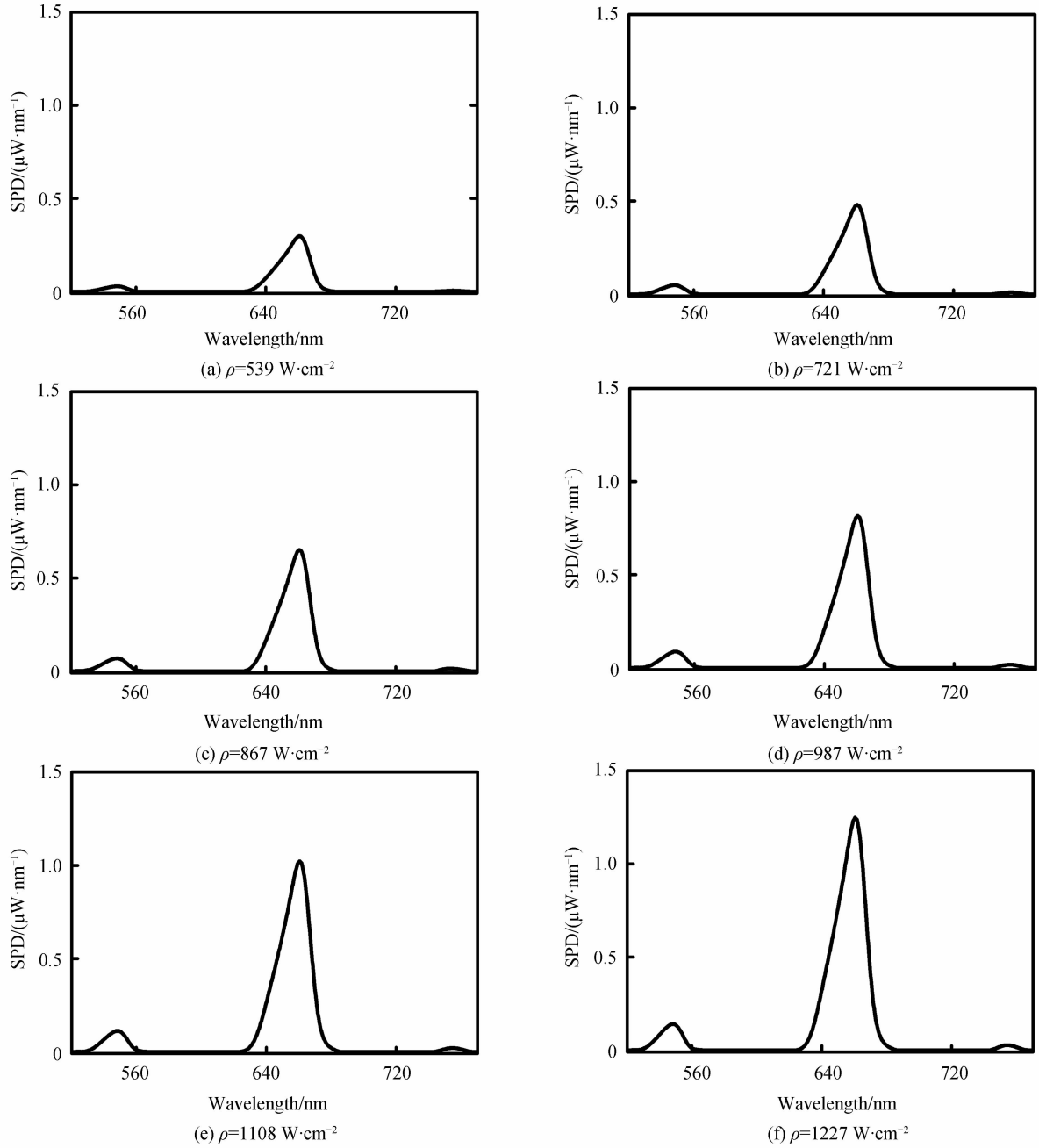


图 3 各激光功率下玻璃的上转换荧光光谱功率分布

Fig. 3 Upconversion Spectral Power Distributions (SPD) for sample under various laser power densities

处于 548 nm 处绿光发射次之,处于 75 nm 处的发射峰最弱. 表 1 为各个发射带的光谱功率分布积分数据. 结合图 3 和表 1 可以看出,随着激发功率增大,发光强度明显变强^[20],当激发密度达到最大值 1 227 W/cm² 时,绿光和红光的发射功率分别达到最大 2.36 μW 和 28.03 μW.

2.3 光子数分布及荧光量子产率

光子数分布 $N(\lambda)$ 与光谱功率分布 $P(\lambda)$ 的关系为

$$N(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} P(\lambda) \quad (1)$$

式中, λ 为波长, h 为普朗克常量, c 为真空中的光速. 通过将上转换荧光光谱功率分布导入式(1)推出上转换

荧光光子数分布, Ho³⁺ / Yb³⁺ 掺杂 NMAG 玻璃样品净吸收和净发射光子数分布如图 4. 对波长空间下上转换光子数分布曲线的净吸收和净发射部分进行积分运算, 求出不同激光功率激发下的各激发带光子数, 见表 2. 结合图 4 和表 2 可以看出, 随着激发功率密度增强, 净发射和净吸收光子数分布均增长. 激发功率密度由 539 W·cm⁻² 增强到 1 227 W·cm⁻² 时, 总辐射光子数由 2.28×10¹³ cps 增加到 10.03×10¹³ cps. 当激发功率密度达到最大值 1 227 W/cm² 时, 548, 660 和 755 nm 的三个发射带的发射光子数分别为 65×10¹¹、926×10¹¹ 和 12×10¹¹ cps.

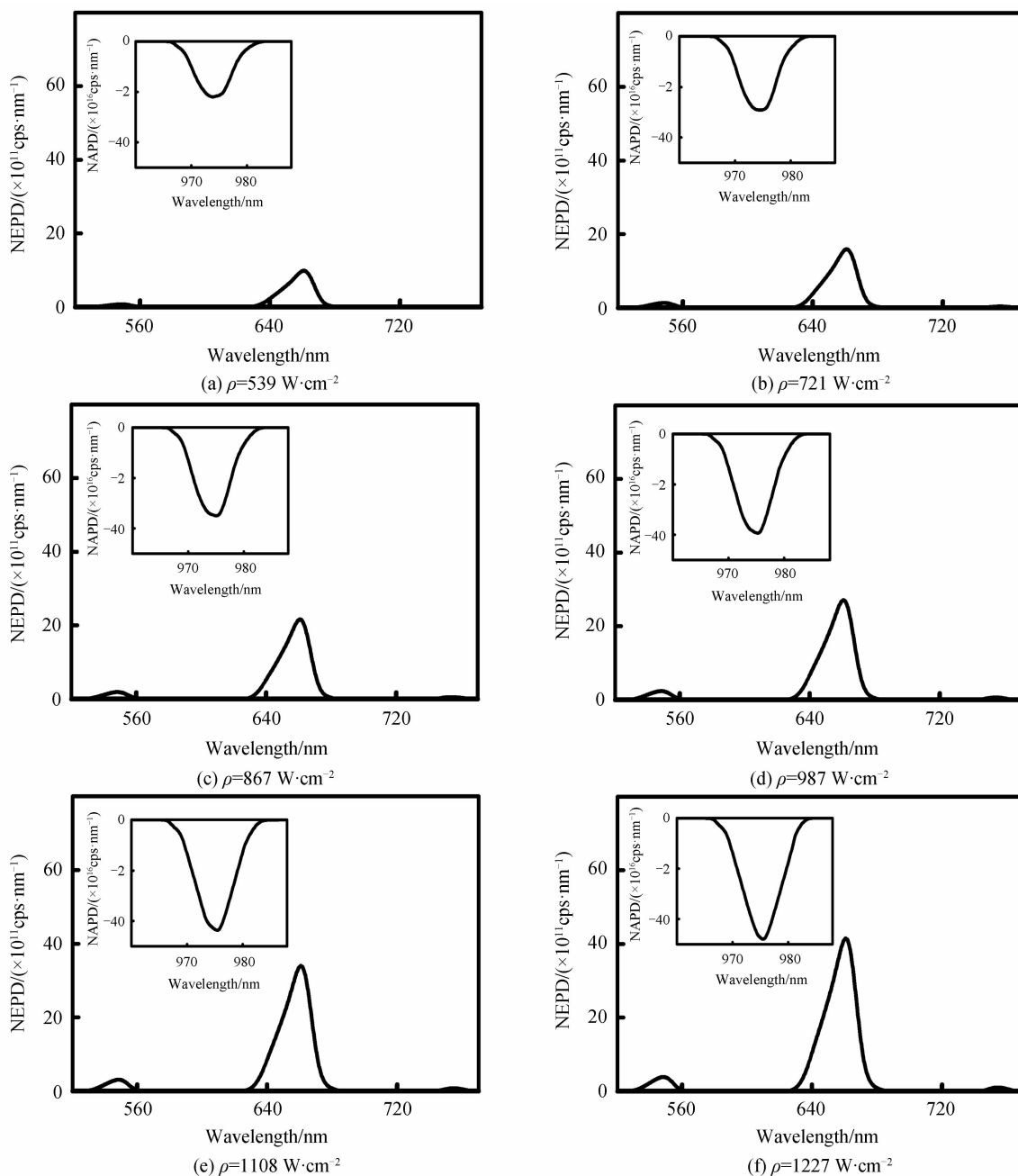


图 4 各激光功率下玻璃的上转换荧光净吸收和净发射光子分布

Fig. 4 Net upconversion Absorption Photon Distributions (NAPD) and Net Emission Photon Distributions (NEPD) for sample under various laser power densities

表 2 各发射峰的净吸收和发射光子数

Table 2 Net absorption and emission photon numbers of each emission transition

Excitation power density /($W \cdot cm^{-2}$)	Net absorption /(10^{18} cps)	Net emission/(10^{12} cps)		
		548 nm	660 nm	755 nm
539	1.72	1.24	21.41	0.18
721	2.28	2.20	34.91	0.41
867	2.74	3.27	47.56	0.68
987	3.10	4.08	60.04	0.79
1108	3.48	5.19	75.83	0.89
1227	3.84	6.49	92.60	1.20

图 5 为 975 nm 泵浦激光激发下样品上转换发射光子数与激发功率密度的对数关系. 原理上, 上转换净发射光子数(E)随着激发功率密度(ρ)变化, 二者遵循关系

$$E \propto \rho^m \quad (2)$$

式中, m 为上转换发光过程需要的激发光子数, 上转换净发射光子数与激发功率密度之间是双对数线性关系, 其曲线斜率为 m . 548、660 和 755 nm 处辐射跃迁发射的斜率分别为 2.02、1.79 和 2.02, 表明 Ho^{3+}/Yb^{3+} 掺杂的 NMAG 玻璃中上转换荧光激发过程为双光子吸收^[21-22].

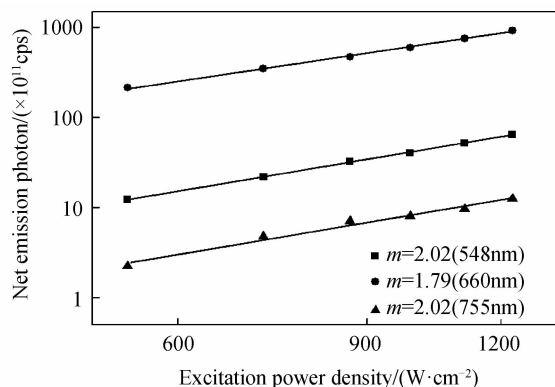


图 5 净发射光子数与激发功率密度关系

Fig. 5 Dependence of net emission photon number on excitation power density

荧光量子产率 (Quantum Yield, QY) 反映了发光材料对吸收光子的利用率, 表示为

$$QY = \frac{S_{em}}{L_{abs}} \quad (3)$$

式中, S_{em} 为样品受激后发出的光量子数, L_{abs} 为样品吸收光量子数^[23-24]. 将表 2 中各发射峰的净发射光量子数 S_{em} 和净吸收光量子数 L_{abs} 数据代入式 (2), 计算出的各峰荧光量子产率见表 3. 可见随着激发功率密度增大, 荧光量子产率明显增高. 绿光 (548 nm) 和红光 (660 nm) 的量子产率较高, 当激发功率密度从 $539 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增强到 $1227 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 归属于 ${}^5F_4 + {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁的红色的量子产率由 0.07×10^{-5} 增长到 0.17×10^{-5} , 归属于 ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ 跃迁的绿光的量子产率由 1.25×10^{-5} 增长到 2.41×10^{-5} . 当激发功率密度设定值最大时, 可见光总量子产率达到 2.61×10^{-5} . 量子产率随激发功率密度变化的趋势表明, 较大的激发功率有助于获得高的荧光量子产率.

表 3 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的 NMAG 玻璃的量子产率Table 3 Quantum yields of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped NMAG glasses

Excitation power density/ $(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$	Quantum yields(10^{-6})			
	548 nm	660 nm	755 nm	Total
539	0.72	12.54	0.10	13.27
721	0.96	15.31	0.18	16.46
867	1.19	17.36	0.25	18.81
987	1.32	19.37	0.25	20.94
1108	1.49	21.79	0.26	23.54
1227	1.69	24.11	0.31	26.12

3 结论

制备了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的锗酸盐玻璃, 对其进行 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 离子交换, 测得折射率最大改变量为 0.007 9, 有效扩散系数为 $0.068 \mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, 表明平面波导适用型 NMAG 玻璃可用于上转换功能器件研发. 采用绝对光谱功率测试系统对 NMAG 玻璃上转换发光性能进行表征, 结果表明玻璃样品中红色和绿色上转换发

光的激发过程均为双光子吸收. 上转换发光强度随泵浦激光功率密度增大而增强, 当激光激发密度为 $1227 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Ho^{3+} 的红色和绿色上转换绝对光谱功率分别为 $28.03 \mu\text{W}$ 和 $2.36 \mu\text{W}$, 净发射光量子数分别为 9.26×10^{13} cps 和 0.65×10^{13} cps. 激发功率设定值最大时, 计算出的红光 (548 nm) 和绿光 (660 nm) 发射的荧光量子产率分别为 2.41×10^{-5} 和 0.17×10^{-5} , 可见区总荧光量子产率可达 2.61×10^{-5} . 荧光光谱参量和量子产率的绝对化表征为实现器件化及研发稀土掺杂固体发光材料提供了参考.

参考文献

- [1] CAI Mu-zhi, WEI Tao, ZHOU Bei-er, *et al.* Analysis of energy transfer process based emission spectra of erbium doped germanate glasses for mid-infrared laser materials[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 626(626): 165-172.
- [2] ZANG Jing-cun, XIE Li-yan, LI Xiao, *et al.* Spectral properties and upconversion luminescence of Er^{3+} , Yb^{3+} : BaWO_4 crystal[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(5): 578-584.
- [3] MING Cheng-guo, SONG Feng, JING Hou, *et al.* Single color upconversion emission in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped P_2O_5 - MgO_2 - Sb_2O_3 - MnO_2 - AgO glasses[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(13): 3304-3307.
- [4] LI Xia, WANG Xi-gui, WU Hong-ying. Research of three-dimensional fluorescence spectra of RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) and Na_2WO_4 co-doped silica luminescence materials[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(S2): 5-8.
- [5] ZHANG Wen-jun, LIN Jian, SUN Guang-yao, *et al.* Stability, glass forming ability and spectral properties of Ho/Yb co-doped $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{ZnX}$ ($\text{X} = \text{O}/\text{F}_2/\text{Cl}_2$) system[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(6): 1013-1019.
- [6] YU Jia, ZHAO Wei, WANG Qi-shan, *et al.* Low-repetition rate, nanosecond, high-power pulse amplifier system based on Yb -doped rod-type fiber[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(5): 9-11.
- [7] GAO Song, LIU Xue-qiang, KANG Shuai, *et al.* $2\text{-}3\mu\text{m}$ emission and fluorescent decaying behavior in Ho^{3+} -doped tellurium germanate glass[J]. *Optical Materials*, 2016, 52: 44-47.
- [8] CHEN Xiao-bo, SONG Zeng-fu, SAWANOBORI N, *et al.* The characteristic saturation phenomenon of upconversion luminescence in holmium-ytterbium co-doped oxyfluoride glass $\text{Ho}(0.1)\text{Yb}(5)$: FOG[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2008, 403(403): 3847-3852.
- [9] FAN Ye-xia, XIA Fei-fei, YU Ze-min, *et al.* Effect of the Yb^{3+} concentration in upconverting of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped TiO_2 [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, 40(3): 340-343. 范叶霞, 夏霏霏, 俞泽民, 等. 镱浓度对钬镱双掺二氧化钛上转换发光的影响[J]. 光子学报, 2011, 40(3): 340-343.
- [10] HUANG Fei-fei, ZHANG Yu, HU Li-li, *et al.* Judd - Ofelt analysis and energy transfer processes of Er^{3+} and Nd^{3+} doped fluoroaluminate glasses with low phosphate content [J]. *Optical Materials*, 2014, 38: 167-173.
- [11] WEI Tao, CHEN Fang-ze, TIAN Ying, *et al.* $1.53 \mu\text{m}$ emission properties in Er^{3+} doped Y_2O_3 and Nb_2O_5 modified germanate glasses for an optical amplifier[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 154(154): 41-45.
- [12] MING Cheng-guo, SONG Feng, QIN Yue-ting, *et al.* $\text{M}(\text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+})$ -doped transparent

- fluorophosphate glasses for white light-emitting-diodes[J]. *Optics Communications*, 2014, **321**(12): 195-197.
- [13] YANG Suo, XIA Hai-ping, ZHANG Jiang-yong, *et al.* Growth and spectral properties of Ho³⁺ doped α -NaYF₄ single crystal[J]. *Optical Materials*, 2015, **45**: 209-214.
- [14] DAI Shi-xun, CHEN Fei-fei, XU Yin-sheng, *et al.* Mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in Ge-Sb-Se ternary system. [J]. *Optics Express*, 2015, **23**(2): 1300-1307.
- [15] LI Xi-hua, JIN Ning, GONG Ru-zhen, *et al.* Optical waveguide based on glass by technology of K⁺-Na⁺ and Ag⁺-Na⁺ two-step ion-exchange[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(8): 1520-1523.
李锡华, 金宁, 宫汝振, 等. K⁺-Na⁺ 和 Ag⁺-Na⁺ 两步离子交换技术制作玻璃基光波导研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(8):1520-1523.
- [16] WANG Fei, CHEN Bao-jie, PUN E Y B, *et al.* Alkaline aluminum phosphate glasses for thermal ion-exchanged optical waveguide[J]. *Optical Materials*, 2015, **42**: 484-490.
- [17] GORTYCH J, HALL D G. Fabrication of planar optical waveguides by K⁺-ion exchange in BK7 and Pyrex glass[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1986, **11**(6): 892-895.
- [18] LI Xu-jie, NIE Qiu-hua, DAI Shi-xun, *et al.* Energy transfer and frequency upconversion in Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth-germanate glasses[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, **454**(s1-2): 510-514.
- [19] YUAN Mao-hui, FAN Hai-hua, LI Hui, *et al.* Controlling the two-photon-Induced photon cascade emission in a Gd³⁺/Tb³⁺-codoped glass for multicolor display[R]. *Scientific Reports*, 2016, 6.
- [20] WANG Li-li, QING Wei-ping, LAN Min, *et al.* Improved ultraviolet upconversion emissions of Ho³⁺ in hexagonal NaYF₄ microcrystals under 980nm excitation[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2014, **14**(5): 3490-3.
- [21] SONG Hong-wei, SUN Bao-juan, WANG Tie, *et al.* Three-photon upconversion luminescence phenomenon for the green levels in Er³⁺/Yb³⁺ codoped cubic nanocrystalline yttria [J]. *Solid State Communications*, 2004, **132**(6): 409-413.
- [22] ZHANG Xiao-guang, REN Guo-zhong, YANG Huai. Upconversion and mid-infrared fluorescence properties of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped 50SiO₂-50PbF₂[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014(8): 2060-2064.
张晓光, 任国仲, 杨槐. Ho³⁺/Yb³⁺ 共掺杂玻璃陶瓷 50SiO₂-50PbF₂ 的上转换及中红外发光特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014(8):2060-2064.
- [23] Tuerxun Aidilibike, DENG Kai-mo, CHEN Yong-hu, *et al.* Highly efficient near-infrared quantum cutting in for LaF₃: Ho³⁺, Yb³⁺ solar cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, **32**(11): 1133-1138
吐尔逊·艾迪力比克, 邓楷模, 陈永虎, 等. 高量子效率的近红外量子裁剪材料 LaF₃: Ho³⁺, Yb³⁺ 的合成及其发光性能 [J]. *发光学报*, 2011, **32**(11):1133-1138.
- [24] Aziguli Rehehan, HE Jiu-yang, MUYASSAR Kaiheriman, *et al.* Synthesis and luminescence properties of Eu³⁺ doped sodalite fluorescent phosphor[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(10): 1194-1200.
阿孜古丽·热合曼, 何久洋, 穆亚斯尔·凯合日曼, 等. Eu³⁺掺杂方钠石荧光材料的合成及发光特性[J]. *发光学报*, 2014,**35**(10): 1194-1200.