

# Er<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 晶体结构及其上转换发光特性

张振众 张继红 胡 奇 赵修建 周 伟 余倩卿

(武汉理工大学硅酸盐工程中心教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘要** 以 TiCl<sub>4</sub> 为前驱体, 采用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备了 0.1%~3.0%(摩尔分数)Er<sup>3+</sup> 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体。X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)和拉曼光谱(Raman)分析了 Er<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 晶体的结构、组成和声子能量。TiO<sub>2</sub> 纳米晶体颗粒大小随着 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加而减小。在 980 nm 激发下, 样品发出很强的来自于 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(绿光)和 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(红光)跃迁的上转换发光。研究了上转换发光强度与 Er<sup>3+</sup> 离子浓度、热处理温度以及激发光强度之间的关系。结果表明, 在 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 的样品中, Er<sup>3+</sup> 离子浓度为 0.5%, 热处理温度为 800 °C 时, 其上转换发光效率最高。并分析了样品可能的上转换发光机理。

**关键词** 材料; 上转换发光; TiO<sub>2</sub>; 溶胶-凝胶法; Er<sup>3+</sup>

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS200929s1.0172

## Structure and Up-Conversion Luminescence Properties in Er<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals

Zhang Zhenzhong Zhang Jihong Hu Qi Zhao Xiujian Zhou Wei Yu Qianqin

(Key Laboratory of Silicated Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract** The 0.1%~3.0% Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals have been prepared by sol-gel method in which titanium tetrachloride was adopted as the precursor. The phase structure, composition and phonon cutoff energy of Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectra and Raman spectra. The nanocrystalline size of TiO<sub>2</sub> is reduced with increasing Er<sup>3+</sup> concentration. The intense green and red emissions around 525 nm, 548 nm and 660 nm corresponding to the <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> and <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> transition of Er<sup>3+</sup> ions were observed under excitation by 980 nm. The relations among Er<sup>3+</sup> concentration, the heat treatment temperature, laser power and upconverted emissions were studied. The result indicated that in the sample, when the Er<sup>3+</sup> concentration is 0.5%, the heat treatment temperature is 800 °C, the upconversion luminous efficiency is highest. The upconversion mechanisms of Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals were also discussed.

**Key words** materials; up-conversion luminescence; TiO<sub>2</sub>; sol-gel method; Er<sup>3+</sup>

## 1 引 言

近年来, 纳米上转换材料在上转换荧光粉、红外探测器件、三维立体显示、上转换激光器和生物分子的荧光标记等方面显示出巨大的应用前景, 因而被广泛地研究<sup>[1~7]</sup>。由于 Er<sup>3+</sup> 的亚稳态能级 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 可以很容易地被高功率的 800 nm 和 980 nm

半导体激光器所激发, Er<sup>3+</sup> 掺杂的材料非常适合做上转换研究<sup>[8, 9]</sup>。

选择合适的基质材料, 可以极大的提高上转换发光的效率。很多氧化物, 如 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>, 由于它们的声子能量较低, 作为上转换发光材料被广泛地研究。TiO<sub>2</sub> 不仅具有很好

**基金项目:** 长江学者创新团队计划(IRT0547)资助课题。

**作者简介:** 张振众(1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事稀土掺杂上转换发光材料等方面的研究。

E-mail: zzz417@163.com

**导师简介:** 赵修建(1959—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光电材料方面的研究。E-mail: zhaoxj@public.wh.hb.cn (通信联系人)

的热稳定性和化学稳定性(其熔点高达 1830 ℃)、能够抵御各种酸碱的腐蚀;带隙宽(金红石相为 3.0 eV,锐钛矿相为 3.2 eV)、折射系数高(锐钛矿 2.52,金红石 2.76);而且声子能量低,在可见光区的透光性好<sup>[10,11]</sup>。前者使得 TiO<sub>2</sub> 非常具有实用性,后者则使得 TiO<sub>2</sub> 基质发光材料的无辐射几率低、发光效率高。因此 TiO<sub>2</sub> 是一种很有应用前景的上转换发光基质材料。

本文以 TiCl<sub>4</sub> 为前躯体,采用溶胶-凝胶法制备了 Er<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体粉末,在 980 nm 激光器抽运下,观察到了红光和绿光。研究了 980 nm 激光抽运下,热处理温度和 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度对上转换发光性质的影响。并指出了可能的上转换发光途径。

## 2 实验部分

首先把 16 mL TiCl<sub>4</sub> 在磁力搅拌下缓慢滴入 1000 mL,4 ℃ 的冰水中,用碱式滴定管滴加氨水调节 pH 到 7 左右得到白色浑浊,过滤水洗此水解产物,洗去大部分的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup>;接着再用蒸馏水来冲洗过滤后的白色沉淀得到 Ti(OH)<sub>4</sub> 的浑浊液,用碱式滴定管加 150 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 至清亮的桔黄色溶液,将此桔黄色溶液通过自制的阴阳离子交换树脂柱,洗去残留的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup>,量取一定量的 Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液加入到 TiO<sub>2</sub> 溶胶中,搅拌一段时间后,得到稳定、均匀、透明的淡黄色的 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 溶胶。将上面的溶胶在 80 ℃ 条件下干燥 24 h,得到淡黄色干凝胶,经过研磨,在 800 ℃ 下热处理 4 h,升温速率 5 ℃/min,最后得到 Er<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体粉末。

样品的晶体结构分析采用日本 Rigaku(理学) D/Max-RB 型号的 X 射线衍射仪,Cu K $\alpha$  射线作为辐射源,衍射角  $2\theta$  位于 20°~80° 之间,扫描步长为 0.2°。样品的形貌和晶粒大小用日本日立(HITACHI) H-600 STEM/EDX PV9100 型透射电镜表征,加速电压为 200 kV。用美国热电尼高力公司(Thermo Nicolet) Nexus 型 Fourier 变换红外(FTIR)光谱仪(KBr 压片波数范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>) 研究样品的基团结构。用英国雷尼绍公司生产的 InVia 型显微激光拉曼光谱仪表征样品的最大声子能量。

样品的上转换发光经 FS920 型双光栅单色仪分光后由 RR928P 光电倍增管接收,然后输出到 EG & G7265DSP 锁相放大器。激发光源是 980 nm 半导体激光器。整个系统由计算机控制。所有测量均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 稀土离子掺杂和热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 相结构和晶粒大小的影响

图 1 为 TiO<sub>2</sub> 纳米晶粉和 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图谱。衍射图谱表明:当 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度低于 3.0% 时,XRD 图谱中没有观察到稀土氧化物的衍射峰;当 Er<sup>3+</sup> 浓度为 3.0% 时,XRD 图谱中观察到了烧绿石 Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相的(222),(440),(622)衍射峰。当向 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体中分别掺入 0.1%,0.5%,1.0% 和 3.0%(摩尔分数,下同)的 Er<sup>3+</sup>,在 800 ℃ 热处理 4 h 后,TiO<sub>2</sub> 纳米晶体结构发生明显变化,掺杂前主要由金红石相组成,掺杂后则由锐钛矿相组成,这说明 Er<sup>3+</sup> 的掺入明显抑制了锐钛矿相向金红石相的转变。

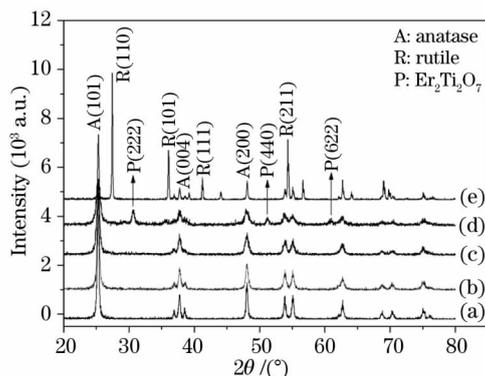


图 1 800 ℃ 烧结 0%~3.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 纳米晶粉末的 XRD 图谱。(a) 0.1%; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 3.0%; (e) 0%

Fig. 1 The XRD patterns of the 0%~3.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> nanocrystal powders sintered at 800 ℃. (a) 0.1%; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 3.0%; (e) 0%

进一步研究发现,Er<sup>3+</sup> 掺杂和热处理温度不仅影响 TiO<sub>2</sub> 的相结构,还影响 TiO<sub>2</sub> 晶粒大小。TiO<sub>2</sub> 纳米晶体粉末的平均粒径可以根据谢乐公式计算:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta, \quad (1)$$

其中  $D$  为晶粒的平均粒径, $K = 0.89$ , $\lambda$  为入射的 X 射线波长, $\beta$  为 TiO<sub>2</sub> 最强衍射峰的半峰宽, $\theta$  为衍射角。计算得到 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度分别为 0.0%,0.1%,0.5%,1.0% 和 3.0% 时,TiO<sub>2</sub> 晶体的粒径分别为 62 nm,29 nm,26 nm,20 nm 和 14 nm。

图 2 为不同温度下 1.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图谱。由图谱可见,热处理温度在 600~800 ℃ 时,晶体结构主要以锐钛矿相为主。TiO<sub>2</sub> (110) 晶面的半峰宽随着热处理温度的升高逐渐变窄。根据谢乐公式,热处理温度分别为 600 ℃,700 ℃ 和 800 ℃ 时,粒径分别为 12 nm,15 nm 和 20 nm。可见,随着

$\text{Er}^{3+}$  浓度的增加,晶粒粒径减小;随着热处理温度的升高晶粒粒径增大。

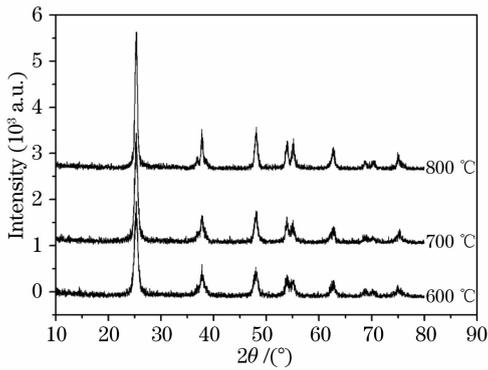


图2 不同温度烧结 1.0%  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  纳米晶粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 The XRD patterns of the 1.0%  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  nanocrystal powders sintered at different temperature

图3为 800 °C 热处理的 1.0%  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  纳米晶体粉末的透射电镜图像。结果表明样品晶粒平均大小在 20 nm 左右,和谢乐公式估算的大小一致。

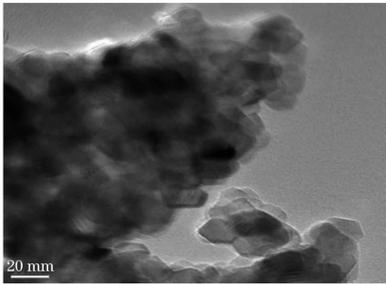


图3 800 °C 热处理的 1.0%  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  纳米晶粉末的透射电镜图像

Fig. 3 The TEM image of the 1.0%  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  nanocrystal powders sintered at 800 °C

图4为 800 °C 处理的  $\text{TiO}_2$  纳米晶粉末的斯托克斯拉曼谱。从谱图可以得知, 143  $\text{cm}^{-1}$ , 195.6

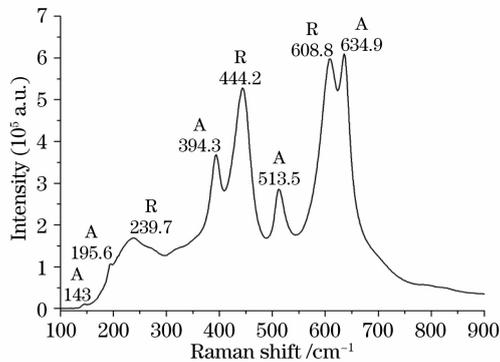


图4 800 °C 烧结的  $\text{TiO}_2$  纳米晶粉末的拉曼光谱  
Fig. 4 The Stokes Raman spectra of  $\text{TiO}_2$  nanocrystal powders sintered at 800 °C

$\text{cm}^{-1}$ , 394.3  $\text{cm}^{-1}$ , 513.5  $\text{cm}^{-1}$  和 634.9  $\text{cm}^{-1}$  为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的拉曼峰, 239.7  $\text{cm}^{-1}$ , 444.2  $\text{cm}^{-1}$  和 608.8  $\text{cm}^{-1}$  为金红石相  $\text{TiO}_2$  的拉曼峰<sup>[11]</sup>, 故样品为金红石与锐钛矿的混合相, 这与 XRD 分析的结果一致。从图中可以看出纳米  $\text{TiO}_2$  的最大声子能量为 634.9  $\text{cm}^{-1}$ , 预示着纳米  $\text{TiO}_2$  纳米晶粉末可能有很高的上转换效率。

图5为 600 °C, 700 °C, 800 °C 热处理的样品的红外吸收光谱。由图可见, 1.0%  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  不同温度热处理纳米晶粉末的 FTIR 谱相似, 其中, 3454  $\text{cm}^{-1}$  为中心的宽吸收峰是由 -OH 基团的伸缩振动引起的, 1637  $\text{cm}^{-1}$  来自 -OH 的弯曲振动, 400 ~ 500  $\text{cm}^{-1}$  间的吸收峰来自 Ti-O 键的伸缩振动<sup>[12]</sup>。随着热处理温度的升高, OH 基团的吸收峰越来越弱, 在 800 °C 热处理的样品中其吸收峰几乎消失。这就意味着 800 °C 热处理的样品可能会有比较高的上转换发光效率。

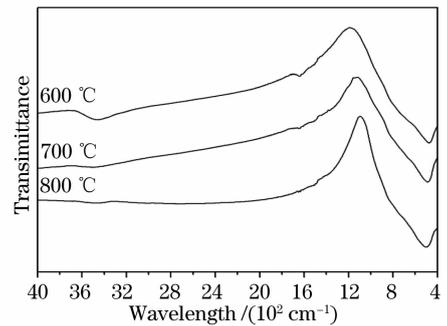


图5 不同温度热处理的 1.0%  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  纳米晶粉末的傅里叶红外吸收谱

Fig. 5 The FTIR spectra of the 1.0%  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  nanocrystal powders sintered at different temperature

### 3.2 上转换发光性质

#### 3.2.1 热处理温度对上转换发光的影响

掺杂 1.0% 的  $\text{Er}^{3+}$  的  $\text{TiO}_2$  纳米晶粉末, 分别经 600 °C, 700 °C 和 800 °C 热处理 4 h 后, 在 980 nm 激光抽运条件下, 测定的上转换发光光谱如图 6 所示。由图 6 可知,  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  发射出很强的绿光和红光, 波长分别为 515 ~ 572 nm 和 638 ~ 690 nm, 其中出现在 525 nm, 548 nm 和 660 nm 的谱峰, 分别对应  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  和  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  能级的跃迁。随着热处理温度的升高, 绿光和红光的强度都显著增加, 800 °C 时, 上转换发光强度最大。

Patra 等<sup>[13]</sup> 研究了  $\text{Er}^{3+}:\text{ZrO}_2$  纳米晶体中相结构和晶粒大小对上转换发光的影响, 结果发现随着晶格的对称性降低和晶粒增大, 上转换发光急剧增

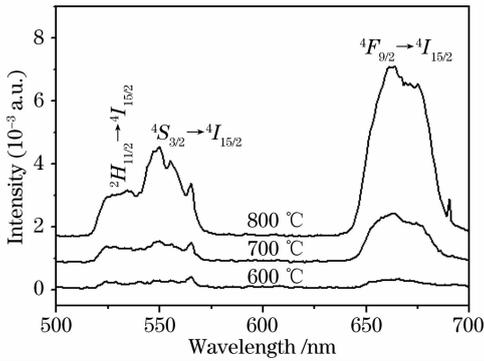


图 6 不同温度烧结的 1.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 纳米晶粉末的上转换发光光谱

Fig. 6 The upconversion luminescence spectra of the 1.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> nanocrystal powders sintered at different temperature

强。本实验中,1.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 经 600~800 °C 热处理 4 h 后,TiO<sub>2</sub> 均为锐钛矿相的体心四方结构,随着热处理温度的升高,TiO<sub>2</sub> 晶粒粒径逐渐增大(对称性降低),结晶更加完善,TiO<sub>2</sub> 晶体的缺陷减少,因此上转换发光逐渐增强。

### 3.2.2 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度对上转换发光的影响

图 7 表示在 980 nm 激光激发下,不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度的上转换发光光谱。515~539 nm 和 539~572 nm 的绿色分别来自于 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级的跃迁,638~690 nm 的红光则来自于 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级的跃迁。由图 7 可知,当 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度低于 0.5% 时,上转换发光强度随着 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度增加而增大;当 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度继续增加时,上转换发光强度反而降低。当 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度较低时,Er<sup>3+</sup> 团聚程度小,则 Er<sup>3+</sup> 在基质材料中的分散度就越高,从而有利于 Er<sup>3+</sup> 上转换发光。当 Er<sup>3+</sup> 浓度较

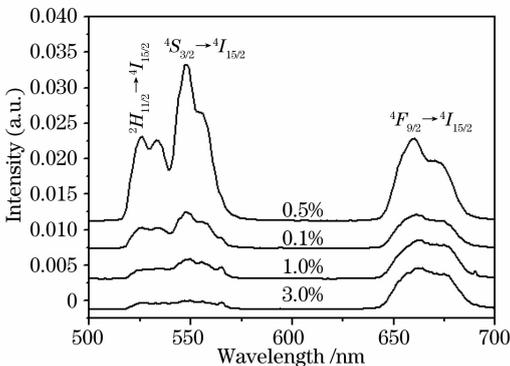


图 7 800 °C 热处理 0.1%~3.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 纳米晶粉末的上转换发光光谱

Fig. 7 The upconversion luminescence spectra of 0.1%~3.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> nanocrystal powders sintered at 800 °C

高时,Er<sup>3+</sup> 在基质材料中的离子分散度降低,形成 Er<sup>3+</sup> 离子簇,使离子相对集中,Er<sup>3+</sup> ~ Er<sup>3+</sup> 之间的距离减小,交叉弛豫、浓度猝灭发生的几率也随之增大,引起能量消耗,从而降低了 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 上转换发光的强度。在 TiO<sub>2</sub> 基质中,Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 0.5% 时,红光和绿光强度最高,继续增加浓度,发光强度明显降低,这是因为 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度增加到 1.0% 后,浓度猝灭导致 TiO<sub>2</sub> 基质中有效激活的 Er<sup>3+</sup> 的数目逐渐减少的缘故。

### 3.2.3 上转换发光机制的研究

对于多光子上转换发光过程,输出的可见光强度与抽运功率之间的关系为<sup>[14]</sup>:

$$I_{\text{emi}} \propto (P_{\text{pump}})^n, \quad (2)$$

式中  $I_{\text{emi}}$  为输出的上转换发光强度,  $P_{\text{pump}}$  为抽运激光功率,  $n$  为发射一个可见光子所需吸收的红外光子数,两边取对数后,可以得到上转换发光强度与抽运功率的对数曲线,曲线斜率即为所吸收的光子数  $n$ <sup>[8, 9]</sup>。图 8 为 800 °C 热处理 1.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 纳米晶粉末的上转换绿光和红光的积分强度  $I$  与抽运功率  $P$  的对数曲线。由图 8 可知,对于 525 nm,548 nm 的绿光和 660 nm 的红光的发射峰,得到的斜率  $n$  分别为  $2.08 \pm 0.06$ ,  $1.65 \pm 0.02$  和  $1.77 \pm 0.03$ ,表明绿光和红光的发射均为双光子吸收过程。

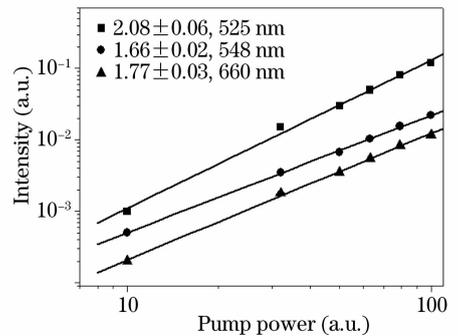


图 8 800 °C 烧结的 1.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 纳米晶粉末的上转换发光峰的强度与激发功率的关系

Fig. 8 The dependence of the upconversion emissions intensities on excitation power for the 1.0% Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> nanocrystal powders sintered at 800 °C

上转换发光机制一般包括两个过程:激发态吸收(ESA)和能量传递(ET)过程。ESA 过程是一个单离子过程,不依赖于稀土离子浓度;而 ET 过程涉及到两个离子,能量传递的几率与稀土离子浓度有很大的关系。图 9 给出了 Er<sup>3+</sup> 的简化能级图及 980 nm 抽运下 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 纳米晶粉末可能的上转换发光机理。

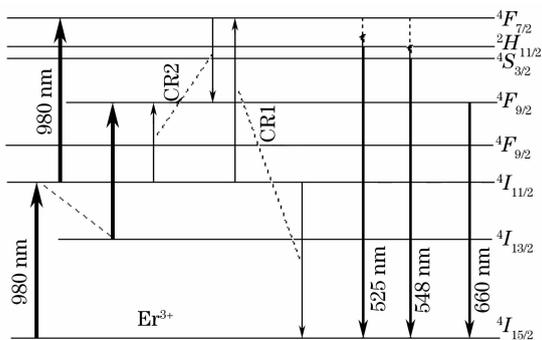


图9  $\text{Er}^{3+}$  在  $\text{TiO}_2$  中的能级结构和上转换机制

Fig. 9 Energy level diagram of  $\text{Er}^{3+}$  ions and upconversion mechanisms

对于  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ , 处于基态能级  $^4I_{15/2}$  上的  $\text{Er}^{3+}$  吸收一个 980 nm 的光子跃迁到激发态能级  $^4I_{11/2}$  (GSA)。处于  $^4I_{11/2}$  上的一部分  $\text{Er}^{3+}$  再通过激发态吸收, 或者在  $^4I_{11/2}$  能级上的两个  $\text{Er}^{3+}$  相互间通过交叉弛豫继续向上跃迁至能级  $^4F_{7/2}$ :  $^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4I_{15/2}$  (CR1), 处于  $^4F_{7/2}$  能级上的  $\text{Er}^{3+}$  通过多声子无辐射过程, 弛豫到  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  能级, 最后处于激发态  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  能级上的  $\text{Er}^{3+}$  向基态  $^4I_{15/2}$  辐射跃迁, 分别发出中心波长为 525 nm, 548 nm 的绿光。同时, 能级  $^4I_{11/2}$  上另外一部分  $\text{Er}^{3+}$  则通过无辐射弛豫至  $^4I_{13/2}$  并通过激发态吸收跃迁至能级  $^4F_{9/2}$ , 处于激发态  $^4F_{9/2}$  上的  $\text{Er}^{3+}$  向基态  $^4I_{15/2}$  辐射跃迁, 发出中心波长 660 nm 的红光。当  $\text{Er}^{3+}$  浓度达到 1.0% 时, 从不同  $\text{Er}^{3+}$  浓度的样品的红光强度来看, 存在一种只激发  $^4F_{9/2}$  能级的能量传递形式:  $^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4F_{9/2}$  (CR2)。从图 7 来看, 当  $\text{Er}^{3+}$  浓度达到 1.0% 继续增加  $\text{Er}^{3+}$  浓度时, 相对于绿光发射, 红光发射增强了。红光的相对增强和绿光的减弱, 说明了 CR1 和 CR2 过程与  $\text{Er}^{3+}$  浓度的依赖关系不同, 随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增高 CR2 过程比 CR1 过程更有效<sup>[15]</sup>。

## 4 结 论

以  $\text{TiCl}_4$  为前驱体, 用溶胶-凝胶法成功制备了  $\text{Er}^{3+}$  掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  晶体。在 980 nm 的激发下, 观察到其有很强的绿色和红色上转换发光。绿光和红光发射分别来自  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁。上转换机理为激发态吸收和能量传递过程。解释了上转换发光强度随着  $\text{Er}^{3+}$

掺杂浓度的增大先增大后减小、随着热处理温度升高而增大的现象, 指出了可能的能量传递过程。

## 参 考 文 献

- Jie Zhang, Xin Wang, Weitao Zheng *et al.*. Structure and luminescence properties of  $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$  nanocrystals annealed at different temperatures[J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**: 1658~1661
- Qingkun Shang, Hui Yu, Xianggui Kong *et al.*. Green and red up-conversion emissions of  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals prepared by sol-gel method[J]. *J. Luminescence*, 2008, **128**: 1211~1216
- D. M. Shi, Q. Y. Zhang, G. F. Yang *et al.*. Frequency upconversion luminescence in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - and  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{PbO}$  glasses [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008, **466**: 373~376
- Qihua Nie, Xiejie Li, Shixun Dai *et al.*. Energy transfer and upconversion luminescence in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped lanthanum-zinc-lead-tellurite glasses[J]. *J. Luminescence*, 2008, **128**: 135~141
- Shiqing Xu, Hongping Ma, Dawei Fang *et al.*.  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyhalide tellurite glasses as materials for three-dimensional display[J]. *Mater. Lett.*, 2004, **59**: 3066~3068
- Meisong Liao, Lili Hu, Yongzheng Fang *et al.*. Upconversion properties of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  codoped fluorophosphate glasses[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, **68**: 531~535
- Liqiong An, Jian Zhang, Min Liu *et al.*. Upconversion luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ -codoped lutetium oxide nanopowders [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008, **451**: 538~541
- Hai Guo. Green and red upconversion luminescence in  $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}$  powders produced by 785 nm laser[J]. *J. Solid State Chemistry*, 2007, **180**: 127~131
- Hai Guo, Ning Dong, Min Yin *et al.*. Visible upconversion in rare earth ion-doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanocrystals[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 19205~19209
- Langying Hu, Hongwei Song, Guohui Pan *et al.*. Photoluminescence properties of samarium-doped  $\text{TiO}_2$  semiconductor nanocrystalline powders [J]. *J. Luminescence*, 2007, **127**: 371~376
- San-Yuan Chen, Chu-Chi Ting, Wen-Feng Hsieh. Comparison of visible fluorescence properties between sol-gel derived  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}-\text{Y}^{3+}$  co-doped  $\text{TiO}_2$  films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **434**: 171~177
- Yao Shuping. Preparation and up-conversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  synthesized by sol-gel method[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006. 17  
姚淑平. Sol-gel 法  $\text{Er}^{3+}$  及  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  制备和上转换发光特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006. 17
- A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor *et al.*. Effect of crystal nature on upconversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}:\text{ZrO}_2$  nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(2): 284
- Xiaojiang Pei, Yanbing Hou, Suling Zhao *et al.*. Frequency upconversion of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{YLiF}_4$  synthesized by hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **90**: 270~274
- Guo Hai, Dong Ning, Zhou Minjie *et al.*. Visible upconversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{SrTiO}_3$  ultra-fine powders [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2006, **27**(1): 53~58  
郭海, 董宁, 周民杰等.  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{SrTiO}_3$  超细粉末的可见上转换发光[J]. 发光学报, 2006, **27**(1): 53~58