

文章编号: 0253-2239(2010)07-1861-05

# Li<sup>+</sup> 共掺杂对掺 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 粉末上转换发光特性的影响

曹保胜<sup>1</sup> 冯志庆<sup>1</sup> 何洋洋<sup>2</sup> 李 慧<sup>3</sup> 董 斌<sup>1</sup> 王兴军<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 大连民族学院理学院, 辽宁 大连 116600; <sup>2</sup> 杜伊斯堡埃森大学物理学院, 德国 杜伊斯堡 47057  
<sup>3</sup> 大连民族学院生命科学学院, 辽宁 大连 116600  
<sup>4</sup> 北京大学区域光纤通信网与新型光通信系统国家重点实验室, 北京 100871

**摘要** 采用溶胶-凝胶法制备摩尔分数为  $x(\text{Er}^{3+})=0.1\%$   $\text{Er}^{3+}$ ,  $x(\text{Li}^{+})=0\sim 2\%$   $\text{Li}^{+}$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末。800 °C 烧结  $\text{Li}^{+}$  共掺杂促进掺  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  由锐钛矿向金红石相转变, 900 °C 和 1000 °C 烧结  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^{+}:\text{TiO}_2$  均为单一金红石相。976 nm 激光激发下  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^{+}:\text{TiO}_2$  均获得中心波长为 526 nm 和 550 nm 的绿色和 663 nm 的红色上转换发光, 绿色和红色上转换发光均为双光子吸收过程。随着  $\text{Li}^{+}$  共掺杂浓度逐渐增大, 800 °C 烧结  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^{+}:\text{TiO}_2$  上转换发光强度逐渐减小, 900 °C 烧结发光强度先增加后减小, 1000 °C 烧结发光强度显著增强。不同烧结温度下  $\text{Li}^{+}$  共掺杂对  $\text{Er}^{3+}$  所处晶体场对称性的改变导致上转换发光强度随  $\text{Li}^{+}$  共掺杂浓度增加出现不同的变化规律。结果表明,  $\text{Li}^{+}$  共掺杂可有效提高  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  上转换发光强度。

**关键词** 光学材料;  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ ;  $\text{Li}^{+}$  共掺杂; 溶胶-凝胶法; 上转换发光; 晶体场对称性

中图分类号 TQ134 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103007.1861

## Effect of Li<sup>+</sup> Codoping on the Upconversion Emissions of Er<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub>

Cao Baosheng<sup>1</sup> Feng Zhiqing<sup>1</sup> He Yangyang<sup>2</sup> Li Hui<sup>3</sup> Dong Bin<sup>1</sup> Wang Xingjun<sup>4</sup>

<sup>1</sup> School of Science, Dalian Nationalities University, Dalian, Liaoning 116600, China

<sup>2</sup> Faculty of Physics, University of Duisburg-Essen, Duisburg 47057, Germany

<sup>3</sup> College of Life Science, Dalian Nationalities University, Dalian, Liaoning 116600, China

<sup>4</sup> State Key Laboratory of Advanced Optical Communication Systems and Networks, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** The  $\text{TiO}_2$  powders codoped by mole fraction  $x(\text{Er}^{3+})=0.1\%$   $\text{Er}^{3+}$  and  $x(\text{Li}^{+})=0\sim 2\%$   $\text{Li}^{+}$  are prepared by the sol-gel method. The  $\text{TiO}_2$  phase transition from anatase to rutile is accelerated by  $\text{Li}^{+}$  codoping at the sintering temperature of 800 °C, while only rutile phase exists at 900 °C and 1000 °C. The green and red upconversion emissions centering at about 526, 550 and 663 nm are detected by using a 976 nm semiconductor laser diode excitation. The two-photon absorption upconversion process is responsible for the green and red upconversion emissions. With the increase of the  $\text{Li}^{+}$  codoping concentration, the upconversion emissions intensities of  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^{+}:\text{TiO}_2$  sintered at 800 °C decreases, and that increases firstly and then decreases at 900 °C, while the emission intensity increases significantly at 1000 °C. The changes of crystal-field symmetry of  $\text{Er}^{3+}$  caused by  $\text{Li}^{+}$  codoping at different sintering temperature result in the variation of upconversion emission intensities of  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^{+}:\text{TiO}_2$ . It is found that  $\text{Li}^{+}$  codoping can efficiently enhance the upconversion emission intensities of  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ .

**Key words** optical material;  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Li}^{+}$  codoping; sol-gel method; upconversion emission; crystal-field symmetry

收稿日期: 2010-02-01; 收到修改稿日期: 2010-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(10804015)、辽宁省科技厅博士启动基金(20071095)、辽宁省教育厅高校科研项目(2008123)和大连市科技计划项目(2008J23JH022)资助课题。

作者简介: 曹保胜(1981—), 男, 博士, 讲师, 主要从事光电子材料与器件等方面的研究。E-mail: bscao@dlnu.edu.cn

## 1 引 言

近年来稀土离子掺杂上转换发光材料的研究受到极大关注,其广泛应用于视频显示、数据存储、生物诊断、红外防伪和温度传感等领域<sup>[1-6]</sup>。在 980 nm 抽运激光激发下,掺 Er 上转换发光材料能够产生绿色和红色的上转换发光,如果  $\text{Er}^{3+}$  所处晶体场对称性越低,4f 能级间电偶极跃迁的禁戒解除越彻底,f-f 跃迁几率就越大,导致  $\text{Er}^{3+}$  发光越强,因此随着晶体场对称性降低,上转换发光增强。A. Patra 等<sup>[7]</sup>发现  $\text{Er}^{3+}:\text{ZrO}_2$  纳米晶粒的上转换发光强度取决于晶体结构和晶粒尺寸,具有较低晶体场对称性的相结构和较大的晶粒尺度能够提高上转换发光强度。由于具有较小的离子半径的  $\text{Li}^+$  的引入能够引起材料的晶格畸变,从而导致晶体场对称性的变化,因此  $\text{Li}^+$  共掺杂成为改变  $\text{Er}^{3+}$  上转换发光强度的有效途径。Yunfeng Bai 等<sup>[8,9]</sup>和 G. Y. Chen 等<sup>[10,11]</sup>报道了在掺  $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  和掺  $\text{Er}^{3+}:\text{ZnO}$  体系中共掺杂  $\text{Li}^+$  能够破坏  $\text{Er}^{3+}$  的晶体场对称性,从而有效地提高上转换发光强度。此外,选择合适的基体材料也可以提高上转换发光强度。目前上转换基体材料中,氧化物具有较高的化学稳定性和较好的机械强度,其中  $\text{TiO}_2$  是一种性能优越的宽带隙半导体材料,具有光电转换、光学非线性以及基体声子能量低、可降低非辐射跃迁几率等优点<sup>[12]</sup>,已成为优良的上转换发光基体材料<sup>[13]</sup>。本文采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备  $\text{Li}^+$  共掺杂的掺  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  粉末,研究烧结温度和  $\text{Li}^+$  共掺杂浓度对掺  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  相结构和上转换发光特性的影响,探讨  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^+$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  的上转换发光机制。

## 2 实 验

采用钛酸正丁酯 $[\text{Ti}(\text{OBU})_4]$ 为前驱体,乙酰丙酮

(AcAc)为螯合剂,异丙醇为溶剂, $\text{HNO}_3$  为催化剂,水解和螯合后制备  $\text{TiO}_2$  溶胶。首先将  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  和 AcAc 混合搅拌 1 h,室温下加入一定量的异丙醇作为溶剂,然后缓慢滴加去离子水与少量异丙醇的混合液,再滴加适量  $\text{HNO}_3$ ,持续搅拌 6 h 制得透明  $\text{TiO}_2$  溶胶。其中  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  与 AcAc,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HNO}_3$  的物质的量比分别为 1:1, 1:2 和 3:1。以  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiNO}_3$  为掺杂介质, $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的物质的量比为 0.1:(0~2):100,掺入  $\text{TiO}_2$  溶胶搅拌 16 h,获得稳定的  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  溶胶。获得的溶胶在 100 °C 干燥 8 h,烘干成凝胶,放入热处理炉中以 4 °C/min 的升温速率至 800 °C, 900 °C 和 1000 °C 然后保温 1 h,随炉冷却至室温后研磨成粉末。

采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射(XRD)仪分析  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  粉末的晶体结构,测试条件为 Cu K $\alpha$  辐射,扫描速度 4 (°)/min。发光谱测量时称取相同质量的  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  粉末压制成  $\Phi 8$  mm 的圆片,采用波长为 976 nm,激发功率为 0.8 W,相应功率密度为  $4.0 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$  的半导体激光器(LD)作为抽运光源,采用 Jobin Yvon iHr550 型单色仪,Kofin-Sinar 斩波器,CR131 光电倍增管探测器记录,探测荧光的交流信号经 391A Lock-in Amplifier 锁相放大器放大,由计算机进行数据采集和处理,所有测试都在室温下进行。

## 3 结果与讨论

图 1 为 800 °C, 900 °C 和 1000 °C 烧结的摩尔分数为  $x(\text{Er}^{3+})=0.1\%$   $\text{Er}^{3+}$ ,  $x(\text{Li}^+)=0\sim 2\%$   $\text{Li}^+$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末的 XRD 谱。800 °C 烧结摩尔分数为  $x(\text{Er}^{3+})=0.1\%$   $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  粉末为锐钛矿(JCPDS

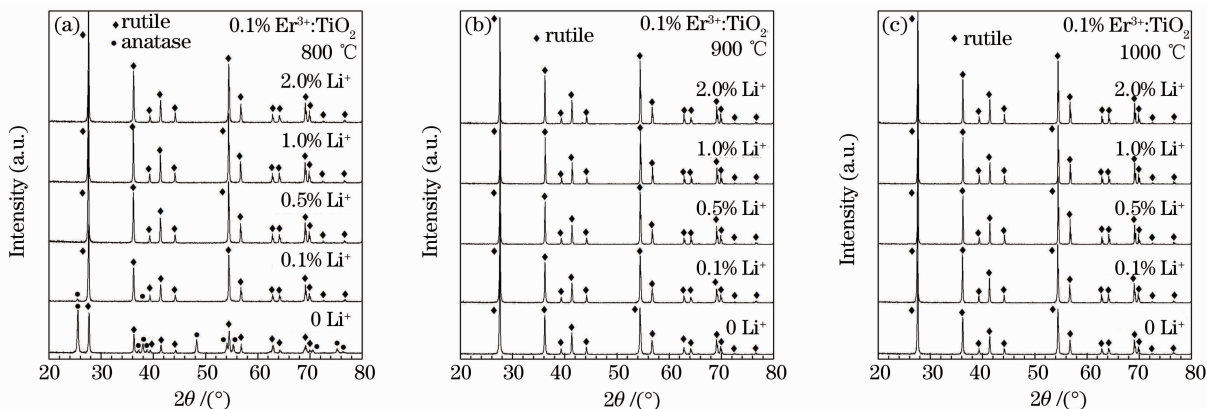


图 1  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^+$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^+$  codoped  $\text{TiO}_2$  powders

No. 21-1272)和金红石相(JCPDS No. 21-1276)混合结构,粉末中金红石相分数( $X_R$ )为

$$X_R = 1/[1 + 0.79(I_A/I_R)],$$

式中  $I_A$  和  $I_R$  分别为锐钛矿相(101)和金红石相(110)衍射峰强度,计算得到金红石相质量分数为 54 %。摩尔分数为 0.1%的 Li<sup>+</sup>共掺杂 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 主要以金红石相的衍射峰为主,锐钛矿相的衍射峰强度很低,金红石相质量分数约为 97 %。当 Li<sup>+</sup>共掺杂摩尔分数为 0.5%~2%时,Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 粉末为单一金红石相结构。900 °C和 1000 °C 烧结  $x(\text{Li}^+) = 0 \sim 2\%$  Li<sup>+</sup>共掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉末均为单一金红石相结构。对于相同的烧结温度,随着 Li<sup>+</sup>掺杂浓度的增大,TiO<sub>2</sub> 衍射峰向低角出现微弱漂移,表明 Li<sup>+</sup>以固溶的形式存在于 TiO<sub>2</sub> 晶格中,导致晶格发生畸变,畸变产生的应力促进了金红石相的形成,因此 Li<sup>+</sup>的加入促进了锐钛矿向金红石相转变。

图 2 给出了 800 °C,900 °C和 1000 °C 烧结摩尔分数为 0.1% Er<sup>3+</sup>,0~2% Li<sup>+</sup>共掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉末的上

转换发光谱。不同烧结温度和 Li<sup>+</sup>共掺杂浓度的掺 Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> 粉末均获得了中心波长在 526 nm 和 550 nm 的绿色和 663 nm 的红色上转换发光,分别对应于 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> 和 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁。图 3 为 800 °C,900 °C和 1000 °C 烧结摩尔分数为  $x(\text{Er}^{3+}) = 0.1\%$  Er<sup>3+</sup>, $x(\text{Li}^+) = 0 \sim 2\%$  Li<sup>+</sup>共掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉末上转换发光强度随 Li<sup>+</sup>共掺杂浓度变化曲线。800 °C 烧结时,随着 Li<sup>+</sup>共掺杂浓度逐渐增大,绿色和红色上转换发光强度逐渐减小。当烧结温度增加到 900 °C 时,随着 Li<sup>+</sup>共掺杂浓度逐渐增大,绿色和红色上转换发光强度呈现先增加后减小的趋势,Li<sup>+</sup>摩尔分数为 1%时绿色和红色上转换发光强度最强,较未掺杂 Li<sup>+</sup>的分别增强了约 70 和 100 倍。对于更高烧结温度 1000 °C,绿色和红色上转换发光强度均随着 Li<sup>+</sup>浓度的增加而增强,摩尔分数为 2% Li<sup>+</sup>共掺杂时得到最强的绿色和红色上转换发光,较未掺杂 Li<sup>+</sup>的分别增强了约 110 和 160 倍。

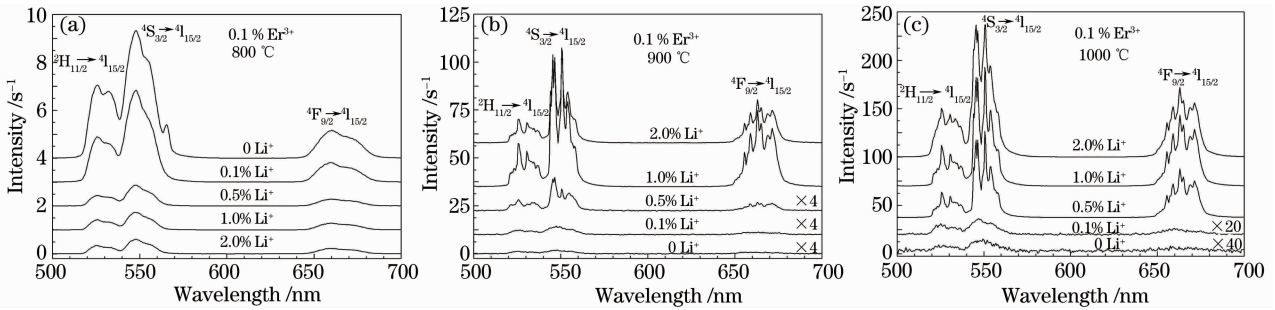


图 2 Er<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup>共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的上转换发光谱

Fig. 2 Upconversion emissions spectra of Er<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup> codoped TiO<sub>2</sub>

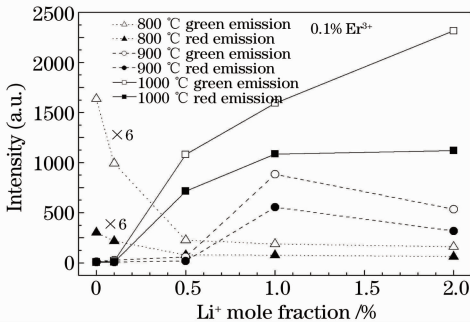


图 3 Er<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup>共掺杂 TiO<sub>2</sub> 上转换发光强度随 Li<sup>+</sup>摩尔分数的变化

Fig. 3 Upconversion emission intensities of Er<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup> codoped TiO<sub>2</sub> as a function of mole fraction of Li<sup>+</sup>

图 4 给出了 1000 °C 烧结的摩尔分数为 0.1% Er<sup>3+</sup>,2% Li<sup>+</sup>的共掺杂 TiO<sub>2</sub> 绿色和红色上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系。对于未饱和的上转换过程,抽运到高能级所需的光子数满足  $I_{up} \propto$

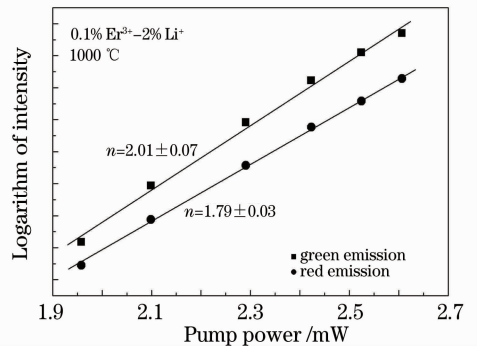


图 4 Er<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup>共掺杂 TiO<sub>2</sub> 绿色和红色上转换发光强度随抽运功率的变化

Fig. 4 Green and red emission intensities of Er<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup> codoped TiO<sub>2</sub> as a function of pump power

$I_{pump}^n$ ,其中  $I_{up}$ 为上转换发光强度, $I_{pump}$ 为激光抽运功率, $n$ 为所需的光子数。可见绿色和红色上转换发光的斜率分别为 2.01 和 1.79,表明 Er<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup>:TiO<sub>2</sub>的

绿色和红色上转换发光均为双光子吸收过程。

图 5 给出了 976 nm 波长抽运激光激发下  $\text{Er}^{3+}\text{-Li}^+\text{:TiO}_2$  中的绿色和红色上转换发光能级图。抽运激光激发下,首先处于基态能级  $^4\text{I}_{15/2}$  上的  $\text{Er}^{3+}$  通过基态吸收(GSA)过程吸收一个 976 nm 的光子跃迁到激发态能级  $^4\text{I}_{11/2}$ ,然后能级  $^4\text{I}_{11/2}$  上的  $\text{Er}^{3+}$  再通过激发态吸收[ESA(1)] ( $^4\text{I}_{11/2} + 1 \text{ photon} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ),或者能级  $^4\text{I}_{11/2}$  上的  $\text{Er}^{3+}$  相互间通过交叉弛豫作用[CR(D)] ( $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ )继续向上跃迁至能级  $^4\text{F}_{7/2}$ ,并由该能级无辐射弛豫至能级  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$ ,最后跃迁回基态  $^4\text{I}_{15/2}$ ,发出中心波长为 526 nm 和 550 nm 的绿光。要实现中心波长 663 nm 的红光上转换发光,则必须使  $\text{Er}^{3+}$  在能级  $^4\text{F}_{9/2}$  上布居,可能的途径有:

1) 能级  $^4\text{I}_{11/2}$  上的  $\text{Er}^{3+}$  除了一部分通过 ESA(1)和 CR(D)跃迁至能级  $^4\text{F}_{7/2}$  外,另一部分则通过无辐射弛豫至能级  $^4\text{I}_{13/2}$  并通过激发态吸收 ESA(2) ( $^4\text{I}_{13/2} + 1 \text{ photon} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ )跃迁到能级  $^4\text{F}_{9/2}$ ;

2) 能级  $^4\text{F}_{7/2}$  和  $^4\text{I}_{11/2}$  上的  $\text{Er}^{3+}$  之间通过能量传递(ET)跃迁到能级  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{F}_{9/2}$ );

3) 通过交叉弛豫作用 CR(II) ( $^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{F}_{9/2}$ )和 CR(III) ( $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^4\text{F}_{9/2}$ )实现能级  $^4\text{F}_{9/2}$  的布居。

由于能级  $^4\text{S}_{3/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2}$  之间的能量间距较大(约  $2900 \text{ cm}^{-1}$ ), $\text{TiO}_2$  基体声子能较小(约  $641 \text{ cm}^{-1}$ ),因此按照无辐射跃迁理论, $\text{Er}^{3+}$  从能级  $^4\text{S}_{3/2}$  无辐射弛豫至能级  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ )的跃迁速率很小。

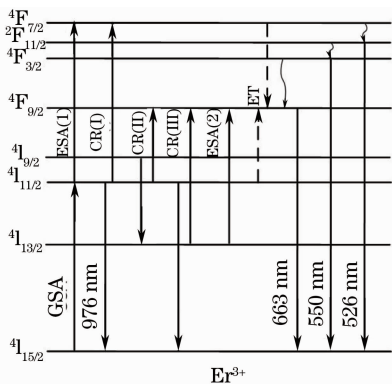


图 5  $\text{Er}^{3+}$  的能级图及其上转换发光机制

Fig. 5 Energy levels diagram of  $\text{Er}^{3+}$  and mechanism of upconversion emissions

由于 Er 掺杂上转换发光材料的晶体结构和颗粒尺寸变化对其上转换发光强度会产生影响<sup>[7]</sup>。相同 Er 掺杂浓度时, $\text{Er}^{3+}$  团簇的形成与颗粒尺寸有关,颗粒尺寸越小  $\text{Er}^{3+}$  团簇越容易形成<sup>[14]</sup>。而

$\text{Er}^{3+}$  团簇的形成会引起浓度猝灭效应从而导致上转换发光强度降低。Patra 等指出摩尔分数为 0.25%  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  纳米晶中  $\text{Er}^{3+}$  离子间平均距离  $R=0.62/N^{1/3}$  ( $N$  为稀土离子掺杂摩尔分数)为 1.81 nm, $\text{Er}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  间较大的距离导致很难形成  $\text{Er}^{3+}$  团簇<sup>[14,15]</sup>。摩尔分数为 0.1%  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末中  $\text{Er}^{3+}$  离子间平均距离为 2.46 nm,因此摩尔分数为 0.1%  $\text{Er}^{3+}$  掺杂时晶粒尺寸变化对上转换发光强度影响可以忽略。而晶体结构变化对上转换发光特性的影响可归结为  $\text{Er}^{3+}$  在不同相结构中所处晶体场对称性的差异。对于 800 °C 烧结不同  $\text{Li}^+$  共掺杂浓度的  $\text{Er}^{3+}\text{:TiO}_2$ ,随着  $\text{Li}^+$  掺杂浓度增大,锐钛矿相结构的  $\text{TiO}_2$  逐渐向金红石相转变,由于金红石相结构的  $\text{TiO}_2$  对称性高于锐钛矿相,因此随着  $\text{Li}^+$  掺杂浓度逐渐增大,上转换发光强度逐渐减小。900 °C 和 1000 °C 烧结不同  $\text{Li}^+$  共掺杂浓度的  $\text{Er}^{3+}\text{:TiO}_2$ ,虽然晶体结构未发生变化,但  $\text{Li}^+$  共掺杂改变了基体中  $\text{Er-O}$  键长度,引起  $\text{Er}^{3+}$  晶体场对称性的变化<sup>[8,9]</sup>。随  $\text{Li}^+$  掺杂浓度增大  $\text{TiO}_2$  衍射峰向低角漂移表明  $\text{TiO}_2$  晶格常数发生了改变,也说明  $\text{Li}^+$  共掺杂能导致  $\text{TiO}_2$  基体中  $\text{Er-O}$  键长度的改变,从而  $\text{Er}^{3+}$  晶体场对称性发生变化。因此随着  $\text{Li}^+$  共掺杂浓度增加,绿色和红色上转换发光强度发生相应改变。Bai 等在  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{ZnO}$  纳米晶中也发现随  $\text{Li}^+$  共掺杂浓度增加  $\text{Er-O}$  键长度改变与上转换发光强度变化之间的关系<sup>[9]</sup>。A. Patra 等<sup>[14]</sup>报道在 800 °C 烧结  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米晶由于具有锐钛矿和金红石相混合结构以及合适的晶粒尺寸,相比其它烧结温度具有最低的晶体场对称性,因此上转换发光强度最强。由图 3 可以看出 1000 °C 烧结摩尔分数为 2%  $\text{Li}^+$  共掺杂  $\text{Er}^{3+}\text{:TiO}_2$  粉末绿色和红色上转换发光强度较 800 °C 烧结单  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末分别提高了约 10 倍和 30 倍。可见如果合理控制烧结温度, $\text{Li}^+$  共掺杂是一种能够显著提高掺  $\text{Er}^{3+}\text{:TiO}_2$  粉末上转换发光强度的有效方法。

## 4 结 论

溶胶-凝胶法制备的摩尔分数为  $x(\text{Er}^{3+})=0.1\% \text{Er}^{3+}$ ,  $x(\text{Li}^+)=0\sim 2\%$   $\text{Li}^+$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末,800 °C 烧结时  $\text{Li}^+$  共掺杂促进  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿向金红石相转变,900 °C 和 1000 °C 烧结  $\text{Er}^{3+}\text{-Li}^+$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  为单一金红石相结构。采用

976 nm 激光激发  $\text{Er}^{3+}-\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  粉末获得中心波长为 526 nm 和 550 nm 的绿色和 663 nm 的红色上转换发光,且绿色和红色上转换发光均为双光子吸收过程。 $\text{Li}^+$  共掺杂引起  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  晶体场对称性的改变导致不同烧结温度下上转换发光强度发生相应变化,1000 °C 烧结摩尔分数为 0.1% 的  $\text{Er}^{3+}$ , 2% 的  $\text{Li}^+$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末获得最大的绿色和红色上转换发光强度。

**致谢** 感谢宋苗,罗红岩,王海萍和徐杰等对实验和测试提供的帮助。

### 参 考 文 献

- Li Chenxia, Kang Juan, Zheng Fei *et al.*. Upconversion luminescence of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride silicate glass ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1184~1189  
李晨霞, 康娟, 郑飞等.  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的氧氟硅酸盐微晶玻璃上转换发光[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1184~1189
- E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner *et al.*. New type of near-infrared to visible photon upconversion in  $\text{Tm}^{2+}$ -doped  $\text{CsCaI}_3$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(10): 3110~3111
- Zhou Yaxun, Chen Fen, Yang Gaobo. Theoretical study of  $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite-based upconversion fiber laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(7): 1894~1899  
周亚训, 陈芬, 杨高波. 掺铒碲酸盐玻璃基上转换光纤激光器的理论研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(7): 1894~1899
- B. Dong, D. P. Liu, X. J. Wang *et al.*. Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(18): 181117
- Zhao Yongkai, Zhou Lei, Huang Huijie *et al.*. Up-converting phosphor technology-based biosensor and its application [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(6): 841~847  
赵永凯, 周蕾, 黄惠杰等. 基于上转换发光技术的生物传感器及其应用[J]. *光学学报*, 2005, **25**(6): 841~847
- Xu Shiqing, Wang Guonian, Yang Zhongmin *et al.*. Spectra properties and upconversion mechanisms of  $\text{Er}^{3+}$ -doped heavy metal oxyfluoride germanate glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(10): 1198~1202  
徐时清, 汪国年, 杨中民等.  $\text{Er}^{3+}$  掺杂重金属氧氟锗酸盐玻璃的光谱性质和上转换机理[J]. *中国激光*, 2004, **31**(10): 1198~1202
- 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): 284~286
- Yunfeng Bai, Kun Yang, Yuxiao Wang *et al.*. Enhancement of the upconversion photoluminescence intensity  $\text{Li}^+$  and  $\text{Er}^{3+}$  codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals [J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**(10): 2930~2932
- Yunfeng Bai, Yuxiao Wang, Kun Yang *et al.*. The effect of Li on the spectrum of  $\text{Er}^{3+}$  in Li- and Er-codoped ZnO nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(32): 12259~12263
- G. Y. Chen, H. C. Liu, H. J. Liang *et al.*. Enhanced multiphoton ultraviolet and blue upconversion emissions  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  nanocrystals by codoping with  $\text{Li}^+$  ions [J]. *Solid State Commun.*, 2008, **148**(3-4): 96~100
- G. Y. Chen, H. C. Liu, G. Somesfalean *et al.*. Enhancement of the upconversion radiation in  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  nanocrystals by codoping with  $\text{Li}^+$  ions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(11): 113114
- Tang Jieying, Zhang Xuping, Meng Lili. Microstructure and characteristics of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  thin films for photoelectrochromic devices [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12): 1502~1506  
唐洁影, 张旭苹, 孟莉莉. 光电变色器件用纳米晶氧化钛薄膜的微结构与特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(12): 1502~1506
- S. Jeon, P. B. Braun. Hydrothermal synthesis of Er-doped luminescent  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(6): 1256~1263
- A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor *et al.*. Fluorescence upconversion properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystallites [J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(19): 3650~3655
- C. Y. Chen, R. R. Petrin, D. C. Yeh *et al.*. Concentration-dependent energy-transfer processes in  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Tm}^{3+}$ -doped heavy-metal fluoride glass [J]. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(9): 432~434