

应用于光学温度传感器的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 YAG 晶体的光热性能研究

明成国 陈慧萱 裴熯亭

(天津科技大学 理学院, 天津 300457)

摘要 论文测量了在 975 nm 激光二极管激发下, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体的上转换荧光光谱. 实验结果表明: 该晶体在波长为 523, 546 和 558 nm 激发下出现强的上转换绿光, 它们分别来自于 Er^{3+} 离子跃迁: ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}(1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}(2) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. 随着样品温度的增加, 上转换绿光的强度比发生变化. 基于荧光强度比 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}(1)$ 和 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}(2)$, 荧光温度传感器的灵敏度最大值为 $\sim 0.0023 \text{ K}^{-1}$ 和 $\sim 0.0017 \text{ K}^{-1}$. 研究成果对荧光温度传感器的发展有很大程度上的帮助.

关键词 荧光温度传感器; $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺; 荧光

中图分类号 TN204; O433.4

文献标识码 A

0 引言

鉴于稀土离子在可见光和近红外区有较为丰富的能级结构和发光光谱, 掺稀土离子的发光材料备受人们的关注, 它们在许多领域都显示出重要的应用价值, 如生物医学、电子器件和军事通讯等方面^[1-9]. 利用稀土离子的发光特性, 人们已研制出固体激光器、激光放大器、发光二极管、荧光探针和温度传感器等等. 稀土离子的发光性能主要取决于两个因素: 内在因素和外在因素. 内在因素主要包括: 发光离子的浓度、敏化离子的浓度和基质成分. 外在因素主要包括: 激发功率、电磁场和温度. 利用发光材料的发光强度与温度的依赖关系, 人们探索了荧光温度传感器^[10-15]. 所谓荧光温度传感器, 就是指该器件能通过测量其发射荧光的强度比来表征环境温度. 研究表明, 荧光强度与发射该荧光的能级的粒子数有关系, 粒子数越多, 发射的荧光强度越大. 荧光温度传感器需要发射两种荧光, 而这两种荧光又必须来自于两个不同的能级. 根据玻尔兹曼热布居, 只有两个能级距离比较接近时, 两个能级的粒子数布居才会受到较大的温度影响, 荧光强度比才会出现明显的变化. 由于这种特性, 科研工作者对 Er^{3+} 被掺材料进行了广泛的研究. 因为 Er^{3+} 有两个绿光能级 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$, 它们之间的间隔较小, 而且 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 两个能级的寿命较长, 发光强度又比较强. 但是 Er^{3+} 离子在不同的基质材料中显示了不同的发光性能, 因而探索 Er^{3+} 离子在不同基质中发光是件有意义的工作. 尤其, 在已有的报道中, 人们仅仅考虑到 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 两个主能级发光强度的关系. 其实, 当晶体场较强时, 这两个能级会出现明显的 Stark 劈裂, 劈裂的子能级会显示出不同的发光峰, 而子能级间距越小, 受温度影响会越明显. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 晶体具有良好的光学特性、非常稳定的化学和热稳定性, 掺稀土的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 晶体显示出优异的发光性能, 在固体激光器等领域具有重要的应用^[16-19]. 鉴于此, 在本工作中, 研制了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体, 在 975 nm 激光二极管激发下测量了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体的上转换发光强度与样品温度的对应关系, 详细讨论了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体的上转换发光特性, 进一步探索了应用 Stark 劈裂峰的发光强度比的温度传感器.

收稿日期: 收稿日期: 2019-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(11304225, 11674183)资助

通讯作者: 明成国, 男, 满族, 博士, 副教授, 研究方向: 稀土掺杂材料发光机理与应用等, E-mail: mingchengguo@tust.edu.cn.

1 实验

采用传统的温梯法,我们制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体. 该晶体的化学组成为 $(\text{Y}_{0.990}\text{Er}_{0.002}\text{Yb}_{0.008})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 原材料为高纯的 Y_2O_3 (99.999%)、 Al_2O_3 (99.99%)、 Er_2O_3 (99.999%) 和 Yb_2O_3 (99.999%). 具体制备过程请参见文献^[20].

通过使用一台型号为 HORIBA Fluorolog-3 的荧光光谱仪,测量得到了样品的荧光光谱(仪器的光谱分辨率为 0.1 nm,测量的荧光光谱的分辨率为 0.5 nm);激发光源为功率可调的 975 nm 半导体激光器;样品加热器为微型电炉;样品的温度通过一台型号为 T1000 的温度探测器被监测,它的精度为 $\pm 0.01\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

在 975 nm 激发下,对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体的上转换荧光的温度谱进行了测量. 图 1 是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体在温度为 273、373 和 473 K 的上转换发光光谱. 如图 1 所示,在 500 nm 到 750 nm 波长范围内,发现了强的上转换绿光,其峰值波长位于 523、546 和 558 nm 处,它们分别来自于三价 Er^{3+} 的辐射跃迁: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{15/2}$. 在 650-700 nm 波长范围内,发现了非常微弱的上转换红光,它应该来自于三价 Er^{3+} 的辐射跃迁: $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. 实验发现,随着样品温度的改变,上转换绿光的峰值位置几乎不变,但是其相对强度发生了明显变化. 随着样品温度的升高,上转换绿光($^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{15/2}$)强度变得越来越弱;而上转换绿光($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)强度变得越来越强. 实验结果表明 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体上转换绿光的相对强度与样品温度有密切关系,发生这种现象的原因将在下面的章节中进行讨论.

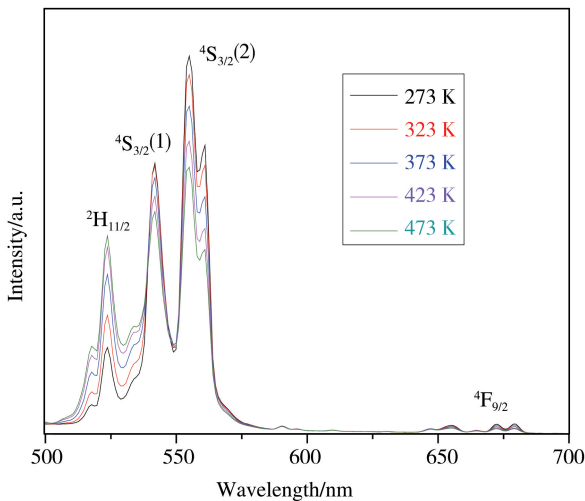


图 1 在 975 nm 激发下, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体在温度为 273、373 和 473 K 的上转换发光光谱

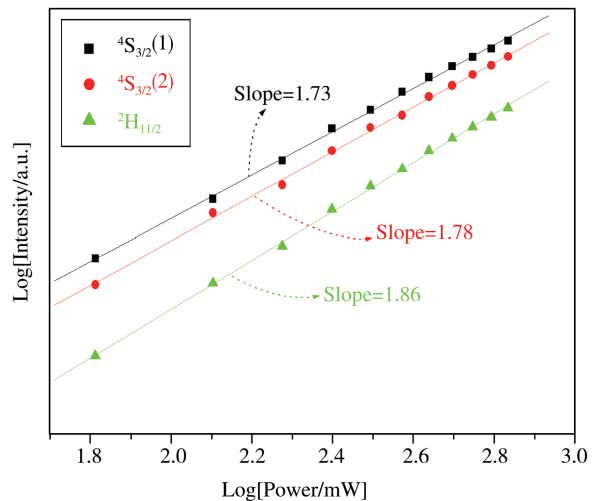


图 2 在 975 nm 激发下, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体的上转换绿光强度和泵浦功率关系的对数曲线

在 975 nm 激发下,同时测量了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体的上转换荧光的功率谱. 在不同的测试温度下,上转换绿光的功率谱的变化规律是一致的. 图 2 是室温下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YAG 晶体的上转换绿光强度和泵浦功率的对数关系曲线. 上转换发光强度与泵浦功率之间有如下关系^[21]: $I_{\text{up}} = P^n$, 其中 I_{up} 表示上转换发光强度, P 表示激发光源的泵浦功率, n 表示发射一个上转换发光光子需要吸收的泵浦光的光子数. 对于上转换绿光 $^4S_{3/2}(1)$ 、 $^4S_{3/2}(2)$ 和 $^2H_{11/2}$, 它们的 n 值分别为 1.73、1.78 和 1.86. 上述结果表明,上转换绿光 $^4S_{3/2}(1)$ 、 $^4S_{3/2}(2)$ 和 $^2H_{11/2}$ 的布居进程都是双光子布居进程.

图 3 是 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的能级图,图中也标明了可能发生的上转换布居进程和能量传递过程. 上转换绿光的布居进程能被描述如下,在 975 nm 泵浦光的激发下,通过激发态吸收: $^2F_{7/2} + h\nu \rightarrow ^2F_{5/2}$, 处于基态 $^2F_{7/2}$ 的 Yb^{3+} 离子被激发到激发态 $^2F_{5/2}$; 然后,通过连续的两步能量传递: $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$

→²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{11/2}(Er³⁺) 和 ²F_{5/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{11/2}(Er³⁺) → ²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴F_{7/2}(Er³⁺), 处于基态 ⁴I_{15/2} 的 Er³⁺ 离子被激发到激发态 ⁴F_{7/2}; 最后, 激发态 ⁴F_{7/2} 上的 Er³⁺ 离子通过无辐射跃迁到激发态能级 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2}. 处于激发态能级 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 上的离子通过辐射跃迁回到基态 ⁴I_{15/2} 的过程中, 就会发射上转换绿光 ⁴S_{3/2}(1)、⁴S_{3/2}(2) 和 ²H_{11/2}. 从上述布居途径分析, 上转换绿光 ⁴S_{3/2}(1)、⁴S_{3/2}(2) 和 ²H_{11/2} 的布居进程应该为双光子布居进程, 这与功率谱的测量结果相吻合.

三价 Er³⁺ 的激发态能级 ⁴S_{3/2} 和 ²H_{11/2} 能级间距相对比较小, 根据发光光谱图(图 1)可以估算出 ⁴S_{3/2}(1)-²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2}(2)-²H_{11/2} 的能级间距, 它们数值分别为 ΔE₁ = 636 cm⁻¹ 和 ΔE₂ = 1069 cm⁻¹. 由于上述两个能级之间的能级间隔较小, 因而两个能级的相对粒子布居数受到温度的影响较大. 根据玻尔兹曼热分布函数, 两个上转换绿光 ⁴S_{3/2} 和 ²H_{11/2} 的发光强度比能被表示如^[22]

$$R \equiv \frac{I_H}{I_S} = \frac{N(^2H_{11/2})}{N(^4S_{3/2})} = \frac{g_H \sigma_H \omega_H}{g_S \sigma_S \omega_S} \text{Exp}\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) = C \text{Exp}\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right),$$

其中 N 是能级布居的粒子数, g 是能级的简并度, σ 是发射光的发射截面, ω 是上转换绿光的角频率, ΔE 是 ⁴S_{3/2} 和 ²H_{11/2} 之间的能级间距, T 是样品的绝对温度, k 是玻尔兹曼常数, e 指数前面的系数 C 等于 g_Hσ_Hω_H/g_Sσ_Sω_S.

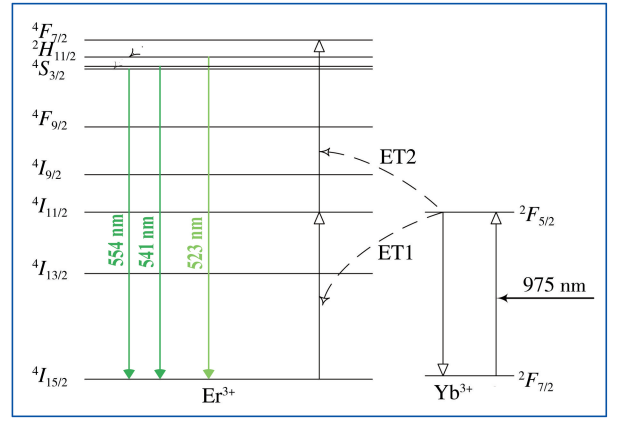


图 3 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 离子的能级图和可能的上转换发光的示意图

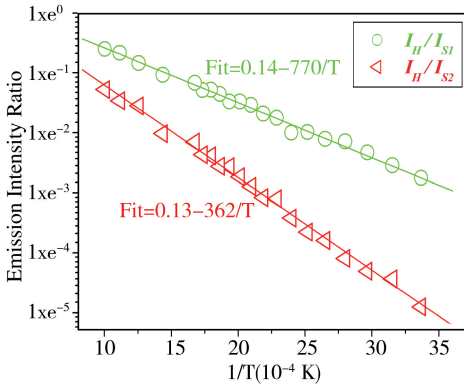


图 4 荧光强度比 I_H/I_{S1} 和 I_H/I_{S2} 与温度倒数的关系图

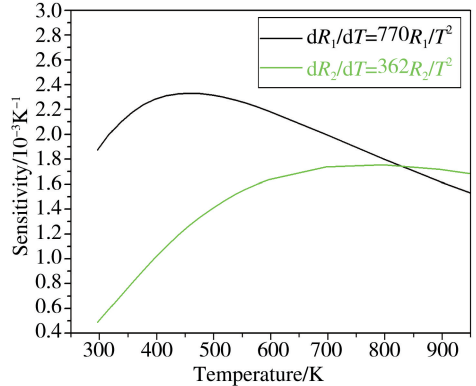


图 5 荧光温度传感器的灵敏度与温度的关系图

详细研究了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 YAG 晶体上转换绿光强度比与温度的关系, 相应的荧光强度比 I_H/I_{S1} 和 I_H/I_{S2} 与温度倒数的关系如图 4 所示. 用直线拟合图中的实验数据, 可以得到其斜率分别为 770 和 362. 荧光温度传感器的灵敏度能被定义为

$$\frac{dR}{dT} = R\left(-\frac{\Delta E}{kT^2}\right).$$

图 5 表明了相应的灵敏度与温度的对应关系, 荧光比 I_H/I_{S1} 和 I_H/I_{S2} 最大灵敏度为 ~0.0023 K⁻¹ 和 ~0.0017 K⁻¹. 从图中可以看出, I_H/I_{S1} 荧光比传感器在低温区域的灵敏度较大; 而 I_H/I_{S2} 荧光比传感器在高温区域的灵敏度较大, 并且曲线在高温部分比较平坦.

3 结论

采用传统的温梯法, 制备了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 YAG 晶体. 在 975 nm 激光二极管激发下测量了该 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 YAG 晶体的上转换发光光谱. 在 500-560 nm 波段, 可以发现该样品能够发射非常强的上转换绿

光,它们来自于 Er^{3+} 离子激发态能级 $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}(1)$ 和 $^4S_{3/2}(2)$ 的辐射跃迁. 在不同的温度条件下,通过实验研究这两个绿光强度比可以发现,随着样品温度升高,两个绿光强度比 $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}(1)$ 和 $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}(2)$ 不断增大. 利用这两个绿光的发光强度比,可以测得该荧光比温度传感器的灵敏度,它们的最大灵敏度能达到 $\sim 0.0023 \text{ K}^{-1}$ 和 $\sim 0.0017 \text{ K}^{-1}$. 并且该样品绿光温度传感器一个在低温部分灵敏,一个在高温部分灵敏. 研究结论对探索新型的荧光温度传感器有积极贡献.

参 考 文 献

- [1] Yuan S, Shao B, Feng Y, et al. A novel topotactic transformation route towards monodispersed $\text{YOF}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}/\text{Er}, \text{Yb}/\text{Tm}$) microcrystals with multicolor emissions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(34): 9208-9215.
- [2] 赵丹, 聂聪奎. $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺杂荧光粉 $\text{K}_3\text{Gd}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 的制备和多色发光性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2019, 32(2): 88-92.
- [3] 李金锋, 李宝慧, 刘学霞, 等. 红色荧光粉 $\text{Sr}_0\text{Zn}_{(1.5)}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及发光性质研究(英文)[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(3): 27-33.
- [4] 柏丽萍, 秦秀芝, 李秀, 等. 基于荧光素功能化水溶性聚合物的双识别化学传感器检测 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(118): 94-99.
- [5] Sanders M B, Cevallos F A, Cava R J. Magnetism in the $\text{KBaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) series: materials with a triangular rare earth lattice[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(3): 036102.
- [6] Zhang M, Farid M A, Wang Y, et al. Superconductivity in Perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{Bi}_{0.20}\text{Pb}_{0.80})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(3): 1269-1276.
- [7] Belova N V, Sliznev V V, Christen D. Infrared and Raman spectra of tris (dipivaloylmetanato) lanthanides, $\text{Ln}(\text{thd})_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1132: 34-43.
- [8] Zhang Y, Jung I H. Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}$ and Y)[J]. *Calphad*, 2017, 58: 169-203.
- [9] Zhao S, Shao B, Feng Y, et al. Facile synthesis of lanthanide ($\text{Ce}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ce}/\text{Tb}, \text{Yb}/\text{Er}, \text{Yb}/\text{Ho}$, and Yb/Tm)-doped LnF_3 and LnOF porous sub-microspheres with multicolor emissions[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2017, 12(23): 3046-3052.
- [10] Zhang X, Huang Y, Gong M. Dual-emitting $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ co-doped LaOBr phosphor: luminescence, energy transfer and ratiometric temperature sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 291-299.
- [11] Wang H, Zhao D, Cui Y, et al. A Eu/Tb -mixed MOF for luminescent high-temperature sensing[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 246: 341-345.
- [12] Hyppänen I, Perälä N, Arppe R, et al. Environmental and excitation power effects on the ratiometric upconversion luminescence based temperature sensing using nanocrystalline $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [J]. *Chem Phys Chem*, 2017, 18(6): 692-701.
- [13] Du P, Huang X, Yu J S. Yb^{3+} -Concentration dependent upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped Gd_2MoO_6 nanocrystals prepared by a facile citric-assisted sol-gel method[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(12): 1987-1995.
- [14] Far L, Luki-Petrovi S R, ordevi V, et al. Luminescence temperature sensing in visible and NIR spectral range using Dy^{3+} and Nd^{3+} doped YNbO_4 [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 270: 89-96.
- [15] Chen D, Liu S, Li X, et al. Upconverting luminescence based dual-modal temperature sensing for $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{YF}_3$ nanocrystals embedded glass ceramic[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(15): 4939-4945.
- [16] Ye P, Zhu S, Li Z, et al. Passively Q-switched dual-wavelength green laser with an $\text{Yb}:\text{YAG}/\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{YAG}$ composite crystal [J]. *Optics Express*, 2017, 25(5): 5179.
- [17] 韩永恒, 吴一, 岳明, 等. Ag 纳米颗粒对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铋锗酸盐玻璃上转换发光性能的影响[J]. *光电子: 激光*, 2017, 2: 173-178.
- [18] 屈鹏飞, 王石语, 邵新征, 等. $\text{Nd}:\text{YAG}/\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 组合晶体激光器温度稳定性研究[J]. *光学学报*, 2017, 6: 124-130.
- [19] Geng Y, Long L I, Pan X, et al. Thermal effect of variable thermal-conductivity circular $\text{Yb}:\text{YAG}$ crystal end pumped by pulse LD [J]. *Optical Technique*, 2017, 37(3): 489-494.
- [20] 赵广军, 曾雄辉, 徐军, 等. 温梯法生长 76 mm $\text{Ce}:\text{YAG}$ 闪烁晶体的研究[J]. *人工晶体学报*, 2003, 32(4): 320-323.

- [21] Pandozzi F, Vetrone F, Boyer J C, et al. A spectroscopic analysis of blue and ultraviolet upconverted emissions from $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(37): 17400-17405.
- [22] Chengren L I, Shufeng L I, Dong B, et al. Significant temperature effects on up-conversion emissions of $\text{Nd}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ co-doped borosilicate glass and its thermometric application[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2008, 134(1): 313-316.

Researches on Luminescent Thermal Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Doped YAG Crystal for Optical Temperature Sensor

MING Cheng-guo CHEN Hui-xuan PEI Man-ting

(School of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract Under excitation with a 975 nm laser diode, the luminescence spectra of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped YAG crystal had been measured in this thesis. Experiment results show that the strong up-conversion green emissions at 523, 546 and 558 nm were observed, which should be from the transitions of Er^{3+} ions: ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}(1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}(2) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. The intensity ratios of the green emissions were variable with the increase of the sample temperature. Based on the fluorescent intensity ratios of ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}(1)$ and ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}(2)$, the sensitivities of the fluorescent temperature sensor can reach the maximal value of $\sim 0.0023 \text{ K}^{-1}$ and $\sim 0.0017 \text{ K}^{-1}$. The research results will be helpful for the developing of fluorescent temperature sensors.

Key words fluorescent temperature sensor; $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped; luminescence