

文章编号: 0253-2239(2010)07-1910-06

# Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 纳米晶的结构和 上转换发光性能研究

李 丽<sup>1,2</sup> 韦先涛<sup>2</sup> 王晓纯<sup>2</sup> 陈永虎<sup>2</sup> 郭常新<sup>2</sup> 尹 民<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 重庆邮电大学数理学院, 重庆 400065; <sup>2</sup> 中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026)

**摘要** 采用共沉淀法制备了 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 共掺杂的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶, 用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和上转换光谱对样品进行了表征。研究了 Tm<sup>3+</sup> 浓度和煅烧温度对粉末的结构和上转换发光性能的影响。结果表明, 制备出的纳米晶具有纯的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 结晶性较好。在 980 nm 半导体激光器激发下, 样品发射出蓝光、红光和近红外光, 并且当 Tm<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数超过 0.2% 时, 出现了浓度猝灭效应。随着煅烧温度的增加, 纳米晶的尺寸增大, 上转换发光强度增强。发射强度与激发功率的关系表明, 蓝光 490 nm 和红光 653 nm 的发光是三光子过程, 近红外 811 nm 的发光是双光子过程。

**关键词** Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 纳米晶; 上转换发光; 共沉淀法

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103007.1910

## Structure and Upconversion Luminescent Properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> Nanocrystals

Li Li<sup>1,2</sup> Wei Xiantao<sup>2</sup> Wang Xiaochun<sup>2</sup> Chen Yonghu<sup>2</sup> Guo Changxin<sup>2</sup> Yin Min<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Mathematics and Physics, Chongqing University of Posts and Telecommunications,  
Chongqing 400065, China

<sup>2</sup> Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

**Abstract** Lutetium oxide nanocrystals codoped with Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> were synthesized by the co-precipitation method. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and upconversion spectra measurements. Effect of the Tm<sup>3+</sup> molar concentration and calcination temperature on the structure and upconversion luminescent properties of the nanocrystals have been investigated. The XRD results show that all the samples can be readily indexed to pure cubic phase of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and indicates good crystallinity. The experimental results show that concentration quenching occurs when the doping mole fraction of Tm<sup>3+</sup> is above 0.2%. Blue, red and near infrared emissions from the prepared samples have been observed at 980 nm laser excitation. With the increase of the calcination temperature, the grain sizes and upconversion emission intensity of nanocrystals increase. Power-dependent investigation reveals that the blue (490 nm) and red (653 nm) upconversion fluorescence is three-photon upconversion process. The near infrared (811 nm) upconversion fluorescence is a two-photon upconversion process.

**Key words** Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> nanocrystals; upconversion luminescence; co-precipitation method

收稿日期: 2010-04-22; 收到修改稿日期: 2010-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(10774140, 11011120083)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJ CX2-YW-M11)、高等学校博士学科点专项科研基金(20060358054)、安徽省人才开发基金(2007Z021)和重庆市教委科学技术研究项目(KJ090514)资助课题。

作者简介: 李 丽(1979—), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事稀土发光材料和光电薄膜材料等方面的研究。

E-mail: lilic@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 尹 民(1960—)男, 教授, 主要从事稀土发光和纳米发光材料方面的研究。

E-mail: yinmin@ustc.edu.cn(通信联系人)

## 1 引 言

上转换发光是指材料吸收较低能量光子发出较高能量光子的过程。上转换材料所具有的这一特殊性质使其在激光技术和光纤通讯技术、三维立体显示、防伪技术和生物荧光标记等诸多领域具有广泛的应用前景<sup>[1~3]</sup>。上转换材料通常包括激活剂、敏化剂和基质。 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  具有立方相晶体结构、稳定的物理化学性能、很高的热导率、较低的有效声子能量,易于实现稀土离子掺杂等优点,是一种极有前途的上转换基质材料。另外, $\text{Lu}_2\text{O}_3$  粉体可以烧结成透明陶瓷,有望在激光材料、上转换发光材料等方面获得应用。 $\text{Yb}^{3+}$  在 980 nm 处有较大的吸收截面,是一种较好的敏化剂, $\text{Tm}^{3+}$  具有丰富的能级,与  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^5\text{F}_{5/2}-^5\text{F}_{7/2}$  能级间距匹配得很好,能够产生有效的能量传递<sup>[4~7]</sup>。

利用稀土离子上转换发光实现蓝光输出具有重要的应用价值。在  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  等稀土离子中, $\text{Tm}^{3+}$  由于能够获得较强的上转换蓝光而受重视<sup>[8~12]</sup>。但是,相比于绿色和红色荧光输出,上转换蓝色荧光的强度仍是很微弱的,从而严重地限制了这种上转换发光材料的实际应用。因此获得高效率、高强度的蓝色上转换发光仍然是一个值得研究的重点。

近年来,人们对稀土离子掺杂  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  材料的上转换性能进行了一些研究<sup>[13~15]</sup>,主要有掺杂  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  等。但是对共沉淀法制备  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  纳米晶的研究还不够系统,因此本文用共沉淀法制备了  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  纳米晶,研究了  $\text{Tm}^{3+}$  浓度和煅烧温度对纳米晶的结构和上转换发光性能的影响。

## 2 实 验

用共沉淀法制备  $\text{Lu}_{1.98-x}\text{Yb}_{0.02}\text{Tm}_x\text{O}_3$  ( $x=0.001,0.002,0.005,0.01,0.02$ ) 纳米晶,主要原料为氧化镧  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、氧化铪  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99.99%)、氧化铥  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (99.99%) 和硝酸  $\text{HNO}_3$  (分析纯)等,先将  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  用过量  $\text{HNO}_3$  溶解,分别加入去离子水配制成 1, 0.1, 0.1 mol/L 的硝酸盐溶液,按摩尔分数为 2%  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $x\%$   $\text{Tm}^{3+}$ ,  $(98-x)\%$   $\text{Lu}^{3+}$  将三种稀土硝酸盐溶液在磁力搅拌器中充分混合。然后配制浓度为 1 mol/L 的碳酸氢铵溶液 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) 作为沉淀剂。采用反向滴定法,即将稀土硝酸盐溶液滴加到剧烈搅

拌的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液中,滴定速度小于 2 mL/min。滴定结束后,继续搅拌 2 h,对前驱体进行陈化处理。陈化结束后,将前驱体分别用去离子水、无水乙醇各清洗 3 次,以去除前驱体中多余的  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  等离子以及多余的水分。将前驱体在 80 °C 的烘箱中干燥 10 h,将干燥后的前驱体用玛瑙研钵研碎,然后装入陶瓷坩埚内,在 900 °C 下煅烧 2 h,分别得到  $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}^{3+},x\%\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.1,0.2,0.5,1,2,x\%$  为摩尔分数) 纳米晶。

为了研究煅烧温度对  $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}^{3+},0.2\%\text{Tm}^{3+}$  纳米晶性质的影响,把前驱体分为四份,装入陶瓷坩埚内,分别在 800 °C, 900 °C, 1000 °C 和 1100 °C 下煅烧 2 h,得到不同煅烧温度下的  $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}^{3+},0.2\%\text{Tm}^{3+}$  纳米晶。

样品的结构用 MXP AHF 型 18 kW 转靶 X 射线衍射仪测定;样品形貌用美国 FEI 公司 Sirion 200 场发射扫描电镜观测;上转换发射光谱由 Jobin-Yvon 公司的 HRD1 型双光栅单色仪和可进行控制和数据处理的计算机采集,激发光源采用 980 nm 的二极管激光光源,其功率为 455 mW,所有测量都是在室温下进行的。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 $\text{Tm}^{3+}$ 的浓度不同对结构和发光性能的影响

900 °C 煅烧的  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  纳米晶的结构由 X 射线衍射 (XRD) 分析得到。图 1 是掺杂摩尔分数为 2% 的  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $x\%$   $\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.1,0.2,0.5,1,2$ ) 的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  纳米晶的 XRD 谱。

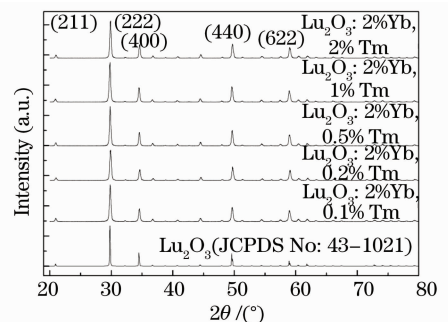


图 1 900 °C 煅烧的  $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}^{3+},x\%\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.1,0.2,0.5,1,2$ ) 纳米晶的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffractions patterns of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  nanocrystals doped with 2%  $\text{Yb}^{3+}$  and  $x\%$   $\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.1,0.2,0.5,1,2$ ) calcined at 900 °C

与 JCPDS 标准卡片 No. 43-1021 对照可知,所制备的纳米晶均为立方相,即单纯的立方  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  结

构。这说明掺杂的  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  已完全进入  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶格中。根据 Scherrer 公式<sup>[16]</sup>

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

式中  $D$  为晶粒直径,  $\lambda$  为 X 射线波长 ( $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ),  $\beta$  为衍射峰的半峰全宽,  $\theta$  为衍射角。根据 XRD 数据和 Scherrer 公式计算得到  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Yb}^{3+}, x\% \text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.5, 1, 2$ ) 纳米晶的平均粒径分别为 53, 49, 55, 52, 54 nm, 与场发射扫描电镜照片估计的平均粒径 40~60 nm 相吻合。

图 2 是 900 °C 煅烧的  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Yb}^{3+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$  纳米晶的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 图, 从此图可以看出,  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Yb}^{3+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$  纳米晶是由很多球形颗粒组成的, 但是团聚现象很严重。可以通过加入表面活性剂来改善纳米晶的分散性, 这是我们下一步的工作。

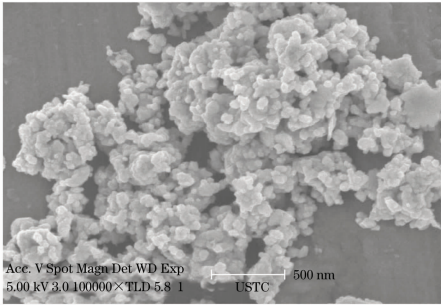


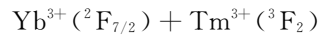
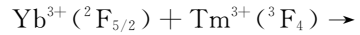
图 2 900 °C 煅烧的  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Yb}^{3+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$  纳米晶的 FE-SEM 图

Fig. 2 FE-SEM image of  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Yb}^{3+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$  nanocrystals calcined at 900 °C

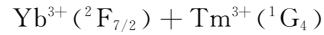
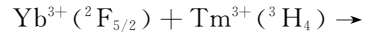
图 3 是 900 °C 煅烧的  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Yb}^{3+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$  纳米晶的上转换发光光谱。在 980 nm 激发下, 主要有三个发光带, 其中蓝色发光的中心波长位于 490 nm, 红色发光的中心波长位于 653 nm, 近红外发光的中心波长位于 811 nm。  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的能级图如图 4 所示, 根据  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的能级图可知, 发射峰分别对应于  $\text{Tm}^{3+} {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  (490 nm),  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  (653 nm) 和  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  (811 nm) 的跃迁。

上转换发光强度取决于  $\text{Tm}^{3+}$  的  ${}^1\text{G}_4$  和  ${}^3\text{H}_4$  能级的布居数。在 980 nm 激发下,  ${}^3\text{H}_4$  和  ${}^1\text{G}_4$  能级的布居分别通过以下两步和三步能量传递进行。首先,  $\text{Yb}^{3+}$  吸收 980 nm 的光, 从基态  ${}^2\text{F}_{7/2}$  跃迁到激发态  ${}^2\text{F}_{5/2}$ 。  $\text{Yb}^{3+}$  通过交叉弛豫过程将能量传递给  $\text{Tm}^{3+}$ :  $\text{Yb}^{3+} ({}^2\text{F}_{5/2}) + \text{Tm}^{3+} ({}^3\text{H}_6) \rightarrow \text{Yb}^{3+} ({}^2\text{F}_{7/2}) + \text{Tm}^{3+} ({}^3\text{H}_5)$  随后, 处于  ${}^3\text{H}_5$  激发态的电子迅速无辐射弛豫到能级  ${}^3\text{F}_4$ 。另一交叉弛豫过程使其从激发

态  ${}^3\text{F}_4$  跃迁到激发态  ${}^3\text{F}_2$ :



然后, 处于  ${}^3\text{F}_2$  激发态的  $\text{Tm}^{3+}$  无辐射弛豫到能级  ${}^3\text{H}_4$ 。类似的交叉弛豫能量传递过程使其从  ${}^3\text{H}_4$  态跃迁到激发态  ${}^1\text{G}_4$ :



通过这两步和三步能量传递, 才实现了  $\text{Tm}^{3+}$  的  ${}^1\text{G}_4$  和  ${}^3\text{H}_4$  能级的布居。故  $\text{Tm}^{3+}$  的 490 nm ( ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) 和 653 nm ( ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) 的发光为三光子过程, 811 nm ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) 的发光为双光子过程。

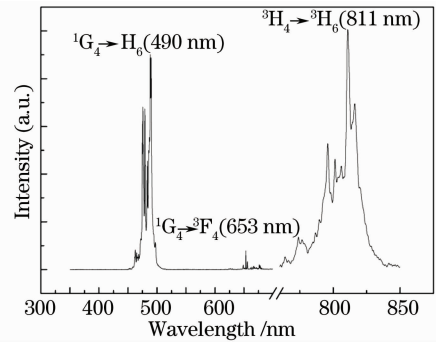


图 3 900 °C 煅烧的  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Yb}^{3+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$  纳米晶的上转换发光光谱

Fig. 3 Upconversion spectra of  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Yb}^{3+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$  nanocrystals calcined at 900 °C

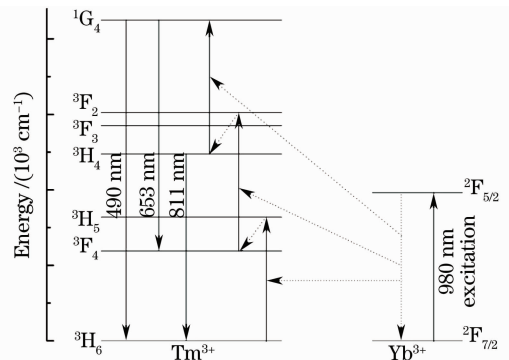


图 4  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  能级图

Fig. 4 Energy level diagram of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$

稀土离子能级的跃迁过程主要包括辐射跃迁和无辐射跃迁, 无辐射跃迁主要包括多声子弛豫过程。对于多声子非辐射跃迁速率  $W_n(T)$  可写为<sup>[11]</sup>

$$W_n(T) = W_0(0) \left[ \frac{\exp(h\nu/kT)}{\exp(h\nu/kT) - 1} \right]^n, \quad (2)$$

$$n = \Delta E/h\nu, \quad (3)$$

式中  $W(T)$  为温度  $T$  时的几率;  $n$  为多声子弛豫过程中所涉及的声子数目;  $h\nu$  为相应体系的声子能

量;ΔE 为第 *i* 能级到下一个较低能级之间的能隙。根据能隙定律<sup>[17]</sup>,当  $n < 5$  时,多声子弛豫过程是主要的。因为 Tm<sup>3+</sup> 离子的<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 和<sup>3</sup>F<sub>2</sub> 的能级差约为 6000 cm<sup>-1</sup>,Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 纳米晶的声子能量大约为 600 cm<sup>-1</sup>,所以  $n \approx 10 > 5$ ,表明从<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 向最近邻能级<sup>3</sup>F<sub>2</sub> 的无辐射跃迁概率非常低,<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级有很好的发光。

为了证实 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Yb<sup>3+</sup>,0.2%Tm<sup>3+</sup> 纳米晶的上转换机制,测试了样品的蓝、红和近红外发射强度与激发功率的对数关系曲线(如图 5 所示)。在低激发功率密度条件下<sup>[18]</sup>,激发光强度与上转换发光强度之间的关系为  $I_{up} \propto I_{pump}^n$ ,其中  $I_{up}$  为上转换发光强度, $I_{pump}$  为抽运光的强度, $n$  为上转换发光过程中所需的光子数目。由图 5 可得,上转换发光 490,653 和 811 nm 所对应的  $n$  值分别为 2.597,2.712 和 1.782。所以上转换发光 490 nm 和 653 nm 是三光子过程,811 nm 是双光子过程。这与分析得到的结果相符。

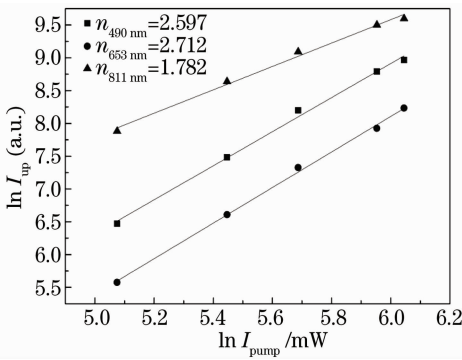
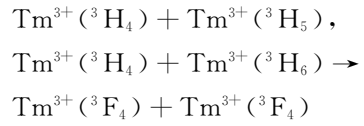
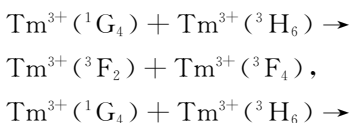


图 5 900 °C 煅烧的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Yb<sup>3+</sup>,0.2%Tm<sup>3+</sup> 纳米晶中 Tm<sup>3+</sup> 的蓝、红和近红外发射上转换荧光强度随抽运功率的变化关系图

Fig. 5 Upconversion emission intensity of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Yb<sup>3+</sup>,0.2%Tm<sup>3+</sup> nanocrystals calcined at 900 °C as a function of the pump power

图 6 是 900 °C 煅烧的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Yb,*x*%Tm<sup>3+</sup> ( $x=0.1, 0.2, 0.5, 1, 2$ ) 纳米晶的上转换发光强度随 Tm<sup>3+</sup> 浓度的变化关系图,由图 6 可以看出,当 Tm<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数为 0.2% 时,上转换发光强度最强。当 Tm<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数大于 0.2% 时,上转换发光强度逐渐减弱。这主要是由于 Tm<sup>3+</sup> 的交叉弛豫和浓度猝灭效应造成的<sup>[19,20]</sup>,Tm<sup>3+</sup> 离子的交叉弛豫过程如下所示



这些交叉弛豫过程降低了 Tm<sup>3+</sup> 的<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级和<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的布居数,导致上转换发光强度降低。

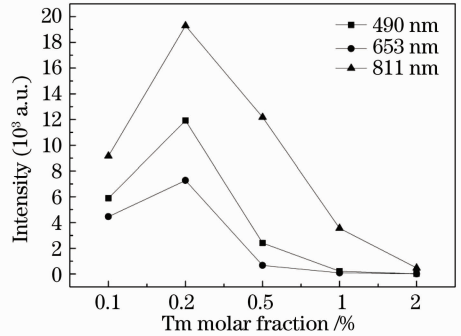


图 6 上转换发光强度随 Tm<sup>3+</sup> 摩尔分数的变化关系图  
Fig. 6 Upconversion emission intensity as a function of Tm<sup>3+</sup> molar fraction

### 3.2 煅烧温度不同对结构和发光性能的影响

图 7 为不同煅烧温度的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Yb<sup>3+</sup>,0.2%Tm<sup>3+</sup> 纳米晶的 X 射线衍射图谱。此图表明,随着煅烧温度的升高,衍射峰半峰全宽降低,到 1100 °C 时衍射峰已变得非常尖锐,说明该温度下晶粒显著长大。利用 Scherrer 公式计算了不同煅烧温度下的晶粒平均尺寸,计算结果如图 8 所示。由图 8 可知,随着煅烧温度的提高,晶粒尺寸增大,纳米粒子的尺寸从 32 nm 增加到 70 nm。

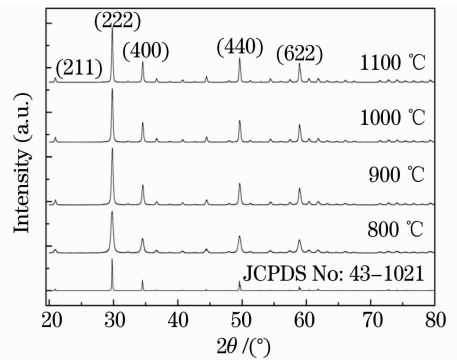


图 7 不同煅烧温度的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Yb<sup>3+</sup>,0.2%Tm<sup>3+</sup> 纳米晶的 X 射线衍射图谱

Fig. 7 X-ray diffractions patterns of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Yb<sup>3+</sup>,0.2%Tm<sup>3+</sup> nanocrystals at different calcination temperatures

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Yb<sup>3+</sup>,0.2%Tm<sup>3+</sup> 纳米晶的上转换发光强度随煅烧温度的关系如图 9 所示。由图 9 可知,随着煅烧温度的升高,上转换发光强度增强,导致这个结果可能有两方面的原因:一方面是随着煅

烧温度的升高,纳米晶表面吸附  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  基团减少,降低了多声子弛豫几率<sup>[21,22]</sup>。另一方面是煅烧温度的升高,纳米晶尺寸增大,表面的缺陷和悬挂键减少。

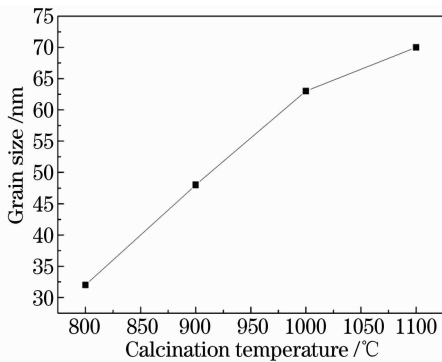


图 8  $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}^{3+}, 0.2\%\text{Tm}^{3+}$  纳米晶的粒径随煅烧温度的变化关系

Fig. 8 Effect of calcination temperature on the grain size of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}, 0.2\%\text{Tm}^{3+}$  nanocrystals

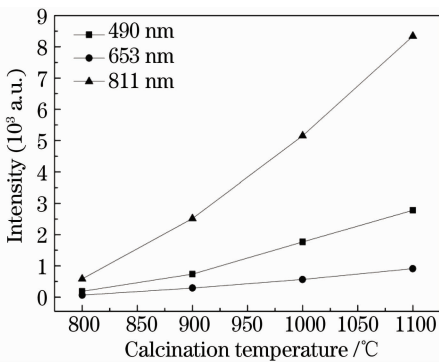


图 9  $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}^{3+}, 0.2\%\text{Tm}^{3+}$  纳米晶的上转换发光强度随着煅烧温度的关系图

Fig. 9 Effect of the upconversion emission intensity of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}^{3+}, 0.2\%\text{Tm}^{3+}$  nanocrystals on calcination temperature

## 4 结 论

采用共沉淀法制备了  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  共掺杂的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  纳米晶,研究了  $\text{Tm}^{3+}$  浓度和煅烧温度对纳米晶的结构和上转换发光性能的影响。实验结果表明:制备出的纳米晶具有纯的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  相,结晶性较好。当  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂摩尔分数超过 0.2% 时,出现了浓度猝灭效应。 $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}^{3+}, 0.2\%\text{Tm}^{3+}$  纳米晶在 980 nm 激发下发射出中心波长为 490 nm 的蓝光、653 nm 的红色和 811 nm 的近红外上转换荧光,分别对应于  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  和  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁。随着煅烧温度的增加,纳米晶的尺寸增大,上转换发光强度增强。发射强度与激发

功率的关系表明,蓝光 490 nm 和红光 653 nm 的发光是三光子过程,近红外 811 nm 的发光是双光子过程。

## 参 考 文 献

- 1 A. Mehta, T. Thundat, M. D. Barnes *et al.*. Size-correlated spectroscopy and imaging of rare-earth-doped nanocrystals[J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(12): 2132~2139
- 2 M. Wang, C. C. Mi, W. X. Wang *et al.*. Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$  upconversion nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(6): 1580~1586
- 3 M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin *et al.*. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. *Science*, 1998, **281**(5385): 2013~2016
- 4 J. Yang, C. M. Zhang, C. Peng *et al.*. Controllable red, green, blue (RGB) and bright white upconversion luminescence of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  nanocrystals through single laser excitation at 980 nm[J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**: 4649~4655
- 5 Yu Chunlei, He Dongbing, Wang Guonian *et al.*. The effects of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  doping concentration on 2  $\mu\text{m}$  wavelength luminescence in germanium glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(11): 3143~3147  
于春雷,何冬兵,汪国年等. 锆酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  掺杂浓度对 2  $\mu\text{m}$  发光的影响[J]. *光学学报*, 2009, **29**(11): 3143~3147
- 6 Lin Qiongfeng, Xia Haiping, Wang Jinhao *et al.*. Spectral properties of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$  glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 305~310  
林琼斐,夏海,王金浩等.  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$  玻璃的光谱特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 305~310
- 7 Dong Qinglei, Zhang Liyan, Hu Lili. Crystalization stability and spectral properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped alkaline metal modified fluorophosphates glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(12): 2383~2387  
董擎雷,张丽艳,胡丽丽. 碱金属氟化物对掺  $\text{Yb}^{3+}$  氟磷酸盐玻璃析晶稳定性和光谱性质的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(12): 2383~2387
- 8 S. Sun, M. Brandt, M. S. Dargusch, Review of laser assisted machining of ceramics[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3299~3307
- 9 Liao Meisong, Fang Yongzheng, Sun Hongtao *et al.*. Structure, thermal properties and spectral properties of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fluorophosphate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 713~719  
廖梅松,房永征,孙洪涛等. 掺铥氟磷酸玻璃的结构、热学性质和光谱性质[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 713~719
- 10 Y. Guyot, R. Moncorge, L. D. Merkle *et al.*. Luminescence properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  single crystals doped with  $\text{Pr}^{3+}$  or  $\text{Tm}^{3+}$  and codoped with  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Ho}^{3+}$  ions[J]. *Opt. Mater.*, 1996, **5**: 127~136
- 11 G. Y. Chen, H. C. Liu, Z. G. Zhang *et al.*. Upconversion emission enhancement in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals by tridoping with  $\text{Li}^+$  ions [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**: 12030~12036
- 12 G. S. Maciel, R. B. Guimarães, P. G. Barreto *et al.*. The influence of  $\text{Yb}^{3+}$  doping on the upconversion luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  in aluminum oxide based powders prepared by combustion synthesis[J]. *Opt. Mater.*, 2009, **31**: 1735~1740
- 13 L. Q. An, J. Zhang, M. Liu *et al.*. Up-conversion properties of  $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  sintered ceramic [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**: 125~127
- 14 Y. P. Li, J. H. Zhang, X. Zhang *et al.*. Near-infrared to

- visible upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  nanocrystals; enhanced red color upconversion and three-photon process in green color upconversion [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(11): 4413~4418
- 15 L. Q. An, J. Zhang, M. Liu *et al.*. Upconversion luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped lutetium oxide nanopowders[J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, **451**(1): 538~541
- 16 S. B. Krubanidhi, M. Sayer, Position and pressure effects in rf magnetron reactive sputter deposition of piezoelectric zinc oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**(11): 3308~3318
- 17 M. Wermuth, T. Riedener, H. U. Gudel. Spectroscopy and upconversion mechanisms of  $\text{CsCdBr}_3:\text{Dy}^{3+}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(8): 4369~4376
- 18 F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco *et al.*. Significance of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on the upconversion mechanisms in codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(1): 661~667
- 19 X. F. Wang, S. G. Xiao, J. W. Ding *et al.*. ( $\beta$ - $\text{Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6:\text{Tm}^{3+}$ -A blue upconversion phosphor[J]. *J. Lumin.*, 2009, **129**(3): 325~327
- 20 X. J. Pei, Y. B. Hou, S. L. Zhao *et al.*. Frequency upconversion of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{YLiF}_4$  synthesized by hydrothermal method [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **90**(2~3): 270~274
- 21 V. Fiorenzo, J. C. Boyer, J. A. Capobianco. NIR to visible upconversion in nanocrystalline and bulk  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(22): 5622~5628
- 22 An Liqiong, Zhang Jian, Liu Min *et al.*. Spectroscopic study of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  nanopowders[J]. *J. Inorganic Materials*, 2008, **23**(2): 383~386
- 安丽琼, 章 健, 刘 敏 等.  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  纳米粉体的发光性能研究[J]. *无机材料学报*, 2008, **23**(2): 383~386

## 光 学 界 百 科 全 书

——《光学手册》(新版)面世在即

五十年前,随着第一台红宝石激光器的问世,光学进入到一个全新的领域和崭新的发展时代。五十年间,光学界发生了史无前例、翻天覆地的变化,毫不夸张地说,光学已经深入到我们社会生活的每一个角落,影响着所有人的生活。

如今,从事光学研究的学者越来越多,光学专业的学生越来越多,应用光学的行业也越来越多。此时,一本内容丰富全面、涵盖光学领域所有学科的光学百科全书成为相关人士日益迫切的需求。在这种需求下,新版《光学手册》应运而生,经历六年反复酝酿,四年悉心编撰,该书将于近期与广大读者见面。

新版《光学手册》是原《光学手册》(25章,230万字)的修订版。原书出版于1986年,出版后得到了严济慈、王大珩、龚祖同等老一辈科学家的高度评价,称之为填补国内空白,“一本兼顾光学工作者和非光学科技工作者的参考书”,手册迄今仍是许多光学技术人员案头必备的权威参考书。

但是,在原《光学手册》出版后的25年间,光学理论和技术飞速发展,发生了质的飞跃,完成了从传统光学向现代光学的转变。现代光学包涵传统光学、光电子学和光子学。原书中全部章节内容需要更新,新发展起来的涉及光学的边缘学科需要增添。因此,新版《光学手册》绝非传统意义上的修订,而是一个创新的版本。

“一本有国际影响力的能反映时代脉搏的观念创新的学术性工具书”——这是编者对新版《光学手册》的定位。

新版《光学手册》包含38章、49个光学学科、460万余字,其内容精深到位,基本涵盖了目前光学领域所涉及的所有学科,为光学工作者和非光学科技人员提供了几乎所有光学分科的基本概念、基本原理、基本方法、基本公式和基本数据,翔实而新颖,实用而方便,可谓内容丰富,近乎光学百科全书而更为精深之,实属又一部高水平学术专著。在本书中,诸如电磁光学、纳米光子学、生物光子学、瞬态光学、同步辐射光学、太赫兹波光学、中子光学、非成像光学及自由曲面光学、近场光学和金属表面等离子体光学之类新兴光学学科也将与大家见面。