

Chế tạo vật liệu gốm thủy tinh $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pha tạp Yb^{3+} và khảo sát cấu trúc, tính chất quang

• Huỳnh Tất Thành

Đại học An Giang

• Trần Thị Thanh Vân

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG -HCM

(Bài nhận ngày 17 tháng 10 năm 2016, nhận đăng ngày 10 tháng 04 năm 2017)

TÓM TẮT

Trong công trình này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp sol-gel để chế tạo vật liệu khối 85 % $\text{SiO}_2\text{-15 % TiO}_2$ pha tạp với các hàm lượng Yb^{3+} khác nhau. Kết quả phân tích FT-IR, Raman và XRD cho thấy các tinh thể TiO_2 hình thành trong mẫu có cấu trúc anatase và kích thước trung bình 15–20 nm. Hơn nữa, khi hàm lượng pha tạp Yb^{3+} tăng đến 1 % mol

thì trong mẫu bắt đầu xuất hiện thêm pha tinh thể mới pyrochlore $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Khi sử dụng bước sóng kích thích 300 nm, thu được dạng phổ đặc trưng của Yb^{3+} trong vùng 980 nm, chứng tỏ đã có sự truyền năng lượng từ các tinh thể TiO_2 sang ion Yb^{3+} . Cường độ phát quang đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ Yb^{3+} là 0,1 % mol và giảm dần khi nồng độ pha tạp tăng lên.

Từ khóa: gốm-thủy tinh, truyền năng lượng, TiO_2 anatase, pha pyrochlore

MỞ ĐẦU

Các ion đất hiếm (RE) có cấu trúc vùng năng lượng phong phú, nhờ vậy các vật liệu pha tạp với các ion này có nhiều ứng dụng rộng rãi như màn hình hiển thị và thiết bị quang điện tử, ở đó thủy tinh thường là vật liệu nền cho các ion đất hiếm [1, 6]. Tuy nhiên, một hàm lượng pha tạp cao sẽ gây ra sự kết đám của các ion làm giảm hiệu suất phát quang do có sự truyền năng lượng giữa các ion. Do đó, việc phân tán tốt các ion đất hiếm trong vật liệu nền là một yếu tố cần thiết trong việc thiết lập một hệ thống quang học lý tưởng. Một giải pháp cho vấn đề này là phân tán các ion trong nền vật liệu gốm-thủy tinh, ở đây các tinh thể bán dẫn được đưa vào trong nền của thủy tinh. Các tinh thể nano bán dẫn như TiO_2 , ZnO , SnO_2 thường được chọn vì chúng có độ rộng vùng cấm lớn (~3.5 eV) do đó có thể sử dụng nguồn đến UV phổ rộng để kích thích điện tử dịch chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, sau đó sẽ truyền năng lượng cho các ion RE lân cận. Quá trình này sẽ bù trừ cho tiết diện hấp thụ nhỏ của các ion RE, do đó cường độ phát quang của RE được tăng cường. Trong

các ion RE thì Yb^{3+} là ion có cấu trúc vùng năng lượng đơn giản nhất nên nó thường được sử dụng như các “tâm nhận” (sensitizers) trong các vật liệu composite phát quang. Do đó tính chất phát quang của Yb^{3+} trong các vật liệu nền khác nhau cần được nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của hàm lượng tạp Yb^{3+} lên cấu trúc của nền và tính chất phát quang của Yb^{3+} được nghiên cứu một cách chi tiết.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Quy trình chế tạo

Gốm thủy tinh 85 $\text{SiO}_2\text{-15TiO}_2$ dạng khối pha tạp Yb^{3+} với các hàm lượng khác nhau được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, qua các bước: tạo sol TiO_2 ; tạo sol SiO_2 trung gian và hòa tan Yb^{3+} , sol TiO_2 và dung dịch của Yb^{3+} được thêm vào sol trung gian để tạo sol đa thành phần; ủ sol, sấy và nung gel ở các nhiệt độ khác nhau. Sol TiO_2 được tạo như sau: hòa tan TTIP (Titanium TetraIsoPropoxide) vào acetic acid, lần lượt cho isopropanol và methanol vào dung dịch vừa thu được với tỉ lệ thể tích $\text{CH}_3\text{COOH:TTIP:CH}_3\text{OH}$

$3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}:\text{CH}_3\text{OH}=33:30:9:28$. Sol TiO_2 thu được có màu vàng nhạt. Sol đa thành phần được tạo qua các bước: cho nước vào dung dịch TEOS trong ethanol để tạo sol trung gian; lần lượt cho $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong ethanol, sol TiO_2 và nước vào sol trung gian với tỉ lệ $\text{TEOS}:\text{C}-2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:4:10$, $\text{TEOS}:\text{TiO}_2:\text{Yb} = 85:15:x$, với $x=0.1,0.5,1,1.5,2,3,5$. Xúc tác trong quá trình sol gel là HCl với nồng độ 0,05 M. Sol được chứa trong các lọ polypropylen, ủ ở nhiệt độ phòng trong 3 ngày, sấy ở 50°C trong 5 ngày, 80°C trong 2 ngày. Gel sau đó

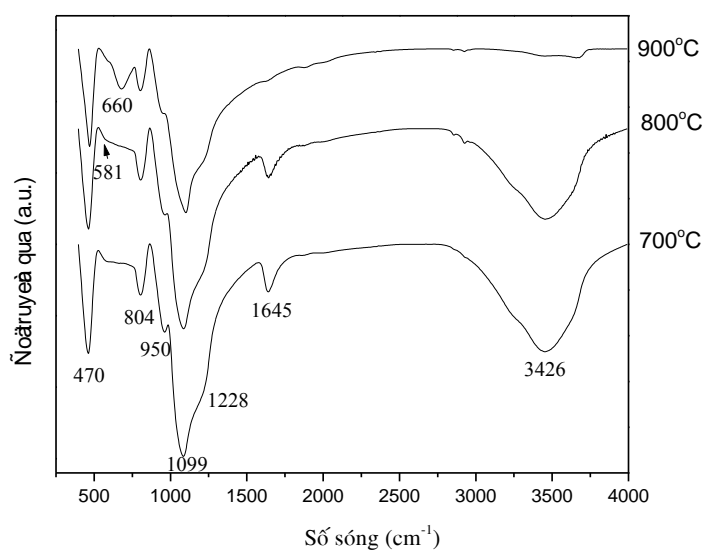
được nung ở 700°C , 800°C và 900°C trong môi trường không khí với tốc độ gia nhiệt là $1^\circ\text{C}/\text{phút}$.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc tính cấu trúc của gốm thủy tinh pha tạp Yb^{3+}

Phổ truyền qua hồng ngoại FT-IR

Phổ truyền qua hồng ngoại (FT-IR) được thực hiện trên phổ kế FTIR-EQUINOX 55. Hình 1 trình bày phổ FT-IR của mẫu pha tạp 1 % Yb được nung ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 1. Phổ FT-IR của 15Ti-1Yb được nung ở các nhiệt độ khác nhau

Kết quả cho thấy phổ của mẫu sau khi nung ở 700°C xuất hiện các đỉnh phổ ở vị trí số sóng 1645 cm^{-1} và 3426 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng và dao động hóa trị của nhóm O-H của nước còn sót lại trong mẫu. Các đỉnh ở vị trí số sóng 470 và 804 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng δ (Si-O-Si) và dao động hóa trị đối xứng ν_s (Si-O-Si) của silica vô định hình. Ngoài ra, vùng phổ mạnh nhất ở 1100 cm^{-1} là của dao động hóa trị bất đối xứng của các liên kết $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ trong tứ diện SiO_4^- của SiO_2 . Vùng này gồm hai thành phần: đỉnh mạnh nhất ở 1099 cm^{-1}

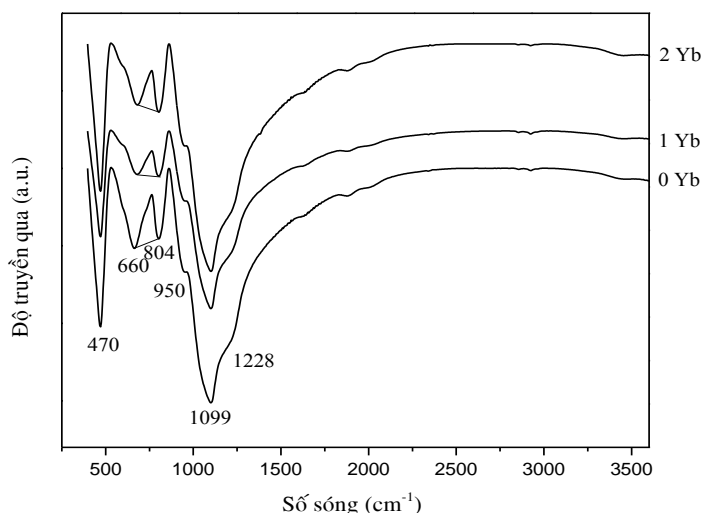
là của mode quang ngang (TO) và bờ ở vị trí 1228 cm^{-1} đặc trưng cho mode quang dọc (LO) [7].

Khi mẫu được nung ở 900°C , sự biến mất của các vùng phổ đặc trưng cho dao động của nhóm O-H chứng tỏ quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao sẽ giúp loại bỏ được nước. Điều này sẽ giúp tăng cường tín hiệu huỳnh quang của ion đất hiếm. Ngoài ra, trên phổ còn có sự xuất hiện của đỉnh phổ mới ở vị trí số sóng 660 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị O-Ti-O của tinh thể TiO_2 [8]. Như vậy quá trình xử lý nhiệt ở 900°C không những loại bỏ các nhóm OH còn lại

trong mẫu mà còn thúc đẩy sự hình thành và phát triển các hạt tinh thể nano TiO₂.

Khi tăng nồng độ tạp Yb³⁺ từ 0 % đến 2 %, phổ FT-IR ở Hình 2 cho thấy vị trí và cường độ các đỉnh đặc trưng cho SiO₂ cấu trúc vô định hình và của đỉnh

Si-OH không thay đổi. Tuy nhiên, các đỉnh đặc trưng cho dao động của TiO₂ ở 660 cm⁻¹ giảm dần về cường độ, điều này cho thấy quá trình pha tạp Yb³⁺ kìm hãm sự hình thành và phát triển của tinh thể TiO₂.



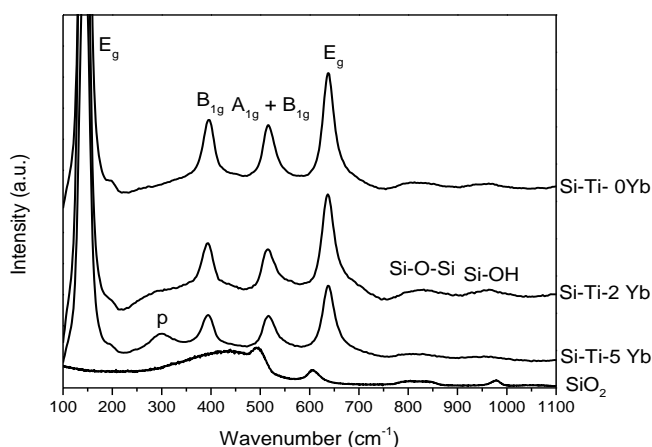
Hình 2. Phổ FT-IR của mẫu 15Ti pha tạp các nồng độ Yb³⁺ khác nhau được nung ở 900 °C

Phổ Raman

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp Yb³⁺ lên cấu trúc của mẫu, chúng tôi cũng sử dụng phổ Raman. Phổ Raman của các mẫu với hàm lượng Yb³⁺ khác nhau nung ở 900 °C được thực hiện trên hệ LABRAM 300 (Horiba JOBIN YVON) và sử dụng laser He-Ne 632 nm để kích thích. Kết quả được thể hiện ở Hình 3.

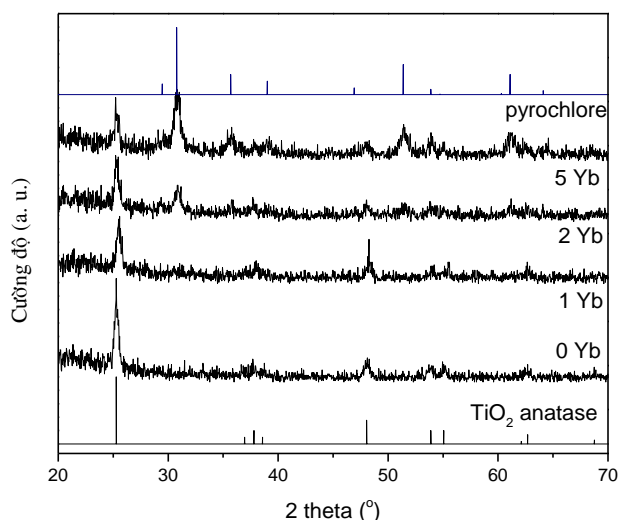
Phổ của các mẫu SiO₂-TiO₂ pha tạp và không pha tạp Yb³⁺ đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho 6 mode hoạt động Raman của TiO₂ ứng với cấu trúc anatase ở vị trí số sóng: 144 cm⁻¹ (E_g), 198 cm⁻¹ (E_g), 394 cm⁻¹ (B_{1g}), 516 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}) and 638 cm⁻¹ (E_g) và các đỉnh ở 800 cm⁻¹ và 980 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của Si-O-Si và Si-OH của SiO₂ [9]. Tuy nhiên,

trong các phổ này không thấy rõ các đỉnh phổ của SiO₂ vô định hình trong vùng số sóng 400 đến 600 cm⁻¹. Điều này có thể được giải thích là do các đỉnh của TiO₂ có cường độ rất mạnh trong vùng phổ này nên đã bao phủ các đỉnh phổ của SiO₂ (phổ của mẫu SiO₂ tinh khiết cũng được đưa vào hình 3 để so sánh). Khi nồng độ pha tạp Yb³⁺ tăng từ 0 % đến 5 % mol, cường độ các đỉnh đặc trưng của TiO₂ giảm chứng tỏ sự hiện diện của các ion Yb³⁺ kìm hãm sự phát triển của các hạt tinh thể TiO₂. Ngoài ra, trong các mẫu pha tạp còn xuất hiện đỉnh phổ ở vị trí số sóng 303 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết O-RE-O của Yb₂Ti₂O₇ pha pyrochlore [9, 10] và cường độ đỉnh này tăng dần theo nồng độ pha tạp.



Hình 3. Phổ Raman của mẫu 15Ti với các nồng độ pha tạp khác nhau được nung ở 900 °C

Nhiều xạ tia X (XRD)



Hình 4. Giải đồ XRD của mẫu 15Ti với các nồng độ pha tạp khác nhau được nung ở 900 °C

Kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên nhiễu xạ kế D8 Advance với bước sóng tia X kích thích là $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ và được thể hiện ở Hình 4.

Giải đồ XRD của mẫu không pha tạp và pha tạp 1 % Yb^{3+} sau khi được nung ở 900°C chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí $2\theta = 25.2^\circ, 37.7^\circ, 48.1^\circ,$

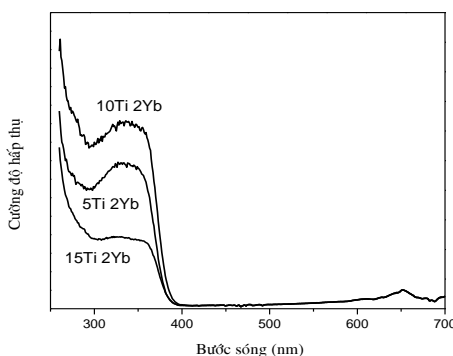
$53.8^\circ, 55.2^\circ$ và 62.5° tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211) và (204) của pha anatase của tinh thể TiO_2 (JCPDS 21-1272) mà không có sự hiện diện của pha rutile. Điều này chứng tỏ khi phân tán tinh thể TiO_2 trong nền SiO_2 vô định hình làm tăng đáng kể nhiệt độ chuyển pha từ anatase sang rutile của TiO_2 so với vật liệu TiO_2 thuần. Đối với

mẫu pha tạp từ 2 % trở lên, ngoài các đỉnh đặc trưng cho pha anatase của TiO_2 có cường độ giảm xuống, còn xuất hiện các đỉnh khác ở vị trí $2\theta = 30.78^\circ$, 35.69° , 39.01° , 51.38° và 61.09° . Các đỉnh này đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của pha pyrochlore $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (JCPDS 23-0590) và cường độ tăng dần theo nồng độ pha tạp.

Để tính kích thước trung bình của tinh thể từ dữ liệu XRD, chúng tôi sử dụng phương trình Scherrer: $D = k\lambda / B \cos \theta$, trong đó: D là kích thước trung bình của tinh thể, λ là bước sóng tia X kích thích, k là hệ số phụ thuộc vào hình dạng tinh thể có giá trị vào khoảng 0.9, B là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (tính theo radian) và θ là vị trí đỉnh. Kết quả tính kích thước tinh thể trung bình từ phương trình Scherrer cho thấy giá trị này giảm từ 20 nm (mẫu không pha tạp) xuống 14 nm (mẫu pha tạp 5 % Yb^{3+}) chứng tỏ sự hiện diện của các ion pha tạp làm giảm kích thước của tinh thể TiO_2 . Điều này có thể được giải thích là do khi pha tạp Yb^{3+} vào trong $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ xảy ra quá trình thay thế Yb^{3+} (bán kính 1,008 Å) vào các vị trí của Ti^{4+} (bán kính 0,74 Å) do đó tạo ra ứng suất kéo giãn làm hạn chế sự phát triển của tinh thể TiO_2 . Hơn nữa, khi pha tạp ở một nồng độ cao 2 % mol dẫn đến sự hình thành pha tinh thể mới $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu của FT-IR và Raman.

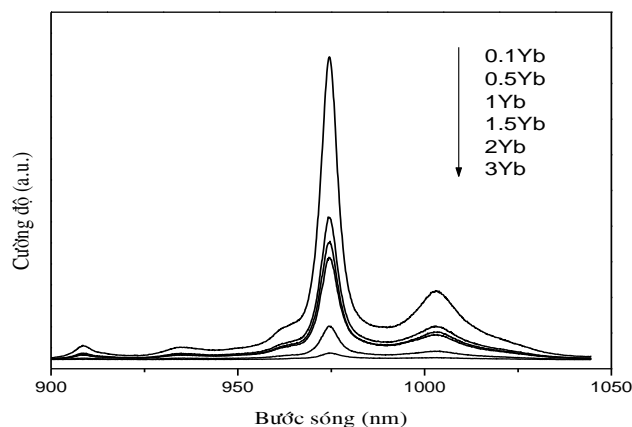
Phổ huỳnh quang kích thích (PLE)

Phổ huỳnh quang kích thích của các mẫu với nồng độ TiO_2 khác nhau pha tạp 2 % Yb được thể hiện ở Hình 5. Khi thu tín hiệu ở bước sóng 974 nm ứng với đỉnh phát quang của Yb^{3+} , trên phổ PLE có bờ hấp thụ mạnh ở bước sóng 270 nm. Đây là vùng hấp thụ do truyền điện tích giữa O^{2-} - Yb^{3+} tương ứng với dịch chuyển của điện tử từ orbital 2p của O^{2-} đến orbital 4f của Yb^{3+} [11]. Sự xuất hiện của vùng hấp thụ ở vị trí đỉnh phổ 340 nm ứng với độ rộng vùng cấm của TiO_2 chứng tỏ có sự truyền năng lượng từ tinh thể TiO_2 sang các ion đất hiếm Yb^{3+} . Ngoài ra, trên phổ PLE còn quan sát được vùng hấp thụ yếu trong dãy bước sóng từ 500 nm đến 700 nm, đây là vùng tương ứng với các mức sai hỏng do khuyết oxygen trong vật liệu TiO_2 [12]. Khi tăng nồng độ TiO_2 từ 5 % mol đến 10 % mol thì thể tích tinh thể sẽ tăng do đó sẽ làm tăng cường quá trình truyền năng lượng từ tinh thể TiO_2 sang Yb^{3+} (cường độ vùng hấp thụ ở 340 nm tăng). Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng TiO_2 lên 15 % mol thì hiệu suất truyền năng lượng giữa $\text{TiO}_2\text{-Yb}^{3+}$ lại giảm là do khi hàm lượng TiO_2 cao dẫn đến sự hình thành và phát triển các tinh thể TiO_2 có kích thước lớn làm hạn chế quá trình truyền năng lượng.



Hình 5. Phổ huỳnh quang kích thích của các mẫu với nồng độ TiO_2 khác nhau được pha tạp 2 % Yb^{3+} ($\lambda_{\text{emis.}} = 974 \text{ nm}$).

Phổ quang phát quang (PL)



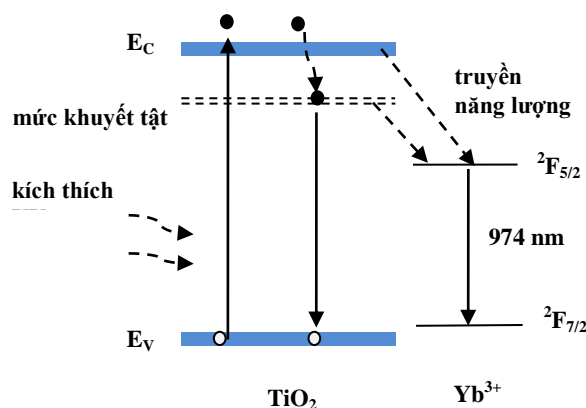
Hình 6. Phổ quang phát quang của các mẫu 15Ti pha tạp các nồng độ khác nhau ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$)

Phổ quang phát quang của các mẫu trong vùng hồng ngoại gần được sử dụng để nghiên cứu khả năng truyền năng lượng từ các tinh thể TiO_2 sang các ion Yb^{3+} . Ở đây, mẫu được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng $\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ nm}$ tương ứng với quá trình kích thích vùng-vùng các tinh thể TiO_2 . Để so sánh cường độ phát quang giữa các mẫu, chúng tôi đo phổ quang phát quang của mẫu được nghiền thành bột.

Hình 6 trình bày phổ quang phát quang của các mẫu 15 % TiO_2 pha tạp các nồng độ Yb^{3+} khác nhau. Phổ của các mẫu đều xuất hiện đỉnh phát quang ở vị trí bước sóng 974 nm và 1002 nm ứng với dịch chuyển từ trạng thái ${}^2\text{F}_{5/2}$ đến ${}^2\text{F}_{7/2}$ đặc trưng của ion Yb^{3+} . Điều này cho thấy đã có sự truyền năng lượng từ các tinh thể TiO_2 sang các ion Yb^{3+} theo sơ đồ truyền năng lượng trên hình 6. Hơn nữa, cường độ phát quang mạnh nhất đối với mẫu pha tạp 0.1 % mol Yb^{3+} và giảm đáng kể khi nồng độ pha tạp tăng. Sự

suy giảm cường độ phát quang ở những nồng độ cao là do hiệu ứng dập tắt nồng độ. Ngoài ra, quá trình pha tạp kim hãm sự phát triển của tinh thể TiO_2 và dẫn đến hình thành pha mới nên cũng làm giảm khả năng truyền năng lượng từ TiO_2 sang Yb^{3+} .

Từ kết quả của phổ PLE, quá trình truyền năng lượng từ TiO_2 sang ion Yb^{3+} có thể được mô tả như sau: Khi điện tử của tinh thể TiO_2 nhận năng lượng của ánh sáng kích thích tương ứng với độ rộng vùng cấm của TiO_2 dịch chuyển lên vùng dẫn và truyền năng lượng cho các ion Yb^{3+} để dịch chuyển lên trạng thái kích thích ${}^2\text{F}_{5/2}$ qua quá trình tái hợp không bức xạ. Đồng thời một phần điện tử được bẫy ở các trạng thái khuyết tật bởi quá trình không bức xạ và cũng truyền năng lượng cho các ion Yb^{3+} . Sau đó, quá trình dịch chuyển của điện tử từ trạng thái ${}^2\text{F}_{5/2}$ sang ${}^2\text{F}_{7/2}$ phát ra ánh sáng trong vùng hồng ngoại gần.



Hình 7. Sơ đồ mức năng lượng thể hiện cơ chế của sự truyền năng lượng từ TiO_2 sang Yb^{3+}

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp sol-gel với qui trình xử lý nhiệt phù hợp, chúng tôi đã chế tạo được vật liệu khối gồm-thủy tinh $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pha tạp Yb^{3+} không bị nứt gãy, có màu trắng đục. Các tinh thể TiO_2 cấu trúc anatase hình thành trong nền vô định hình SiO_2 và sự hiện diện của thành phần pha tạp Yb^{3+} kìm hãm sự hình thành và phát triển của các tinh thể TiO_2 . Các nhóm OH còn lại trong mẫu đã được loại bỏ gần như hoàn toàn sau khi các mẫu được nung ở 900°C . Điều

này giúp cho cường độ huỳnh quang của Yb^{3+} được tăng cường đáng kể so với mẫu nung ở 700°C . Hơn nữa, cường độ huỳnh quang của Yb^{3+} trong vùng 974 nm được ghi nhận bằng quá trình kích thích gián tiếp chứng tỏ đã có sự truyền năng lượng từ các tinh thể TiO_2 sang các ion Yb^{3+} .

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (NAFOSTED) cho đề tài mã số 103.03-2015.34.

Synthesis of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:Yb}^{3+}$ glass-ceramics and characterization of structure and optical properties

- **Huynh Tat Thanh**
An Giang University
- **Tran Thi Thanh Van**
University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In this work, the monoliths of 85 % SiO_2 -15 % TiO_2 doped Yb^{3+} ions at different contents have been prepared by sol-gel method. The measurement of FT-IR, Raman spectroscopic and XRD analysis show the

formation of anatase TiO_2 nanocrystals with average size about 15–20 nm in silica matrix. Moreover, the pyrochlore crystals of $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ begin to form in the samples when content of Yb^{3+} reaches to 1 mol %.

The energy transferred from TiO_2 crystals to Yb^{3+} ions is proven by the characteristic emission spectrum of Yb^{3+} at the wavelength of 980 nm when the samples are excited by the wavelength of 300 nm.

Key words: glass-ceramic, energy transfer, TiO_2 anatase phase, pyrochlore phase

The photoluminescence intensity is highest at 0.1% mol of Yb^{3+} and gradually decreases with doping contents.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. D'Orazio, M. De Sario, L. Mescia, V. Petruzzelli, F. Prudeniano, a. Chiasera, M. Montagna, C. Tosello, M. Ferrari, Design of Er^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ planar waveguide amplifier, *J. Non. Cryst. Solids*, 322, 1–3, 278–283 (2003).
- [2]. R. M. Mohamed, I.A. Mkhallid, The effect of rare earth dopants on the structure, surface texture and photocatalytic properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.*, 501, 1, 143–147 (2010).
- [3]. F. Xiao, R. Chen, Y.Q. Shen, Z.L. Dong, H.H. Wang, Q.Y. Zhang, H.D. Sun, Efficient Energy transfer and enhanced infrared emission in er-doped ZnO-SiO_2 composites, *J. Phys. Chem. C*, 2–6 (2012).
- [4]. Y. Yu, Y. Wang, D. Chen, P. Huang, E. Ma, F. Bao, Enhanced emissions of Eu^{3+} by energy transfer from ZnO quantum dots embedded in SiO_2 glass, *Nanotechnology*, 19,5, 055711 (2008).
- [5]. H.N. Luitel, K. Ikeue, R. Okuda, R. Chand, T. Torikai, M. Yada, T. Watari, Bright orange upconversion in a ZnO-TiO_2 composite containing Er^{3+} and Yb^{3+} , *Opt. Mater. (Amst)*., 36, 3, 591–595 (2014).
- [6]. J. Castañeda, Saturation effect of up-conversion luminescence from erbium-doped, silica-titania sol-gel powders, *J. Rare Earths*, 29, 5, 420–425 (2011).
- [7]. T.T.T. Van, S. Turrell, B. Capoen, L. Van Hieu, M. Ferrari, D. Ristic, L. Boussekey, C. Kinowski, Environment segregation of Er^{3+} emission in bulk sol-gel-derived $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ glass ceramics, *J. Mater. Sci.*, 49, 24, 8226–8233 (2014).
- [8]. S. Bagheri, K. Shameli, S. Bee, A. Hamid, Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method, *J. Chem.*, 848205-5 (2013).
- [9]. J. Navas, A. Sánchez-Coronilla, T. Aguilar, D. M. De los Santos, N. C. Hernández, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, and J. Martín-Calleja, Thermo-selective $\text{Tm}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ nanoparticles: from Tm -doped anatase TiO_2 to a rutile/pyrochlore $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ mixture. An experimental and theoretical study with a photocatalytic application, *Nanoscale*, 6, 21, 12740–12757 (2014).
- [10]. O. S. Dymshits, P.A. Loiko, N. a. Skoptsov, A. M. Malyarevich, K.V. Yumashev, A.A. Zhilin, I. P. Alekseeva, M.Y. Tsenter, K. Bogdanov, Structure and upconversion luminescence of transparent glass-ceramics containing $(\text{Er,Yb})_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ nanocrystals, *J. Non. Cryst. Solids*, 409, 54–62 (2015).
- [11]. R.K. Tamrakar, D.P. Bisen, N. Brahme, Structural characterization of Er^{3+} , Yb^{3+} -doped Gd_2O_3 phosphor, synthesized using the solid-state reaction method, and its luminescence behavior, *Luminescence*, 31, 8–15 (2016).
- [12]. S. Mathew, A.K. Prasad, T. Benoy, P.P. Rakesh, M. Hari, T.M. Libish, UV-Visible Photoluminescence of TiO_2 Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method, *J. Fluoresc.* 22, 6, 1563–1569 (2012).