

NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Tm³⁺反蛋白石光子晶体的制备与上转换发光调制研究

王运锋, 宋金璠, 唐晓燕, 胡冬梅

(南阳理工学院 电子与电气工程学院, 南阳 473061)

摘要: 三维光子晶体具有长程有序的结构特点, 在可见和近红外光谱范围内有着广泛的应用。光子晶体的一个重要性质是其对嵌入其中的发光中心自发辐射具有调制作用。本研究利用自组装和模板辅助法制备高质量的三维NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Tm³⁺反蛋白石光子晶体, 探究了光子带隙对Tm³⁺离子上转换荧光发射与发光动力学的调制作用。通过对比分析发现, 由于反蛋白石光子晶体独特的周期性大孔结构和光子带隙效应, 处于光子带隙内的Tm³⁺离子¹G₄-³H₆的发光强度被抑制约45%, 自发辐射速率(SDR)被抑制约30%, 同时上转换局域热效应得到有效的调制。本实验结果对探索新型高效稀土掺杂上转换发光材料和提高上转换发光效率有指导意义。

关键词: 稀土掺杂; 钨酸钪钠; 光子晶体; 自发辐射; 调制

中图分类号: O614 文献标识码: A

Preparation and Modified Upconversion Luminescence In NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Tm³⁺ Inverse Opal Photonic Crystals

WANG Yun-Feng, SONG Jin-Fan, TANG Xiao-Yan, HU Dong-Mei

(School of Electronic and Electrical Engineering, Nanyang Institute Of Technology, Nanyang 473061, China)

Abstract: Photonic crystal (PC) possesses long-scale periodicity and has been widely applied in modifying visible and near-infrared photonic band gap. One of the extraordinary properties of the PCs is the modulation on spontaneous emission of embedded luminescence centers. In this study, three-dimensional NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Tm³⁺ inverse opal photonic crystals (IOPC) with highly ordered periodic structure were prepared by self-assembly method using PMMA as template. The modulation effect of PC on emission spectra and dynamics of Tm³⁺ ions were systemically studied. In NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Tm³⁺ inverse opal photonic crystals, due to unique cavity structure and photonic band gap effect, the emission line of ¹G₄-³H₆ transition decreases by ~45% and the spontaneous radiation rate is suppressed by ~30%. Meanwhile, the up-conversion local thermal effect is largely suppressed. This experimental analysis indicates that the IOPC structure is an effective device for improving efficiency of up-conversion luminescence.

Key words: rare earth doping; NaGd(WO₄)₂; photonic crystal; spontaneous emission; modification

自1987年Yablonovitch和John提出光子晶体的概念以来, 光子晶体材料在微型激光器、发光二极管、生物标签和染料敏化太阳能电池等领域展示出

了独特的应用前景^[1-6]。光子晶体材料介电常数在光学波长范围内具有空间周期性, 和半导体材料中的电子一样, 光子晶体结构的周期性调制能够产生光

收稿日期: 2016-02-26; 收到修改稿日期: 2016-06-13

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(16A510008)

Key Research Foundation of The Higher Education Institutions of Henan Province (16A510008)

作者简介: 王运锋(1987-), 男, 博士研究生. E-mail: wyf900222@163.com

通讯作者: 宋金璠, 教授. E-mail: songjinfan@163.com

子带隙, 禁止特定频率的光在光子带隙内传输^[7]。光子晶体材料抑制电磁波传输的性质可以有效操控激发态原子的发射^[8]。因此, 通过光学结构来控制发光中心自发辐射过程一直是光学领域的重要研究课题。

目前已有许多关于光子晶体调制自发辐射的报道, 发光中心包括有机染料、量子点、过渡族金属和稀土离子等等^[9-14]。在这些发光中心中, 有机染料和量子点等发光谱线比光子晶体呈现的光子带隙要宽很多, 只有处于带隙内的一部分光得到调制。而稀土离子由于其发光源于电子的 $4f-4f$ 内壳层跃迁, 具有谱线窄、荧光量子产率高和荧光寿命长等优点。因此, 具有窄谱线的稀土离子有利于更精细地了解介质结构对光子态密度的影响, 进而成为了解光子晶体材料对自发辐射调制的重要研究对象^[15]。

到目前为止, 已有较多光子晶体对下转换自发辐射调制的报道, 包括观察到莱姆移动、抑制自发辐射速率、抑制长程能量传递、调制非辐射跃迁速率等^[16-19]。稀土离子掺杂的上转换发光材料由于具有独特的非线性布居过程以及在彩色显示、激光、生物传感及成像等领域的巨大应用前景, 成为了当前研究的热点^[20-21]。严纯华^[22]和赵东元^[23]课题组分别制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的反蛋白石光子晶体, 并观察到了当发光位置处于光子带隙内部时发光的抑制以及发光寿命的延长。然而, 由于稀土掺杂上转换荧光光子晶体的制备相对比较复杂, 有关光子晶体对上转换发光调制, 特别是上转换发光调制的物理机制^[24-25]的研究还没有得到深入探讨。 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光材料因具有较强的上转换发光性质而引起关注^[26], 但三维 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体是否也具有较好的上转换发光性质, 尚未见报道。

本研究通过自组装和模板辅助法制备了三维 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体, 研究了其上转换发光性质。

1 实验方法

不同光子带隙的 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:20\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体样品均采用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 模板辅助法和溶胶-凝胶法制备^[27-28]。首先, 合成尺寸可控的单分散 PMMA 乳胶球, 直径分别控制在 ~ 320 、 ~ 345 、 ~ 385 、 ~ 410 、 ~ 430 和 ~ 525 nm。其次, 将载玻片竖直放入 PMMA 乳胶球 (5% 含量) 均匀分散的烧杯中, 置于 30°C 烘箱恒温生长 3 d。PMMA 乳胶球会通过液体的蒸发过程均匀地自组

装到载玻片上。生长结束后, 把模板放在 120°C 烘箱中保持 60 min, 增强其粘附力和机械强度。此后, 制备 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:20\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 前驱体溶液。把 0.195 mmol 的偏钨酸铵、1.165 mmol 的硝酸钠和相应化学计量比的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到去离子水和乙醇 (体积比 1:1) 的混合溶液中。再将 500 mg 柠檬酸加进混合溶液, 均匀搅拌 90 min 后, 将制备好的前驱体溶液通过毛细管力均匀渗透到 PMMA 光子晶体带隙中, 渗透好的模板在空气中自然晾干。最后把模板放入管式炉中, 从室温经 450 min 缓慢升温至 600°C , 保持 240 min 后让其自然降至室温。把分别用 320、345、385、410、430 和 525 nm 的 PMMA 乳胶球模板制备的 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:20\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体样品标注为 IOPC1~IOPC6。作为对照, 本研究将制备的 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:20\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体研碎, 破坏其三维周期性结构, 充作粉体参考样品 (记作 REF)。

采用加速电压为 15 kV 的 JEOL JSM-7500 场发射扫描电子显微镜观察样品的表面及截面形貌特征; 采用 Cu 靶辐射源的 ($\lambda = 0.154$ nm) X 射线衍射仪测试样品的相结构; 采用日本岛津公司生产的 UV-1800 分光光度计对样品透射光谱进行测试; 对于上转换发射光谱的测量, 采用功率可调的 980 nm 连续光进行激发, 使用双光栅单色仪的可见光电倍增管 (300~850 nm) 进行上转换光谱收集; 采用 Nd:YAG 泵浦激光器 (1064 nm)、谐波振荡激发器 (355 nm) 及可调光学参量振荡器组成的纳秒激光器对材料荧光动力学进行测试, 其中激光脉冲持续时间为 10 ns, 频闪频率为 10 Hz, 激光线宽为 $4\sim 7\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

图 1 通过 SEM 和 TEM 照片展示了 IOPC 样品的局部结构特点和所制备样品的质量。图 1(a) 给出 PMMA 模版的 SEM 照片, 图 1(b) 给出相应 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:20\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 反蛋白石样品的 SEM 照片。可以看出所制备的样品结构高度有序, 所有周期单元沿 (111) 面呈面心立方堆积。图 1(c) 的 TEM 照片进一步证明了样品具有规则的六边形结构, 分别由 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 薄壁和空气腔组成。图 1(d) 给出 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:20\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ IOPC3 和 REF 样品的 XRD 图谱, XRD 显示样品为纯的四方相结构^[29]。

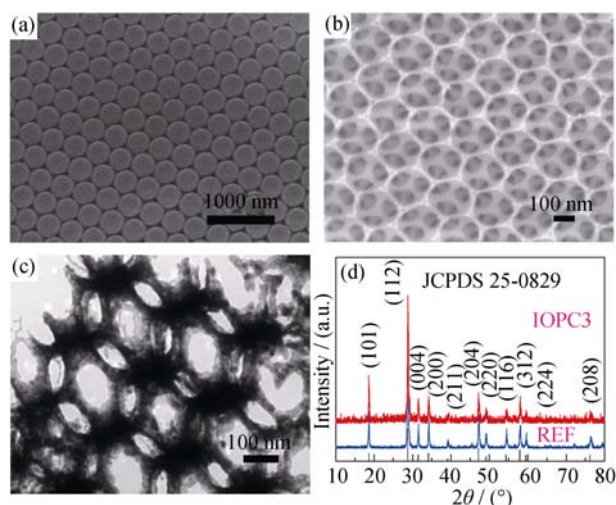


图 1 $\text{NaGd(WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 样品结构表征

Fig. 1 Structural characterization of the $\text{NaGd(WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ samples

(a) SEM image of the opal template sample; (b) SEM image of the inverse opal sample on $\text{NaGd(WO}_4)_2:20\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$; (c) TEM image of the inverse opal sample; (d) XRD patterns of the IOPC and reference sample

图 2 给出了沿(111)垂直方向的不同孔间距样品的透射光谱和样品在 980 nm 光激发下的上转换发射光谱。从图中可知所有 IOPC 样品存在宽度约 100 nm、深度约 3%~5% 的光子带隙(PBG), 中心位置分别为 480、525、600、630、660 和 860 nm, 相应样品颜色分别为深蓝色、蓝色、绿色、红色和暗红色。这些位置可完全覆盖 Tm^{3+} 离子的基本发射位置。从图中还显示在 368 nm 和 456 nm 处两个明显的上转换发射线, 对应跃迁为 $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{F}_4$ 。最强的发射线中心波长为 480 nm, 对应跃迁为 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 。此外, 还有两个红光发射位置 652 nm 和 800 nm, 对应跃迁为 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{H}_6$ ^[30]。所有样品上转换发射光谱均选择远离 480 nm 的 $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 跃迁位置作归一化处理。

通过对比不同样品发射光谱可见 IOPC 样品发光强度不尽相同。当 PBG 与 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 的谱线位置完全重合(IOPC1), Tm^{3+} 离子的发射光强抑制程度最大, 当 PBG 与 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 的谱线位置不重合(IOPC6, IOPC2-IOPC6 发光谱线强度几乎无变化), Tm^{3+} 离子的发射光强抑制程度不明显。对 IOPC1 样品, Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 的谱线强度受到抑制约 45%(对 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 发光强度积分), 显示出光子晶体结构与发光位置的强耦合作用。光子晶体的布拉格散射引起很强的带隙抑制效应, 使 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 的自发辐射受到很大程度抑制^[31]。

图 3 给出了室温下 IOPC1 与参考样品的 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 跃迁的荧光光谱衰减曲线(图 3(a)和 3(b))。时间衰减

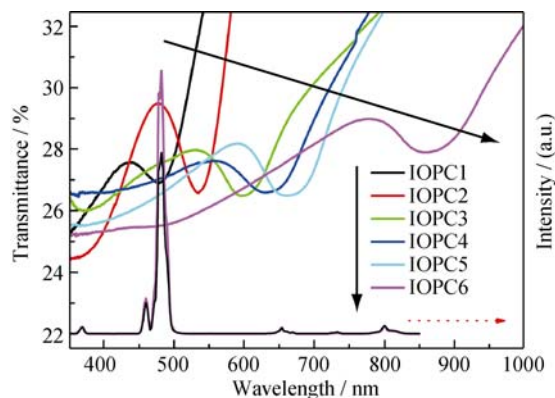


图 2 不同孔径 IOPC 样品的透射光谱和 IOPC1 与 IOPC5 样品中 Tm^{3+} 离子 980 nm 光激发下的上转换发射光谱

Fig. 2 Transmittance spectra of the $\text{NaGd(WO}_4)_2:20\%\text{Yb}^{3+}/0.5\%\text{Tm}^{3+}$ IOPC and the typical upconversion luminescence of Tm^{3+} ions in IOPC1 and IOPC5 with the 980 nm excitation

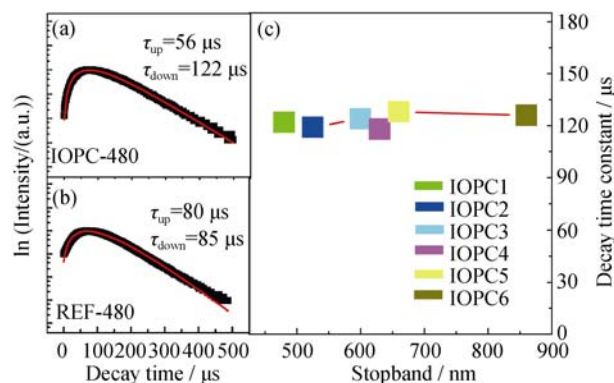


图 3 $\text{NaGd(WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ IOPC 的荧光衰减

Fig. 3 Characterization of luminescence decay of $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ transition in $\text{NaGd(WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Luminescence decay curves of $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ transition in $\text{NaGd(WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ IOPC (a) and REF(b) sample; Dependence of decay time constants on PBG positions (c)

曲线可以用如下方程完美拟合^[32]:

$$I_t = I_1 e^{-\tau_{\text{decay}} t} - I_2 e^{-\tau_{\text{rise}} t}$$

这里, τ_{decay} 和 τ_{rise} 分别代表衰减和上升速率常数, I_1 和 I_2 分别代表绝对强度常数。 τ_{rise} 很强的依赖于 Yb^{3+} 向 Tm^{3+} 的能量传递速率和 Yb^{3+} 离子的衰减时间常数。通过拟合, IOPC1 与参考样品的自发辐射速率分别为 8.2 ms^{-1} 和 12.5 ms^{-1} , IOPC 结构自发辐射速率被抑制约 30%。从图 1(c)可以看出, 随着样品 PBG 的变化, Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 跃迁位置的自发辐射速率几乎不变(<5%)。该结果进一步证明了 IOPC 和参考样品自发辐射速率的变化源于材料有效折射率的改变, 而不是态密度的变化。在弱调制的光子晶体中, 光子态密度在特定方向上受到抑制, 总态密度不变。

对任意上转换发光机制, 上转换可见发光强度随

功率密度的变化主要依赖于线性衰减与上转换过程中中间能态的能量损失之间的竞争。当激发功率足够大时, 所有样品上转换强度减小, 主要是由激光辐照引起的局域热效应所致^[33]。如图 4 所示, 随着激发功率的逐渐变大, 光子晶体样品上转换发光强度几乎呈线性增强(图 4(a)插图), 而参考样品很快达到光强极值(图 4(b)插图), 进而逐渐减小。说明 IOPC 结构可以有效地抑制由于激光辐照而引起的上转换局域热效应, 此抑制作用源于 IOPC 空腔结构较好的热分散性。从 IOPC 和参考样品的上转换发射光谱的对比可见, 同样条件下 IOPC 样品的 $^1\text{G}_4$ 态发光强度在整个上转换光谱中所占比例, 比参考样品大得多, 这也充分验证了光子晶体结构能够有效抑制局域热效应, 减小 $^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_4$ 交叉弛豫导致的非辐射损耗, 进而增强多光子布居。

3 结论

综上所述, 我们在 PMMA 模板辅助下, 运用溶胶-凝胶法成功制备了 IOPC 结构的 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 样品, 并对光子晶体效应调制荧光发射与荧光动力学做了系统的研究。相对参考样品, IOPC 结构中 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4$ - $^3\text{H}_6$ 自发辐射过程得到大

幅抑制, 更值得注意的是, 由于 IOPC 结构良好的热分散性与连通性, 样品局域热效应得到有效抑制。该结论表明光子晶体材料在制作高功率光源和提高上转换发光效率领域将有很大应用前景。

参考文献:

- [1] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**: 2059.
- [2] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**: 2486–2489.
- [3] Richard D L R, Chirs S. Photonics: on the threshold of success. *Nature*, 2000, **408**: 653–655.
- [4] CHASSAGNEUX Y, COLOMBELLI R, MAINEULT W, *et al.* Electrically pumped photonic-crystal terahertz lasers controlled by boundary conditions. *Nature*, 2009, **457**: 174–178.
- [5] HUANG C S, GEORGE S, LU M, *et al.* Application of photonic crystal enhanced fluorescence to cancer biomarker microarrays. *Anal. Chem.*, 2011, **83**(4): 1425–1430.
- [6] BOVERO E, VAN VEGGEL F C. Wavelength redistribution and color purification action of a photonic crystal. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(46): 15374–15380.
- [7] SOUKLIS C M. Photonic band gap materials: the “semiconductors” of the future? *Physica Scripta*, 1996, **T66**: 146–150.

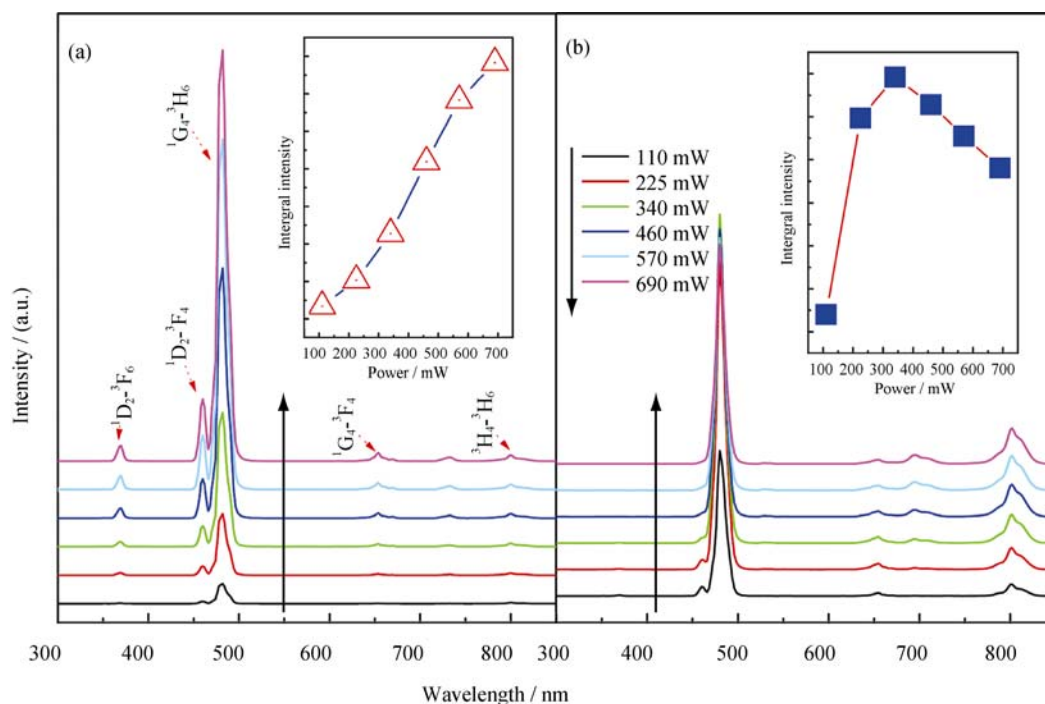


图 4 功率依赖的上转换发射光谱

Fig. 4 Upconversion emission intensity versus excitation power

(a) The upconversion emission spectra of the IOPC excited by the different powers (inset: dependence of the integral intensity on the increased powers); (b) The upconversion emission spectra of the REF excited by the different powers (Inset: dependence of the integral intensity on the increased powers)

- [8] WANG W, SONG H W, LIU Q, *et al.* Modified optical properties in a samarium doped titania inverse opal. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(9): 2898–2900.
- [9] YOSHINO K, LEE S B, TATSUHARA S, *et al.* Observation of inhibited spontaneous emission and stimulated emission of rhodamine 6G in polymer replica of synthetic opal. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(24): 3506–3508.
- [10] PETROV E P, BOGOMOLOV V N, KALOSHA I I, *et al.* Spontaneous emission of organic molecules embedded in a photonic crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**: 77–80.
- [11] LODAHL P, DRIEL A F, NIKOLAEV I S, *et al.* Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature*, 2004, **430**: 654–657.
- [12] VLASOV Y A, YAO N, NORRIS D. Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(2): 165.
- [13] ZHOU J, ZHOU Y, BUDDHUDU S, *et al.* Photoluminescence of ZnS: Mn embedded in three-dimensional opal photonic crystals of submicron polymer spheres. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(24): 3513–3515.
- [14] RODENAS A, ZHOU G Y, JAQUE D, *et al.* Rare-earth spontaneous emission control in three-dimensional lithium niobate photonic crystals. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(34): 3526–3530.
- [15] NIKOLAEV S I, LODAHL P, VOS W L. Fluorescence lifetime of emitters with broad homogeneous linewidths modified in opal photonic crystals. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(18): 7250–7254.
- [16] LIU Q, SONG H W, WANG W, *et al.* Observation of Lamb shift and modified spontaneous emission dynamics in the $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(17): 2898–2900.
- [17] ZHU Y S, XU W, ZHANG H Z, *et al.* Inhibited long-scale Energy transfer in dysprosium doped yttrium vanadate inverse opal. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(3): 2297–2302.
- [18] ZHU Y S, XU W, ZHANG H Z, *et al.* Highly modified spontaneous emissions in $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal and refractive index sensing application. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**(8): 081104.
- [19] WANG Y F, ZHU Y S, XU W, *et al.* Self assembly of three-dimensional $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal photonic crystals, their modified emissions and dual-functional refractive index sensing. *Dalton Trans.*, 2013, **42**(38): 14014.
- [20] ZENG S J, REN G Z, YANG Q B. Fabrication formation mechanism and optical properties of novel single-crystal Er^{3+} doped NaYbF_4 micro-tubes. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(11), 2152–2156.
- [21] NARUKE H, MORI T, YAMASE T. Luminescence properties and excitation process of a near-infrared to visible up-conversion color-tunable phosphor. *Opt. Mater.*, 2009, **31**(10): 1483.
- [22] ZHANG F, DENG Y H, SHI Y F, *et al.* Photoluminescence modification in upconversion rare-earth fluorid nanocrystal array constructed photonic crystals. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(19): 3895–3900.
- [23] LI Z X, LI L L, ZHOU H P, *et al.* Colour modification action of an upconversion photonic crystal. *Chem. Commun.*, 2009: 6616–6618.
- [24] MIALON G, TURKCAN S, DANTELLE G, *et al.* High up-conversion efficiency of $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ nanoparticles in water down to the single-particle level. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(51): 22449–22454.
- [25] LIAO J Y, YANG Z W, WU H J, *et al.* Enhancement of the up-conversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ or $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped NaYF_4 nanoparticles by photonic crystals. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**(40): 6541–6545.
- [26] WANG Y F, XU W, ZHU Y S, *et al.* Phonon-modulated upconversion luminescence properties in some Er^{3+} and Yb^{3+} co-activated oxides. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(23): 4642–4650.
- [27] JIANG P, BERTONE J F, HWANG K S, *et al.* Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.*, 1999, **11**(8): 2132–2140.
- [28] HOLLAND B T, BLANFORD C F, DO T, *et al.* Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites. *Chem. Mater.*, 1999, **38**(3): 795–805.
- [29] SUBBOTIN K A, ZHARIKOV E V, SMIRNOV V A. Yb-and Er-doped single crystals of double tungstates $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Na-La}(\text{WO}_4)_2$, and $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ as active media for lasers operating in the 1.0 and 1.5 μm ranges. *Opt. Spectroscopy*, 2002, **92**(4): 601–608.
- [30] BAI X, LI D, LIU Q, *et al.* Concentration-controlled emission in $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals: switching from UV to NIR regions. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(47): 24698–24704.
- [31] KALKMAN J, BRES E D, POLMAN A, *et al.* Selective excitation of erbium in silicon-infiltrated silica colloidal photonic crystals. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(5): 2297.
- [32] LI D, DONG B, BAI X, *et al.* Influence of the TGA modification on upconversion luminescence of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(18): 8219–8226.
- [33] ZHU Y S, XU W, ZHANG H Z, *et al.* Inhibited local thermal effect in upconversion luminescence of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ inverse opals. *Opt. Exp.*, 2012, **20**(28): 29673–29678.