

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 纳米材料的可见及紫外上转换发光\*

李堂刚 刘素文<sup>†</sup> 王恩华 宋灵君

(山东省玻璃与功能陶瓷加工与测试技术重点实验室, 山东轻工业学院, 济南 250353)

(2010年9月25日收到; 2010年10月27日收到修改稿)

通过燃烧法制备了 Yb<sup>3+</sup> - Tm<sup>3+</sup> 共掺的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体, 并对样品在 980 nm 激光照射下的上转换发光特性进行了研究. 实验发现, 样品在可见光区域能够产生强烈的蓝色发光 (476 nm 和 487 nm) 和较弱的红色发光 (约 650 nm), 而且同时观察到了两个紫外发光峰 <sup>1</sup>I<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> (~297 nm) 和 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> (~363 nm). 通过比较 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度与上转换发光光谱的关系, 对可能的敏化机理进行了探讨. 最后, 通过测量 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> (2%), Tm<sup>3+</sup> 的发光强度随抽运功率的变化, 得出红、蓝光为三光子过程, 而 363nm 的紫外发光为四光子过程, 并进一步验证了上转换发光机理.

**关键词:** Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, 上转换光谱, 敏化, 紫外发光

**PACS:** 32.30.Jc, 31.10.+z, 42.70.-a

## 1. 引言

上转换发光是一种通过多光子机理把长波辐射转换成短波辐射, 从而实现低能光波向高能光波转换的现象, 其本质上是一种反 Stocks 发光. 迄今为止上转换材料主要是掺杂稀土元素的固体化合物, 利用稀土元素具有较长亚稳态能级寿命的特性, 可以吸收多个低能量的长波辐射, 从而使红外光变成可见光, 甚至将红外光或可见光转变成能量更高的紫外光, 以应用于需要高能量光子的领域. 其中, Wang 等人<sup>[1]</sup>在制备的掺杂不同稀土离子的 LaF<sub>3</sub> 纳米晶中已经分别得到了将红外转换为红绿以及将红外转换为蓝色和紫外的上转换发光. 在这些稀土离子中, Tm<sup>3+</sup> 离子由于能单独在红、蓝以及紫外范围内显示强烈的荧光发射而引起了广泛的关注<sup>[2-5]</sup>. 但由于 Tm<sup>3+</sup> 离子易发生荧光猝灭, 导致了较低的上转换发光效率, 因而成为限制其广泛应用的主要问题.

通过选择合适的稀土离子敏化, 可以显著提高上转换发光效率<sup>[6]</sup>. 有些材料无敏化离子存在时几乎不发光, 而少量敏化离子就足以使发光强度增加

1 个数量级以上<sup>[7]</sup>. 因此, 敏化上转换发光已成为提高上转换材料发光效率的有效途径之一. 在各种敏化离子中, Yb<sup>3+</sup> 离子具有特殊的二能级结构, 它的引入既可以通过能量转换传递使共掺稀土离子上转换发光有较大增强, 又可能不引起较明显的荧光猝灭, 从而能够大大提高上转换材料的发光效率<sup>[8]</sup>, 因此成为目前最具有应用前景的敏化剂.

如今, Yb<sup>3+</sup> 离子敏化的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上转换材料在高效的可见上转换方面已经取得了广泛的研究, 特别是当表面覆盖一层 TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 等具有生物相容性的物质后, 不仅能使应用更加广泛, 而且同时提高了上转换发光性能<sup>[9]</sup>. 首先, 作为基质材料的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有比氟化物更为优异的物理化学性能, 且声子能量较低 (最大声子能量约为 600 cm<sup>-1</sup>), 能够透过 0.23—8 μm 的光<sup>[10]</sup>. 其次, Yb<sup>3+</sup> 离子具有大的吸收截面, 且与 Tm<sup>3+</sup> 的多个能级具有很好的能级匹配, 因此 Yb<sup>3+</sup> - Tm<sup>3+</sup> 体系已成为目前已知最有效率上转换发光体系之一<sup>[11-14]</sup>. 但目前为止, 对 Tm<sup>3+</sup> 离子的上转换发光也主要局限于可见光的蓝光范围<sup>[15]</sup>, 紫外上转换发光现象却较少见于报道. 此外, 为了能有效的将能量从敏化离子传递给激活离子, Yb<sup>3+</sup> 离子的掺杂浓度应相对较高, 但过高的浓度又将会

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50872076) 和济南市高校自主创新项目 (批准号: 200906042) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: liusw@sdlii.edu.cn

引起交叉弛豫等,因此选择合适的掺杂浓度对于提高材料的上转换发光也是至关重要的.本实验以柠檬酸为燃烧剂,通过溶胶-凝胶燃烧法制备出  $Y_2O_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$  上转换材料.并通过掺杂不同浓度的  $Yb^{3+}$  离子,讨论了上转换发光的光谱强度与敏化离子浓度之间的关系.

## 2. 实验

首先配制一定量 1 mol/L 的  $Yb(NO_3)_3$  和 0.1 mol/L 的  $Tm(NO_3)_3$  溶液.称取适量的  $Y_2O_3$  置于 100 mL 烧杯中,并加入一定量的稀硝酸.当硝酸和  $Y_2O_3$  完全反应后,按分子式  $Y_2O_3:Yb_x^{3+},Tm_{0.5}^{3+}$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10$ )用移液管分别取一定量的  $Yb(NO_3)_3$  溶液和  $Tm(NO_3)_3$  溶液.混合均匀后加入适量柠檬酸,加热搅拌至溶液变成淡黄色溶胶,并最终转变成稠状凝胶,120 °C 下鼓风干燥 12 h 形成多孔的淡黄色干凝胶.经研磨后放入箱式电阻炉中,以 5 °C/min 的速度升至 800 °C 保温 2 h 即可得到所需的纳米  $Y_2O_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$  上转换材料.

用德国生产的 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对样品进行结构分析,并根据衍射峰的半高宽和谢乐公式计算样品的晶粒尺寸.用日立 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)表征样品的形貌.用发射波长为 980 nm 的半导体激光器和 F-4500 荧光光谱仪测量样品的上转换荧光光谱.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图谱.从图中可以看出,两样品的特征峰都比较尖锐,并且都与标准卡片(JCPDS No. 65-3178)中立方相  $Y_2O_3$  (空间点群:  $la3$ )的标准值相一致,同时在 XRD 图谱中也没有发现  $Yb_2O_3$  或  $Tm_2O_3$  的衍射峰.这表明掺杂前后的样品结晶程度良好,且没有形成新相.根据谢乐公式  $d = K\lambda/\beta\cos\theta$  计算可知,  $Y_2O_3:Tm^{3+}$  的晶粒尺寸为 24.7 nm,  $Y_2O_3:Yb^{3+}(10%),Tm^{3+}$  的晶粒尺寸为 24.5 nm,两者相差不大.并且在掺杂浓度高达 10% 的样品中没有明显观测到晶格畸变,说明高浓度  $Yb^{3+}$  离子的引入并没有引起明显的晶格畸变和晶粒变化.由此得知,我们选择的  $Y_2O_3$  基质能够允许

较多的稀土离子掺入,这对于提高稀土离子的掺杂浓度,进而提高上转换发光效率是有利的.

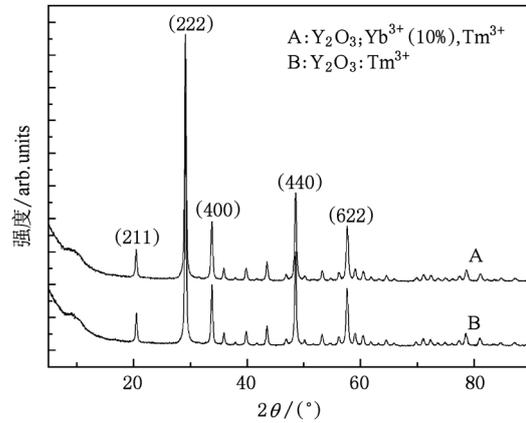


图 1  $Y_2O_3:Tm^{3+}$  和  $Y_2O_3:Yb^{3+}(10%),Tm^{3+}$  的衍射图谱

### 3.2. SEM 分析

图 2 为制备样品的扫描电镜图片.从图中可以看到样品都有一定的团聚,但颗粒大小均匀,成球形,尺寸大约在 20—30 nm 之间,与 XRD 计算所得结果相近.因此,本实验所得样品均为纳米级,且掺杂浓度的改变并没有引起颗粒形貌、大小的明显变化.

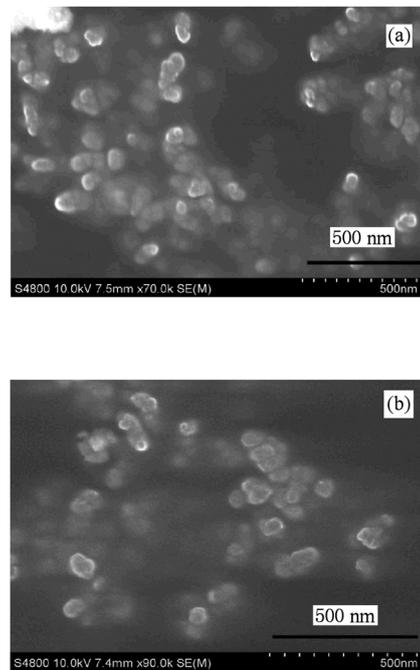


图 2  $Y_2O_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$  的 SEM 照片 (a)  $Yb^{3+} = 0%$ , (b)  $Yb^{3+} = 10%$

### 3.3. 荧光光谱分析

在 980 nm 激发下,掺杂样品的可见上转换发光光谱如图 3 所示. 结果表明,铥离子在该材料中主要发蓝光,其中最强的发射在 476 nm 和 487 nm 处,对应  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  发射. 通常来说,由于电子的相互作用和自旋轨道耦合等, f-f 电子跃迁是非常有限并且呈现多级结构的,所以 476 nm 发射带的出现是由于基质晶体场的影响所致<sup>[16]</sup>. 同时,在大约 650 nm 处也观测到了微弱的红色上转换发射峰,我们认为这是来自于  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  的跃迁发射.

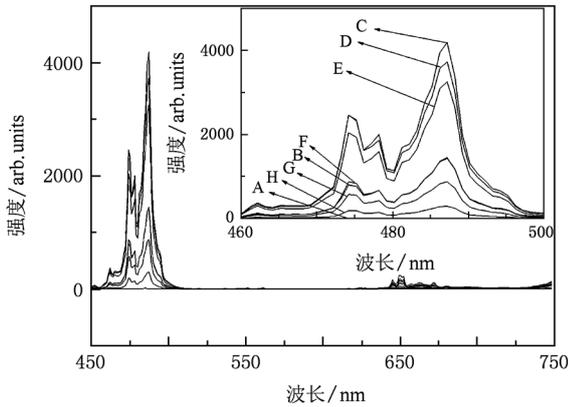


图 3  $Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  的可见上转换发光光谱 ( $Yb^{3+} = A: 0\%, B: 1\%, C: 2\%, D: 3\%, E: 4\%, F: 6\%, G: 8\%, H: 10\%$ )

图 4 为样品的紫外上转换发射光谱. 从图中可以发现,在紫外波段也出现两个发射峰,其中,297 nm 的发射峰对应于  ${}^1I_6 \rightarrow {}^3H_6$ , 而 363 nm 的发射峰则对应于  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ . 与图 3 中的蓝光相似,我们在 363 nm 处同样也发现了宽带上转换发光.

综合图 3 和图 4 都发现了  $Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  的宽带上转换发光,这种现象可能是由基质表面存在的缺陷和杂质对材料发光的影响造成的,因为这些缺陷和杂质很容易导致稀土离子光谱的非均匀加宽. 实际上,随着纳米材料中颗粒尺寸的减小,部分稀土离子将易于达到样品颗粒的表面. 样品颗粒表面的这些离子会出现无序分布,因而表面离子的存在会引起基质晶体场的变化,从而导致稀土离子发射的非均匀加宽<sup>[17]</sup>.

### 3.4. 上转换发光及敏化机理分析

在 Yb-Tm 共掺杂体系中,由于  $Yb^{3+}$  离子具有较大的吸收截面,且掺杂浓度较大,所以可以认为

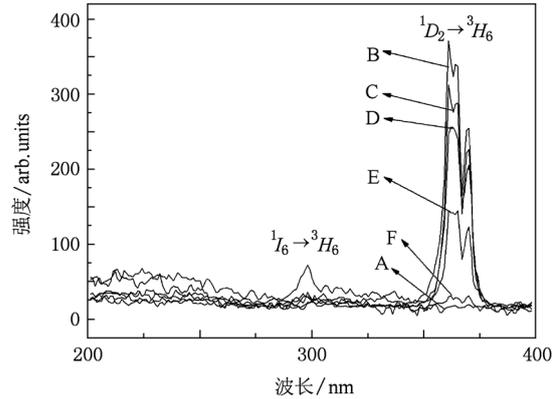


图 4  $Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  的紫外上转换发光光谱 ( $Yb^{3+} = A: 0\%, B: 2\%, C: 4\%, D: 6\%, E: 8\%, F: 10\%$ )

980 nm 激发波长仅被  $Yb^{3+}$  离子吸收. 因此本实验中,可能的上转换发光原理如图 5 所示. 首先,  $Yb^{3+}$  离子吸收 980 nm 的光,实现基态能级 ( ${}^2F_{7/2}$ ) 向激发态能级 ( ${}^2F_{5/2}$ ) 的跃迁. 然后在  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  之间发生三步能量转移过程, 1)  $Yb^{3+}: {}^2F_{5/2} + Tm^{3+}: {}^3H_6 \rightarrow Yb^{3+}: {}^2F_{7/2} + Tm^{3+}: {}^3H_5$ ; 2)  $Yb^{3+}: {}^2F_{5/2} + Tm^{3+}: {}^3F_4 \rightarrow Yb^{3+}: {}^2F_{7/2} + Tm^{3+}: {}^3F_2/{}^3F_3$ ; 3)  $Yb^{3+}: {}^2F_{5/2} + Tm^{3+}: {}^3H_4 \rightarrow Yb^{3+}: {}^2F_{7/2} + Tm^{3+}: {}^1G_4$ , 之后  ${}^1G_4$  能级上的离子向较低的能级跃迁,产生上转换发光. 因此,我们在 476 nm 和 487 nm 处能够观察到对应于  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁的明亮的蓝色上转换发光,同时也得到了较弱的对应于  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  的红色上转换发光. 在 Yb-Tm 能量传递过程中,由于  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ ):  ${}^1G_4 \rightarrow {}^1D_2$  ( $Tm^{3+}$ ) 之间有大的能级失配 (约  $3516 \text{ cm}^{-1}$ ), 导致向  ${}^1D_2$  能级跃迁的 Yb-Tm 能量传递过程不会发生. 因此,尽管在低浓度  $Tm^{3+}$  离子掺杂样品中,  $Tm^{3+}-Tm^{3+}$  粒子之间的相互作用极其微弱. 但是  ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$  ( $Tm^{3+}$ ):  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$  ( $Tm^{3+}$ ) 之间的能量传递过程仍然对  ${}^1D_2$  能级粒子数的积累起到了重要的作用. 最后,通过  $Yb^{3+}: {}^2F_{5/2} + Tm^{3+}: {}^1D_2 \rightarrow Yb^{3+}: {}^2F_{7/2} + Tm^{3+}: {}^1I_6$  使  ${}^1I_6$  能级获得粒子数积累. 从而产生 297 nm ( ${}^1I_6 \rightarrow {}^3H_6$ ) 和 363 nm ( ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ ) 的紫外上转换发射.

此外,通过图 3 和图 4,我们还可以观察到  $Tm^{3+}$  的上转换发光效率随  $Yb^{3+}$  浓度的变化. 当  $Yb^{3+}$  浓度逐渐增大时,一方面导致样品对 980 nm 抽运光的吸收增加,另一方面则使  $Tm^{3+}$  与  $Yb^{3+}$  之间的距离减小,有效增强了离子间的能量转移,从而使  $Tm^{3+}$  离子得到更多光子,跃迁到激发态能级

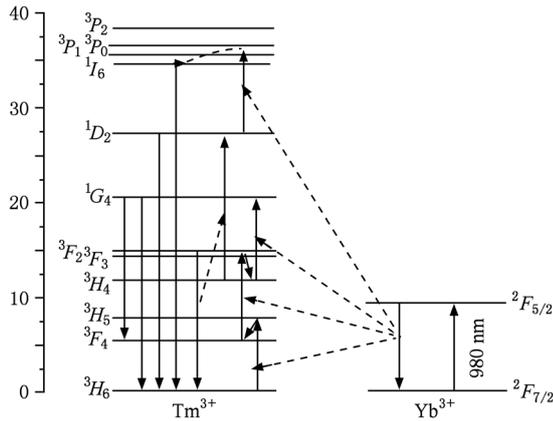


图5 980 nm 激光器激发下 Yb<sup>3+</sup> - Tm<sup>3+</sup> 的上转换发光原理图

<sup>3</sup>H<sub>5</sub>, 并进一步跃迁至更高激发态<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级的概率增加, 于是上转换发光效率增强. 但是, 随着 Yb<sup>3+</sup> 浓度的继续增大, 基质中离子之间的距离进一步减小, 离子间的相互作用增强, 导致 Yb<sup>3+</sup> 激发态能级寿命缩短, 这减小了能够转移给 Tm<sup>3+</sup> 离子<sup>3</sup>H<sub>5</sub> 能级的能量. 另外, 过高的 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度可能会造成“离子对”或“团簇”的出现. 这也使得能够起到敏化作用并与 Tm<sup>3+</sup> 发生直接能量传递的粒子数目减少. 这两个方面都减小了 Tm<sup>3+</sup> 跃迁至更高能级的概率, 导致上转换发光效率出现降低. 尤其是当 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度进一步增加时, 上转换发光强度急剧降低. 在图 1 的 XRD 图谱中, 并没有发现 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰, 说明 Yb<sup>3+</sup> 离子能均匀分散于基质晶格中. 所以此时发光强度的急剧降低是由于随着 Yb<sup>3+</sup> 浓度的进一步增加, 使得每个 Tm<sup>3+</sup> 离子周围的具有较短能级寿命的 Yb<sup>3+</sup> 离子数目增加, 此时不但减少了 Yb<sup>3+</sup> 到 Tm<sup>3+</sup> 的能量传递, 反而发生了 Tm<sup>3+</sup> 到 Yb<sup>3+</sup> 的反向能量传递. 使得发光强度进一步减弱. Noginov 等曾经预测, 反向能量传递<sup>1</sup>G<sub>4</sub>(Tm<sup>3+</sup>) + <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>) → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>(Tm<sup>3+</sup>) + <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>) 能够导致能级发生荧光猝灭<sup>[18]</sup>. 这与我们在图中观察到的“当 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为 10% 时, 相应的荧光峰几乎消失, 甚至达到了与不掺杂样品可比的程度”的结果是相一致的.

在上转换过程中, 上转换荧光强度 I<sub>up</sub> 和激发功率 I<sub>IR</sub> 服从如下规律: I<sub>up</sub> ∝ I<sub>IR</sub><sup>n</sup>, 此处, n = 2, 3, ... 在解释上转换荧光时, 通常认为, n 为上转换发光过程中跃迁到激发态所需要的抽运光子数目. 它决定了上转换荧光强度与激发功率的对数关系曲线的斜率. 在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup> (2%), Tm<sup>3+</sup> 的荧光光谱中, 487 nm

的蓝光, 650 nm 的红光以及 363 nm 的紫外发光与激发功率之间的对数关系如图 6 所示.

为了能更精确计算出各上转换发光峰的光子数, 我们采用最小二乘法做拟合曲线: log I<sub>up</sub> = I<sub>0</sub> + n log I<sub>IR</sub> (I<sub>0</sub> 为常数), 将数据带入, 得 n 值, 即为上转换发光与激发功率对数关系曲线的斜率. 从计算结果以及图 6 可以看到, 在 363 nm, 487 nm 以及 650 nm 处 n 值分别为 3.91, 2.45, 2.31. 说明 363 nm 的紫外发光是四光子上转换过程, 而 487 nm 的蓝光和 650 nm 的红光都为三光子上转换发光.

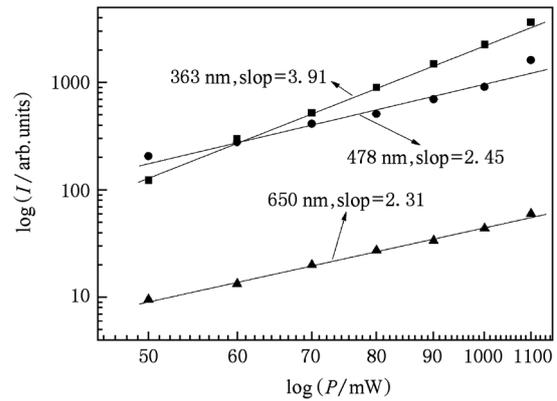


图6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup> (2%), Tm<sup>3+</sup> 的上转换发光与激发功率的对数关系图 (slop 为斜率)

通过图 6 得到的 n 值, 我们对上转换发光机理做进一步的讨论. 由前面的发光原理分析可知, <sup>1</sup>G<sub>4</sub> (Tm<sup>3+</sup>) 能级为三步能量传递, 其量子密度 ρ(<sup>1</sup>G<sub>4</sub>) 可以表示为<sup>[19]</sup>

$$\begin{aligned} \rho(^1G_4)_{Yb-Tm} &\propto f \cdot \rho[^2F_{5/2}(Yb^{3+})] \cdot \rho[^3H_4(Tm^{3+})] \\ &\propto f \cdot \rho[^2F_{5/2}(Yb^{3+})]^3 \cdot \rho[^3H_6(Tm^{3+})] \\ &\propto f \cdot P^3 \cdot \rho_0(Yb^{3+})^3 \cdot \rho_0(Tm^{3+}), \quad (1) \end{aligned}$$

此处, P 为 980 nm 激发光源的抽运功率, ρ<sub>0</sub>(Yb<sup>3+</sup>) 和 ρ<sub>0</sub>(Tm<sup>3+</sup>) 分别代表掺杂 Yb<sup>3+</sup> 离子和 Tm<sup>3+</sup> 离子的浓度, f 为包括 Tm<sup>3+</sup> 之间的交叉弛豫, 测量效率, 光栅路径的校准等在内的影响因素. 从该公式的理论分析我们知道, ρ(<sup>1</sup>G<sub>4</sub>) 能级的上转换发光是三光子过程, 这与我们实验得到的结果能够很好地符合. 而对于<sup>1</sup>D<sub>2</sub> (Tm<sup>3+</sup>) 能级的量子布局, 由上转换发光机理可知<sup>3</sup>F<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> (Tm<sup>3+</sup>) 和<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>D<sub>2</sub> (Tm<sup>3+</sup>) 之间的能量传递过程仍然是<sup>1</sup>D<sub>2</sub> 能级粒子数积累的重要途径, 用公式表示为

$$\begin{aligned} \rho(^1D_2)_{Tm-Tm} &\propto f \cdot \rho[^3F_2(Tm^{3+})] \cdot \rho[^3H_4(Tm^{3+})] \\ &\propto f \cdot \rho[^3H_4(Tm^{3+})]^2 \end{aligned}$$

$$\propto f \cdot \{\rho[{}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})]^2 \cdot \rho[{}^3H_6(\text{Tm}^{3+})]\}^2$$

$$\propto f \cdot P^4 \cdot \rho_0(\text{Yb}^{3+})^4 \cdot \rho_0(\text{Tm}^{3+})^2. \quad (2)$$

这与图 6 中  $n = 3.91$  的四光子上转换过程是一致的。

#### 4. 结 论

本文以柠檬酸为燃烧剂,通过溶胶-凝胶燃烧法制备出了  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  纳米材料. 通过 XRD 及

TEM 分析可知,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的引入没有引起明显的晶格畸变及颗粒大小的变化. 在 980 nm 激发光的照射下,得到了可见及紫外上转换发光光谱,并通过测量发光强度随抽运功率的变化曲线,指出样品的蓝色和红色上转换发光为三光子过程,而紫外上转换发光则为四光子过程. 通过分析敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  离子对上转换发光材料发光性能的影响表明,敏化剂离子的引入能够极大的提高材料的发光性能,且最佳掺杂浓度为 2mol%.

- [1] Wang Y, Qin W P, Di W H, Zhang J S, Cao C Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3300
- [2] Dai S X, Yang J H, Liu Z P, Wen L, Hu L L, Jiang Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 0729 (in Chinese) [戴世勋、杨建虎、柳祝平、温磊、胡丽丽、姜中宏 2003 物理学报 **52** 0729]
- [3] Qin G S, Qin W P, Wu Ch F, Huang Sh H, Zhao D, Zhang J S, Lu S Z 2004 *Opt. Commun.* **242** 215
- [4] Liu M, Wang S W, Zhang J, An L Q, Chen L D 2007 *Opt. Mater.* **30** 370
- [5] Gan Z S, Yu H, Li Y M, Wang Y N, Chen H, Zhao L J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5699 (in Chinese) [甘棕松、余华、李妍明、王亚楠、陈晖、赵丽娟 2008 物理学报 **57** 5699]
- [6] Wei X J, Liu Y H, Chen D D 2006 *Prog. Phys.* **26** 0168 (in Chinese) [魏新姣、刘粤惠、陈东丹 2006 物理学进展 **26** 0168]
- [7] Xu D Y, Zang J C 2001 *J. Synth. Cryst.* **30** 0203 (in Chinese) [徐东勇、臧竞存 2001 人工晶体学报 **30** 0203]
- [8] Meng C, Meng G Z, Song Z F 2001 *Spectros. Spect. Anal.* **21** 142 (in Chinese) [孟超、孟广政、宋增福 2001 光谱学与光谱分析 **21** 142]
- [9] Lv Q, Zhao L C, Guo F Y, Li M C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4030
- [10] Chen G Y, Liu Y, Zhang Z G, Aghahadi B, Somesfalean G, Sun Q, Wang F P 2007 *Chem. Phys. Lett.* **448** 127
- [11] Ostermayer F W, vanderZiel J P, Marcos H M, VanUitert L G, Geusic J E 1971 *Phys. Rev. B* **3** 2698
- [12] Johnson L F, Guggenheim H J, Rich T C, Ostermayer F W 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 1125
- [13] Huang S H, Lai S T, Lou L, Jia W Y, Yen W M 1981 *Phys. Rev. B* **24** 59
- [14] Aleksandrovsky A S, Gudim I A, Krylov A S, Malakhovskii A V, Temerov V L 2010 *J. Alloys. Compd.* **496** L18
- [15] Zang J C, Xu D Y, Zou Y L 2001 *J. Rare. Earth* **19** 0611 (in Chinese) [臧竞存、徐东勇、邹玉林 2001 中国稀土学报 **19** 0611]
- [16] Patra A, Saha S, Alencar M 2005 *Chem. Phys. Lett.* **407** 477
- [17] Liu H Q, Wang L L, Xiao J W 2006 *Mater. Rev.* **11** 47 (in Chinese) [刘晃清、王玲玲、肖经纬 2006 材料导报 **11** 47]
- [18] Noginov M A, Curley M, Venkateswarlu P, Williams A, Jenssen H P 1997 *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 2126
- [19] Chen X B 2007 *J. Opt. Soc. Am. B* **24** 965

# Visible and ultraviolet upconversion luminescences of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanomaterials<sup>\*</sup>

Li Tang-Gang Liu Su-Wen<sup>†</sup> Wang En-Hua Song Ling-Jun

(Key Laboratory of Processing and Testing Technology of Glass & Functional Ceramics of Shandong Province,  
Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

(Received 25 September 2010; revised manuscript received 7 October 2010)

## Abstract

The  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  nanomaterials are prepared by a combustion method. The sample is excited by 980 nm, thereby producing a bright blue emission transition peak (476 nm and 487 nm) and a weak red emission peak (about 650 nm) that can be clearly observed. More important two ultraviolet emission peaks  $^1I_6 \rightarrow ^3H_6$  (~297 nm) and  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  (~363 nm) are found. In addition, the change of upconversion emission intensity dependent on the  $\text{Yb}^{3+}$  concentrations was recorded and the possible causes are discussed. Finally, the pump energy dependences of the emission intensity are investigated. The results show that blue and red emissions originate from a three-photon process and ultraviolet emission peak (363 nm) takes its source at a four-photon process.

**Keywords:**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ , upconversion spectrum, sensitization, ultraviolet luminescence

**PACS:** 32.30.Jc, 31.10.+z, 42.70.-a

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50872076) and University Innovation Programme of Jinan (Grant Nos. 200906042).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: liusw@sdli.edu.cn