

Analysis of upconversion luminescence from Yb^{3+} , Er^{3+} co-doped SrMoO_4

Jun Ho Chung, Tae Hyung Heo, Jeong Hoon Lee, Sang Yeop Lee, Suk Hyun Kang, So Yeon Kim, Sae Am Kim, Bong Geun Choi and Kwang Bo Shim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received September 12, 2012)

(Revised September 25, 2012)

(Accepted October 5, 2012)

Abstract Yb^{3+} , Er^{3+} co-doped SrMoO_4 ($\text{SrMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) specimens have been successfully synthesized via the complex citrate-gel method and their structural and optical properties were investigated in detail. Under 980 nm excitation, $\text{SrMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ UC phosphors have been emitted strong green luminescence at 530 and 550 nm with weak red emission around 670 nm corresponding to the intra 4f transitions of Er^{3+} ($^4\text{F}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) \rightarrow Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2}$). The optimal doping concentrations of Er^{3+} and Yb^{3+} ions were verified to 2/16 mol% and a possible upconversion mechanism depending on pump power dependence is studied in detail.

Key words $\text{SrMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, upconversion (UC) luminescence, upconversion mechanism

Yb^{3+} 와 Er^{3+} 이온이 동시 도핑 된 SrMoO_4 에서 발생하는 업컨버전 현상에 대한 분석

정준호, 허태형, 이정훈, 이상엽, 강석현, 김소연, 김새암, 최봉근, 심광보[†]

한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

(2012년 9월 12일 접수)

(2012년 9월 25일 심사완료)

(2012년 10월 5일 게재확정)

요약 본 연구에서는 complex citrate-gel method를 이용하여 Yb^{3+} , Er^{3+} 이온이 동시 도핑 된 SrMoO_4 ($\text{SrMoO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$)를 성공적으로 합성하였으며, 그 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 980 nm의 근적외선 여기 광 하에서 상기 분말은 530 및 550 nm 부근의 강한 녹색 방출과 670 nm 부근에서의 약한 적색 방출은 Er^{3+} 이온 내의 intra 4f transition Er^{3+} ($^4\text{F}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) \rightarrow Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2}$)에 의한 현상임을 확인하였다. 또한, Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온의 최적 도핑 농도는 각각 2/16 mol%로 조사되었으며 그에 따른 형성 가능한 upconversion 메커니즘에 대하여 논의하였다.

1. 서론

태양전지, 바이오 라벨링(bio-labeling), 차세대 3D 디스플레이, laser 재료 및 광학 증폭기 등과 같이 다양한 분야에서 희토류(RE)가 도핑 된 upconversion(UC) 형광체가 큰 주목을 받고 있다[1-5]. 수많은 RE 이온들이 UC 물질에서의 발광 센터로써 연구되고 있으며, 그 중 UC 형광을 발생시키기 위한 다양한 에너지 레벨을 가지고 있으면서도, 다른 RE 이온들에 비하여 높은 농도에

서 켄칭(concentration quenching) 현상이 발생하는 Er^{3+} 이온이 가장 널리 연구되어 지고 있다[6, 7]. 그러나 Er^{3+} 이온은 980 nm의 여기 하에서 매우 낮은 흡수단면적(absorption cross-section)을 가지고 있기 때문에 Er^{3+} 이온만이 도핑 된 물질에서는 UC 방출 세기와 효율이 매우 낮다[8]. 이러한 문제점을 극복하고 UC 방출 세기 및 효율을 증대시키기 위하여 980 nm에서 매우 높은 흡수단면적을 지니며, Er^{3+} 이온과 바닥 준위와 여기 준위 간의 에너지 갭의 오버랩 되어 멀티 포톤 프로세스(multi photon process)를 통한 효율적인 에너지 전이가 가능한 Yb^{3+} 이온을 동시 도핑하는 연구가 활발히 진행되고 있다[8, 9].

또한, 높은 효율의 UC 형광체를 얻기 위해서는 모체

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

재료(host material)의 선택 역시 매우 중요하다. 그 이유는 포논 진동에 의하여 발생하는 비방사 전이 및 재료마다 각기 달리 형성되는 crystal field에 따라 방출하는 빛의 색 및 영역이 달라지기 때문이다[10]. 현재 연구되는 주요 UC 형광 모체 재료로써는 할라이드(halides)[11], 글래스(glasses)[12] 및 칼코게나이드(calcogenide)[13] 등이 있으나, 높은 제조 원가, 화학 및 기계적 안정성이 낮아 쉽게 분해가 일어난다는 단점을 지니고 있어 산업적인 응용에 제한을 받아 왔다. 그리하여 최근 화학적, 기계적, 열적으로 안정하여 산업적 응용이 가능한 금속 산화물(metal oxide)이 UC 형광 모체 재료로써 주목받고 있다[14].

금속 몰리브데이트(metal molybdate)는 scheelite 계열의 물질로써 photoluminescence(PL) 및 전기광학적(electro-optics) 특성이 우수하여 다양한 분야에 응용잠재력을 지닌 무기 재료이다[15]. 그 중 SrMoO_4 는 Sr^{2+} 이온이 주위 산소 이온과 4배위(tetrahedral)를 이루고 있고, Mo^{6+} 이온은 8배위(polyhedral) 형태로 존재하고 있는 구조로써[16, 17], 열 안정성 및 화학적 안정성이 매우 높다. 또한, Mo^{6+} 이온은 6개의 높은 전하와 작은 이온 반지름으로 인하여 발생하는 분극 현상으로 인하여 도핑된 희토류 이온 내에서 형성되는 결정장의 슈타르크 에너지 분열(Stark energy splitting)을 강화 시킨다는 장점이 있어 있으며[18, 19], 같은 계열의 물질인 CaMoO_4 를 모체로 이용한 UC 형광체는 강한 green을 발생시켰다[20]. 그러므로 SrMoO_4 역시 훌륭한 UC 모체가 될 것이라고 기대된다.

본 논문에서는 complex citrate-gel법을 이용하여 Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온이 동시 도핑된 $\text{SrMoO}_4(\text{SrMoO}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+})$ 를 합성하였으며, 이에 따른 구조적 특성 및 UC 형광 특성을 분석하였다. 또한, 최적의 Er^{3+} 및 Yb^{3+} 도핑 농도를 확인하였으며, 이에 따른 가능한 UC 메커니즘에 대해서도 상세히 기술하였다.

2. 실험방법

$\text{SrMoO}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 의 합성을 위하여 microwave 처리를 첨가한 citrate gel 법을 사용하였다[20, 21]. Strontium acetate hemihydrate($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, Wako), ammonium paramolybdate($(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24}$, Alfa Aesar), erbium nitrate hydrate($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 및 ytterbium nitrate hydrate($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)를 금속 양이온으로 사용하였으며, D.I water와 citric acid($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Alfa Aesar)가 solvent 및 chelating agent로 사용되었다.

우선, Er^{3+} 의 도핑 농도가 UC 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Yb^{3+} 이온을 8 mol%로 고정하고, Ca_{1-x}

$(\text{Er}_x + \text{Yb}_{0.08})\text{MoO}_4$ 에서 Er^{3+} 의 양을 $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ 로 변화하여 합성하였다. 한편, Yb^{3+} 의 농도 변화에 따른 특성의 변화를 확인하기 위하여 Er^{3+} 를 2 mol%로 고정한 후, $\text{Ca}_{1-y}(\text{Er}_{0.02} + \text{Yb}_y)\text{MoO}_4$, $y = 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$ 로 변화하여 제작하였다.

얻어진 용액을 약 10분간 100°C 에서 교반하여 점성을 띄게 한 후, microwave를 2분간 처리, 1분간 냉각하는 과정을 10회 반복하여 gel을 형성시켰고, gel 상태의 용액을 250°C , 24시간의 열처리를 통하여 수분 및 유기물을 제거하여 건조된 초기 분말을 얻어내었으며, 이 분말을 600°C 의 온도에서 3시간 동안 하소하였다.

제작된 분말의 상 분석을 위하여 X선 결정 분석기(XRD, D/MAX2C, Rigaku, Japan)을 통하여 분말의 상을 분석하였고, 상온에서 980 nm의 여기 광을 조사하였을 때 발생하는 형광 특성 분석을 위해 photoluminescence(PL, LS-55, Perkin Elmer, USA) 분석을 시행하였다. 또한, UC 메커니즘 분석을 위하여, 방사 에너지를 20 W~110 W로 다르게 하여 pump power dependence를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Er^{3+} 이온의 도핑 농도를 2 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온의 도핑 농도를 0~16 mol%로 다르게 한 후 600°C 에서 3시간 동안 하소하여 얻어진 분말의 상분석 그래프이다. 얻어진 분말들의 XRD 패턴은 Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온의 도핑에 따른 2차상이 검출되지 않았으며, 합성된 분말 모두 JCPDS No. 08-0482와 일치하는 SrMoO_4 상이 얻어지는 것으로 확인되었으며, 이는 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 이온

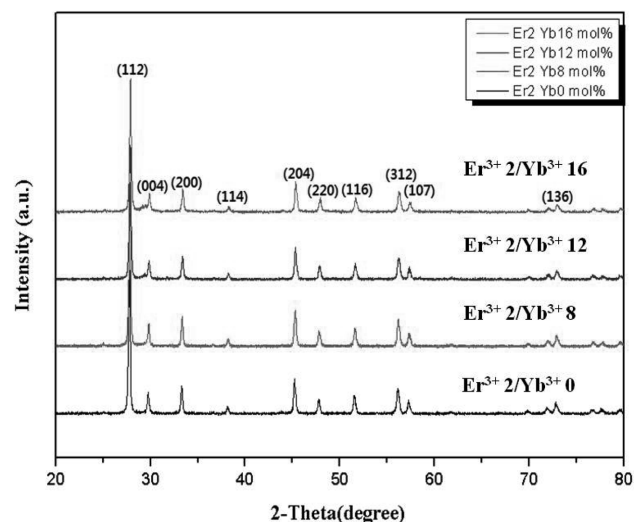


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Er^{3+} , Yb^{3+} co-doped SrMoO_4 with the variation of Yb^{3+} concentrations.

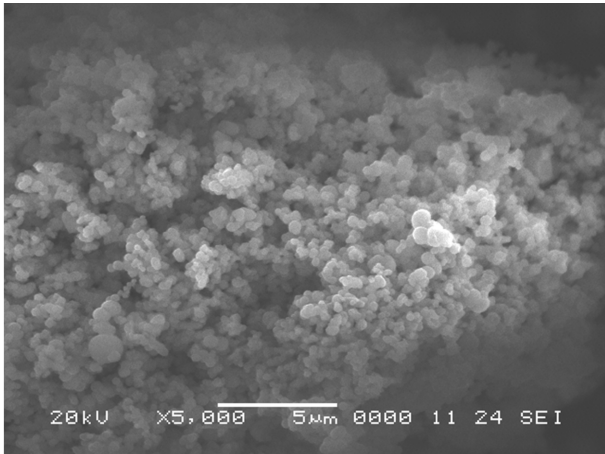


Fig. 2. SEM images of Er³⁺/Yb³⁺ (2/16 mol%) co-doped SrMoO₄ powders.

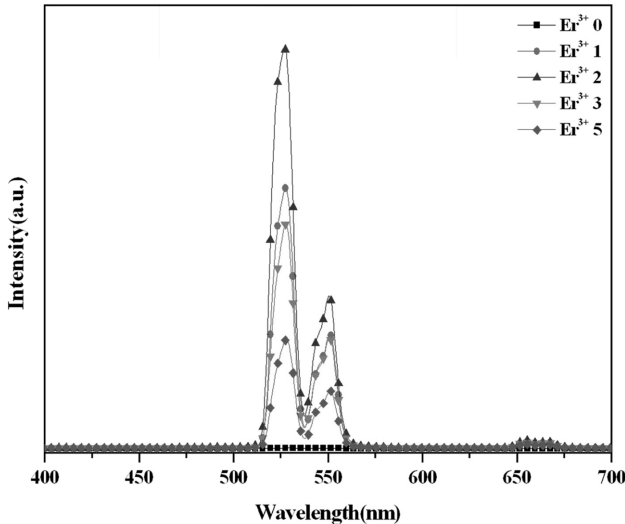


Fig. 3. Photoluminescence spectra of Er³⁺, Yb³⁺ co-doped SrMoO₄ with the variation of Er³⁺ concentrations.

의 도핑 농도가 2/16 mol%까지 증가한 경우에도 SrMoO₄ 단일 상이 형성되었음을 알 수 있다.

Er³⁺/Yb³⁺를 co-doping하여 morphology 및 particle size에 미치는 영향을 분석하기 위해서 600°C에서 하소 한 powder의 SEM image를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이, 수백 nm 크기의 particle 들이 균일하게 나타나며, 대체적으로 구형의 particle 들이 관찰된다.

Fig. 3은 980 nm의 여기 광 하에서 Yb³⁺의 도핑 농도를 8 mol%로 고정한 후 Er³⁺의 도핑 농도를 0~5 mol%로 변화시켜 얻어진 photoluminescence 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보이는 바와 같이 Er³⁺ 및 Yb³⁺가 도핑 된 SrMoO₄ 분말은 530 및 550 nm 부근에서 강한 녹색 방출이 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 670 nm 부근에서 약한 적색 방출이 함께 나타나는 것을 볼 수

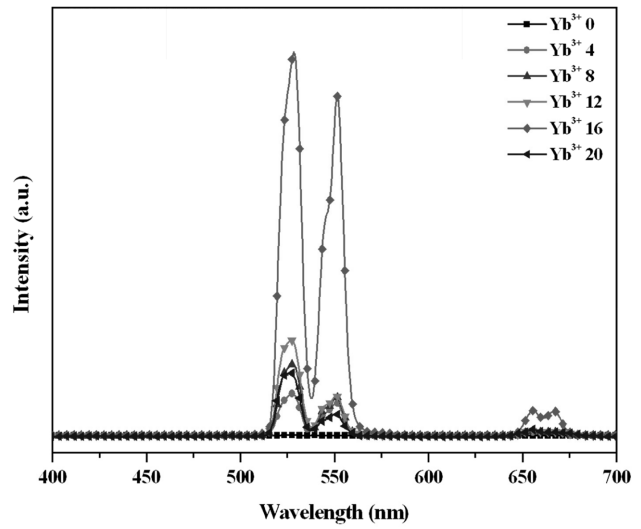


Fig. 4. Photoluminescence spectra of Er³⁺, Yb³⁺ co-doped SrMoO₄ with the variation of Yb³⁺ concentrations.

있다. 녹색 및 적색 방출은 Er³⁺의 도핑 농도가 0~2 mol%까지 증가할 때 함께 증가하는 것으로 확인되며, 2 mol%가 초과되면서 빛들의 방출 세기가 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 4에 Er³⁺의 도핑 농도를 2 mol%로 고정한 후 Yb³⁺ 이온의 도핑 농도를 0~20 mol%로 변화시켜 얻어진 photoluminescence를 나타내었다. Fig. 2의 결과와 마찬가지로 530 및 550 nm의 강한 녹색 발광 현상과 670 nm의 약한 적색 발광 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있으며, Yb³⁺의 도핑 농도가 0~16 mol%로 증가할 수록 모든 발광 세기가 함께 증가하는 것이 확인되나, 16 mol%가 초과 되면서 감소하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3 및 Fig. 4에서 보이는 바와 같이 SrMoO₄: Yb³⁺/Er³⁺에서 발생하는 UC 현상은 3가지로 확인된다. (1) ⁴H_{11/2} → ⁴I_{15/2}의 전이로 인한 530 nm 부근의 녹색 UC 방출, (2) ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}의 전이로 인해 발생하는 550 nm 부근의 녹색 UC 방출 및 (3) ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}의 전이로 형성되는 약한 적색 방출이다[22]. 이러한 현상들은 Er³⁺ 이온 내부의 4f-4f 전이에 의한 방출 현상으로 알려져 있다[23]. 또한, 그래프에 나타난 것처럼 530, 550 nm에서의 녹색 방출과 670 nm 부근의 적색 방출은 Er³⁺/Yb³⁺의 도핑 농도가 각각 2/16 mol%를 초과하게 되면 방출 세기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 농도 퀸칭 현상(concentration quenching effect)에 의하여 발생하게 된다[24]. 이 현상은 Er³⁺과 Yb³⁺ 이온의 도핑 농도가 증가함에 따라 격자 수축에 따른 Er³⁺와 Yb³⁺ 사이의 거리가 줄어들게 되고, 이에 따라 이온 간의 energy interaction 등의 비방사 전이(non-radiative energy transfer)가 초래되기 때문으로 사료된다. 위의 결과를 바탕으로 Yb³⁺ 및 Er³⁺ 이온의 최적 도핑 농도는

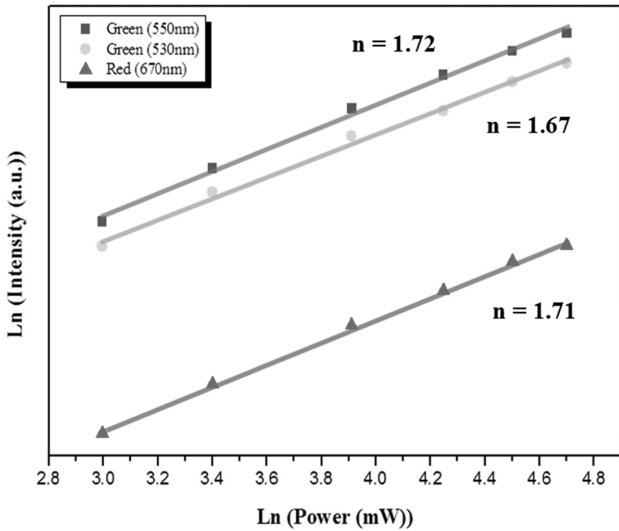


Fig. 5. Power dependence of the upconversion emission intensities of Er³⁺/Yb³⁺ (2/16 mol%) co-doped SrMoO₄ with the range of 20~110 mW.

각각 2/16 mol%인 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 Er³⁺/Yb³⁺의 도핑 농도가 2/16 mol%인 SrMoO₄ 분말에 여기 광의 세기를 다르게 하여 얻어진 pump power dependence를 나타낸 결과이다. 일반적으로 UC 발광 세기는 아래의 식과 같이 여기 광의 세기에 n 승에 비례한다[25].

$$(1) I_{vis} \propto P^n$$

I^{vis}는 UC 발광 세기를 나타내며, P는 여기 광의 세기 (mW) 그리고 n은 발광 준위로 여기 되기 위하여 필요한 흡수 광자(photon)의 수를 의미한다. Fig. 4에 나타난 것 처럼 530, 550 nm의 녹색 발광 및 670 nm 부근의 적색 발광의 계산된 n 값은 각각 1.67, 1.72, 1.71이다. 즉, 녹색 및 적색 UC 발광 모두 최소 2개의 광자를 흡수해야만 발광 준위로 여기 되어 빛을 발생시킬 수 있다는 것을 알 수 있으며, 이 결과를 토대로 녹색 및 적색 UC 발광은 모두 2 photon process에 의하여 발생된다는 것을 확인할 수 있다.

SrMoO₄: Yb³⁺/Er³⁺ 시편에서 발생할 수 있는 UC 메커니즘을 도식화하여 Fig. 6에 나타내었다. 직선은 photon 흡수에 의한 직접적인 여기를 의미하며, 점선은 에너지 전이(energy transfer, ET)에 의하여 발생하는 여기 현상 그리고 실선은 비방사 전이가 일어나는 과정을 표시하였다. 980 nm의 여기 광을 조사 할 경우, SrMoO₄: Yb³⁺/Er³⁺은 2가지 과정을 통하여 Er³⁺의 1차 여기 준위인 ⁴I_{11/2} 준위를 형성하게 된다. 첫 번째로는 Er³⁺ 이온이 980 nm의 여기 광자를 직접 흡수하여 ⁴I_{11/2} 준위를 형성시키는 ground state absorption(GSA) 현상이며, 두 번째로는 Yb³⁺ 이온의 980 nm의 광자를 흡수하여 형성된

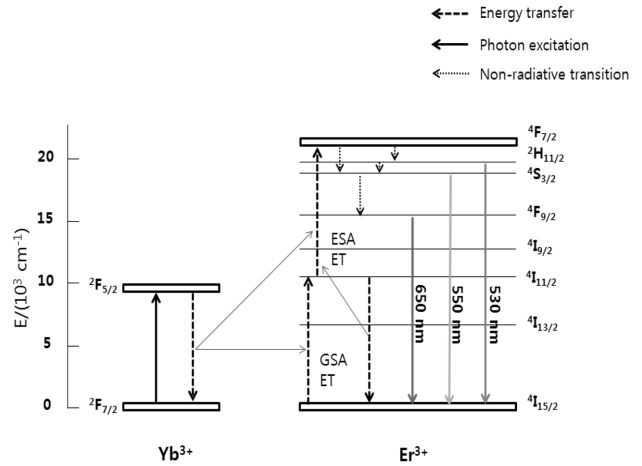


Fig. 6. Schematics of upconversion process in Yb³⁺, Er³⁺ co-doped SrMoO₄.

1차 여기 준위인 ²F_{7/2} 준위로부터 Er³⁺ 이온으로의 에너지 전이를 통하여 형성되는 ET UC 현상이다(Er³⁺: ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2}, Yb³⁺: ²F_{7/2} → ²F_{5/2}). 앞서 언급한 대로 Er³⁺ 이온의 경우, 980 nm의 여기 광에 대한 흡수단면적이 매우 작기 때문에 GSA에 의한 UC 효율은 낮다고 알려져 있어, Yb³⁺ 이온으로 부터의 ET를 통한 여기 준위의 형성이 보다 많이 일어나게 된다. 이후, 녹색 발광을 위하여 ⁴I_{11/2} level에서 ⁴F_{7/2} level로의 여기 과정은 아래의 3가지 process와 관계한다[26-28].

- (2) ESA: ⁴I_{11/2} + a photon (980 nm) → ⁴F_{7/2}
- (3) ET: ²F_{5/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{11/2} (Er³⁺) → ²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴F_{7/2}(Er³⁺)
- (4) CR (cross relaxation): ⁴I_{11/2}(Er³⁺) + ⁴I_{11/2}(Er³⁺) → ⁴F_{7/2}(Er³⁺) + ⁴I_{15/2}(Er³⁺)

위의 나타낸 3가지 process를 통하여 ⁴I_{11/2} 준위는 ⁴F_{7/2} 준위로 여기되며, ⁴F_{7/2} 준위는 낮은 생존 시간(life time)에 의해 아래 준위인 ²H_{11/2} 및 ⁴S_{3/2} 준위로 비방사 전이를 통하여 이동하게 된다. 그 결과, 위의 3가지 process는 530 및 550 nm 부근의 녹색 UC 현상을 발생시킬 수 있다. 게다가, ⁴S_{3/2} 준위는 부분적으로 ⁴I_{13/2} + ⁴S_{3/2} → ⁴I_{9/2} + ⁴I_{9/2}의 cross relaxation 과정을 통하여 ⁴I_{9/2} 준위로 이동할 수 있다. Fig. 2 및 3에서 본 것과 같이 UC 발광 현상은 주로 530(⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2}) 및 550 nm(⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2})에서 발생하는 녹색 발광 현상이 나타난다. 적색 발광의 세기는 녹색에 비하여 매우 약하게 나타나며, 이것은 Er³⁺의 ⁴I_{13/2} 준위의 낮은 흡수 단면적에 의한 것이며, Er³⁺의 에너지 준위들 사이에서 발생하는 빠른 multi-phonon relaxation에 의한 현상으로 사료된다[29, 30]. 또한, Yb³⁺의 도핑 농도가 증가함에 따라 녹색 발광이 적색에 비하여 큰 폭으로 증가하는 것은 ETU 과정을 통하여 ⁴I_{11/2} 준위로부터 ⁴F_{7/2} 준위로의 형성이 잘 이루어

어지기 때문이며, 이것의 크기가 ⁴I_{11/2} 준위로부터 ⁴I_{13/2} 준위로의 비방사 전이 에너지에 비하여 매우 크기 때문에 발생하는 것이다[28-30].

4. 결 론

Complex citrate-gel method를 이용하여 SrMoO₄: Yb³⁺/Er³⁺ UC 형광체를 성공적으로 제조하였다. 980 nm의 여기 광 아래에서, 합성된 SrMoO₄: Yb³⁺/Er³⁺ UC 형광체는 670 nm 부근에서의 약한 적색 발광과 더불어 530 및 550 nm에서의 강한 녹색 발광 현상을 나타냈다. 또한, UC 현상을 발생시키는 Er³⁺ 및 Yb³⁺ 이온의 최적 도핑 농도는 2/16 mol%로 확인되었다. 적색 UC 발광의 세기는 녹색 발광에 비하여 매우 약하게 나타나며, 이것은 Er³⁺의 ⁴I_{13/2} 준위의 낮은 흡수 단면적에 의한 것으로 사료되며, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 전이에 의해 발생하는 녹색 발광과 ²F_{7/2} → ⁴I_{15/2} 전이에 의해 발생하는 적색 발광 모두 2 photon process에 의하여 일어나는 것임을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] T. Trupke, M.A. Green and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by the up-conversion of sub-band-gap light", *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6.
- [2] B. Henke, B. Ahrens, J.A. Johnson, P. Miclea and S. Schweizer, "Upconverting glasses for high-efficiency solar cells", *SPIE Newsroom* (2009).
- [3] D.K. Chatterjee, A.J. Rufaihah and Y. Zhang, "Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals", *Biomaterials.* 29 (2008) 937.
- [4] F. Wang and X. Liu, "Upconversion multicolor fine-tuning: Visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF₄ nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5642.
- [5] E. Garskaite, M. Lindgren, M. Einarsrud and T. Grande, "Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique", *J. Eu. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1707.
- [6] T. Danger, J. Koetke, R. Brede, E. Heumann and G. Huber, "Spectroscopy and green upconversion laser emission of Er³⁺ doped crystals at room temperature", *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1413.
- [7] Q. Sun, X. Chen, Z. Liu, F. Wang, Z. Jiang and C. Wang, "Enhancement of the upconversion luminescence intensity in Er³⁺ doped BaTiO₃ nanocrystals by codoping with Li⁺ ions", *Journal of Alloys and Compounds.* 509 (2011) 5336.
- [8] F. Vetrone, J. Boyer, J. Capobianco, A. Speghini and M. Bettinelli, "Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃: Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals", *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 661.
- [9] R.H. Page, K.I. Schaffers, P.A. Waide, J.B. Tassano, S.A. Payne and W.F. Krupke, "Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium", *J. Opt. Soc. Am. B.* 15 (1998) 996.
- [10] A.J. Garcia-Adeva, "Spectroscopy, upconversion dynamics, and applications of Er³⁺ doped low-phonon materials", *Journal of Luminescence.* 128 (2008) 697.
- [11] M.S. Wickleder, P. Egger, T. Riedener, N. Furer, H.U. Güdel and J. Hulliger, "Synthesis and crystal structure of the new ternary halide series Ba₂MCl₇ (M = Gd-Yb, Y) containing the highly efficient up-conversion material Ba₂ErCl₇", *Chem. Mater.* 8 (1996) 2828.
- [12] R.K. Verma, D.K. Rai and S.B. Rai, "Investigation of structural properties and its effect on optical properties: Yb³⁺/Tb³⁺ codoped in aluminum silicate glass", *Journal of Alloys and Compounds.* 509 (2011) 5591.
- [13] A. Tverjanovich, Ya.G. Grigoriev, S.V. Degtyarev, A.V. Kurochkin, A.A. Man'shina and Yu.S. Tver'yanovich, "Up-conversion fluorescence in Er-doped chalcogenide glasses based on GeS₂-Ga₂S₃ system", *Journal of Non-Crystalline Solids.* 286 (2001) 89.
- [14] D.H. Kim, J.H. Ryu, J.H. Chung, K.B. Shim and S.Y. Cho, "Green upconversion luminescence of Li⁺/Er³⁺/Yb³⁺ tridoped CaWO₄ and effects of Er³⁺ concentration", *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) J345.
- [15] G. Xing, Y. Li, Y.L. Li, Z. Wu, P. Sun, Y. Wang, C. Zhao and G. Wu, "Morphology-controllable synthesis of SrMoO₄ hierarchical crystallites via a simple precipitation method", *Materials Chemistry and Physics.* 127 (2011) 465.
- [16] X. Li, L. Guan, M. Sun, H. Liu, Z. Yang, Q. Guo and G. Fu, "Luminescent properties of Dy³⁺ doped SrMoO₄ phosphor", *Journal of Luminescence.* 131 (2011) 1022.
- [17] X. Li, Z. Yang, L. Guan and Q. Guo, "A new yellowish green luminescent material SrMoO₄: Tb³⁺", *Materials Letters* 63 (2009) 1096.
- [18] J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, J.A. Varela, P.S. Pizani and E. Longo, "SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties", *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 632.
- [19] J. Liu, J. Ma, B. Lin, Y. Ren, X. Jiang, J. Tao and X. Zhu, "Room temperature synthesis and optical properties of SrMoO₄ crystallites by w/o microemulsion", *Ceramics International* 34 (2008) 1557.
- [20] J.H. Chung, J.H. Ryu, J.W. Eun, J.H. Lee, S.Y. Lee, T.H. Heo, B.G. Choi and K.B. Shim, "Green upconversion luminescence from poly-crystalline Yb³⁺, Er³⁺ co-doped CaMoO₄", *J. Alloy. Compd.* 552 (2012) 30-34.
- [21] J.H. Chung, J.W. Eun, D.K. Oh, K.J. Kim, T.U. Hong, S.M. Jeong and K.B. Shim, "Transition of 12CaO·7Al₂O₃ electrical insulator to the permanent semiconductor using via thermo-chemical reduction treatment", *JKCGCT.* 20 (2010) 179
- [22] J.J. Li, L.W. Yang, Y.Y. Zhang, J.X. Zhong, Chang Q. Sun and P.K. Chu, "Pump-power tunable white upconversion emission in lanthanide-doped hexagonal NaYF₄

- nanorods”, *Optical Materials* 33 (2011) 882.
- [23] J.M.F. van Dijk and M.F.H. Schuurmans, “On the non radiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare-earth ions”, *J. Chem. Phys.* 78(9) (1983) 5317.
- [24] D. Yang, C. Li, G. Li, M. Shang, X. Kang and J. Lin, “Colloidal synthesis and remarkable enhancement of the upconversion luminescence of $\text{BaGdF}_5 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles by active-shell modification”, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 5923.
- [25] Y. Bai, Y. Wang, K. Yang, X. Zhang, G. Peng, Y. Song, Z. Pan and C. Wang, “The effect of Li on the spectrum of Er^{3+} in Li- and Er-Codoped ZnO nanocrystals”, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12259.
- [26] F. Auzel, “Upconversion and anti-stokes processes with f and d Ions in solids”, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139.
- [27] F. Wang and X. Liu, “Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals”, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 976.
- [28] G.Y. Chen, H.C. Liu, H.J. Liang, G. Somesfalean and Z.G. Zhang, “Enhanced multiphoton ultraviolet and blue upconversion emissions in $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ nanocrystals by codoping with Li^+ ions”, *Solid State Commun.* 196 (2008) 148.
- [29] S. Das, A.A. Reddy and G.V. Prakash, “Strong green upconversion emission from $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped KCaBO_3 phosphor”, *Chem. Phys. Lett.* 504 (2011) 206.
- [30] J.W. Eun, D. K. Oh, K.J. Kim, T.U Hong, S.M. Jeong, B.G. Choi and K.B. Shim “Thermal stabilizing effect of $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$ codoping into TiO_2 powder prepared by sol-gel method and its upconversion characteristic”, *JKCGCT* 20 (2010) 173.