

$(\text{Er}_{0.01}^{3+}\text{Yb}_{2.99}^{3+})(\text{W}_{x/2}\text{Al}_{1-x})_8\text{O}_{12}$ 纳米粉的制备 与荧光特性研究

明成国 陈慧萱 裴漫亭

(天津科技大学 理学院, 天津 300457)

摘要 采用溶胶凝胶方法,我们制备了一系列掺杂 $(\text{Er}_{0.01}^{3+}\text{Yb}_{2.99}^{3+})(\text{W}_{x/2}\text{Al}_{1-x})_8\text{O}_{12}$ 纳米粉,并且详细探索了它们的光致发光特性. 研究显示,在975 nm激光二极管的泵浦下,有上转换红光和绿光的出现,表明引入 W^{6+} 离子能够改变 $(\text{W}_{x/2}\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ 纳米粉的发光性能.

关键词 掺杂稀土离子;光致发光材料;纳米粉

中图分类号 TN204; O433. 4

文献标识码 A

0 引言

三价稀土离子的种类较多,包括有镧(La^{3+})、铈(Ce^{3+})、镨(Pr^{3+})、钕(Nd^{3+})、钷(Pm^{3+})、钐(Sm^{3+})、铕(Eu^{3+})、钆(Gd^{3+})、铽(Tb^{3+})、镝(Dy^{3+})、钬(Ho^{3+})、铒(Er^{3+})、铥(Tm^{3+})、镱(Yb^{3+})、镥(Lu^{3+}),它们在可见光和红外光区域有较为丰富的能级结构. 掺杂三价稀土离子的材料能够发射高效的可见光和红外光,显示出优越的光学性能. 在同一种发光基质中掺杂不同的三价稀土离子其光学性能和发光效率也不尽相同^[1-10]. 例如,在紫外光激发下,掺杂 Sm^{3+} 离子的材料能发射较强的黄橙光^[11,12],掺杂 Eu^{3+} 离子的材料能发射较强的红橙光^[13,14],掺杂 Tm^{3+} 离子的材料能发射较强的蓝光^[15,16],掺杂 Tb^{3+} 离子的材料能发射较强的绿光^[17,18];在红外光激发下,掺杂 Tm^{3+} 离子的材料能发射较强的蓝光^[19,20],掺杂 Ho^{3+} 离子的材料能发射较强的绿光^[21,22],掺杂 Er^{3+} 离子的材料能发射较强的红光^[23-26];等等. 因而,根据需求,我们通过单掺一种或混掺多种三价稀土离子能得到颜色各异的荧光. 例如,我们在发光基质中掺杂三价 Tm^{3+} 离子可以获得蓝光;在发光基质中掺杂三价 Tb^{3+} 或 Ho^{3+} 离子可以获得绿光;在发光基质中掺杂三价 Er^{3+} 离子可以获得红光;在发光基质中掺杂三价 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 离子可以获得白光^[27,28];等等.

稀土离子中三价 Er^{3+} 离子,以其优良的发光特性,备受人们关注. 掺 Er^{3+} 离子的荧光材料在许多领域都显示了重要的应用,如激光放大器、荧光温度传感器、荧光标签和白光LED,等等^[29-32]. 已经有较多的研究报告通过调节 Er^{3+} 离子浓度、 Yb^{3+} 离子浓度和环境温度来改变 Er^{3+} 离子发光性能,但关于 W^{6+} 离子掺杂对其影响未见报道. 因而,本研究尝试通过掺入六价 W^{6+} 离子来调控 Er^{3+} 离子发光性能. 在实验中,我们通过溶胶凝胶方法制备了一系列 $(\text{Er}_{0.01}^{3+}\text{Yb}_{2.99}^{3+})(\text{W}_{x/2}\text{Al}_{1-x})_8\text{O}_{12}$ 纳米粉,详细研究了 W^{6+} 离子浓度对 Er^{3+} 离子上转换发光的影响.

1 实验

采用溶胶凝胶方法,我们制备了一系列 $(\text{Er}_{0.01}^{3+}\text{Yb}_{2.99}^{3+})(\text{W}_{x/2}\text{Al}_{1-x})_8\text{O}_{12}$ 纳米粉,式中 x 分别为0、0.05、0.10、0.15和0.20,相应的样品被标记为AlW0、AlW1、AlW2、AlW3和AlW4. 样品的具体制备工艺如下:我们选取预定剂量的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 WCl_6 作为原材料;然后把它们放入去离子水中,用磁力搅拌器搅拌使其充分溶解;随后我们按照 WCl_6 与柠檬酸一比五的配比(摩尔

收稿日期:2020-05-10

基金项目:国家自然科学基金项目(11304225,11674183)资助

通讯作者:明成国,男,满族,博士,副教授,研究方向:稀土掺杂材料发光机理与应用等,E-mail: mingchengguo@tust.edu.cn.

比),把柠檬酸加入上面溶液中,保持磁力搅拌器在 350 K 加热搅拌 1 h 左右;再把 10 mL 的乙二醇加入到溶液中,在 380 K 持续加热搅拌 0.5 h 后,把溶液移到 423 K 干燥箱中控温 72 h,进行烘干处理;最后,我们把烘干的样品放到 1400 K 的高温炉中烧结,进而得到粉体材料。

样品的上转换发光光谱的测试仪器是 HORIBA Fluorolog-3 型荧光光谱仪(Horiba Jobin Yvon, Edison, USA),激发源为 975 nm 半导体激光二极管. 荧光光谱仪光谱分辨为 0.1 nm,我们测得的发射光谱的分辨率选为 0.5 nm. 样品的 X 射线衍射谱的测量仪器是 Bruker AXSB8 型 X 射线单晶衍射仪(CuK_α, λ=0.154 nm,管压 40 kV,管流 30 mA,步长 0.02°,扫描速度 5°/min). 晶体尺寸和微观形貌被测量使用一台 S-4800 型电子扫描显微镜(SEM).

2 结果与讨论

图一是样品 AlW0、AlW1、AlW2、AlW3 和 AlW4 的 X 射线衍射光谱. 通过对比 PDF 标准卡片 PDF # 73-1369 (已经被标明在图 1 中),对于没有掺入 W⁶⁺ 的样品 AlW0,其衍射峰是源于 Yb₃Al₅O₁₂ 晶体的衍射,该晶体是立方结构,其空间群为 Ia $\bar{3}d$. 对于掺入 W⁶⁺ 离子的样品 AlW1、AlW2、AlW3 和 AlW4,它们的衍射峰一部分来自于 Yb₃Al₅O₁₂ 晶体的衍射,而另一部分则来自于 WO₃ 晶体的衍射,该晶体是单斜结构,其空间群为 C2/m. 而且,随着掺入 W⁶⁺ 离子浓度的增加,WO₃ 晶体的衍射峰变得越来越强. 根据 Scherer 公式^[33]

$$D_{HKL} = \frac{m\lambda}{a \cos\theta},$$

式中 D_{HKL} 表示在正交方向 hkl 的晶体尺寸, m 为常数 0.9, λ 是 X 射线的波长(实验值为 0.154 nm), a 为衍射峰的半值全宽, θ 为衍射角. 通过上面公式,我们计算得到样品 AlW4 内晶粒尺寸直径约为 80 nm. 晶体尺寸和用 SEM 观测的结果一致,见图 2.

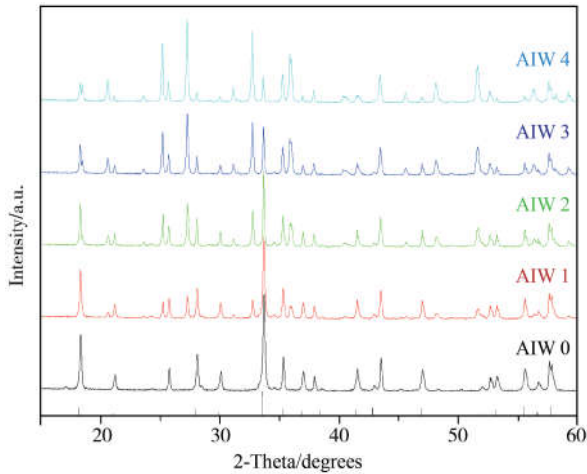


图 1 样品 AlW0、AlW1、AlW2、AlW3 和 AlW4 的 X 射线衍射光谱

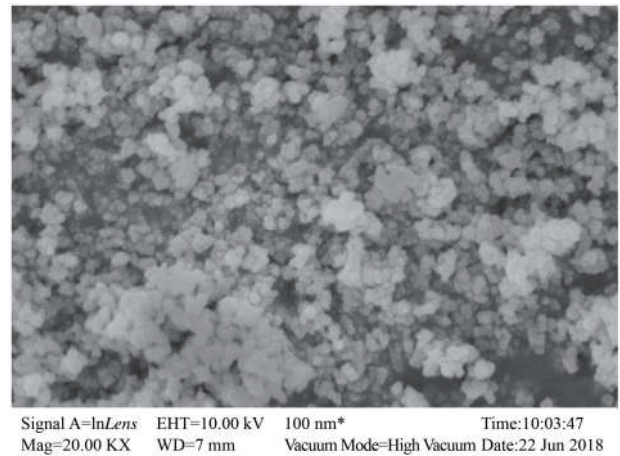


图 2 样品 AlW4 的 SEM 图谱

在 975 nm 激光二极管激发下,我们测试了样品 AlW0、AlW1、AlW2、AlW3 和 AlW4 在 500-750 nm 波长范围的上转换发光光谱. 我们观测到了上转换绿光和上转换红光,它们分别位于 510-560 nm 波段和 640-690 nm 波段,测试结果如图 3 所示. 位于 510-560 nm 的上转换绿光应该来自于三价 Er³⁺ 离子的发光,对应的跃迁为 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. 位于 640-690 nm 的上转换红光也应该来自于三价 Er³⁺ 离子的发光^[25,26],对应的跃迁为 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. 对于样品 AlW0 (没掺 W⁶⁺ 离子),其上转换红光的强度要远高于上转换绿光的强度. 但是随着掺入的 W⁶⁺ 离子浓度不断增加,上转换红光的强度在不断减弱,而上转换绿光的强度却不断增

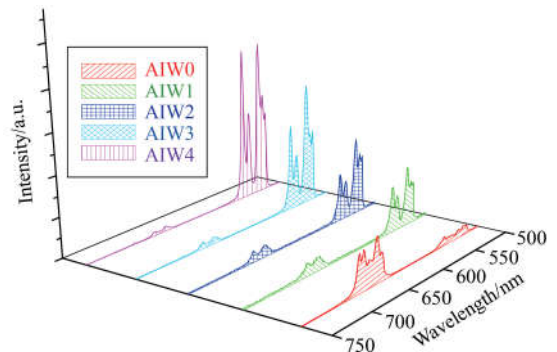


图 3 在 975 nm 激光二极管激发下,样品 AlW0、AlW1、AlW2、AlW3 和 AlW4 的上转换发光光谱

强,最后上转换绿光的强度远高于上转换红光的强度.结果表明,在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 Al_2O_3 纳米粉基底里掺入 W^{6+} 离子能够改变上转换发光的性质,其原因将在后面的章节中讨论.

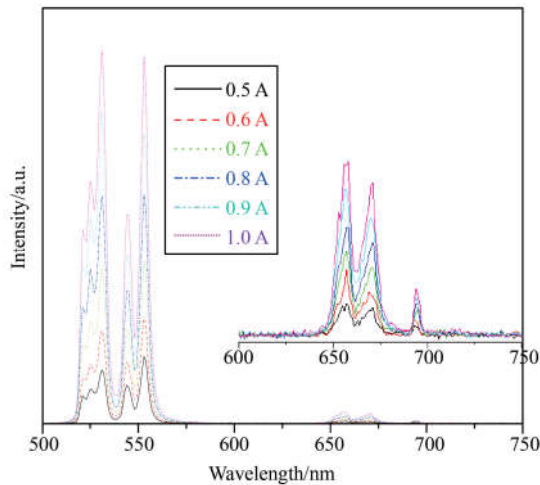


图4 在 975 nm 激光二极管激发下,样品 AlW0 的上转换发光功率谱

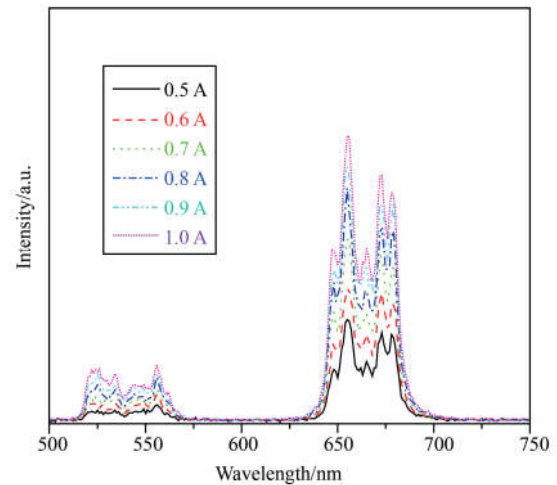


图5 在 975 nm 激光二极管激发下,样品 AlW4 的上转换发光功率谱

在 975 nm 红外激光二极管的激发下,我们分别测试了样品 AlW0 和 AlW4 的功率谱.随着激发功率的增加,上转换红光(${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$)和上转换绿光(${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$)的发光强度都逐渐增加,其测试光谱图如图 4 和图 5 所示.发射一个上转换发光光子需要吸收的泵浦光的光子数可以计算^[34]

$$I_{up} = P^n,$$

式中 I_{up} 表示上转换发光强度, P 是激发光源的泵浦功率, n 为发射一个上转换发光光子需要吸收的泵浦光的光子数.图 6 和图 7 分别是样品 AlW0 和 AlW4 的上转换红光和绿光的发光强度 vs 激发光的泵浦功率的 Log-Log 曲线图.对于样品 AlW0,它的上转换红光和上转换绿光的曲线斜率分别是 1.73 和 1.94,证明上转换红光和绿光都是两光子进程.对于样品 AlW4,它的上转换红光和上转换绿光的曲线斜率分别是 1.92 和 1.98,证明上转换红光和绿光也都是两光子进程.

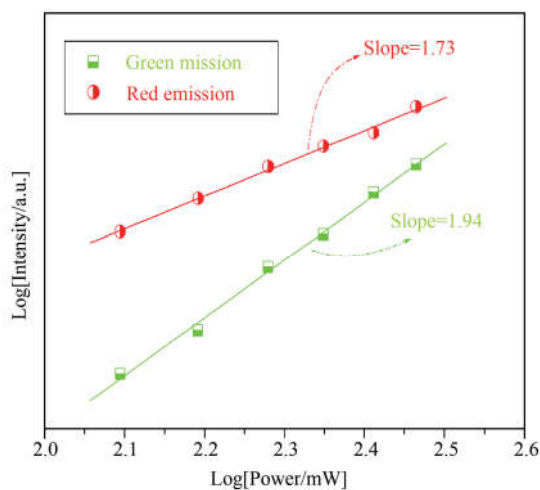


图6 在 975 nm 激光二极管激发下,样品 AlW0 的上转换发光强度 vs 泵浦功率的对数曲线图

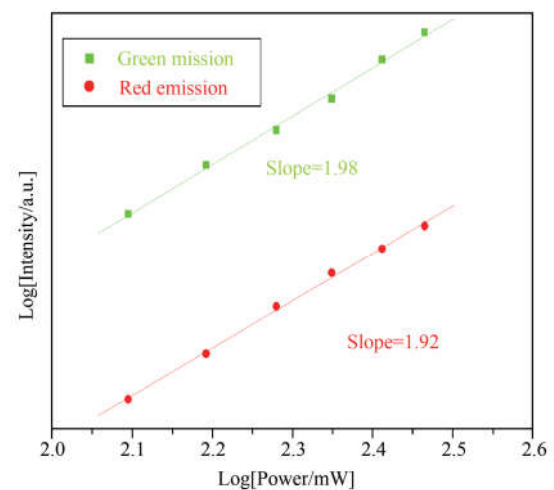


图7 在 975 nm 激光二极管激发下,样品 AlW4 的上转换发光强度 vs 泵浦功率的对数曲线图

图 8(a)是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺体系中 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子能级图.结合能级图,在 975 nm 红外光激发下,上转换红光和上转换绿光的布居进程能被表述如下:通过吸收 975 nm 激发光的光子能量, Yb^{3+} 离子由基态 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 被激发到激发态 ${}^2\text{F}_{5/2}$;然后,通过连续的从 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量传递: ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ 和 ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+})$,在基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 上的 Er^{3+} 离子被激发到激发态 ${}^4\text{F}_{7/2}$;最后,通过无辐射跃迁,在激发态 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 上的 Er^{3+} 离子跃迁到激发态 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$,在该过程发射上转换绿光.在激发态 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 上的 Er^{3+} 离子也会通过无辐射跃迁到激发态 ${}^4\text{F}_{9/2}$,在该过程会

发射上转换红光. 上转换红光的布居还有另外一个途径: 通过从 Yb³⁺ 到 Er³⁺ 的能量传递 ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$, 在基态 ${}^4I_{15/2}$ 上的 Er³⁺ 离子被激发到激发态 ${}^4I_{11/2}$; 然后, 通过无辐射跃迁, 处于激发态 ${}^4I_{11/2}$ 上的 Er³⁺ 离子会跃迁到激发态 ${}^4I_{13/2}$; 最后, 通过能量传递 ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, Er³⁺ 离子被进一步激发到激发态 ${}^4F_{9/2}$. 从布居进程来分析, 上转换红光和上转换绿光都是典型的两光子进程. 对于样品 AlW0 样品, 它的上转换红光和绿光的实验结果为 $n=1.73$ 和 $n=1.94$, 这个结果正好验证了上转换红光和绿光的两光子布居进程. 图 8(b) 是在 Er/Yb/W 共掺体系中 Er³⁺ 和 Yb³⁺-[WO₄]²⁻ 聚合体能级图. 结合能级图, 上转换绿光和红光的布居进程可表述如下: 通过 Yb³⁺-[WO₄]²⁻ 聚合体^[35,36] 连续的能量吸收 $|{}^2F_{7/2}, {}^1A_1\rangle \rightarrow |{}^2F_{5/2}, {}^1A_1\rangle \rightarrow |{}^2F_{7/2}, {}^1T_1/{}^1T_2\rangle$, Yb³⁺-[WO₄]²⁻ 聚合体被激发到激发态 $|{}^2F_{7/2}, {}^1T_1/{}^1T_2\rangle$, 然后通过能量传递 $|{}^2F_{7/2}, {}^1T_1/{}^1T_2\rangle + {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow |{}^2F_{7/2}, {}^1A_1\rangle + {}^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$, 处于基态 ${}^4I_{15/2}$ 上的 Er³⁺ 离子直接被激发到激发态 ${}^4F_{7/2}$. 然后通过无辐射跃迁, Er³⁺ 离子跃迁到激发态 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$, 进而又跃迁到激发态 ${}^4F_{9/2}$. 从布居进程分析, 上转换红光和上转换绿光是两光子进程. 对于样品 AlW4, 它的上转换红光和绿光的布居实验值分别为 $n=1.92$ 和 $n=1.98$. 结果证明, 当 W⁶⁺ 离子的浓度越大时, 基于 Yb³⁺-[WO₄]²⁻ 聚合体的上转换效应就越强. 与没有 W⁶⁺ 离子存在时 Er³⁺ 离子的上转换红光和绿光布居进程相比, Yb³⁺-[WO₄]²⁻ 聚合体改变了 Er³⁺ 离子的上转换发光的布居进程. 尤其是, 该布居更有利于上转换绿光的发射, 这就是为什么随着 W⁶⁺ 离子的浓度的增加, 上转换绿光越来越强的原因.

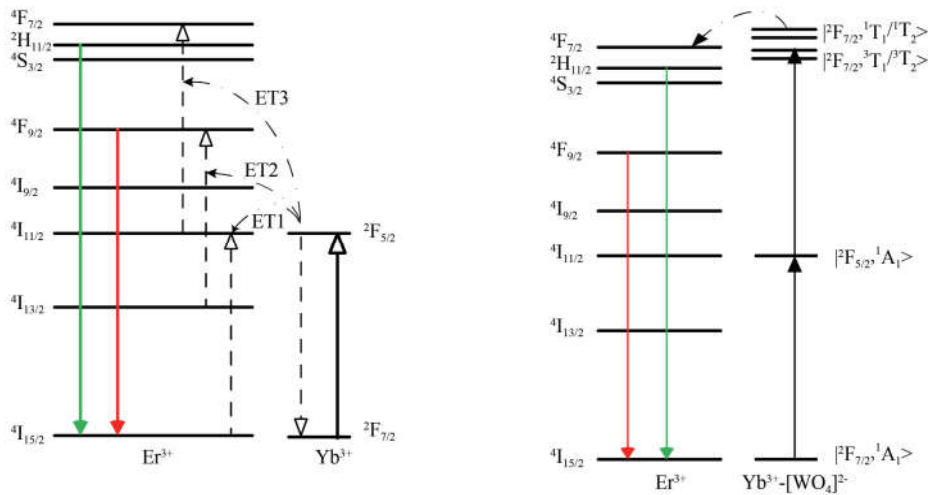


图 8 敏化离子能级图 (a)Er-Yb 共掺体系; (b)Er-Yb-W 共掺体系

3 结论

使用溶胶凝胶方法, 我们制备了一系列 $(\text{Er}_{0.01}^{3+}\text{Yb}_{2.99}^{3+})(\text{W}_{x/2}\text{Al}_{1-x})_8\text{O}_{12}$ 纳米粉. 通过对样品进行 X 射线衍射分析, 我们发现没有掺 W⁶⁺ 的样品 (AlW0) 主要含有 Yb₃Al₅O₁₂ 晶相, 而掺杂 W⁶⁺ 的样品 (AlW1、AlW2、AlW3 和 AlW4) 中除含有 Yb₃Al₅O₁₂ 晶相, 还发现了 WO₃ 晶相. 在 975 nm 激光二极管激发下, 我们测试了样品在 500-750 nm 波段的上转换发光光谱, 观测到了上转换红光 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) 和上转换绿光 (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). 实验发现上转换发光性质与是否有 W⁶⁺ 的掺入有很大关联, 对于没有掺 W⁶⁺ 的样品 (AlW0), 它的上转换红光要强于绿光的发光强度; 对于掺杂 W⁶⁺ 的样品 (AlW1、AlW2、AlW3 和 AlW4), 随着掺入 W⁶⁺ 的浓度增加, 上转换绿光强度越来越强, 而上转换红光强度则越来越弱, 当掺入的 W⁶⁺ 浓度较大时, 绿光的强度明显要强于红光. 对上转换发光的布居进程进行分析, 我们发现掺入 W⁶⁺ 离子后, Yb³⁺-[WO₄]²⁻ 聚合体在上转换布居中起到了重要作用, 它可以通过两光子吸收: $|{}^2F_{7/2}, {}^1A_1\rangle \rightarrow |{}^2F_{5/2}, {}^1A_1\rangle \rightarrow |{}^2F_{7/2}, {}^1T_1/{}^1T_2\rangle$, 直接吸收激发光的能量, 而后把能量传递给 Er³⁺ 的高能态 ${}^4F_{7/2}$, 这样可以有效的避免 Er³⁺ 离子中间态能级的布居, 减少了许多不必要的布居过程, 提高了上转换布居的效率. 而且 W⁶⁺ 离子浓度越大, Yb³⁺-[WO₄]²⁻ 聚合体在上转换布居中起的作用就越强. 我们的研究对于探索高效的上转换发光材料是有帮助的.

参 考 文 献

- [1] Zhou B, Yan L, Tao L, et al. Enabling photon upconversion and precise control of donor-acceptor interaction through interfacial energy transfer[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(3): 1700667.
- [2] 赵丹, 聂聪奎. Tb^{3+}/Sm^{3+} 共掺杂荧光粉 $K_3Gd_3B_1O_{12}$ 的制备和多色发光性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2019, 32(2): 88-92.
- [3] 李金锋, 李宝慧, 刘学霞, 等. 红色荧光粉 $Sr_9Zn_{(1.5)}(PO_4)_7:Eu^{3+}$ 的制备及发光性质研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(3): 27-33.
- [5] Zhao H, Zang L, Guo C. Influence of lanthanide ion energy levels on luminescence of corresponding metalloporphyrins[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(11): 7728-7732.
- [6] 明成国, 裴漫亭, 陈慧萱. 应用于玻璃温室大棚的 $Eu/Mn/Sm$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷的荧光性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(1): 53-56.
- [7] 明成国, 陈慧萱, 裴漫亭. 应用于光学温度传感器的 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺的 YAG 晶体的光热性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(2): 73-77.
- [8] Tran Kim A, Paul B, Charles B, et al. Luminescence, Energy transfer, and upconversion mechanisms of Y_2O_3 nanomaterials doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+} Ions[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2007(1): 4-10.
- [9] Xu Z H, Bian S S, Wang J Q, et al. Preparation and luminescence of $La_2O_3:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}/Er^{3+}, Yb^{3+}/Ho^{3+}$) microspheres[J]. *Rsc Advances*, 2013(3): 35-40.
- [10] Du Y, Jiang Y, Sun T, et al. Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7): 1807062.
- [11] Luo T Y, Liu C, Eliseeva S V, et al. Rare earth pcu metal-organic framework platform based on $RE_4(\mu_3-OH)_4(COO)_8^{2+}$ clusters: rational design, directed synthesis, and deliberate tuning of excitation wavelengths[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(27): 9333-9340.
- [12] Bharadwaj P S J, Kundu S, Kollipara V S, et al. Structural, optical and magnetic properties of Sm^{3+} doped yttrium orthoferrite ($YFeO_3$) obtained by sol-gel synthesis route[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019, 32(3): 035810.
- [13] Deopa N, Rao A S. Spectroscopic studies of Sm^{3+} ions activated lithium lead alumino borate glasses for visible luminescent device applications[J]. *Optical Materials*, 2017, 72: 31-39.
- [14] Dai Y Z, Zou H F, Zhu H, et al. Facile surfactant- and template-free synthesis and luminescence properties of needle-like calcite $CaCO_3:Eu^{3+}$ phosphors[J]. *Crystengcomm*, 2018, 20: 494-506.
- [15] Liu K T, Chen H L, Tsai M T, et al. Preparation and photoluminescence properties of Eu^{3+} ion-doped Mg_2LaTaO_6 phosphor[J]. *Microsystem Technologies*, 2017, 24(7): 1-6.
- [16] Stevenson N K, Brown C T A, Hopkins J M, et al. Diode-pumped femtosecond Tm^{3+} -doped $LuScO_3$ laser near 2.1 μm [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(6): 1287-1290.
- [17] Yi J, Zhao Z Y, Wang Y A. Systematic studies on $Yb_xBi_{1-x}VO_4:Tm^{3+}$ solid solutions: experiments and DFT calculations on up-conversion photoluminescence properties[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(2): 596-605.
- [18] Loiko P I, Mateos X, Dunina E, et al. Judd-Ofelt modelling and stimulated-emission cross-sections for Tb^{3+} ions in monoclinic $KYb(WO_4)_2$ crystal[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 190: 37-44.
- [19] Anna M, Kaczmarek M, Liu J, Laforce B, et al. Cryogenic luminescent thermometers based on multinuclear Eu^{3+}/Tb^{3+} mixed lanthanide polyoxometalates[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(18): 5781-5785.
- [20] Wang G F, Qin W P, Wang L L, et al. Intense ultraviolet upconversion luminescence from hexagonal $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ microcrystals [J]. *Optics Express*, 2008, 16(16): 11907-11914.
- [21] Chen G Y, Ohulchansky T Y, Kumar R, et al. Ultrasmall monodisperse $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(6): 3163-3168.
- [22] Adikaar A A, Damitha E, Isabelle G R, Paul He, et al. Near infrared up-conversion in organic photovoltaic devices using an efficient $Yb^{3+}:Ho^{3+}$ Co-doped Ln_2BaZnO_5 ($Ln = Y, Gd$) phosphor[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(9): 094502.
- [23] Fu Y, Cao W H, Peng Y, et al. The upconversion luminescence properties of the $Yb^{3+}-Ho^{3+}$ system in nanocrystalline Y_2O_2S [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 45(23): 6556-6561.
- [24] Wang G F, Peng Q, Li Y D. Upconversion luminescence of monodisperse $CaF_2:Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(40): 14200-14201.
- [25] Dong B, Xu S, Sun J, et al. Multifunctional $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}@Ag$ core/shell nanocomposites: integration of upconversion imaging and photothermal therapy[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(17): 6193-6202.

- [26] Liu M, Wang W S, Zhang J, et al. Dominant red emission (${}^4F_{9/2}$ - ${}^4I_{15/2}$) via upconversion in YAG ($Y_3Al_5O_{12}$):Yb³⁺,Er³⁺ nanopowders [J]. *Optical Materials*,2007,29(11):1352-1357.
- [27] Yang Z M, Xu S Q, Hu L L, et al. Thermal analysis and optical properties of Yb³⁺/Er³⁺-codoped oxyfluoride germanate glasses[J]. *Journal of the Optical Society of America B*,2004,21(5):951-960.
- [28] Chen D Q, Wang Y S, K. L. Zheng, et al. Bright upconversion white light emission in transparent glass ceramic embedding Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺;beta-YF₃ nanocrystals[J]. *Applied Physics Letters*,2007,91(25):4526-4529.
- [29] Etchar I, Bérard M, Laroche M, et al. Efficient white light emission by upconversion in Yb³⁺-, Er³⁺- and Tm³⁺-doped Y₂BaZnO₅ [J]. *Chemical Communications*,2011,47(22):6263-6275.
- [30] Macie G S I, Menezes L S, Gome A S L, et al. Temperature sensor based on frequency upconversion in er³⁺-doped fluoroindate glass[J]. *Photonics Technology Letters IEEE*,1996,7(12):1474-1476.
- [31] Simondi-Teisseire B, Viana B, Vivien D, et al. Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer and rate-equations formalism in the eye safe laser material Yb:Er:Ca₂Al₂SiO₇[J]. *Optical Materials*,1996,6(4):267-274.
- [32] Lin H, Fan W W, Han W T. Broad gain of the Er/Al-doped fiber amplifier by pumping with a white light-emitting diode[J]. *Journal of Luminescence*,2014,146:87-90.
- [33] Lee J, Lee T S, Ryu J, et al. RGD peptide-conjugated multimodal NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanophosphors for upconversion luminescence, MR, and PET imaging of tumor angiogenesis[J]. *Journal of Nuclear Medicine*,2013,54(1):96-103.
- [34] Chandrakar D, Saluja J K, Suryanarayana N S, et al. Photoluminescence decay curve analysis of some rare earth doped CeO₂ phosphors [J]. *Journal of materials Ence*,2017,28(22):17271-17277.
- [35] Pandozzi F, Vetrone F, Boyer J C, et al. A spectroscopic analysis of blue and ultraviolet upconverted emissions from Gd₃Ga₅O₁₂:Tm³⁺, Yb³⁺ nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*,2005,109(37):17400-17405.
- [36] Dong B, Cao B S, He Y Y, Temperature sensing and in vivo imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides[J]. *Advanced Materials*,2012,24(15):1987-1993.
- [37] Chen G, Somesfalean G, Liu Y, et al. Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO₂ nanocrystals[J]. *Phys Rev B*,2007,75(19):195204.

Preparation and Research on Luminescence Characteristics of (Er_{0.01}³⁺Yb_{2.99}³⁺)(W_{x/2}Al_{1-x})₈O₁₂ Nanopowders

MING Cheng-guo CHEN Hui-xuan PEI Man-ting

(School of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract Using sol-gel method, a series of (Er_{0.01}³⁺Yb_{2.99}³⁺)(W_{x/2}Al_{1-x})₈O₁₂ nanopowders were prepared. And the photon-luminescence characteristics of the materials had been studied in detail. The results show that up-conversion red and green light can be observed at 975 nm, which indicates that the optical property of the materials can be changed by increasing W⁶⁺ ion concentration.

Key words rare-earth ion doped; photon-luminescence; nanopowders