2020年4月

文章编号:1000-7032(2020)04-0386-06

八面体结构纳米 CeO₂:Er³⁺ 的合成及发光性质

张慧敏¹,丛 妍^{1*},佟 尧¹,杨 扬^{1,2},王 月¹,任柏宇¹,董 斌^{1*}

(1.大连民族大学物理与材料工程学院,国家民委新能源与稀土资源利用重点实验室, 辽宁省光敏材料与器件重点实验室,辽宁大连 116600;
2.中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室,吉林长春 130033)

摘要:采用水热合成法制备了八面体结构纳米 CeO₂: Er³⁺,并研究了稀土 Er³⁺离子掺杂对 CeO₂ 纳米晶的结构以及发光特性的影响。所合成的 CeO₂ 纳米晶具有八面体结构,结晶完好,粒度均匀。XRD 和拉曼光谱测试结果表明所制备的 CeO₂ 纳米晶为面心立方萤石结构,稀土 Er³⁺离子的掺杂在基质晶格中产生了氧空位缺陷,并产生了晶格畸变。在 980 nm 激光激发下产生了稀土 Er³⁺离子绿色(${}^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$)、红色(${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$)和近红外(${}^{4}I_{11/2}, {}^{4}I_{15/2}$)发光。随着稀土 Er³⁺离子掺杂浓度的变化,样品的发光光谱在可见光和近红外光范围产生了不同的猝灭浓度,这是由于掺杂浓度变化对 Er³⁺-Er³⁺之间的交叉驰豫过程产生了影响,Er³⁺的能级布居变化引起了发光特性的改变。

关 键 词: CeO₂: Er³⁺; 纳米晶; 水热合成法; 发光
 中图分类号: 0614.43⁺2; 0614.23⁺2
 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20204104.0386

Preparation and Luminescence Properties of Octahedral CeO₂: Er³⁺ Nanophosphor

ZHANG Hui-min¹, CONG Yan^{1*}, TONG Yao¹, YANG Yang^{1,2}, WANG Yue¹, REN Bo-yu¹, DONG Bin^{1*}

(1. Key Laboratory of Photosensitive Material & Device of Liaoning Province Key Laboratory of Photosensitive Material & Device of Liaoning Province,

Key Laboratory of New Energy & Rare Earth Resource Utilization of State Ethnic Affairs Commission,

School of Physics & Materials Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China;

2. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: congyan@ dlnu. edu. cn

Abstract: Octahedral CeO₂: Er³⁺ nanophosphors with uniform crystallinity and fine crystalline were prepared using hydrothermal method. The structural and emission properties were investigated. The XRD and Raman spectra indicated that the as-prepared CeO₂: Er³⁺ samples were cubic fluorite structure of CeO₂ phase, and the oxygen vacancies were produced due to the substitution of Er³⁺ for Ce⁴⁺. Green (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}), red (⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}) and NIR (⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}) emissions under 980 nm laser diode excitation were also investigated, and they were strong affected by the doping concentration of Er³⁺. Different quenching concentrations are observed in the visible and NIR emission spectra, which is

收稿日期: 2020-01-19;修订日期: 2020-02-23

基金项目:国家自然科学基金(11974069);辽宁省自然科学基金(20170540200,20180550070);兴辽英才计划(XLYC1902113);中 央高校基本科研业务费专项资金(0220-110010);大连民族大学大学生创新创业训练计划(201912026055);大连民族大 学"太阳鸟"学生科研项目(tyn2019295,2019296)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (11974069); Natural Science Foundation of Liaoning Province (20170540200,20180550070); Xingliao Talents Program of Liaoning Province (XLYC1902113); Fundamental Research Funds for The Central Universities (0220-110010); Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates in Dalian Minzu University(201912026055); Sun Bird Research Foundation for Undergraduates in Dalian Minzu University(tyn2019295, 2019296)

due to the alteration of populating channels in the cross relaxation processes of Er^{3+} .

Key words: CeO₂: Er³⁺; nanophosphor; hydrothermal method; luminescence

1 引 言

CeO₂ 是一种非常重要的功能氧化物,具有优良 的储放氧功能和高温快速氧空位扩散能力,因此在 催化剂、电子陶瓷、氧敏材料、燃料电池和紫外吸收 材料等方面有着广泛应用^[1-5]。此外,具有立方相 萤石结构的 CeO₂ 按面心立方点阵排列,O²⁻占据 四面体位置,每个 Ce⁴⁺被8 个 O²⁻包围。Ce⁴⁺离 子半径(0.097 nm)与三价稀土离子半径很接近, 容易被取代成为发光中心。CeO₂ 具有良好的光 学透明性和较高的折射率,其在近紫外区有强吸 收,可将能量有效地传递给稀土发光离子。这些 特征都有利于获得高效率的稀土离子发光^[68]。

稀土离子掺杂上转换发光材料由于在红外探 测器件、生物分子的荧光标记和防伪等方面的潜 在应用,引起了人们极大的研究兴趣,并取得了很 大的进展^[8-11]。其中 Er^{3+} 离子是一种重要的也是 研究最多的上转换激活离子,其不仅具有寿命较 长的中间态能级,还可以连续吸收两个或者多个 光子实现上转换发光,发光波长遍及了从红外到 紫外很宽的波段。近年来,关于 $CeO_2: Er^{3+}$ 的上 转换发光的研究受到了广泛的关注,例如: $CeO_2:$ Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} 以及三维大孔结构(3DOM) $CeO_2:$ Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} 以及三维大孔结构(3DOM) $CeO_2:$ Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} 以及三维大孔结构(3DOM) $CeO_2:$ Er^{3+},Tm^{3+} , Yb^{3+} 以及三维大孔结构(3DOM) $CeO_2:$ Er^{3+},Tm^{3+},Yb^{3+} 以及三维大孔结构(3DOM) $CeO_2:$ Er^{3+},Tm^{3+},Yb^{3+} 以及三维大孔结构(3DOM) $CeO_2:$ Er^{3+},Tm^{3+},Yb^{3+}) ,尤其对⁴ $I_{15/2}$ 和⁴ $I_{15/2}$ 跃迁的近红 外发光报道较少。

本文使用水热合成法制备了八面体结构纳米 CeO₂: Er³⁺荧光粉,并对 CeO₂: Er³⁺的可见到近红 外发光做了系统的研究与分析。三价 Er 离子取 代四价 Ce 离子的电荷补偿作用,会在基质中产 生大量的缺陷(主要是氧空位缺陷 V₀⁻⁻)。V₀⁻⁻ 与稀土 Er³⁺离子的相互作用对于晶场结构以及 发光特性都产生了至关重要的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

 CeO_2 : Er³⁺ 纳米晶通过水热合成法制备^[17],

所用原材料分别为分析纯硝酸铈(Ce(NO₃)₃・ 6H₂O)和硝酸铒(Er(NO₃)₃・5H₂O)。按照CeO₂: $x\% Er^{3+}(x=1,3,5,7)$ 的化学计量比称量 2 g 的 Ce(NO₃)₃・6H₂O 和 0.0 ~0.15 g 的 Er(NO₃)₃・ 5H₂O 溶入到 80 mL 的去离子水中进行充分的搅 拌溶解。然后在溶液中加入 7.6 g 磷酸三钠 (Na₃PO₄・12H₂O)作为矿化剂,充分搅拌 1 h 后 移入到 100 mL 的反应釜中。反应釜放入烘箱 180 ℃下加热 12 h,然后取出室温下冷却。将反 应获得的产物用去离子水和乙醇充分清洗后放入 烘箱烘干得到白色粉末。获得的白色粉末最后在 高温炉中 700 ℃下煅烧 3 h,得到最终产物。

2.2 样品表征

晶体结构采用 X 射线衍射利用铜靶(Cu Ka, $\lambda = 0.154\ 05\ nm$)作为辐射源进行测定(XRD); 采用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM) 分析样品的尺寸和形貌,并用配套的能谱仪 (EDS)对纳米结构的组分进行分析。拉曼光谱测 试使用 Renishaw inVia 型拉曼光谱仪,激发波长 为532 nm。使用 980 nm 激光器作为激发光源, 日立 F-4600 荧光光谱仪测量样品的可见光部分 上转换发光光谱。红外波段的发光使用单色仪配 备电荷耦合器(CCD)和砷化镓探测器进行测试。

3 结果与讨论

为了研究八面体 CeO₂: Er³⁺ 纳米晶的生长机 制,我们固定反应温度(180 °C),通过控制反应时 间,获得了这一水热过程中八面体 CeO₂: Er³⁺ 纳 米晶的生长过程,图 1 为不同反应时间下所制备 样品的 SEM 图。如图所示,在较短的反应时间 下,CeO₂ 形成球状结构,增加反应时间,球状 CeO₂ 逐渐向多维方向分裂,形成多面体球状。当 反应时间充分达到 12 h,CeO₂ 样品呈现正八面体 结构,结晶完好,具有清晰的角和棱边,似镜面的 八个晶面,其单形符号为(111),八面体的棱长约 为 100 ~ 200 nm。

在水热反应初期,矿化剂 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 水解 生成 $H_2PO_4^-$ 和 OH⁻离子,与 Ce³⁺离子形成 Ce(OH)₃ 沉淀。这种氢氧化物前驱体在高温高压下形成 CeO₂ 纳米晶,团结成球状 CeO₂。继续延长反应 时间,在 $H_2PO_4^-$ 离子的调节下,样品逐渐向着多 维方向分裂。 $H_2PO_4^-$ 离子促使(111)面的生长速 率远大于其他晶面,因此使晶体最终具有(111) 暴露面,呈现八面体形貌。生长过程如图 2 所示。



- 图 1 不同反应时间水热处理后 CeO₂: Er³⁺ 样品的 SEM 图。(a)4 h;(b)6 h;(c)8 h;(d)12 h。
- Fig. 1 SEM images of CeO₂: Er³⁺ nanocrystals synthesized at different hydrothermal temperatures. (a)4 h. (b)
 6 h. (c)8 h. (d)12 h.



- 图 2 纳米八面体 CeO₂: Er³⁺ 的生长过程示意图
- Fig. 2 Schematic illustration for the possible growth processes of the octahedral CeO_2 : Er^{3+} nanocrystal

为了获得更好的发光性质,水热反应后得到 的八面体结构 CeO₂ 在700 ℃下进行高温煅烧,高 温煅烧后样品的形貌如图 3 所示。高温煅烧并未 对样品的八面体结构及尺寸产生明显的改变,但 是通过高温煅烧后样品产生了一定的团聚。



图 3 700 ℃高温煅烧后 CeO₂: Er³⁺样品的 SEM 图 Fig. 3 SEM images of CeO₂: Er³⁺ sintered at 700 ℃

Ce⁴⁺离子半径(0.087 nm)与稀土离子 Er³⁺ 半径(0.089 nm)很接近, Er³⁺进入 CeO₂ 晶格将 取代 Ce⁴⁺ 的位置。图 4 为 CeO₂: x% Er³⁺ (x = 1, 3,5,7)样品的 XRD 图,从图中可以看出样品全部 符合面心立方萤石 CeO₂ 结构(JCPDS 81-0792), 没有杂质峰产生。但是随着 Er³⁺ 掺杂浓度的增 加,引起了晶格畸变。离子半径较大的 Er³⁺ 取代 较小的 Ce⁴⁺ 将引起晶格膨胀,衍射角变小。右图 给出了 CeO₂ 的(111)衍射峰的局部放大图,从中 我们可以看到衍射峰随着 Er³⁺ 掺杂浓度的增加 而逐渐向小角度移动。由于电荷补偿作用,Er³⁺ 取 代 Ce⁴⁺ 将会产生氧空位缺陷(V₀⁻⁻): Er₂O₃ $\xrightarrow{CeO_2}$ 2Er'_{ce} + V₀⁻⁻ + 3O₀[×]。稀土离子和 V₀⁻⁻ 的相互作 用对于材料的结构和发光都有着非常重要的影 响,V₀⁻⁻ 使 Er³⁺周围的晶场具有更加低的局部对 称性,低的局部对称性晶格结构与立方对称晶格 相比更有利于稀土 Er³⁺ 的发光^[12,17-18]。



- 图 4 CeO₂: x% Er³⁺ (x = 1,3,5,7) 样品的 XRD 图(左图)
 及(111)衍射峰的局部放大图(右图)
- Fig. 4 XRD patterns of CeO_2 : $x\% \text{ Er}^{3+}$ (x = 1, 3, 5, 7) (left) and partial enlarge detail of (111) peak (right)

从拉曼光谱分析中我们可以进一步看到三价 稀土离子进入 CeO₂ 晶格中所产生的氧空位缺陷 情况。如图 5 所示的拉曼光谱,位于 464 cm⁻¹位 置的拉曼振动峰是源于立方萤石结构的 F_{2g} 的振 动特征,而位于 550 cm⁻¹附近出现的拉曼峰则归 属于 V_0^{--} 的振动峰^[19-21]。从图中可以看到,当 Er^{3+} 的掺杂量只有 1% 时,拉曼光谱是以 464 cm⁻¹位置的 F_{2g} 的振动为主, V_0^{--} 的振动峰较弱。 而随着 Er^{3+} 的掺杂量的增加,氧空位缺陷相对浓 度的观测值逐渐增加,由此可见,稀土 Er^{3+} 的掺 杂有助于提高 CeO₂ 的氧空位缺陷浓度。

不同掺杂浓度的 CeO₂: *x*% Er³⁺ (*x* = 1,3,5,7) 纳米晶在 980 nm 激光激发下的发光光谱如图 6所示,发光源于稀土 Er^{3+} 离子的 4f-4f 跃迁。可 见光上转换发光包括位于 525 nm 和 550 nm $({}^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$ 的绿色上转换发光和位于 $654/678 \text{ nm}({}^{4}\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2})$ 的红色上转换发光。同 时,我们还观测到稀土 Er³⁺离子位于1000 nm $({}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$ 和 1 500 nm $({}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$ 的近红 外发光。上转换发光强度 I 与激发功率 P 有如下 关系: $I \propto P^n$,其中 n 表示所需的光子数^[22]。图 7 给出了 CeO2: Er3+ 样品的绿色、红色以及近红外 发光强度与泵浦激光功率之间的双自然对数关 系。由图中可以看出绿色和红色的上转换发光斜 率分别为 1.95 和 1.88,表明 Er³⁺在 CeO,中的绿 色和红色可见光发光为双光子吸收过程。而近红 外发光的斜率分别为 1.34 和 1.09 则表明其为单 光子过程。在 980 nm 激光泵浦下, Er³⁺ 吸收一个 光子由基态跃迁到⁴I_{11/2}能级,⁴I_{11/2}能级上的电子 部分无辐射弛豫到⁴I_{13/2}能级,由⁴I_{13/2}能级跃迁回 基态发射 1 500 nm 近红外光,或者直接由⁴I_{11/2}能 级跃迁回基态发射 1 000 nm 近红外光。而 ${}^{4}I_{11/2}$ 能级上的另一部分电子会再吸收一个光子跃迁 到⁴F_{7/2}能级而形成上转换可见发光。从光谱结果中 我们可以看到,发光强度受掺杂浓度影响很大。 525/550 nm 的绿色荧光和 654/678 nm 红色荧光强 度均随着掺杂浓度增加而增强,在掺杂浓度达到3% 时最强,随后随着掺杂浓度的增加而产生荧光猝灭。 根据 XRD 和拉曼光谱分析结果可知,随着掺杂 Er³⁺ 的浓度的增加,在 CeO_2 基质的晶格中产生了大量的 氧空位缺陷和晶格畸变。因此,当掺杂浓度继续升 高时,Er³⁺ 与猝灭中心(氧空位缺陷)复合,非辐射跃 **迁几率增加导致了荧光减弱**^[23]。







- 图 6 CeO₂: x% Er³⁺ (x = 1,3,5,7) 样品的可见(a) 和近红 外(b)发光光谱
- Fig. 6 Visible(a) and NIR(b) emission spectra of CeO_2 : $x\% Er^{3+}(x=1, 3, 5, 7)$ nanocrystals



- 图 7 Er³⁺掺杂 CeO₂ 的发光强度与激光发射功率的对数 关系
- Fig. 7 Emission for Er³⁺ doped CeO₂ nanocrystals *versus* excitation power of pump laser

值得注意的是,样品在近红外发光部分与可 见光有着不同的猝灭浓度。从光谱图中我们可以 看到,位于1000 nm 和1500 nm 的近红外发光强 度是随着 Er^{3+} 的掺杂浓度的增加而增强的。随 着 Er^{3+} 离子的掺杂浓度增加而在 CeO_2 基质的晶 格中产生了大量的氧空位缺陷和晶格畸变。这大 大降低了 CeO_2 立方晶格的对称性,低的对称性 有利于发光强度的增强。同时, Er^{3+} 离子的掺杂 浓度增加也增强了 $Er^{3+}-Er^{3+}$ 之间的交叉弛豫能 量传递^[24]。考察 Er^{3+} 离子的能级图(见图 8),我 们认为主要包括图中所示的4种重要的交叉能量 传递过程。在这4个过程中,(1)和(2)过程实现 了 $^{4}F_{7/2}$ 和 $^{4}F_{9/2}$ 能级上粒子数布居,而(3)和(4)过 程则可使 $^{4}I_{13/2}$ 能级上粒子数布居。可见光和红外





光具有不同的猝灭浓度是因为不同的 Er³⁺掺杂浓度 下会有利于不同的交叉弛豫过程。很明显,在较高 的掺杂浓度下更有利于(3)和(4)交叉弛豫过程实 现,因此近红外发光具有更高的猝灭浓度。

4 结 论

本文采用水热合成法制备的八面体结构纳米 CeO₂: Er³⁺为面心立方萤石结构。Er³⁺取代 Ce⁴⁺ 的格位在晶格中产生了氧空位缺陷,引起了晶格 膨胀。在980 nm 激光激发下,获得了 Er³⁺的绿 色(²H_{11/2},⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2})、红色(⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2})以及 近红外(⁴I_{11/2},⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2})发光。随着 Er³⁺掺杂 浓度的增加,激活剂离子之间的距离变小,Er³⁺-Er³⁺离子之间的交叉弛豫增强引起上转换发光强 度增强。可见光和近红外光发光区域产生了不同 的猝灭浓度源于不同的交叉弛豫过程。更高的 Er³⁺掺杂浓度有利于⁴I_{13/2}能级上粒子数布居,导 致了近红外发光具有更高的猝灭浓度。

- 参考文献:
- [1] FUJIHARA S,OIKAWA M. Structure and luminescent properties of CeO₂: *RE* (*RE* = Eu³⁺ and Sm³⁺) thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004,95(12):8002-8006.
- [2] 杨春生,陈建华. 氧化铈和氧化镧在汽车尾气净化催化剂中的应用 [J]. 中国稀土学报, 2003,21(2):129-132. YANG C S, CHEN J H. Application of ceria and lanthana in catalyst for cleansing exhaust gas of car [J]. J. Chin. Rare Earth Soc., 2003,21(2):129-132. (in Chinese)
- [3] VIVIER L, DUPREZ D. Ceria-based solid catalysts for organic chemistry [J]. Chem. Sus. Chem., 2010,3(6):654-678.
- [4] MELCHIONNA M, FORNASIERO P. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications [J]. Mater. Today, 2014,17(7):349-357.
- [5] JACOBSON A J. Materials for solid oxide fuel cells [J]. Chem. Mater., 2010,22(3):660-674.
- [6] LIU X H, CHEN S J, WANG X D. Synthesis and photoluminescence of CeO₂: Eu³⁺ phosphor powders [J]. J. Lumin., 2007,127(2):650-654.
- [7] LI L, YANG H K, MOON B K, et al. Photoluminescence properties of CeO₂: Eu³⁺ nanoparticles synthesized by a sol-gel method [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(2):610-617.
- [8] DONG B, CAO B S, HE Y Y, et al. Temperature sensing and in vivo imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides [J]. Adv. Mater., 2012,24(15):1987-1993.
- [9] BAI X, SONG H W, PAN G H, et al. Size-dependent upconversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺-codoped nanocrystalline yttria: saturation and thermal effects [J]. J. Phys. Chem. C, 2007,111(36):13611-13617.
- [10] 李晓晓,李蕴乾,汪欣,等. 高灵敏度下转换光学测温材料:NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Er³⁺[J]. 中国光学, 2019,12(3): 596-605.
 LI XX,LI Y Q, WANG X, et al.. Highly sensitive down-conversion optical temperature-measurement material:NaGd(WO₄)₂: Yb³⁺/Er³⁺[J]. Chin. Opt., 2019,12(3):596-605. (in Chinese)
- [11] 王林香, 庹娟, 叶颖, 等. Li⁺, Zn²⁺, Mg²⁺掺杂 Lu₂O₃: Er³⁺荧光粉的制备及发光特性 [J]. 中国光学, 2019, 12(1): 112-121.

WANG L X, TUO J, YE Y, et al. . Preparation and luminescence properties of Li⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ doped Lu₂O₃: Er³⁺

- [12] FLOREA M, AVRAM D, COJOCARU B, et al. Defect induced tunable near infrared emission of Er-CeO₂ by heterovalent co-dopants [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016,18(27):18268-18277.
- [13] CHO J H, BASS M, BABU S, et al. Up conversion luminescence of Yb³⁺-Er³⁺ codoped CeO₂ nanocrystals with imaging applications [J]. J. Lumin., 2012,132(3):743-749.
- [14] CHENG Y M, YANG Z W, LIAO J Y, et al. Color tunable upconversion emission in CeO₂: Yb, Er three-dimensional ordered macroporous materials [J]. J. Rare Earths, 2015,33(6):599-603.
- [15] YANG Y, CONG Y, DONG D P, et al. Structural and excitation dependent emission properties of octahedral CeO₂: Er³⁺ nanocrystal [J]. J. Lumin., 2019,213:427-432.
- [16] YADA M, MIYAGUCHI T, WATANABE D, et al. Morphological control and upconversion luminescence of hollow CeO₂ and Er³⁺-Yb³⁺ codoped CeO₂ particles [J]. Cryst. Eng. Comm., 2016,18(43):8377-8387.
- [17] YAN L, YU R B, CHEN J, et al. Template-free hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons and nanorods:investigation of the morphology evolution [J]. Cryst. Growth Des., 2008,8(5):1474-1477.
- [18] AVRAM D, SANCHEZ-DOMINGUEZ M, COJOCARU B, et al. . Toward a unified description of luminescence-local structure correlation in Ln doped CeO₂ nanoparticles:roles of Ln ionic radius, Ln concentration, and oxygen vacancies [J]. J. Phys. Chem. C, 2015,119(28):16303-16313.
- [19] GUO Y Y, WANG D Y, WANG F. Effect of Li⁺ ions doping on microstructure and upconversion luminescence of CeO₂: Er³⁺ translucent ceramics [J]. Opt. Mater., 2015,42:390-393.
- [20] MCBRIDE J R, HASS K C, POINDEXTER B D, *et al.*. Raman and X-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb [J]. J. Appl. Phys., 1998, 76(4):2435-2441.
- [21] LI Y J, SONG Z G, LI C, *et al.*. High multi-photon visible upconversion emissions of Er³⁺ singly doped BiOCl microcrystals: a photon avalanche of Er³⁺ induced by 980 nm excitation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(23):231104-1-5.
- [22] POLLNAU M, GAMELIN D R, LÜTHI S R, et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. Phys. Rev. B, 2000,61(5):3337-3346.
- [23] YANG S, XIA H P, JIANG Y Z, et al. . Tm^{3+} doped α -NaYF₄ single crystal for 2 µm laser application [J]. J. Alloys Compd. , 2015,643:1-6.
- [24] MU G Y, WANG S W, LI L, et al. Structural characteristics, luminescent properties and energy transfer processes of CeO₂: Er³⁺ thin films [J]. J. Alloys Compd., 2016, 664: 690-694.



张慧敏(1996 –),女,河北承德人, 在读本科生,主要从事无机固体发 光材料的研究。 E-mail: 1437871466@qq.com



董斌(1975 –),男,辽宁锦州人,博士, 教授,2007 年于大连理工大学获得博 士学位,主要从事纳米光电信息材料 的研究。

E-mail: dong@dlnu.edu.cn



丛妍(1979 -),女,吉林永吉人,博 士,副教授,2009 年于中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所获 得博士学位,主要从事稀土掺杂无 机固体发光材料的研究。 E-mail; congyan@ dlnu. edu. cn