



·强激光物理与技术·

Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺三掺杂 LiTaO₃ 多晶材料的上转换发光特性

张 涛^{1,2}, 李振辉^{1,2}, 崔彩霞¹, 张丹焱¹, 蔡玉东², 辛一凡³

(1. 桂林电子科技大学北海校区, 广西 北海 536000; 2. 桂林电子科技大学 信息与通信学院, 广西 桂林 541004;
3. 哈尔滨工程大学 理学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用高温固相合成法制备了多组 Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺不同物质的量分数掺杂的 LiTaO₃ 多晶材料, 测试了双掺 Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Tm³⁺和三掺 Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺的 LiTaO₃ 多晶的 X 射线衍射图谱、紫外-可见吸收谱和上转换荧光发射谱。X 射线衍射 (XRD) 结果显示, 稀土离子掺杂没有改变 LiTaO₃ 多晶的物质结构, 这表明稀土离子以取代基质离子的方式进入了晶格中。样品的紫外吸收边显示, 增加 Ho³⁺或 Tm³⁺物质的量分数会导致吸收边先红移再蓝移。在 980 nm 泵浦光激发下, 可见光区域中出现上转换蓝光 (475 nm)、绿光 (545 nm) 和红光 (663 nm 和 650 nm) 发射, 通过改变 LiTaO₃ 中的激活离子 Ho³⁺-Tm³⁺物质的量分数, 可对上转换荧光色度进行调节, 物质的量分数配比为 2.0%Yb³⁺/0.05%Ho³⁺/0.4%Tm³⁺的掺杂 LiTaO₃ 多晶材料实现了最为接近标准白光的发射。

关键词: LiTaO₃ 多晶; 高温固相合成; Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺掺杂; 上转换发光

中图分类号: O782[·]9; O614.33

文献标志码: A doi: 10.11884/HPLPB202335.230204

Upconversion luminescence properties of Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺ tri-doped LiTaO₃ polycrystals

Zhang Tao^{1,2}, Li Zhenhui^{1,2}, Cui Caixia¹, Zhang Danyu¹, Cai Yudong², Xin Yifan³

(1. Beihai Campus, Guilin University of Electronic Technology, Beihai 536000, China;

2. School of Information and Communication, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

3. College of Science, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺-doped LiTaO₃ polycrystalline materials at various doping mole fractions were prepared using a high-temperature solid-state synthesis method. The X-ray diffraction (XRD) patterns, ultraviolet-visible absorption (UV-Vis) spectra, and upconversion fluorescence emission spectra of Yb³⁺/Ho³⁺-doped, Yb³⁺/Tm³⁺-doped, and Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺-doped LiTaO₃ samples were tested. The XRD results indicate that the doped rare earth ions have not altered the crystal structure of LiTaO₃, suggesting that the rare earth ions entered the lattice by replacing the host ions. The UV absorption edge of the samples shows a redshift followed by a blueshift with increasing mole fractions of Ho³⁺ or Tm³⁺. Under excitation from a 980 nm pump source, upconversion blue light (475 nm), green light (545 nm), and red light (663 nm and 650 nm) were observed in the visible region. The upconversion fluorescence chromaticity can be tailored by varying the mole fractions of Ho³⁺/Tm³⁺ in LiTaO₃. Among the samples, the mole fractions 2.0%Yb³⁺/0.05%Ho³⁺/0.4%Tm³⁺ doped LiTaO₃ polycrystalline specimen exhibits the excellent upconversion output near the standard white light.

Key words: LiTaO₃ polycrystal, high-temperature solid-state synthesis, Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺ doping, upconversion luminescence

* 收稿日期: 2023-06-30; 修订日期: 2023-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (12064005); 广西自然科学基金项目 (2021GXNSFDA075006, 2021GXNSFAA220086); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划项目 (2022YCXSS057); 桂林电子科技大学研究生课程建设项目 (YKC202208)

联系方式: 张 涛, zt@guet.edu.cn。

通信作者: 崔彩霞, 49470046@qq.com;

张丹焱, 63407583@qq.com。

上转换发光是指反斯托克斯发光,它是将两个或多个低能的光子转换成为一个高能光子来实现发光,可以将人眼不可见的红外光转换成可见光。自 20 世纪 60 年代科研中首次报道了上转换发光,关于掺杂稀土离子得到上转换荧光的科研探究持续了数十年,使得这种荧光材料在生物成像^[1]、防伪^[2]、显示照明^[3]和温度传感^[4]等诸多领域得到广泛应用。目前,大多数关于上转换发光的研究热点聚焦于稀土离子掺杂的固体化合物,这类材料有人工晶体、玻璃和陶瓷等。其中晶体材料具有低声子能量、高掺杂稀土浓度、高稳定性和高透射率等优点,是上转换发光固体基质的首选材料。近年来,对铈酸锂和钽酸锂晶体材料的上转换发光研究一直很活跃^[5-7]。2000 年, Kaczmarek 等^[8]测量了 Er^{3+} 离子掺杂 LiTaO_3 的荧光光谱,结果显示当 Er^{3+} 离子的 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级被 632.8 nm 或 647 nm 激光泵浦时,具有上转换的绿色和红色发射。Xing 等^[6]制备了 Ho-Yb-Tm 三掺 LiNbO_3 多晶,且使用 980 nm 激发产生白光,并且发现物质的量分数 0.1% Ho^{3+} /2.5% Yb^{3+} /0.2% Tm^{3+} 掺杂样品色度坐标(0.34, 0.35)最接近标准白光。石连升等^[9-11]观察到在物质的量分数 1% Er^{3+} /20% Yb^{3+} /1% Tm^{3+} : LiTaO_3 多晶中的国际照明委员会(CIE)坐标接近白光的标准点(0.33, 0.33)。2017 年,邢丽丽^[12]在 Ho/Yb/Tm 三掺 LiNbO_3 单晶中获得了上转换白光,并发现抗光折变 Mg^{2+} 离子掺杂可以提高上转换白光强度的策略。这些研究推动了晶体上转换白光发射的实际应用进程。

相比于 LiNbO_3 晶体材料, LiTaO_3 晶体的最大声子能量不超过 880 cm^{-1} , 低于 LiNbO_3 晶体的声子能量,其非辐射弛豫速率也较低。此外, LiTaO_3 的灵敏性更高,抗光折变性能比 LiNbO_3 高出 2 个数量级以上,同时具备优异的热稳定性、较小的温度系数、稳定的化学性能和强大的机械强度,使其成为非常实用的基质材料。另一方面, LiTaO_3 晶体的氧八面体结构,使其几乎可以掺入任意的稀土离子,得到性能不同的 LiTaO_3 晶体。而多晶具有比单晶材料更高的可加工性以及更低的制备成本,在光纤激光器和三维显示等方面具有明显的应用优势,具有更高的研究价值。

本文研究利用 Yb^{3+} 的敏化传递能量特性、 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 的上转换发光特性以及以具有多种光学特性于一身的 LiTaO_3 多晶为基质,来实现一种上转换白光发射的 Ho/Yb/Tm 共掺 LiTaO_3 多晶,探讨不同物质的量分数 Ho^{3+} 或 Tm^{3+} 的上转换辐射跃迁机理和发光特性。

1 实验方法

实验中,采用高温固相合成法制备 LiTaO_3 多晶,所使用的原料包括 Li_2CO_3 、 Ta_2O_5 、 Ho_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Tm_2O_3 粉末,纯度为 4N。按照表 1 所示:第一步,设计原料配比方案,确定反应物各组分比例,计算出所需的各种原材料质量;第二步,使用高精度分析天平精确称重各原材料,之后放入玛瑙研钵中充分混合研磨 1.5 h,再使用压片机把粉末压制成型,得到 $\phi 12 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的均匀圆片;第三步,将其置于刚玉板上并放入马弗炉中,在 3 h 内随炉升温至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$,保持恒温 2 h,该温度下 Li_2CO_3 分解得到 Li_2O ,然后再升温 3 h 至 $1260 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温 8 h,促使 Ta_2O_5 与 Li_2O 之间的固相反应更加充分和完全,形成 LiTaO_3 多晶,最后随炉冷却至室温取出。

表 1 实验制备样品的原材料配比

Table 1 Raw material ratios of experimentally prepared samples

sample No.	[Li]/[Ta]	mole fraction of $\text{Ho}^{3+}/\%$	mole fraction of $\text{Yb}^{3+}/\%$	mole fraction of $\text{Tm}^{3+}/\%$
1	0.951	0.05	2.0	0
2	0.951	0.05	2.0	0.2
3	0.951	0.10	2.0	0.2
4	0.951	0.20	2.0	0.2
5	0.951	0.30	2.0	0.2
6	0.951	0	2.0	0.1
7	0.951	0.05	2.0	0.1
8	0.951	0.05	2.0	0.3
9	0.951	0.05	2.0	0.4

为了确定合成 LiTaO_3 多晶样品的晶格常数、晶体结构及物相分析,对样品进行了 X 射线衍射(XRD)测试。实验中用到的 X 射线衍射仪是日本 SHIMADZU 公司制造的 XRD-6000 型,测试条件为:在室温下使用波长为 0.15406 nm 的 Cu 靶,Mo 滤波,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,通过连续扫描进行采样,扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长为 0.02° ,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。样品的 XRD 测试结果如图 1 所示。

为了研究掺杂 Yb³⁺、Ho³⁺和 Tm³⁺离子在 LiTaO₃ 中的占位情况,对样品进行了紫外-可见吸收光谱测试。本实验中,使用日本 SHIMADZU 公司制造的 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测试其吸收谱。测试条件为:室温,测试范围 250~730 nm,步长为 1 nm,扫描速率为 600 nm/min。测试结果如图 2 所示。

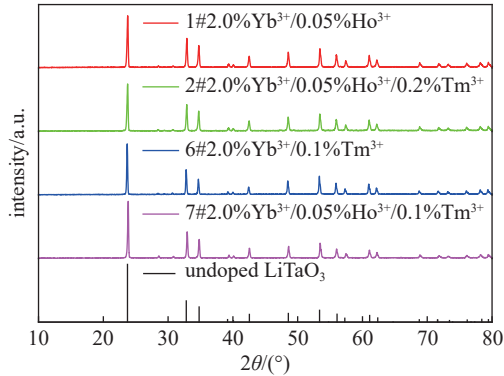


Fig. 1 XRD pattern of LiTaO₃:Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺ polycrystals

图 1 LiTaO₃:Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺多晶的 XRD 谱图

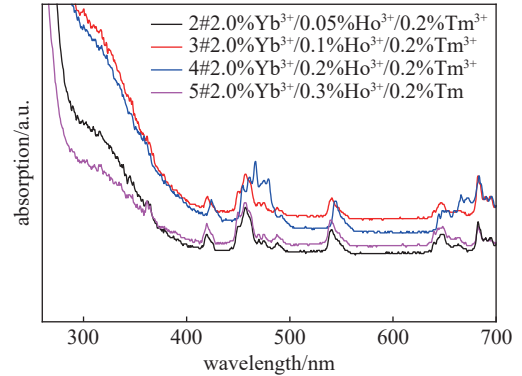


Fig. 2 UV absorption spectroscopy of LiTaO₃:Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺ polycrystals

图 2 Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺掺杂 LiTaO₃ 多晶的紫外-可见吸收光谱

为了分析样品的上转换发光特性,对其发射光谱进行测量。实验采用的是 Zolix CR131 型荧光光谱仪,激发光波长为 980 nm,发射光探测采用光电倍增管和 PbSe 探测器,信号由锁相放大器放大后被记录。泵浦功率为 400 mW,步长为 1 nm,测试范围为 350~730 nm。

2 结果与分析

图 1 显示了样品的 XRD 测试结果,与未掺杂的 LiTaO₃ 标准衍射谱图相比,我们发现掺杂 LiTaO₃ 多晶中没有出现新的衍射峰,这表明所制备的 LiTaO₃ 多晶中没有生成新相,其结构也没有改变,仍为三方晶系,掺杂稀土离子是以晶格取代的方式进入 LiTaO₃ 晶体内。

Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺掺杂 LiTaO₃ 多晶的紫外-可见吸收光谱测试结果如图 2 所示, Yb³⁺与 Tm³⁺离子掺杂物质的量分数分别控制在 2.0% 和 0.2%, Ho³⁺离子物质的量分数依次为 0.05%、0.1%、0.2% 与 0.3%。从图 2 中可以看出,当 Ho³⁺离子物质的量分数低于 0.2% 时, LiTaO₃ 多晶的紫外吸收边发生了一定程度的红移;而增大 Ho³⁺离子浓度到 0.2% 之后吸收边移动方向发生逆转,变为蓝移。产生这种变化的原因是: LiTaO₃ 晶体的价带由 O²⁻离子的 2p 轨道重叠构成,导带由 Ta⁵⁺离子的 5d 轨道重叠构成,其紫外吸收边对应价带中的电子向导带跃迁所需要的能量。当样品中 Ho³⁺掺杂物质的量分数较低时,稀土离子主要取代晶格中的本征缺陷空位 Li,由于 Li⁺离子的极化力低于 Ho³⁺、Yb³⁺和 Tm³⁺离子,加剧了 O²⁻离子的电子云形变程度,使得禁带宽度减小,从而紫外吸收边出现了红移。而当 Ho³⁺离子掺杂物质的量分数继续升高,稀土离子取代晶格中的反位 Ta,由于 Ta⁵⁺离子的极化力高于掺杂 Ho³⁺、Yb³⁺与 Tm³⁺离子,在一定程度上降低了 O²⁻离子的极化度,电子跃迁所需能量增加,紫外吸收边发生蓝移。

图 3 为 980 nm 光激发下, LiTaO₃:(0.05%~0.3%) Ho³⁺/(2.0%) Yb³⁺/(0.2%) Tm³⁺多晶样品的发射光谱,在可见光波段内有蓝光(475 nm)、绿光(545 nm)及红光(650 nm 和 663 nm)发射,其中峰值 475 nm 是 Tm³⁺离子¹G₄—³H₆ 能级跃迁,545 nm 是 Ho³⁺离子的⁴S₂/⁵F₄—⁵I₈ 能级跃迁,650 nm 和 663 nm 由 Tm³⁺离子的¹G₄—³F₄与 Ho³⁺离子的⁵F₅—⁵I₈ 跃迁同时作用产生。保持 Yb³⁺、Tm³⁺物质的量分数不变,提高 Ho³⁺物质的量分数会导致蓝光的发射强度下降,而绿光和红光则是强度先升高后降低。由于红光与绿光变化趋势一致,我们推测红光发射强度主要是由 Ho³⁺离子物质的量分数所决定。其原因是 980 nm 光主要被 Yb³⁺吸收,当 Yb³⁺物质的量分数保持不变时,样品吸收能量不变, Yb³⁺将能量传递给 Ho³⁺和 Tm³⁺,当增加 Ho³⁺物

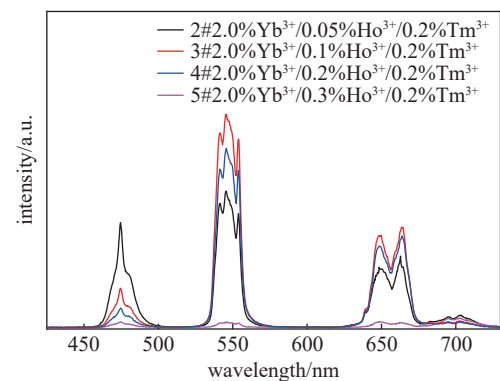


Fig. 3 Emission spectrum of Yb³⁺/xHo³⁺/Tm³⁺ doped LiTaO₃ polycrystals

图 3 Yb³⁺/xHo³⁺/Tm³⁺掺杂 LiTaO₃ 多晶的发射光谱

质的量分数时, Yb³⁺和 Ho³⁺的距离变小, Yb³⁺和 Ho³⁺之间的能量传递效率增大, 导致 Yb³⁺向 Tm³⁺传递的能量减少, 蓝光发光变弱, 绿光与红光便会增强。但随着 Ho³⁺离子物质的量分数继续增加, 离子之间的距离进一步减小, 产生了浓度淬灭, 此时绿光和红光减少。

图 4 显示了掺杂 2.0% Yb³⁺、0.05% Ho³⁺及 0.1%~0.4% Tm³⁺样品的荧光光谱, 实验使用的激发波长为 980 nm。由该图可看出, 上转换蓝光、绿光和红光的发射峰分别位于 475、545 和 650 nm (663 nm) 处。升高 Tm³⁺离子物质的量分数, 上转换绿光强度和红光强度逐步降低, 而蓝光强度几乎固定不变。这种现象主要由两个原因造成: 一方面是 Tm³⁺离子的浓度提高, Yb³⁺→Tm³⁺的能量传递增强, 导致蓝光发射增强; 但从另一个角度来看, 离子物质的量分数的增加致使离子间距变小, 加剧了 Tm³⁺离子间的交叉弛豫, 蓝光强度减弱。这一增一减过程导致了最终观察到的蓝光发射强度几乎没有增减。此外, 随着 Tm³⁺离子物质的量分数提高, Yb³⁺和 Tm³⁺之间的能量传递效率增大, 使得 Yb³⁺→Ho³⁺的能量传递被抑制, 因此绿光强度降低, Ho³⁺发射占主导地位的红光强度也下降。

图 5 描述了上转换发光机理, 能量过程方式用式(1)至式(11)描述。这里 Yb³⁺离子在整个过程中起到吸收激光光子的敏化剂角色。首先 Yb³⁺离子通过一次基态吸收一个 980 nm 波长的泵浦光能量, 由⁵F_{7/2} 能级跃迁至激发态⁵F_{5/2}, 如式(1)所示, 相邻的 Ho³⁺和 Tm³⁺可以通过能量传递接收来自⁵F_{5/2} 态 Yb³⁺的激发能。

$${}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + \text{photon}(980 \text{ nm}) \longrightarrow {}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \quad (1)$$

$${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^3H_6(Tm^{3+}) \xrightarrow{ET1'} {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^3H_5(Tm^{3+}) \quad (2)$$

$${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^3F_4(Tm^{3+}) \xrightarrow{ET2'} {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^3F_{2/3}(Tm^{3+}) \quad (3)$$

$${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^3H_4(Tm^{3+}) \xrightarrow{ET3'} {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^1G_4(Tm^{3+}) \quad (4)$$

$${}^1G_4(Tm^{3+}) \longrightarrow {}^3H_6(Tm^{3+}) + \text{blue light} \quad (5)$$

发射蓝光的途径: 基态³H₆的 Tm³⁺离子通过相邻 Yb³⁺的能量传递(ET1')吸收了一个光子的能量, 被激发到³H₅态, 随后非辐射弛豫至³F₄; 再通过声子辅助(ET2')将³F₄的 Tm³⁺离子激发到³F_{2/3}状态, 然后无辐射弛豫至³H₄; 最后, Tm³⁺离子通过声子辅助 ET3' 从³H₄泵送到¹G₄, Tm³⁺离子由¹G₄辐射跃迁至基态³H₆, 这个过程伴随着蓝光发射, 如式(2)至式(5)所示。

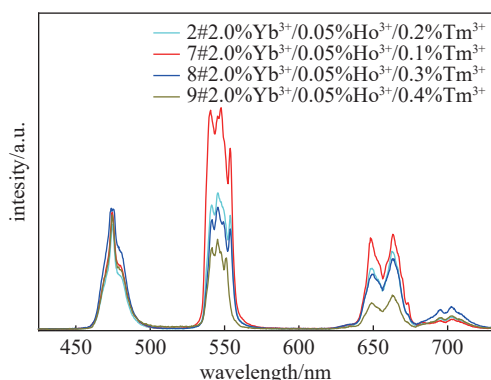


Fig. 4 Fluorescence spectrum of Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ doped LiTaO₃ polycrystals under excitation at 980 nm

图 4 980 nm 激发下的 Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺掺杂 LiTaO₃ 多晶的荧光光谱

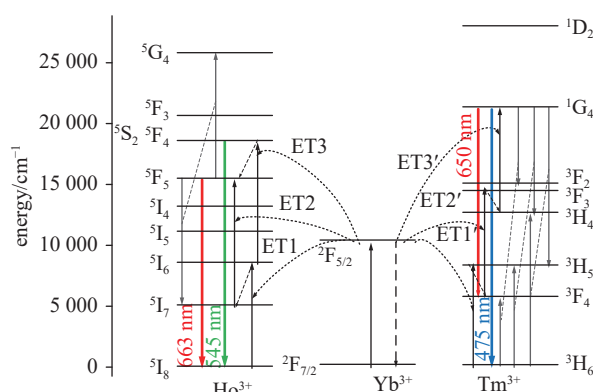
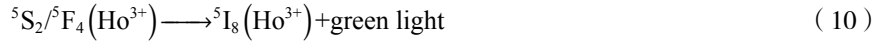
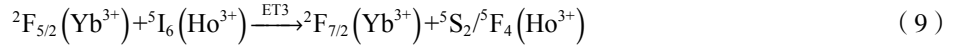
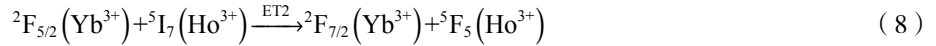
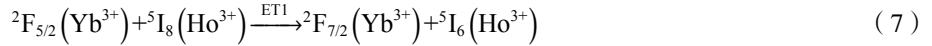


Fig. 5 Upconversion luminescence mechanism of LiTaO₃:Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺ polycrystals under excitation at 980 nm

图 5 LiTaO₃:Yb³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺多晶在 980 nm 激发下的上转换发光机理

发射绿光的途径: 处于基态⁵I₈的 Ho³⁺离子通过相邻 Yb³⁺的能量传递 ET1 被激发至⁵I₆, 随后可能通过非辐射弛豫至⁵I₇能级; 然后⁵I₇能级的 Ho³⁺离子再次通过能量传递(ET2)被泵浦至⁵F₅, 或者是通过声子辅助 ET3 将⁵I₆的 Ho³⁺离子泵送到⁵F₄/⁵S₂, 随后经非辐射弛豫由⁵F₄/⁵S₂的离子来填充⁵F₅, ⁵F₄/⁵S₂的 Ho³⁺离子辐射跃迁至基态⁵I₈的同时发射绿光, 如式(7)至式(10)所示。

发射红光有两种途径: 一是基态³H₆的 Tm³⁺离子通过 3 次能量传递被泵送到¹G₄。Tm³⁺离子由¹G₄能级辐射跃迁至中间能级³F₄的过程也伴随着红光发射, 此过程为三光子过程^[13-15], 如式(6)所示。二是处于基态⁵I₈的 Ho³⁺离子吸收 2 个光子的能量跃迁至⁵F₅, 之后再通过辐射弛豫回到基态⁵I₈, 这个过程产生了红光发射, 如式(11)所示。



为进一步分析 LiTaO₃:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺多晶的上转换荧光特性,我们还测试了样品上转换发光能级寿命。图 6(a) 为 980 nm 光激发下,监测 6 号样品 LiTaO₃:2.0%Yb³⁺/0.1%Tm³⁺多晶在 475 nm 波长下测试的荧光寿命图;图 6(b)和图 6(c) 分别是使用 980 nm 光激发,监测 2 号样品 LiTaO₃:2.0%Yb³⁺/0.05%Ho³⁺多晶分别在 545 nm 与 663 nm 波长下测试的荧光寿命图;图 7 是使用 980 nm 光激发,3 号样品 LiTaO₃:0.1%Ho³⁺/2.0%Yb³⁺/0.2%Tm³⁺多晶在 475 nm、545 nm 与 663 nm 波长下测试的荧光寿命图。以上均采用了对数据单 e 指数进行拟合。由图 7 可知, Ho-Yb-Tm 离子的共掺杂提高了上转换蓝光和绿光的能级寿命,降低了上转换红光的能级寿命。其上转换发光能级寿命属于 μs 级,与一些其他的荧光材料相比,能级寿命更长,则在脉冲光泵浦下,更多的粒子会处在高能级上,发光效率更高,有利于作为上转换发光基质材料。

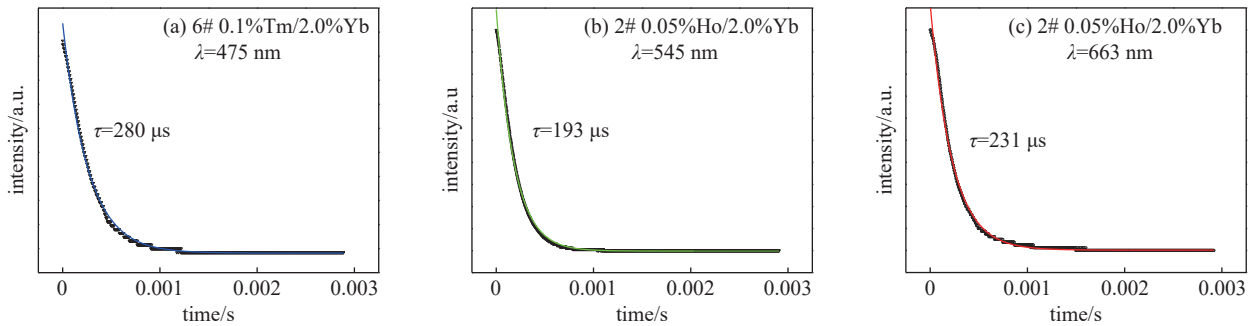


Fig. 6 Fluorescence decay curves of LiTaO₃:2.0% Yb³⁺/0.1% Tm³⁺ and LiTaO₃:2.0% Yb₃₊/0.05% Ho³⁺

图 6 LiTaO₃:2.0% Yb³⁺/0.1% Tm³⁺和 LiTaO₃:2.0% Yb³⁺/0.05% Ho³⁺的荧光衰减曲线

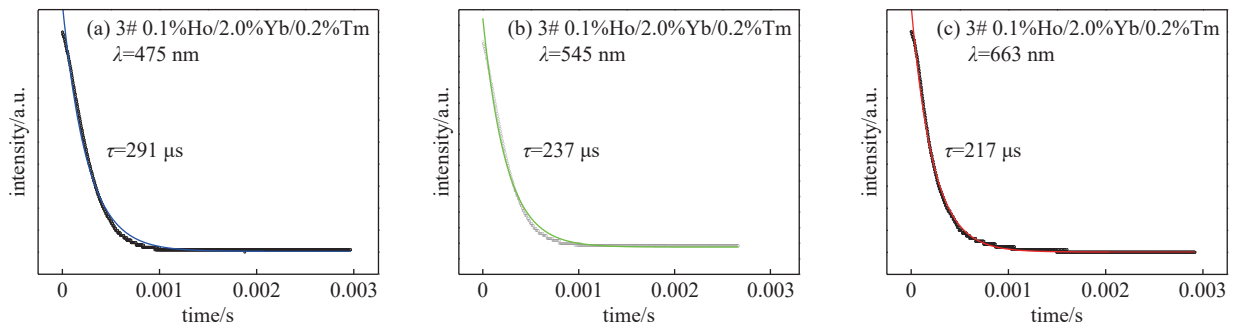


Fig. 7 Fluorescence decay curves of LiTaO₃:0.1% Ho³⁺/2.0% Yb³⁺/0.2% Tm³⁺

图 7 LiTaO₃:0.1% Ho³⁺/2.0% Yb³⁺/0.2% Tm³⁺样品的荧光衰减曲线

为了更清晰直观地反映 Ho³⁺和 Tm³⁺物质的量分数对材料荧光颜色的调节作用,利用公式(12)^[12,16]计算 CIE 色度坐标。

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X+Y+Z} \\ y = \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z = \frac{Z}{X+Y+Z} \end{cases} \quad (12)$$

式中: x 、 y 、 z 为 CIE 色度坐标; X 、 Y 、 Z 为颜色的三刺激值, 可表示为

$$\begin{cases} X = \int_{400}^{720} P(\lambda)x'(\lambda)d\lambda \\ Y = \int_{400}^{720} P(\lambda)y'(\lambda)d\lambda \\ Z = \int_{400}^{720} P(\lambda)z'(\lambda)d\lambda \end{cases} \quad (13)$$

式中: $P(\lambda)$ 表示波长 λ 处的荧光发射强度; $x'(\lambda)$ 、 $y'(\lambda)$ 、 $z'(\lambda)$ 是颜色匹配函数。

相关色温 (CCT) 与 CIE 坐标也有一定关系, 可通过式 (14) 计算得到^[17], 即

$$T_c = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.8n + 5520.33 \quad (14)$$

式中: $n=(x-0.3320)/(y-0.1858)$ 。

表 2 给出了样品上转换荧光的 CIE 值和 CCT 值。随后输入 CIE 坐标, 绘制标准色度图, 将其与标准白光色度坐标 $W(0.333, 0.333)$ 作比较, 如图 8 所示, 结果显示: Ho^{3+} 物质的量分数的提高导致了荧光颜色由白转绿, 增加 Tm^{3+} 物质的量分数则使发射出的荧光颜色由黄绿变白, 其中 9 号样品的色温值是 4650 K, 色坐标 (0.356, 0.361) 与白光 W 最为接近。

表 2 $\text{LiTaO}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 多晶上转换荧光光谱的 CIE 色度坐标

Table 2 CIE coordinates of upconversion fluorescence spectrum of $\text{LiTaO}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ polycrystals

sample No.	CIE(x, y)	T_c/K
2	(0.334, 0.423)	5463
3	(0.337, 0.433)	5383
4	(0.349, 0.452)	5098
5	(0.353, 0.481)	5052
7	(0.334, 0.485)	5447
8	(0.341, 0.403)	5243
9	(0.356, 0.361)	4650

3 结 论

利用高温固相反应法制备了不同 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子物质的量分数掺杂的 LiTaO_3 多晶, XRD 结果显示, 掺杂稀土离子后的 LiTaO_3 多晶并未出现新的衍射峰, 这表明稀土离子并未进入了晶格间隙, 而是以取代基质离子的方式进入了晶格中。样品的紫外吸收边显示, 当 Ho^{3+} 或 Tm^{3+} 物质的量分数增加时, 吸收边均是先发生红移, 然后蓝移, 这是由于掺杂离子取代了晶体中的 Li 或 Ta, 使晶体结构发生变化所致。以 980 nm 为泵浦源对样品进行激发, 观察到可见光区域中存在上转换蓝光 (475 nm)、绿光 (545 nm) 和红光 (663 nm 和 650 nm) 发射, 且 Ho^{3+} 离子物质的量分数增大导致上转换荧光颜色由白光区域向绿光区域偏移, Tm^{3+} 离子物质的量分数增大导致上转换荧光颜色由黄绿色趋近于白色, 这表明激活离子物质的量分数 ($\text{Ho}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$) 对上转换荧光色度有很好的调节作用。配比为 $\text{LiTaO}_3: 2.0\% \text{Yb}^{3+}/0.05\% \text{Ho}^{3+}/0.4\% \text{Tm}^{3+}$ 时输出的荧光最为接近标准白光发射, 表明该样品适合作为上转换的白光发光基质材料, 可用作三维显示、绿色照明等领域。

参考文献:

[1] Chen W Q, Jo D S, Song Y H, et al. Synthesis and photoluminescence properties of YAG: Ce^{3+} phosphor using a liquid-phase precursor method[J]. Journal of

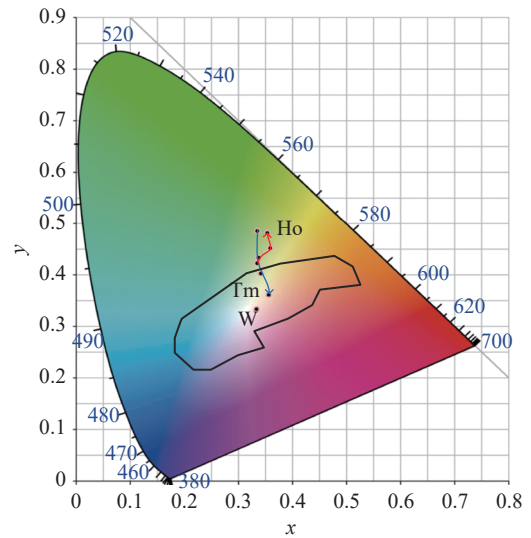


Fig. 8 CIE coordinate diagram of LiTaO_3 polycrystals with different doping mole fractions of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ions

图 8 不同物质的量分数 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂 LiTaO_3 多晶上转换荧光的 CIE 坐标图

- Luminescence, 2014, 147: 304-309.
- [2] Uchida Y, Taguch T. Lighting theory and luminous characteristics of white light-emitting diodes[J]. *Optical Engineering*, 2005, 44: 124003.
- [3] Li Jiaojiao, Yang Liwen, Zhang Yanliang, et al. Pump-power tunable white upconversion emission in lanthanide-doped hexagonal NaYF₄ nanorods[J]. *Optical Materials*, 2011, 33(6): 882-887.
- [4] Zheng Kezhi, Zhang Daisheng, Zhao Dan, et al. Bright white upconversion emission from Yb³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺-codoped Gd₂O₃ nanotubes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(27): 7620-7625.
- [5] Xing Lili, Yang Weiqi, Lin Jincheng, et al. Enhanced and stable upconverted white-light emission in Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺-doped LiNbO₃ single crystal via Mg²⁺ ion doping[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 14725.
- [6] Xing Lili, Wang Rui, Xu Wei, et al. Upconversion white-light emission in Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ codoped LiNbO₃ polycrystals[J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132(6): 1568-1574.
- [7] Xing Lili, Wu Xiaohong, Wang Rui, et al. Upconversion white-light emission in Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tridoped LiNbO₃ single crystal[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(17): 3537-3539.
- [8] Kostitskii S M, Maring D B, Tavlykaev R F, et al. Energy transfer upconversion in Er-doped LiTaO₃[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(16): 2161-2163.
- [9] 石连升, 温猛, 钱艳楠, 等. Yb: Er: Tm: LiTaO₃ 的上转换发白光性能研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(1): 78-81. (Shi Liansheng, Wen Meng, Qian Yannan, et al. Tm: Yb: Er: LiTaO₃ upconversion properties of white light[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2011, 29(1): 78-81)
- [10] Shi Liansheng, Li Chaofeng, Shen Qinyun, et al. White upconversion emission in Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ codoped LiTaO₃ polycrystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 591: 105-109.
- [11] Xing Lili, Xu Yanling, Wang Rui, et al. Highly sensitive optical thermometry based on upconversion emissions in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped LiNbO₃ single crystal[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(3): 454-457.
- [12] 邢丽丽. Ho: Yb: Tm: LiNbO₃ 多晶上转换白光性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 38-42. (Xing Lili. Study on the upconversion white light properties of Ho: Yb: Tm: LiNbO₃ polycrystals[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 38-42)
- [13] Fukushima S, Furukawa T, Niioka H, et al. Y₂O₃: Tm, Yb nanophosphors for correlative upconversion luminescence and cathodoluminescence imaging[J]. *Micron*, 2014, 67: 90-95.
- [14] Lim C S, Aleksandrovsky A S, Molokeev M S, et al. The modulated structure and frequency upconversion properties of CaLa₂(MoO₄)₄: Ho³⁺/Yb³⁺ phosphors prepared by microwave synthesis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(29): 19278-19287.
- [15] 王伟. 稀土上转换发光材料的研究与应用[J]. 广州化工, 2014, 42(11): 32-34. (Wang Wei. Research and application of rare earth up conversion luminescent materials[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(11): 32-34)
- [16] 石连升, 郝铭, 钱艳楠, 等. Ho³⁺/Yb³⁺/Ce³⁺三掺钽酸锂上转换绿光的研究[J]. 压电与声光, 2011, 33(5): 771-774. (Shi Liansheng, Hao Ming, Qian Yannan, et al. Investigation of green upconversion emission in tridoping with Ce³⁺ ions in Ho³⁺/Yb³⁺-codoped LiTaO₃ polycrystals[J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2011, 33(5): 771-774)
- [17] Lakshminarayana G, Yang Hucheng, Qiu Jianrong. White light emission from Tm³⁺/Dy³⁺ co-doped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(4): 669-676.