

Effect of Nd-Doping on the Optical and Microwave Absorbing Properties of BaTiO₃

Jian Xiong, Bing-chu Yang, Cong-hua Zhou, Shun-gui Zuo, Li-jie Liang

School of Physics science and Technology, Central South University, Changsha, China

Email: xiongjiankyxx@163.com

Abstract: Nd-doped BaTiO₃ nanocrystallines powder was prepared with modified sol-gel method. Microstructure, photoluminescence and high-frequency electromagnetic properties of the as-synthesized nanocrystallines were characterized by X-ray diffraction (XRD), IR, fluorescence spectrum and vector network analyzer respectively. It is observed that the samples crystallized well after sintered at 750 °C for 1h. With the increase of Nd content, both of the lattice constant and the grain size of BaTiO₃ nanocrystallines decreased, while intensity of green luminescence peak of the powder increased. For BaTiO₃ powders doped with 5% Nd, the reflection loss and bandwidth increased, and the reflection peak blue-shifted within the tested microwave band compared to that without dopant. Finally, both photoluminescence and microwave absorption properties of the BaTiO₃ can be improved through doping with Nd.

Keywords: Nd-doping; Sol-Gel; BaTiO₃; photoluminescence; microwave absorbing properties.

钕掺杂对钛酸钡的光学及吸波特性的影响研究

熊健, 杨兵初, 周聪华, 左舜贵, 梁丽杰

中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙, 中国, 410083

Email: xiongjiankyxx@163.com

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备稀土钕离子掺杂钛酸钡纳米粉体。采用 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱、荧光光谱、矢量网络分析仪等手段对样品的微结构, 光致发光和电磁特性分别进行了表征。结果表明: 钕离子掺杂的钛酸钡样品在 750 °C 温度下退火时, 其结晶良好。随着掺杂量的提高, 晶粒细化, 晶格常数变小, 最大绿色发光强度不断增强。在 2-18GHz 范围内, 与未掺杂材料相比, 5% 稀土钕掺杂材料反射损耗明显提高, 频宽拓宽显著。综上所述, 掺入稀土钕掺杂有效的改善了钛酸钡材料的光学及吸波性能。

关键词: 钕掺杂; 溶胶-凝胶法; 钛酸钡; 光致发光; 吸波特性

1 引言

钛酸钡具有优异的介电、铁电和电光特性^[1-3], 比如高电光系数 ($\gamma_{51}=820\text{pm/V}$ at 632.8nm), 低半波电压 (310V at 632.8nm) 以及低损耗波导 ($\leq 4\pm 2\text{dB/cm}$)^[3], 是一种很有潜力的发光基质材料, 可与薄膜技术结合应用于电子, 光电等器件的制造当中^[4-6]。自上世纪 90 年代以来, 在稀土掺杂频率上转换(up-conversion) 发光材料方面的研究已经取得了很大进展^[7]。稀土离子掺杂钛酸钡频率上转换系列复合材料在荧光显示、生物诊断以及激光器等^[8]光电器件中有广阔的应用前

景, 引起人们的极大关注。国内外学者在这方面做了很多研究, 其中研究最多的稀土离子是 Er³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺等离子^[9-11]。Nd³⁺作为发光上转换材料的激活离子掺杂钛酸钡目前报道很少。同时, 随着微波通讯、电子对抗、电磁污染防治、电磁信息泄露防护、电磁干扰防护等技术的发展, 吸波材料备受关注。钛酸钡是一种性能优良的吸波介电材料^[12-13], 但存在薄层时吸收强度弱和带宽窄等缺点, 难以适应现实中对吸波材料越来越高的要求。掺杂稀土元素是改变材料电学性质和磁学性质的有效途径^[14-16], 所以掺杂稀土有望提高材料的吸波性材料电学性质和磁学性质的有效途径^[14-16], 掺杂稀土有望提高材料的吸波性能^[17]。本文采

基金项目: 中南大学研究创新基金项目 (2009ssxt136)

用溶胶凝胶法制备钕掺杂的钛酸钡纳米粉体材料，探讨钕离子掺杂对钛酸钡微结构、光致发光性能及微波吸收特性的影响。

2 实验

以醋酸钡 (AR)，钛酸四丁酯 (AR)、硝酸钕 (CR) 为原料，以冰乙酸 (AR) 和无水乙醇 (AR) 为溶剂，配制出 Nd 掺杂的 BaTiO₃ 溶胶。Nd 掺杂浓度依次为 0%，1%，3%，5%，7% 对应的样品分别计为 BT, BTN1, BTN3, BTN5, BTN7。溶胶的配制工艺流程为：先将按化学计量比称量好的醋酸钡溶于冰乙酸，钛酸四丁酯溶于乙酰丙酮，再将两者混合加热到 90℃ 保持 1 小时，然后待溶液温度下降到 40℃ 后把硝酸钕的水溶液缓慢加入，最后用无水乙醇稀释溶液到 0.3mol/L，过滤后得到均匀、稳定、澄清的淡黄色溶胶。溶胶经过 24h 陈化后先在 80℃ 下将其烘干成干凝胶粉末，最后将样品在空气中 750℃ 退火 1h。

采用 D-500 型全自动 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶, K α 辐射波长为 0.15418nm) 分析样品的晶体结构，采用傅里叶红外转换光谱仪 (FTIR) 分析样品的基团和键，采用 F-2500 型荧光分光光度计分析样品的室温光致发光特性，采用 AV3629 矢量网络分析仪参数扫描测量系统测定样品的复介电常数 (ϵ' , ϵ'') 和复磁导率 (μ' , μ'')，扫描范围为 2-18GHz，扫描步长为 0.08GHz。

3 结果与讨论

3.1 Nd 掺杂对 BaTiO₃ 微结构的影响

3.1.1 XRD 分析

图 1 为未掺杂和不同浓度 Nd 掺杂的 BaTiO₃ 粉末的 XRD 图谱。从图中可以看出未掺杂的和不同浓度掺杂的 BaTiO₃ 粉末样品经过 700℃ 退火 1h 后都具有四方相特征，结晶良好。在 (100) 和 (001) 衍射峰旁等处出现了 BaCO₃ 的衍射峰，这可能是由于在高温煅烧时形成的 BaO 和空气中以及有机物燃烧产生的 CO₂ 反应生成的。除此之外没有明显的杂相出现。由

Table 1. The crystallite size of the doped BT powder with different concentration of Nd.

表 1. 不同浓度 Nd 掺杂 BaTiO₃ 样品的晶粒尺寸

Dopant name	Grain size /nm
BTN1	22.9
BTN3	19.3
BTN5	18.2
BTN7	16.7

Sherrer's equation ($G=K\lambda/D\cos\theta$) 计算得平均晶粒尺寸为 18nm 左右。具体晶粒尺寸如表 1 所示，从表中可以看出随掺杂浓度的提高晶粒尺寸不断变小，说明 Nd 掺杂抑制了 BaTiO₃ 晶粒的生长。一方面是由于材料中氧空位浓度随 Nd 掺杂不断减小引起的。另一方面 Nd 掺杂后还有一部分没有进入晶格而分布在晶界或者是晶界附近处，加大了晶界应力，阻碍晶界移动，抑制晶粒生长。

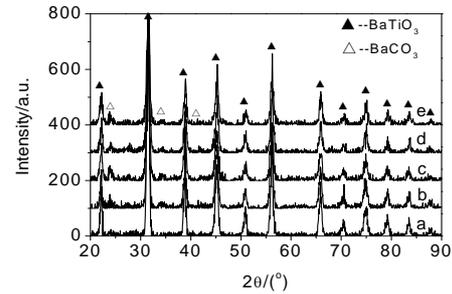


Fig 1. XRD patterns of Nd-doped BaTiO₃.

(a-BT b-BTN1, c-BTN3, d-BTN5, e-BTN7)

图 1. 不同浓度 Nd 掺杂 BaTiO₃ 的 XRD 图

(a-BT b-BTN1, c-BTN3, d-BTN5, e-BTN7)

为进一步分析 Nd 掺杂对 BaTiO₃ 微结构的影响，将样品的 (100) 和 (001) 峰进行放大分析，如图 2 所示，(100) 和 (001) 的重叠峰随掺杂浓度的提高而

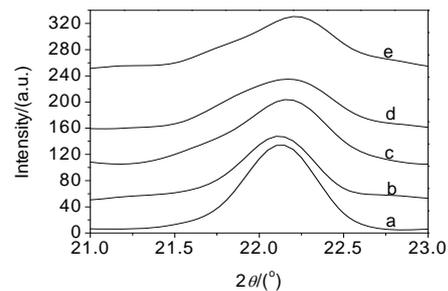


Fig 2. Partial enlarged detail of the (100) and (001) peaks.

(a-BT, b-BNT1, c-BNT3, d-BNT5, e-BNT7)

图 2. (100) 和 (001) 重叠峰局部放大图

(a-BT, b-BNT1, c-BNT3, d-BNT5, e-BNT7)

向大衍射角度方向漂移。产生这种现象的主要原因是掺杂浓度在 1%，3%，5%，7% 时 Nd³⁺ 更多替代 A 位 (Ba²⁺)，而 Nd³⁺ 半径 (99.5pm) 小于 Ba²⁺ 半径 (135pm)，故取代后造成晶格尺寸变小，晶面间距减小，使得衍射峰向大角度方向移动。以上说明随 Nd

掺杂浓度提高,晶格尺寸变小,晶粒细化。

3.1.2 傅里叶红外吸收光谱分析

图3为未掺杂和不同浓度掺杂的钛酸钡粉末的红外吸收光谱,从图中可以看出在 1431.48 cm^{-1} 附近出现了较强的吸收峰,对应于 CO_3 基团的反对称伸缩振动,并且随Nd掺杂浓度提高,吸收峰向高波数方向移动,这是 Nd^{3+} 取代 Ba^{2+} 导致的,同时 856.63 cm^{-1} 、 1749.49 cm^{-1} 以及 2450.74 cm^{-1} 处也出现了对应于 CO_3 基团的红外吸收峰,说明样品中存在 BaCO_3 ,这与XRD结果相吻合。Ti-O之间的相互作用可以通过 542.7 cm^{-1} 处的吸收峰看出,随Nd掺杂浓度的提高,吸收峰强度变弱、宽度增加,说明 Nd^{3+} 取代 Ba^{2+} 后,导致晶粒体积变小(XRD分析显示),Ti-O键长缩短,键能增加^[18-19],从而导致了吸收峰的变弱和变宽。 1019.71 cm^{-1} 对应于连接在 Ti^{4+} 上的O-H的红外吸收,说明样品中 H^+ 杂质进入 BaTiO_3 的结构中与其中的O

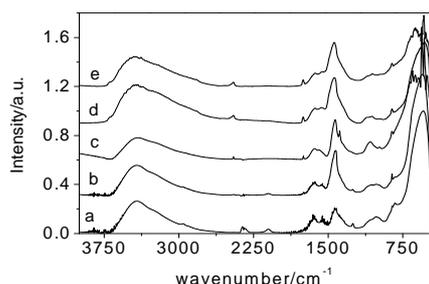


Fig 3. Infrared absorption spectrum of Nd^{3+} doped BaTiO_3 .

(a-BT, b-BTN1, c-BTN3, d-BTN5, e-BTN7)

图3. Nd^{3+} 掺杂钛酸钡的红外吸收光谱图

(a-BT, b-BTN1, c-BTN3, d-BTN5, e-BTN7)

结合成O-H^[8]。 3408.83 cm^{-1} 对应于结合水的对称和反对称伸缩振动以及OH基团的伸缩振动。 1647.57 cm^{-1} 附近的杂峰对应于 H_2O 基团(弯曲振动模式)的红外吸收,说明样品中存在 H_2O 。

3.2 Nd掺杂 BaTiO_3 纳米粉末的频率上转换光致发光光谱分析

图4为在800nm激发光下不同浓度稀土Nd掺杂 BaTiO_3 纳米粉末的上转换光致发光光谱。从图5中可以看出未掺杂的 BaTiO_3 在800nm激发光下只在424nm处出现了紫色发光峰。不同浓度Nd掺杂 BaTiO_3 纳米粉末在451.5nm、470nm、483.5nm(蓝色),494.5nm(蓝绿),531.5nm(绿色),632nm(红色)

出现了发光峰。最强的发光峰为531.5处的绿色发光,对应于 Nd^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁。其他的451.5nm, 470nm, 483.5nm, 494.5nm, 632nm分别对应于 Nd^{3+} 的 ${}^2\text{D}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (${}^2\text{G}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$), ${}^2\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁^[20]。

处在531.5nm对应于主要发光峰,其上转换发光机理主要归结于激发态吸收(ESA)。 Nd^{3+} 吸收一个波长为800nm的光子,使得 Nd^{3+} 从基态 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁到激发态 ${}^4\text{F}_{5/2}$ 。由于激发态 ${}^4\text{F}_{5/2}$ 很不稳定^[20],发生无辐射跃迁(NR)到 ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ 这一过程发生的几率很高,大部分处在 ${}^4\text{F}_{5/2}$ 上的电子都跃迁到 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 上,导致 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 上的电子积聚,为吸收第二个光子做好了准备。在 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 上的电子接着吸收第二个波长为800nm的光子从 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 跃迁到高激发态 ${}^2\text{D}_{5/2}$ 。从高激发态 ${}^2\text{D}_{5/2}$ 无辐射跃迁到 ${}^4\text{G}_{7/2}$ 。而 ${}^4\text{G}_{7/2}$ 态跃迁回基态 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 便产生了531.5nm的最强绿色光。从图5还可以看出随稀土Nd掺杂浓度的提高,处在531.5nm位置的发光峰的发光强度迅猛增大。一方面这可能与 $({}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{F}_{3/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{G}_{7/2})$ ^[8]能量共振传递有关,这样增加了 ${}^4\text{G}_{7/2}$ 态上的电子数,同时随浓度增大,晶格常数变小,晶面间距减小(3.1XRD中已提到),两个 Nd^{3+} 的能量传递的几率也增大,另一方面,可能存在其他态之间的跃迁产生了同波长的发光,这样导致了531.5nm的发光峰强度的不

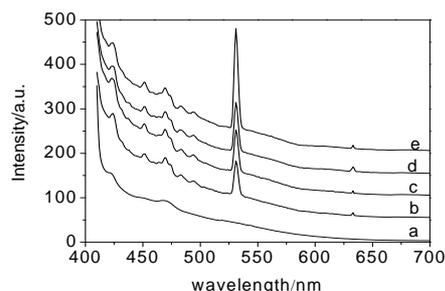


Fig 4. PL spectra of Nd^{3+} doped BaTiO_3 excited by 800nm laser.

(a-BT, b-BTN1, c-BTN3, d-BTN5, e-BTN7, f-BNT10)

图4. 在800nm激发光下 Nd^{3+} 掺杂 BaTiO_3 纳米粉末的荧光光谱

(a-BT, b-BTN1, c-BTN3, d-BTN5, e-BTN7, f-BNT10)

断增加,并且在掺杂范围内没有出现浓度淬灭。值得指出的是494.5nm的发光峰可能是通过能量共振传递($({}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{F}_{3/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{G}_{9/2})$)实现的^[21]。这些结果表明Nd掺杂 BaTiO_3 纳米材料是一种很好的红外激发频率上转换材料。

3.3 Nd掺杂对 BaTiO_3 材料吸波性能的影响

根据传输线原理，材料的反射损耗可以表示为：

$$RL (dB) = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (1)$$

其中， Z_{in} 为归一化输入阻抗，具体表达式为：

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu \epsilon} \right] \quad (2)$$

式中： $\mu = \mu' - j\mu''$ ，为复磁导率， $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ 为复介电常数， f 为电磁波的频率， d 为涂层的厚度。

将两种样品的电磁参数代入式 (1) 和式 (2)，设定厚度为 3mm，用 Mathlab 编程计算出一定厚度样品的反射损耗随频率的变化曲线，如图 5 所示。从图可以看出掺杂后材料的吸收曲线得到明显改善，吸收强度大大提高，频带扩展明显。在测试频段内，未掺杂材料出现了四个明显吸收峰，而掺杂后材料出现了五个主要吸收峰。各个反射损耗峰的频宽，峰强，峰位具体见表 2。从表 2 可以看出未掺杂钛酸钡样品反射损耗峰分别出现在：4.43GHz，7.14GHz，10.6GHz，13.36GHz。最低反射损耗峰在 10.6GHz 处达 -19.6dB，

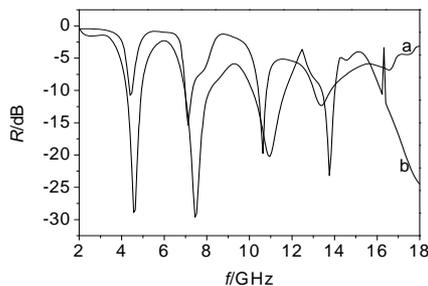


Fig 5. Relationship between reflection loss and frequency of Nd-doped and undoped BaTiO₃ powders. (a-BT, b-BTN5)

图 5. 稀土 Nd 掺杂与未掺杂 BaTiO₃ 系列材料反射损耗与频率的关系曲线 (a-BT, b-BTN5)

其余反射损耗峰强值在 10-15dB 之间。掺杂后样品反射损耗峰分别出现在：4.6GHz，7.46GHz，11GHz，13.8GHz。最低反射损耗峰在 7.46GHz 处达 -29.7dB，其余的都低于 -20dB。对比发现，掺杂后反射损耗峰蓝移，且峰强增强，第一、第二及第四个反射损耗峰相对于未掺杂的样品分别提高了 18.3dB、14.3dB、10.92dB，小于 -10dB 的频宽也明显拓宽，特别是第三

个反射损耗峰，从 0.4GHz 拓宽到 1.6GHz。我们还发现掺杂样品在 18GHz 附近也出现了很强的吸收峰，这是未掺杂样品中没有出现的。

综上所述，稀土 Nd 掺杂能大大提高材料的介电损耗，拓宽吸收频带，提高反射损耗效率，有效改善材料的吸波性能。结合掺杂后电磁参数的改变，可以解释为三个方面的原因：(1) 掺杂会导致材料产生更多的电偶极子，增大了材料的极化弛豫损耗，改善吸波性能。钛酸钡掺杂后晶粒细化，比表面积有很大提高，表面原子所占比例高，悬浮键多，因此表面原子受到的束缚较弱，在外加电磁场的作用下很容易吸收能量产生极化，出现强烈的极化弛豫，损耗电磁波能量；(2) 掺杂导致晶粒减小，晶界组元所占比例很大，并且各组元处于无序排列状态，晶粒的取向趋于无穷。当电磁波入射到 BaTiO₃ 材料上产生瑞利散射，使入射波在各个方向上减弱以致消失；(3) 掺杂易形成杂质能级，使价带电子更容易跃迁到导带上，提高了材料的电导率，增大了材料的涡流损耗，宏观表现为吸波性能提高。

Table 2. The absorbing parameters of doped and undoped barium titanate powder

表 2. 掺杂与未掺杂钛酸钡粉体吸波参数

样品	峰名 特征	第一	第二	第三	第四
		peaks (GHz)	4.43	7.14	10.6
BT	intensity (dB)	-10.6	-15.4	-19.6	-12.2
	bandwidth(GHz)	0.1	0.3	0.4	0.8
	peaks (GHz)	4.6	7.46	11	13.8
5% Nd-doped BT	intensity (dB)	-28.9	-29.7	-20.2	-23.1
	bandwidth (GHz)	0.7	1.3	1.6	0.6

4 总结

采用溶胶凝胶法成功制备了 Nd 掺杂 BaTiO₃ 纳米粉体，在 700℃ 下退火 1 小时，除少量 BaCO₃ 杂相外无其他杂相存在，形成了结晶良好的四方相晶体，Nd 掺杂取代 Ba 位，替代后导致晶格畸变，使得晶粒细化，晶格常数变小，Ti-O 键长缩短，键能增加。掺杂后的样品在 800nm 的激发光下产生一系列波长的发光峰。其中发光强度最大的为 531.5nm。当 Nd³⁺ 掺杂浓度小于 (和等于) 7% 时，随着浓度的增大，发光峰的强度不断增大。Nd 掺杂也使得 BaTiO₃ 纳米粉体反射

损耗峰发生蓝移, 峰强明显提高, 4.43GHz, 7.14GHz, 13.36GHz 处峰强相对于未掺杂分别提高了 18.3dB、14.3dB、10.92dB。最低峰强达到了-29.7dB。除第四个峰外, 其余频宽拓宽明显。由此可见, 掺入稀土 Nd 能有效改善 BaTiO₃ 材料的吸波特性。

5 致谢

谢谢等联文教授的大力支持以及材料院李祥博士对本文实验工作的指导。

References (参考文献)

- [1] Tanawadee Dechakupt, Yang Gaiying, Clive A. Randall, and Susan Trolier-McKinstry. Chemical solution-deposited BaTiO₃ thin films on Ni foils: microstructure and interfaces [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91:1845-1850.
- [2] Yuan Z, Liu J, Weaver J, et al. Ferroelectric BaTiO₃ thin films on Ni metal tapes using NiO as buffer layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90:202901.
- [3] Yariv A. *Quantum Electronics* [M]. Wiley, New York, 1988.
- [4] Battisha I K, Speghini A, Polizzi S, et al. Molten chloride synthesis, structural characterisation and luminescence spectroscopy of ultrafine Eu³⁺ doped BaTiO₃ and SrTiO₃[J]. *Materials Letters*, 2002, 57:183-187.
- [5] Golego, Studenikin S A, Cocivera M. Properties of dielectric BaTiO₃ thin films prepared by spray pyrolysis [J]. *Chem. Mater.*, 1998, 10:2000-2005.
- [6] Lee J H, Heo Y W, Lee J A, et al. Grain boundary and its related properties of boron added Y-doped BaTiO₃ ceramics [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 101-103 :787-791.
- [7] Chen Xiaobo, Zhang Guangyin, Song Zengfu. Research and development about up-conversion luminescence and lasers of rare-earth ions materials[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1995, 15(3): 1-6.
- [8] Darwish A G A, Badr Y, Shaarawy M El, et al. Influence of the Nd³⁺ ions content on the FTIR and the visible up-conversion luminescence properties of nano-structure BaTiO₃ prepared by sol-gel technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 489:451-455.
- [9] Zhang H X, Kam C H, Zhou Y, et al. Green up-conversion luminescence in Er³⁺:BaTiO₃ films [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77:609-611.
- [10] Battisha I K. Visible up-conversion luminescence in Ho³⁺:BaTiO₃ nano-crystals prepared by Sol-Gel technique [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, 30:163-172.
- [11] Battisha I K, Badr Y, Shash N M, et al. Detection of up-conversion in nano-structure BaTiO₃ co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺ ions[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2010, 53:543-550.
- [12] Abbas S M, Dixit A K, Chatterjee R, et al. Complex permittivity and microwave absorption properties of BaTiO₃-polyaniline composite[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2005, 123(2):167-171.
- [13] Abbas. S. M, Chandra. M, Verma. A. Complex permittivity and microwave absorption properties of a composite dielectric absorber[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(11):2148-2154.
- [14] Sun Chang, Sun Kang-ning. Preparation and microwave absorption properties of Ce-substituted lithium ferrite [J]. *Solid State Communications*, 2007, 141(5): 258-261.
- [15] Narang. S. B, Kaur. D, Bahel. S. Dielectric properties of lanthanum substituted barium titanate microwave ceramics [J]. *Mater. Lett*, 2006, 60(25-26):3179-3182.
- [16] Cernea M, Monnereau O, Llewellyn P, et al. Sol-gel synthesis and characterization of Ce-doped BaTiO₃ [J]. *J Euro Ceram Soc*, 2006, 26(15):3241-3246.
- [17] Liu Yankun, Feng Yujie, Wu Xiaowei, et al. Microwave absorption properties of La doped barium titanate in X-band [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472 (1/2):441-445.
- [18] Jin X, Sun D, Zhang M, et al. Investigation on FTIR spectra of barium calcium [J]. *J Electroceram*, 2009, 22:285-290.
- [19] Jung Y, Lim D, Nho J, et al. Glycothermal synthesis and characterization of tetragonal barium titanate[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 274: 638-652.
- [20] Guo Li hua, Yang Wen qin, Yang Jun jie, et al. Spectra and upconversion of Nd: KY(WO₄)₂ Crystal [J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2008, 24:47-49(in Chinese).
- [21] Battisha I K. Visible up-conversion photoluminescence from IR diode-pumped SiO₂-TiO₂ nano-composite films heavily doped with Er³⁺-Yb³⁺ and Nd³⁺-Yb³⁺[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353:1748-1754.