

Upconversion luminescence from poly-crystalline Yb^{3+} , Er^{3+} co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ by simple solid state method

Suk Hyun Kang, Hyo Sang Kang, Hee Ae Lee and Kwang Bo Shim[†]

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received August 11, 2016)

(Revised August 17, 2016)

(Accepted August 19, 2016)

Abstract Up-conversion (UC) luminescence properties of polycrystalline $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors synthesized by a simple solid-state reaction method were investigated in detail. Used to 980 nm excitation (InfraRed area), $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ exhibited very weak red emissions near 650 and 670 nm, and very strong green UC emissions at 540 and 550 nm corresponding to the infra 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 optimum doping concentration of Er^{3+} , Yb^{3+} for highest emission intensity was determined by XRD and PL analysis. The $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (10.0/10.0 mol%) co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor sample exhibited very strong shiny green emission. A possible UC mechanism for $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ depending on the pump power dependence was discussed.

Key words Upconversion, $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, Two-photon process, Rare earth ion

Er^{3+} , Yb^{3+} 이온이 동시 도핑된 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 의 업컨버전 분석

강석현, 강효상, 이희애, 심광보[†]

한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

(2016년 8월 11일 접수)

(2016년 8월 17일 심사완료)

(2016년 8월 19일 게재확정)

요약 본 연구에서는 간단 고상합성법(solid state reaction method)을 이용하여 Yb^{3+} , Er^{3+} 이온이 동시도핑된 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$)를 성공적으로 합성하였으며, 결정구조 및 광학적 특성을 면밀히 분석하였다. 980 nm의 근적외선 레이저를 합성된 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 파우더에 조사하였을 때 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 분말은 540 및 550 nm 부근에서 강한 녹색 발광과 함께 650 및 670 nm 부근에서의 매우약한 적색 발광을 하였으며 이러한 업컨버전 발광 현상은 Er^{3+} 이온 내의 infra 4f transition에 의한 현상임을 확인할 수 있었다. 또한, Yb^{3+} 및 Er^{3+} 이온의 최적 도핑 농도는 각각 (10.0/10.0 mol%)로 확인되었으며, 그에 따른 upconversion 발광 메커니즘에 대하여 상세히 논의하였다.

1. 서론

태양전지(solar cell), 차세대디스플레이(3D-display), 바이오라벨링(biolabeling) 및 광학 장비(laser source)로서 희토류(Rare earth)가 도핑된 upconversion 재료에 대해 최근 연구가 활발히 진행되어지고 있다[1-5].

또한 Rare earth 이온들은 UC 발광에서의 가장 중요한 발광물질로서 수많은 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서도 UC 발광에서의 가장 중요한 특성인 energy level을 다양하게 보유하고 있으며, 또한 다른 Rare earth 이온들

에 비해 매우 높은 농도에서의 농도 켄칭(concentration quenching) 현상이 이루어지는 Er^{3+} 이온은 UC 발광의 이해와 더불어 매우 특성이 뛰어난 Rare earth 재료이다 [6, 7].

그러나 Er^{3+} 이온의 가장 취약한 특성인 980 nm의 레이저를 조사할 경우 낮은 흡수단면적(absorption cross section)으로 인하여 Er^{3+} 이온만을 단일물질로 도핑할 경우 UC 발광 특성과 효율이 매우 낮아지는 단점이 있다[8].

이러한 Er^{3+} 이온의 단점을 극복하기 위하여, 980 nm 레이저를 조사할 때 매우 높은 흡수단면적을 가지고 있으며, 또한 Er^{3+} 이온과 energy level이 매우 유사한 Yb^{3+}

[†]Corresponding author
E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

이온을 동시 도핑하여 rare earth 이온간의 멀티포톤프로세스를 통한 효율적인 UC 발광 연구가 활발하게 진행되고 있다[9,10].

가장 많이 사용되고 있는 UC host의 경우 fluoride 계열의 경우 반응물로서 HF가 잔존하게 되며 인체에 매우 유해하다는 연구 결과가 보고되었으며, 할로겐족[11] 원소의 특성상 매우 불안정한 재료이다. 또한 글래스[12, 13] 및 갈코게나이드[14] 등 여러 종류의 호스트들 역시 매우 불안정한 모체이다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 본 논문에서는 metal alloy로써 높은 물리적, 화학적 안정성을 보유하고 있는 scheelite 구조인 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 를 모체로서 사용하였다[15, 16].

본 논문에서는 간단한 고상법(simple solid state)을 이용하여 Er^{3+} 과 Yb^{3+} 이온이 동시 도핑된 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 분말을 합성에 성공하였다. 그리고, Er^{3+} 과 Yb^{3+} 의 최적 도핑농도를 확인했으며, 이에 따른 가능한 UC 메커니즘에 대하여서도 상세히 기술하였다.

2. 실험 방법

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 가 동시도핑된 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 의 합성을 위하여 simple solid-state reaction method를 사용하였다. 다양한 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 농도에서의 UC 형광특성을 조사하기 위하여 Er^{3+} 와 Yb^{3+} 의 농도를 변화시키면서 합성을 실시하였다. Raw material은 Na_2CO_3 (Kojundo Chemicals, 99.99%), MoO_3 (Kojundo Chemicals, 99.99%), Gd_2O_3 (Kojundo Chemicals, 99.99%), Yb_2O_3 (Kojundo Chemicals, 99.99%) and Er_2O_3 (Kojundo Chemicals, 99.99%) 분말을 정량적으로 측정하여 사용하였다. Raw material을 정량적으로 측정하여 첨가한 뒤 에탄올 베이스에서 24시간 동안 불밀링을 실시한 후, 750°C 에서 3시간 동안 소결을 실시하였다. 제작이 완료된 UC 파우더 분석은 X Ray Diffraction (XRD, D/MAX2C, Rigaku, Japan)로 합성된 파우더의 구조를 분석하였고, 상온에서 980 nm 레이저 다이오드를 조사하였을 때 발생하는 발광 특성을 분석하기 위하여 photoluminescence analysis(PL, LS-55, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 UC 발광 특성을 분석을 하였다. 마지막으로, UC 메커니즘을 면밀히 분석하기 위하여, 레이저 에너지를 약 20~110 W로 증가시키면서 pump power dependence를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 Er^{3+} 이온의 도핑 농도를 1.0에서 15.0 mol%로 다르게 한 후 750°C 에서 3시간 동안 소결하여 얻어

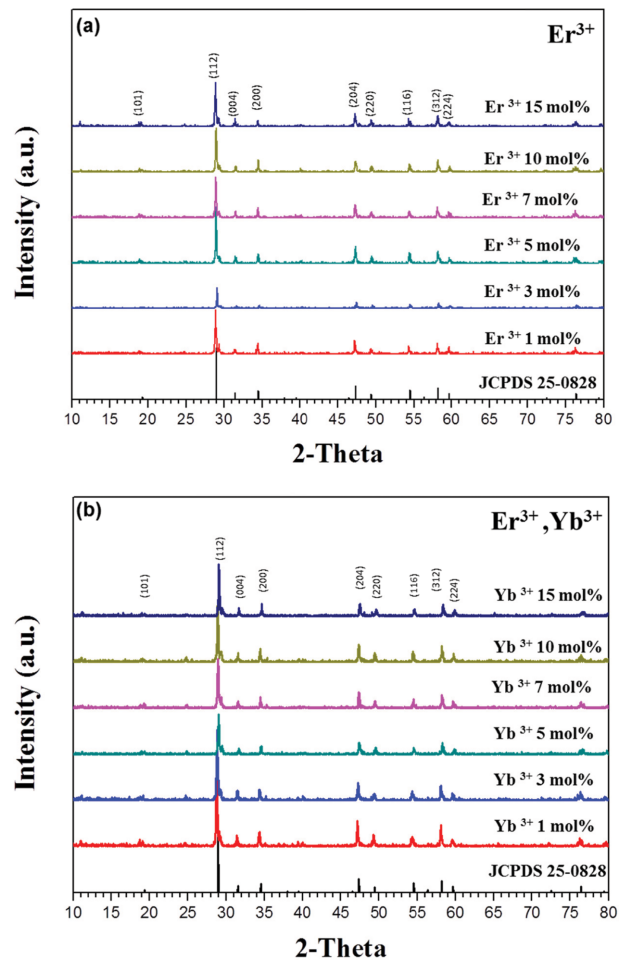


Fig. 1. X-ray diffraction patterns, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ UC phosphors with (a) Er^{3+} concentrations from 1.0 to 15.0 mol% and (b) Yb^{3+} concentrations from 1.0 to 15.0 mol% as fixed at 10.0 mol% Er^{3+} .

진 분말의 XRD 데이터이다. 얻어진 분말들의 XRD 패턴은 Er^{3+} 이온이 15 mol%까지 도핑을 실시 하였을 때 2차상이 발견되지 않았으며, 합성된 분말 모두 JCPDS card(JCPDS: No 25-0828)와 구조와 일치하는 것을 확인하였다. 또한 Er^{3+} 이온을 10 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온을 동시도핑 하였을 때(Fig. 1(b)) XRD 패턴 또한 Yb^{3+} 가 15 mol%까지 도핑이 되어도 2차상이 발견되지 않으므로, 이는 Er^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온이 15 mol%까지 동시도핑이 되어도 구조가 변하지 않는 안정한 단일상을 합성할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2(a)는 980 nm의 여기 광하에서 Yb^{3+} 는 doping 하지 않고, Er^{3+} 의 도핑 농도를 1.0 mol%에서 15.0 mol%로 증가시킨 photoluminescence 결과이다. Fig. 2(a)에서 보이는 바와 같이 Er^{3+} 를 도핑한 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 분말은 540 및 550 nm 부근에서 강한 녹색발광을 확인할 수 있었으며, 660 nm~670 nm 부근에서 매우 약한 적색발광 또한 함께 나타나는 것을 확인하였다. 녹색 및 적색 발

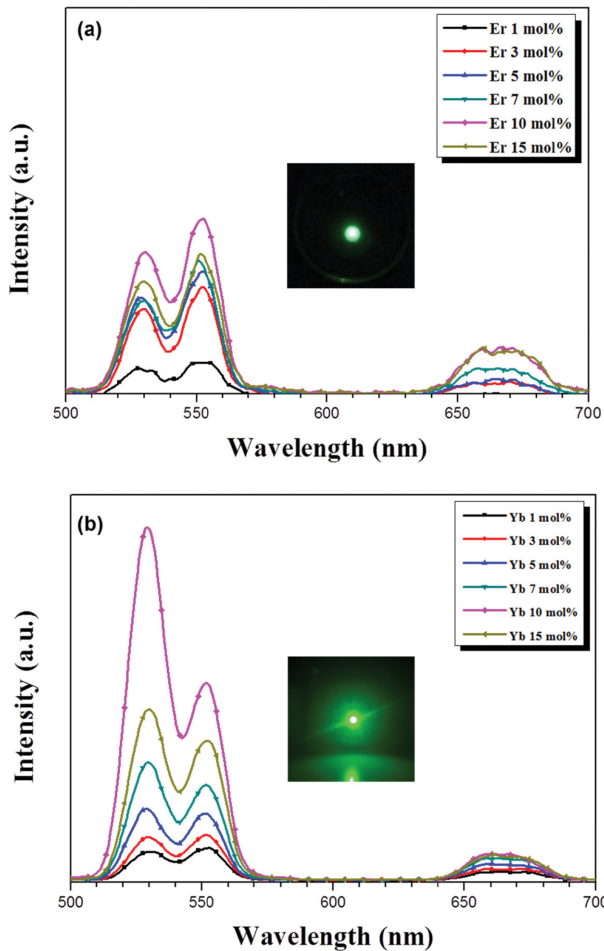


Fig. 2. Photoluminescent (PL) spectra of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ UC phosphors with (a) Er^{3+} concentrations from 1.0 to 15.0 mol% and (b) Yb^{3+} concentrations from 1.0 to 15.0 mol% as fixed at 10.0 mol% Er^{3+} . The digital photo shows the Er^{3+} (10.0 mol%) doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (10.0/10.0 mol%) co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ UC phosphor samples emit green light under excitation at 980 nm IR laser (100 mW).

광은 Er^{3+} 의 도핑 농도가 1.0~10.0 mol%로 증가함에 따라 동시에 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 10.0 mol%가 초과되면서 빛들의 발광 세기가 감소하는 것을 보였다.

Fig. 2(b)에서 보이는 바와 같이 Er^{3+} 을 10.0 mol% 농도로 고정 후, Yb^{3+} 농도를 1.0 mol%~15.0 mol%로 변화시키면서 발광 변화를 측정된 photoluminescence를 나타내었다. Fig. 2(a)의 결과에서 보이는 바와 같이, 마찬가지로 540 nm~550 nm 영역에서의 강한 녹색 발광, 그리고 660 nm~670 nm 영역에서는 매우 약한 적색 발광이 나타나는 것을 보이며, Yb^{3+} 의 도핑 농도가 1.0 mol%~10.0 mol%로 증가 할 수록 녹색 발광 및 적색 발광의 세기가 동시에 증가하는 것을 확인할 수 있으며, Yb^{3+} 이온의 농도가 10.0 mol%로 초과되면서 모든 발광이 감소하는 것을 볼 수 있다. Yb^{3+} 이온이 동시에 도핑된 형광체는 Er^{3+} 이온만 단일 도핑하였을 때 보다 약 5배 정도

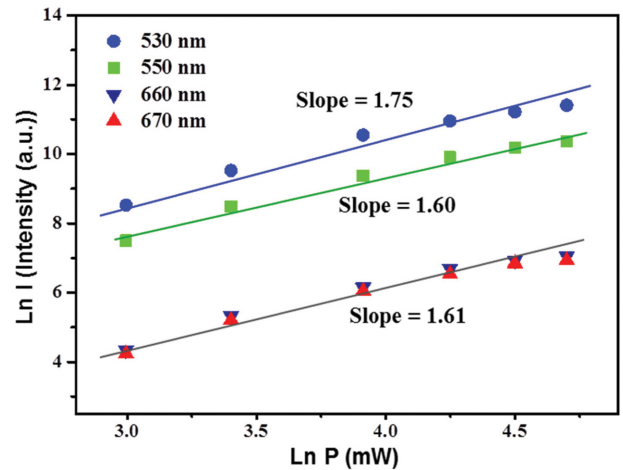


Fig. 3. Power dependence of the UC emission intensities of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (10.0/10.0 mol%) co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ UC phosphor samples at 540, 550, 660 and 670 nm, respectively.

강한 발광을 나타내었다.

Fig. 2(a, b)에서 나타난 바와 같이 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 에서 발생하는 UC 현상은 총 3 process로 나타낼 수 있다. (1) $4\text{H} \rightarrow 4\text{I}$ 의 infra 4f 에너지 전이로 인하여 530 nm 영역의 녹색 UC 발광, (2) $4\text{S} \rightarrow 4\text{I}$ infra의 에너지 전이로 인하여 550 nm 영역에서의 녹색 UC 발광 및 (3) $4\text{F} \rightarrow 4\text{I}$ 4f infra의 에너지 전이로 형성 되는 매우 약한 적색 발광이다[17]. 이러한 현상들은 Er^{3+} 이온 내부의 energy level 중 4f-4f 전이에 의한 발광 현상으로 알려져 있다[18]. 또한, photoluminescence 데이터에 보이듯이 540~550 nm에서의 녹색 발광과 660~670 nm 부근의 적색 발광은 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 의 농도가 10.0/10.0 mol%를 이상 첨가되면 발광의 세기가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 발광 세기가 감소하는 현상은 농도 켄칭 현상(concentration quenching effect)과 관련이 있다고 보인다[19]. 농도 켄칭 현상은 Er^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온의 도핑 농도가 과포화 됨에 따라 도핑 이온들의 격자가 수축되며, 이로 인하여 energy interaction 등 비방사전이가(non radiative energy transfer) 발생하기 때문이라고 추측된다. 위 photoluminescence 결과를 바탕으로 Yb^{3+} 및 Er^{3+} 이온의 최적 도핑 농도는 Er^{3+} 이온이 10 mol%, Yb^{3+} 이온 10 mol%로 확인되었다.

Fig. 3은 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 의 도핑 농도가 10.0/10.0 mol% 인 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 파우더에 레이저 광의 조사 에너지를 각각 다르게 하였을 경우, pump power dependence data를 나타낸 결과이다. 일반적으로 UC 발광은 아래의 식과 같이 레이저 조사광의 세기의 n승에 비례한다[20].

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

I_{vis} 는 UC luminescence 발광의 세기, P는 레이저 광원의 세기(mW) 그리고 n은 발광 에너지 준위로 여기 되

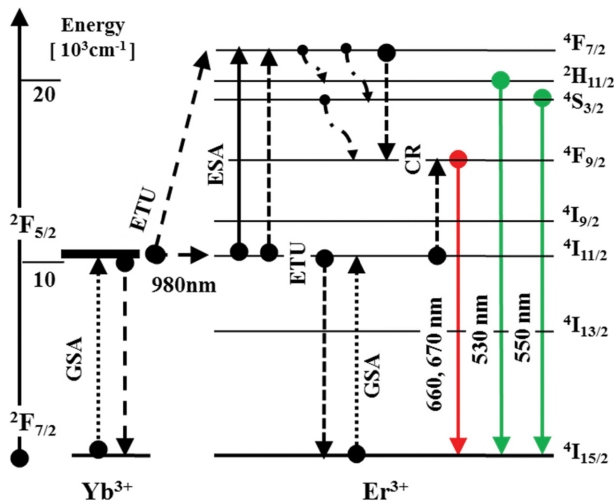
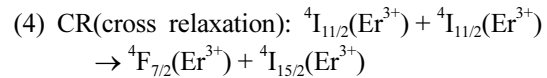
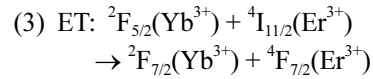


Fig. 4. Energy level diagram of Er^{3+} and Yb^{3+} in the $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ UC phosphors and possible UC mechanism under excitation at 980 nm.

기 위하여 몇 개의 에너지 photon이 필요한지 나타낸다. Fig. 4에서 540~550 nm의 녹색 발광과 660~670 nm 영역의 적색 발광의 n값은 1.75, 1.60, 1.61이다. 즉, 녹색과 적색 UC 발광 둘 모두 최소한 2개의 광 에너지를 흡수해야 발광 준위로 에너지가 여기 되어 빛이 발광할 수 있으며, 이 결과로 확인할 수 있듯이 two-photon process으로 인하여 녹색 및 적색 UC 발광 모두 발생된다는 것을 알 수 있다.

$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 파우더에서 발생할 수 있는 UC 메커니즘을 Fig. 4에 나타내었다. 직선은 photon 에너지 흡수에 의한 직접적인 에너지의 여기를 나타내었으며, 점선은 에너지전이(energy transfer, ET) process에 의하여 발생하는 에너지 여기 현상 그리고 실선은 비방사전이(non radiative energy transfer)가 일어나는 과정을 나타내었다. 980 nm의 레이저 다이오드를 조사할 경우, $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ UC 파우더는 2가지 process를 통하여 Er^{3+} 의 1차 에너지 여기 준위인 $^4\text{I}_{11/2}$ 에너지 준위를 형성하게 된다. (1) Er^{3+} 이온이 980 nm의 여기 에너지 광자를 직접적으로 흡수하여 $^4\text{I}_{11/2}$ 에너지 준위를 형성 시키는 ground state absorption(GSA) 현상, (2) Yb^{3+} 이온이 980 nm의 에너지 광자를 흡수하여 형성된 1차 여기 에너지 준위인 $^2\text{F}_{7/2}$ 에너지 준위로부터 Er^{3+} 이온으로의 에너지 전이로 전달되며 형성되는 ET UC 현상이다($\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}$, $\text{Yb}^{3+} : 2\text{F} \rightarrow 2\text{F}$). Er^{3+} 이온의 경우, 980 nm의 에너지 여기 광에 의한 흡수 단면적이 매우 적기 때문에 GSA에 의한 UC 효율은 매우 낮다고 알려져 있으므로, Yb^{3+} 이온으로부터의 ET를 통한 여기 에너지 준위의 형성이 보다 많이 일어나게 된다. 그 후, 녹색발광을 위하여서는 $^4\text{I}_{11/2}$ 에서 $^4\text{F}_{7/2}$ 로의 에너지 여기 과정은 아래의 3가지 process로 나타낼 수 있

다[21-23].



위의 나타낸 3 가지 process를 통하여 $^4\text{I}_{11/2}$ 에너지 준위는 $^4\text{F}_{7/2}$ 에너지 준위로 여기 되며, $^4\text{F}_{7/2}$ 에너지 준위는 생존시간(life time)이 매우 짧기 때문에 바로 아래 에너지 준위인 $^2\text{H}_{11/2}$ 및 $^4\text{S}_{3/2}$ 에너지 준위로 비방사전이를 통하여 이동하게 된다. 그 결과, 위의 세가지 process는 540 및 550 nm 영역에서의 강한 녹색 UC 발광을 나타낸다. 또한, $^4\text{S}_{3/2}$ 에너지 준위는 부분적으로 cross relaxation process를 통하여 $^4\text{I}_{9/2}$ 에너지 준위로 이동한다. Fig. 2 및 3에서 나타내듯이, UC 발광 현상은 주로 540($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 및 550 nm($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)에서 강한 녹색 발광을 보인다. 적색 발광의 세기는 녹색 발광에 비하여 매우 약하게 나타나는 것을 알 수 있으며, 이것은 Er^{3+} 의 $^4\text{I}_{13/2}$ 에너지 준위의 매우 낮은 흡수 단면적 때문에 발생하며, multiphonon relaxation에 의한 현상 때문에 Er^{3+} 의 에너지 준위들이 매우 빠르게 이동하는 현상 때문에 발생한다[24, 25]. 그리고 sensitizer인 Yb^{3+} 의 농도가 증가함에 따라서 적색 발광보다 녹색 발광이 2배 이상 크게 증가하는 것은, energy level에서의 ETU process를 통하여 $^4\text{I}_{11/2}$ 에너지 준위로부터 $^4\text{F}_{7/2}$ 에너지 준위로의 이동이 매우 쉽게 형성되기 때문이다[23-25].

4. 결 론

Simple solid state method를 이용하여 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ UC 형광체를 성공적으로 제조하였다. 980 nm의 레이저 다이오드를 조사하였을 경우, 합성된 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ UC 파우더는 660~670 nm 부근에서의 매우 약한 적색 발광과 함께 540 및 550 nm 영역에서의 매우 강한 녹색 발광 현상을 보인다. 그리고, Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온의 최적 doping 농도는 10.0/10.0 mol%로 확인할 수 있다. 적색 UC 발광은 녹색 UC 발광 보다 매우 약하게 나타나는 것을 보이며, 이러한 이유는 rare earth 간의 energy level과의 관계에서 Er^{3+} 이온의 매우 낮은 흡수 단면적 때문이며, Yb^{3+} 이온으로 인하여 생기는 ETU process를 통하여 녹색 발광을 비약적으로 향상시킬 수 있는 것을 확인하였다. 또한 녹색 발광 및 적색 발광은 two photon process에 의하여 발생하는 것을 알 수 있었다.

References

- [1] T. Trupke, M.A. Green and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by the upconversion 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. Ruffaiyah 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 nearinfrared emission from lanthanide-doped NaYF_4 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 Er^{3+} 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 Er^{3+} doped BaTiO_3 nanocrystals by codoping with Li^+ ions", *J. Alloys. Comp.* 509 (2011) 5336.
- [8] F. Vetrone, J. Boyer, J. Capobianco, A. Speghini and M. Bettinelli, "Significance of Yb^{3+} concentration on the upconversion mechanisms in codoped $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 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 Er^{3+} doped low-phonon materials", *J. Lumin.* 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 Ba_2MCl_7 ($\text{M} = \text{Gd}-\text{Yb}, \text{Y}$) containing the highly efficient up-conversion material Ba_2ErCl_7 ", *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: $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped in aluminum silicate glass", *J. Alloys. Comp.* 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 $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ system", *J. Non-Cryst. 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 $\text{Li}^+/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tridoped CaWO_4 and effects of Er^{3+} concentration", *J. Electrochem. Soc.* 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 SrMoO_4 hierarchical crystallites via a simple precipitation method", *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 465.
- [16] X. Li, L. Guan, M. Sun, H. Liu, Z. Yang, Q. Guo and G. Fu, "Luminescent properties of Dy^{3+} doped SrMoO_4 phosphor", *J. Lumin.* 131 (2011) 1022.
- [17] J.J. Li, L.W. Yang, Y.Y. Zhang, J.X. Zhong, Chang Q. Sun and P.K. Chu, "Pump-power tunable white up-conversion emission in lanthanide-doped hexagonal NaYF_4 nanorods", *Optical Materials* 33 (2011) 882.
- [18] 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 rareearth ions", *J. Chem. Phys.* 78(9) (1983) 5317.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] F. Auzel, "Upconversion and anti-stokes processes with f and d Ions in solids", *Chem. Rev.* 104 (2004) 139.
- [22] F. Wang and X. Liu, "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals", *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 976.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 20 (2010) 173.