

文章编号:1004-4213(2011)03-0340-4

# 镱浓度对铽镱双掺二氧化钛上转换发光的影响

范叶霞,夏霏霏,俞泽民,候俊,田崇军

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

**摘 要:**以钛酸丁酯为前躯体,乙醇为溶剂,冰乙酸为催化剂,用溶胶-凝胶法制备了  $\text{TiO}_2 : \text{Ho}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  上转换发光纳米粉体,并研究其上转换发光机制.通过 X 射线衍射,能谱及扫描电镜对样品进行表征,结果表明样品是金红石型结构的粉体,样品中含有所掺杂的元素 Ho 和 Yb,样品颗粒非常细小,直径约为 100 nm,呈球形,并有明显的团聚现象.在常温下选用中心波长为 980 nm、最大输出功率 500 mW 二极管激光器作激发光源测定样品的上转换发光性能,结果显示:在  $\text{TiO}_2 : \text{Ho}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  样品的上转换荧光光谱中观察到红光和绿光,且绿光的强度比红光的强,绿光的强度约是红光强度的两倍,当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度为 2.5 mol% 时,位于 543 nm 处绿光的发射强度达到最大值.并详细研究了上转换发光机制.

**关键词:**二氧化钛;溶胶凝胶法;纳米颗粒;上转换发光

**中图分类号:** TQ12

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3788/gzxb20114003.0340

## 0 引言

上转换材料主要是掺稀土元素的固体化合物,利用稀土元素的亚稳态能级特性,可以吸收多个低能量的长波辐射,经过光子加和后发出高能的短波辐射,从而可使人眼看不见的红外光变为可见光<sup>[1]</sup>.关于上转换发光材料国内外都有大量的研究,尤其是 20 世纪 80 年代以来,频率上转换有了非常迅速的发展和运用,但有关上转换材料的研究主要集中在在固体激光器、各种显示器、发光二极管、太阳能电池和防伪标记中<sup>[2-4]</sup>.目前,常用的荧光上转换基质材料主要为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{NaYF}_4$  等<sup>[5-6]</sup>,且已经有系列制备上转换荧光纳米材料的文献报道.其中, Gudel 等<sup>[8]</sup>合成了 Yb-Tm 离子对掺杂的  $\text{LuPO}_4$  纳米晶对其换荧光性质进行了研究. Haase 等<sup>[9]</sup>经过一系列反应步骤,在溶液相中制备了  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  离子对掺杂的立方相  $\text{NaYF}_4$  纳米粒子.

由于二氧化钛本身无毒、具有高折射率、化学性质稳定及对环境无污染等特点,并且其声子能量较低<sup>[10]</sup>,这些优异的性能使  $\text{TiO}_2$  除了在电子传感器、光催化剂和光学薄膜等领域具有十分广泛的用途外,在上转换发光材料中也将具有很大的应用潜

力<sup>[11]</sup>.稀土离子掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  可以通过上转换发光的途径增加  $\text{TiO}_2$  对可见光的利用率,从而实现  $\text{TiO}_2$  在可见光和近红外范围的光催化氧化杀菌作用.本文制备了  $\text{TiO}_2$  为基质的上转换发光材料,采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Ho}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粉体,对样品的相结构和微观形貌进行了分析,研究并讨论了在 980 nm 激光泵浦下,  $\text{Ho}^{3+}$  浓度对上转换发光性质的影响以及  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Ho}^{3+}$  上转换发光的增强作用.

## 1 实验过程

### 1.1 样品制备

本文以钛酸丁酯为前躯体,以乙醇为溶剂,以冰乙酸为催化剂,用溶胶-凝胶法合成了  $\text{TiO}_2$  凝胶,工艺过程为:1)溶胶制备过程;2)凝胶形成过程;3)陈化过程;4)干燥过程;5)热处理过程.

首先根据表 1 称量稀土氧化物,然后在搅拌加热的条件下加入少量的浓硝酸,将其溶解.将 10 mL 蒸馏水加入上述溶液,再将 30 mL 无水乙醇和 4 mL 冰乙酸在剧烈搅拌的条件下与 10 mL 蒸馏水充分混合得溶液 A.室温下将 10 mL 钛酸丁酯缓慢倒入 60 mL 无水乙醇中,搅拌后成黄色均匀溶液 B.然后将溶液 A 于剧烈搅拌下缓慢滴入溶液 B 中,约

基金项目:哈尔滨理工大学校青年基金(No. 2009YF009)和哈尔滨理工大学材料研究与应用重点实验室开放基金资助  
第一作者:范叶霞(1977-),女,讲师,博士,主要研究方向为人工晶体材料及纳米材料. Email: yexiafan@yahoo.com.cn  
收稿日期:2010-09-20;修回日期:2010-12-13

20 min滴完,然后继续搅拌 15 min.静置约 2 d后成为乳黄色湿凝胶.将湿凝胶在 80 °C干燥箱内干燥约 15 h后,得到干凝胶前躯体.将前躯体放入到坩埚中进行焙烧.焙烧具体过程:常温下大约 10 °C/min升温到 800 °C,并保温 2 h后取出.得到淡黄色小块颗粒,冷却一段时间,颜色变白,经研磨即得 TiO<sub>2</sub>粉体.

表 1 样品  
Table 1 Samples

Sample numbers	Ho <sup>3+</sup> doping concentration/(mol%)	Yb <sup>3+</sup> doping concentration/(mol%)
1	1.0	1.0
2	1.0	2.5
3	1.0	5.0

### 1.2 样品表征

为了确定样品结构、形貌与上转换发光特性,对样品进行了 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)谱(用阳极靶为 Cu 靶,  $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ )和扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)测试.将所得纳米晶压制成表面光滑、直径为 13 mm、厚度约为 1 mm 的薄片,用于光谱实验.测量纳米晶的上转换光谱时,选用中心波长为 980 nm、线宽为 5 nm、功率可调、最大输出功率为 500 mW 的二极管激光器作激发光源.激发光经焦距为 10 cm 的凸透镜聚焦,照射在待测样品片上,产生的上转换荧光经另一焦距为 10 cm 的大凸透镜聚焦至光栅光谱仪的入射狭缝.入射光经光栅分光后,经过耦合在出射狭缝处的光电倍增管接收和放大,信号经数据采集卡采集后,导入计算机记录.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 形貌分析

图 1 为用冰乙酸作催化剂制备纯 TiO<sub>2</sub> 粉体扫描的微观形貌.图 2 为 Ho<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup> 掺 TiO<sub>2</sub> 粉体的扫描电镜照片.

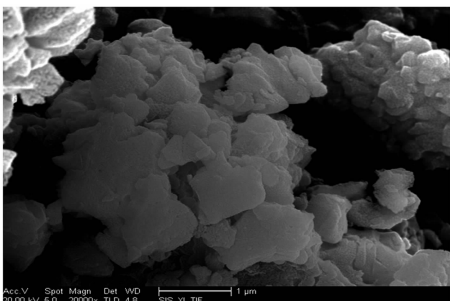


图 1 纯 TiO<sub>2</sub> 粉体的扫描电子显微镜图片  
Fig. 1 SEM image of TiO<sub>2</sub> samples

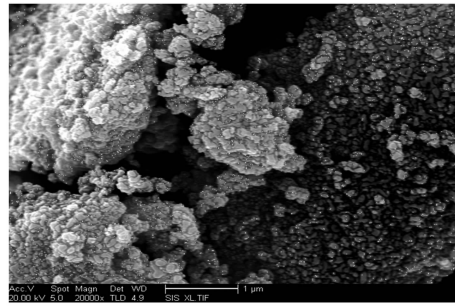


图 2 Ho<sup>3+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>掺 TiO<sub>2</sub> 粉体的扫描电子显微镜图片  
Fig. 2 SEM image of Ho<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> Co-Doped TiO<sub>2</sub> synthesized samples

由图 1 可见制得纯的 TiO<sub>2</sub> 粒径较大,粒子形态比较多元,既有球形的也有薄片状的颗粒存在,存在团聚现象.由图 2 与图 1 对比可以看出掺杂样品的颗粒非常细小,粒径比较均匀,样品颗粒形态多呈圆球形或椭球形颗粒,分布比较松散.表 2 为掺杂稀土离子样品的能谱分析结果,从能谱图中可以看出样品中含有所掺杂的元素是 Yb 和 Ho,也可以得到 Yb 与 Ho 的原子比约为 1 : 1.

表 2 第一个样品的能谱分析

Table 2 The spectrum analysis of the first sample

Element	Quality percentage	Atomic percentage
O	29.46	56.19
Ti	68.05	43.36
Ho	1.37	0.22
Yb	1.12	0.23

### 2.2 XRD 分析

图 3 中的纯的样品为用冰乙酸为催化剂制备的前躯体经 800 °C 焙烧 2 h 后合成样品的 X 射线衍射图谱.该图谱与卡号为 12-176 的 PDF 卡一致,说明所制备的样品为金红石结构的 TiO<sub>2</sub> 粉体.通过 X 射线衍射结果计算得到晶胞参量为  $a=b=0.458\ 015\ \text{nm}$ 、 $c=0.295\ 213\ \text{nm}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,晶胞体积 = 0.061 93 nm<sup>3</sup>,密度 = 4.284 7 g/nm<sup>3</sup>,与

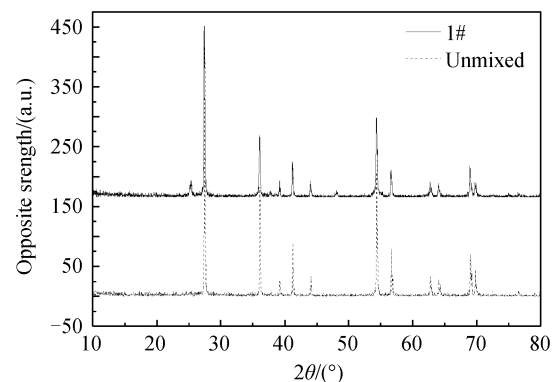


图 3 样品的 X 射线衍射图谱  
Fig. 3 XRD pattern of TiO<sub>2</sub> powder

标准卡的 X 射线衍射计算结果比较晶胞参量  $a$ 、 $b$  减小,但  $c$  略有增大,晶胞体积和密度均增大。

图 3 中 1 号样品为用冰乙酸为催化剂,掺杂 1.0 mol%  $\text{Yb}^{3+}$ 、1.0 mol%  $\text{Ho}^{3+}$  制得的前躯体经 800°C 焙烧 2h 后合成样品的 X 射线衍射图谱。该图谱与卡号为 12-176 的 PDF 卡一致,说明所制备的样品为金红石结构的  $\text{TiO}_2$  粉体。通过该样品的 X 射线衍射计算结果比较可知,当掺 1.0 mol%  $\text{Yb}^{3+}$ 、1 mol%  $\text{Ho}^{3+}$  时,晶胞参量  $a=b=0.45914\text{ nm}$ ,  $c=0.295654\text{ nm}$ ,晶胞体积= $0.06233\text{ nm}^3$ ,密度= $4.2572\text{ g}/\text{nm}^3$  与纯的  $\text{TiO}_2$  粉体相比较晶格常量、晶胞体积均增大,密度减小。这是因为掺杂元素溶入晶格造成晶格常量增大。

### 2.3 上转换荧光光谱分析

图 4 中 1#、2#、3# 是浓度为 1 mol%  $\text{Ho}^{3+}$  分别与 1 mol%  $\text{Yb}^{3+}$ 、2.5 mol%  $\text{Yb}^{3+}$  和 5.0 mol%  $\text{Yb}^{3+}$  双掺的  $\text{TiO}_2$  粉体在 980 nm LD 激发下的上转换荧光光谱图。从图 4 中可以看出,当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度小于 2.5 mol% 时,随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增大,位于 543 nm 处的绿光的发射峰强度明显增大;当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度为 2.5 mol% 时,位于 543 nm 处的绿光的发射峰强度达到最大值;当  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度大于 2.5 mol% 时,随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增大,位于 543 nm 处的绿光的发射峰强度逐渐减小。位于 653 nm 处的红光的发射峰强度随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增大而逐渐增大。由实验分析结果可得知,双掺  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{TiO}_2$  粉体在 980 nm LD 激发下能获得绿光和红光,且获得绿光的强度比红光的强。

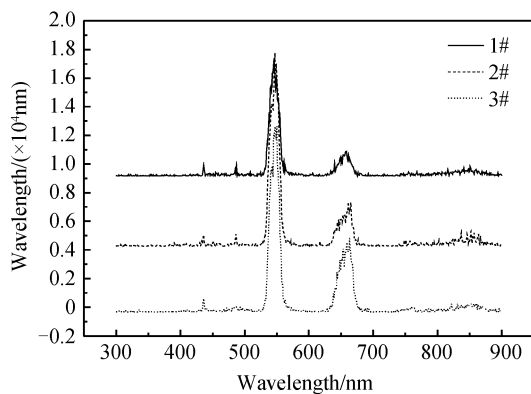


图 4 掺杂  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  的  $\text{TiO}_2$  粉体的上转换荧光光谱

Fig. 4 Up-conversion Luminescence spectra of  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{TiO}_2$  synthesized powder

图 5 为在 980 nm 泵浦激光下  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的上转换发光机制。由图 4 中 1#、2#、3# 可知,每个波段的上转换发光强度随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增大而有所变化,中心波长位于 543 nm 和 653 nm 处的光分别对应绿光和红光,其上转换发射分别对应  $\text{Ho}^{3+}$  能级  $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$ 、 $^5\text{F}_5$  向基态能级  $^5\text{I}_8$  之间的跃迁。

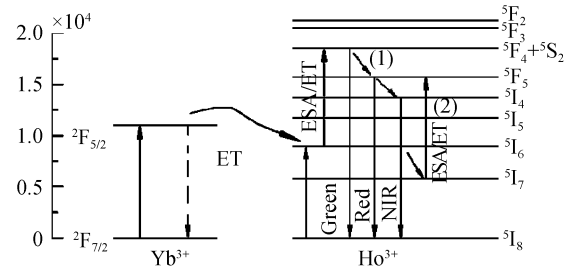
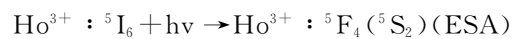
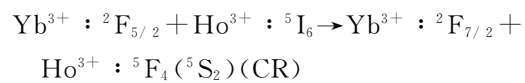
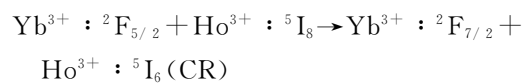
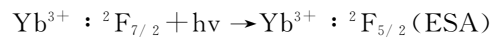


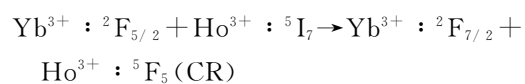
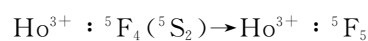
图 5  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的上转换发光机制

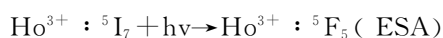
Fig. 5 The proposed UC mechanisms of  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions

在  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{TiO}_2$  样品中, $\text{Ho}^{3+}$  上转换机制主要为激发态吸收(ESA)和能量传递(ETU).  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  吸收与 980 nm 泵浦激光的光子能量符合很好,因此在  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  共掺  $\text{TiO}_2$  样品中,上转换发光应以  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  之间的共振能量传递过程为主。从图 5 可以看出,对于绿光上转换发射, $\text{Yb}^{3+}$  首先吸收一个波长为 980 nm 的红外光子,使基态  $^2\text{F}_{7/2}$  能级上的电子被激发到  $^2\text{F}_{5/2}$  能级上,处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  通过共振能量传递机制把能量传递给  $\text{Ho}^{3+}$  离子,从而  $\text{Ho}^{3+}$  使离子基态  $^5\text{I}_8$  上的电子被激发到  $^5\text{I}_6$  能级。然后, $\text{Ho}^{3+}$  的  $^5\text{I}_6$  激发态上的电子通过  $\text{Yb}^{3+}$  的 ETU 过程或者吸收一个泵浦光子(ESA)被激发到更高的  $^5\text{F}_4$ 、 $^5\text{S}_2$  能级上,当  $^5\text{F}_4$ 、 $^5\text{S}_2$  能级离子数积累到一定程度便向基态  $^5\text{I}_8$  产生辐射跃迁,即图 5 所示 543 nm 的绿光上转换发射。以上过程可由公式简单表示为



红光上转换发射主要分为两种机制,第一种机制为  $\text{Ho}^{3+}$  的  $^5\text{F}_4$ 、 $^5\text{S}_2$  能级上的电子通过无辐射弛豫到  $^5\text{F}_5$  能级,然后由  $^5\text{F}_5$  能级直接向基态发生辐射跃迁;第二种机制是位于  $^5\text{I}_6$  能级的电子通过无辐射弛豫到  $^5\text{I}_7$  能级后,再通过  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Ho}^{3+}$  或  $^5\text{I}_6$  能级上  $\text{Ho}^{3+}$  之间的能量传递(ETU)过程或通过吸收一个泵浦光子(ESA), $^5\text{I}_7$  能级的电子被激发到  $^5\text{F}_5$  能级,然后由  $^5\text{F}_5$  能级直接向基态发生辐射跃迁,产生如图 5 所示 653nm 的红光发射。以上过程可由公式简单表示为





### 3 结论

本文以钛酸丁酯为前躯体,乙醇为溶剂,冰乙酸为催化剂,利用溶胶-凝胶法制备了金红石型纯 $\text{TiO}_2$ 粉体及其掺杂 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 的 $\text{TiO}_2$ 粉体,并对其微观结构和上转换发光特性进行了研究.结果表明:1)掺杂后的 $\text{TiO}_2$ 粉体颗粒明显细化且颗粒尺寸分布均匀;2)双掺 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的 $\text{TiO}_2$ 粉体在980 nm LD激发下能获得绿光和红光,且获得绿光的强度比红光的强,绿光的强度约是红光强度的2倍;3)双掺 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的 $\text{TiO}_2$ 粉体当 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度为2.5 mol%时,位于543 nm处绿光的发射强度达到最大值.位于653 nm处的红光的发射峰强度则是随着 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度的增大而逐渐增大.

#### 参考文献

- [1] WANG W S, ZHEN L, XU C Y, *et al.* Aqueous Solution Synthesis of  $\text{CaF}_2$  Hollow Microspheres Via the Ostwald Ripening Process at Room Temperature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**(4): 780-788.
- [2] ANYING, YAO Cheng, QIAO Xiao-fen, *et al.* Influence of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on the fluorescence emission of  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+} : \text{LaF}_3$  nanoparticles[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(3): 509-511.  
安莹,姚程,乔晓粉,等.  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+} : \text{LaF}_3$  纳米体系中掺杂 $\text{Yb}^{3+}$ 离子对 $\text{Tm}^{3+}$ 离子荧光发射的影响[J]. *光子学报*, 2010, **39**(3): 509-511.
- [3] LIU Jing-he, SUN Jing, ZENG Fan-ming, *et al.* Study on spectra properties of Nd : GGG crystal[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, **1**(14): 61.  
刘景和,孙晶,曾繁名,等. Nd : GGG 晶体光谱特性的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, **1**(14): 61.
- [4] 张中大,张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:126-143.
- [5] YANG Jian-hu, DAI Shi-xun, JIANG Zhong-hong. Upconversion emission of rare earth ions and its recent developments[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(3): 284-298.  
杨建虎,戴世勋,姜中宏. 稀土离子的上转换发光及研究进展[J]. *光学学报*, 2003, **23**(3): 284-298.
- [6] TAN Xin-xin, LÜ Shu-chen. Preparation and luminescent properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(7): 1169-1173.  
谭鑫鑫,吕树臣.  $\text{Er}^{3+}$ 及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及发光性质[J]. *光子学报*, 2010, **39**(7): 1169-1173.
- [7] DOU Jing-tao, HOU Yan-bing. Upconversion with dual frequency excitation method in ZBLAN :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, **29**(1): 86-87.  
窦京涛,侯延冰. ZBLAN :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  双频共激发的上转换发光[J]. *发光学报*, 2008, **29**(1): 86-87.
- [8] HEER S, KOMPE K, GUDEL H U, *et al.* Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals [J]. *Advanced Materials*, 2004, **4**(16): 2012-2014.
- [9] YAMAGUCHI I, WATANABE M, SHINAGAWA T, *et al.* Preparation of core/shell and hollow nanostructures of cerium oxide by electrodeposition on a polystyrene sphere template [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**(5): 1070-1075.
- [10] BOYER J C, CUCCIA L A, CAPOBIANCO J A. Synthesis of colloidal upconverting  $\text{NaYF}_4$  doped with  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  monodisperse nanocrystals [J]. *Nano Lett*, 2007, **7**(10): 847-852.
- [11] WANG Guo-feng, QIN Wei-ping, WEI Guo-dong, *et al.* Synthesis and upconversion luminescence properties of  $\text{YF}_3 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  octahedral nanocrystals [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, **3**(39): 158-161.  
王国峰,秦伟平,魏国栋,等.  $\text{YF}_3 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  八方晶体的合成和上转换荧光特性[J]. *氟化学杂志*, 2009, **3**(39): 158-161.

## Effect of the $\text{Yb}^{3+}$ Concentration in Upconverting of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{TiO}_2$

FAN Ye-xia, XIA fei-fei, YU Ze-min, HOU Jun, TIAN Chong-jun

(Harbin University of Science and Technology, Material Science and Engineering College, Harbin 150040, China)

**Abstract:** The  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{TiO}_2$  sol was prepared through Sol-Gel method,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  was chosen as a precursor, and ethanol as impregnant, acid as catalyzer, and its upconverted luminescence mechanism was studied. By means of X-ray diffraction, energy spectrum and scanning electron microscope samples characterization, and the results show that the structure of the sample is rutile, samples contained by powder doped Yb, sample Ho and element of very small particles diameter is about 100 nanometers, spherical shape, and has obvious reunion phenomenon. At room temperature for 980 nm wavelength selection center, maximum output power for the diode laser 500 mV do stimulate light stimulates samples. In  $\text{TiO}_2 : \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  sample find red and green, the emission strength of red is two times of green. When the doping concentration of  $\text{Yb}^{3+}$  is 2.5 mol%, fluorescence spectroscopy 543 nm conversion in observed strong green emission. The mechanisms of the upconversion luminescence were researched.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ ; Sol-Gel method; Nanometer particle; Upconversion luminescence