

关于 $[\text{CaY}]\text{F}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的水热合成、 上转换发光性质及温度传感能力的探究

刘玉莲 毛旖旎 杨 骏

(西南大学 化学化工学院, 重庆 北碚 400715)

摘 要 采用一步水热法合成了 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 晶体以及系列不同掺杂比例的 $[\text{CaY}]\text{F}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉产品,通过XRD和EDS测试对产品进行物相纯度分析、元素组成分析以及元素分布分析.接着探究了 $[\text{CaY}]\text{F}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的上转换发光性能并得出 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 离子的优化浓度分别为12%,3%,其在绿光区域和红光区域均有发射带,分别归因于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁.最重要的是,该工作中基于 Er^{3+} 的热耦合能级探讨了 $[\text{CaY}]\text{F}_2:12\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的温度传感能力,结果显示当温度为523 K时 S_A 有最大值 0.00413 K^{-1} ,表明该材料可能在控温、传感等领域具有潜在用途.

关键词 $[\text{CaY}]\text{F}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉;水热合成;上转换发光性质;温度传感能力

中图分类号 TN204; O433.4

文献标识码 A

0 引言

下转换发光指的是处于合适的基质材料中的某些离子吸收一个高能光子而辐射出两个或多个低能光子的过程,上转换发光则是指基质中的离子吸收两个或多个低能光子后辐射出一个高能光子而引发的非线性发光过程,该过程遵循反Stokes定律,主要是将近红外光转换为可见光^[1].近年来,下转换发光材料迅速发展的同时,上转换发光材料也受到了人们的极大关注,成为研究的热点.到目前为止,研究报道的上转换发光材料的基质包括铝酸盐,钨酸盐,磷酸盐,钼酸盐以及氧化物等多个种类^[2-4],但主要还是集中在氟化物上,氟化物之所以能在众多材料中崭露头角主要是得益于其自身的两大优势,即声子能量较低和化学稳定性较高^[5]. $\text{YF}_3, \text{NaYF}_4, \text{LaF}_3, \text{KSc}_2\text{F}_7, \text{NaTbF}_4, \text{KGdF}_4$ 以及 K_2NaScF_6 等都是近些年间被广泛研究的基质材料^[6-8].值得一提的是,近些年研究者们对于发光材料的温度传感能力的研究尤为感兴趣,这一性能的开拓使得稀土发光材料的发展又迈向了一个新的台阶. $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 是众多氟化物中较为简单的类型,是一种理想的基质材料,与之相关的报道屈指可数,有文献报道了 $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 纳米材料的上转换发光性质^[9,11],但到目前为止还没有人研究以 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 为基质的发光材料的温敏性.

除了要选择合适的基质材料之外,选择一种良好的合成方法也对材料的性能具有不可忽视的重要意义.水热法在过去的几十年间一直被广泛使用于无机纳米材料的制备,其实质是利用水溶剂作为反应介质在高温高压条件下加速反应的发生以及产物的形成过程,它是一种经典的湿化学制备方法,具有简单高效、经济环保以及灵活可控等优点^[10].该研究工作中用一步水热法成功合成了 $[\text{CaY}]\text{F}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉产品,在探究其上转换发光性质的基础上首次对最佳掺杂浓度下样品的温度传感能力进行了讨论和分析.

收稿日期:2020-02-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51302229);重庆市教委雏鹰计划(CY180225)资助

通讯作者:杨骏,男,汉族,博士,教授,研究方向:稀土发光材料,E-mail:jyang@swu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用的氧化钇(Y_2O_3),氧化铒(Er_2O_3)以及氧化镱(Yb_2O_3)等几种稀土氧化物购买于赣州广力高新技术材料有限公司(中国),其纯度均为 99.99%;其余试剂均为分析纯浓度,包括购买于阿拉丁化学试剂公司的四氟硼酸钠($NaBF_4$)和氯化钙($CaCl_2$)以及购买于重庆市钛新化工有限公司的盐酸(HCl)和无水乙醇(C_2H_5OH).以上所有试剂无需进一步纯化,直接用于实验制备过程即可.

1.2 水热合成

图 1 展示了合成 $[CaY]F_2:Yb^{3+}, Er^{3+}$ 荧光粉的大致流程.第一步是制备稀土氯化盐溶液,称取一定量的纯度为 99.99%的稀土氧化物 Ln_2O_3 ($Ln=Y, Er, Yb$)粉末于大烧杯中,加入适量分析纯的盐酸(浸没稀土氧化物粉末为宜)并在加热条件下不断搅拌,等固体粉末完全溶解于盐酸并形成透明的溶液后继续在加热条件下搅拌以除去溶液中过量的盐酸,赶酸过程结束并待其冷却至室温后进行定容、摇匀,即制得了相应浓度的稀土氯化盐溶液,待用.

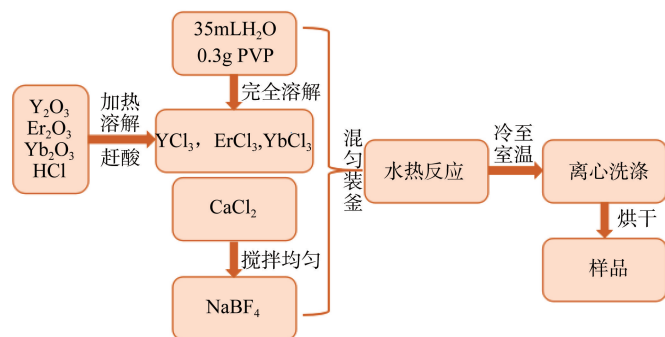


图 1 水热法合成样品的流程图

以合成 $[CaY]F_2:12\%Yb^{3+}, 3\%Er^{3+}$ 为例,取 35 mL 蒸馏水于 100 mL 小烧杯中并加入称量好的 0.3 g PVP,搅拌 30 min 待其完全溶解,然后将 0.55 mmol 的 YCl_3 (1 mol/L)、0.03 mmol 的 $ErCl_3$ (1 mol/L)、0.12 mmol 的 $YbCl_3$ (1 mol/L) 以及 0.3 mmol 的 $CaCl_2$ (1 mol/L) 溶液依次加入小烧杯中,搅拌 15 min 使溶液完全混合均匀,再称取 0.7685 g $NaBF_4$ 固体加入以上混合溶液中,继续搅拌 30 min 使固体充分溶解并形成均匀的白色悬浊液,最后将此白色悬浊液转移至 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中置于烘箱中进行水热反应,水热反应的温度为 200 °C,时间为 24 h.反应结束后待其自然冷却至室温,离心收集产品,经去离子水和无水乙醇洗涤数次后将其置于 60 °C 下干燥 12 h 即制得产品.

1.3 性质表征

使用 X 射线衍射仪 (MSALXD3) 分析样品的物相纯度,其采用铜 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15406$ nm, $U = 36$ kV, $I = 20$ mA),扫描范围 $2\theta = 10-90^\circ$,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$;使用场发射扫描电镜 (INCA X-Max 250) 对样品进行元素组成及元素分布分析(值得注意的是此项测试前需将样品均匀分散于乙醇中,并滴在干燥洁净的硅片上烘干备用);使用荧光光谱仪 (PerkinElmer LS-55, 980 nmNIR 激发) 和高温荧光控制器 (TAP-02) 对样品的上转换发光性质及温度传感能力进行探究,测试范围为

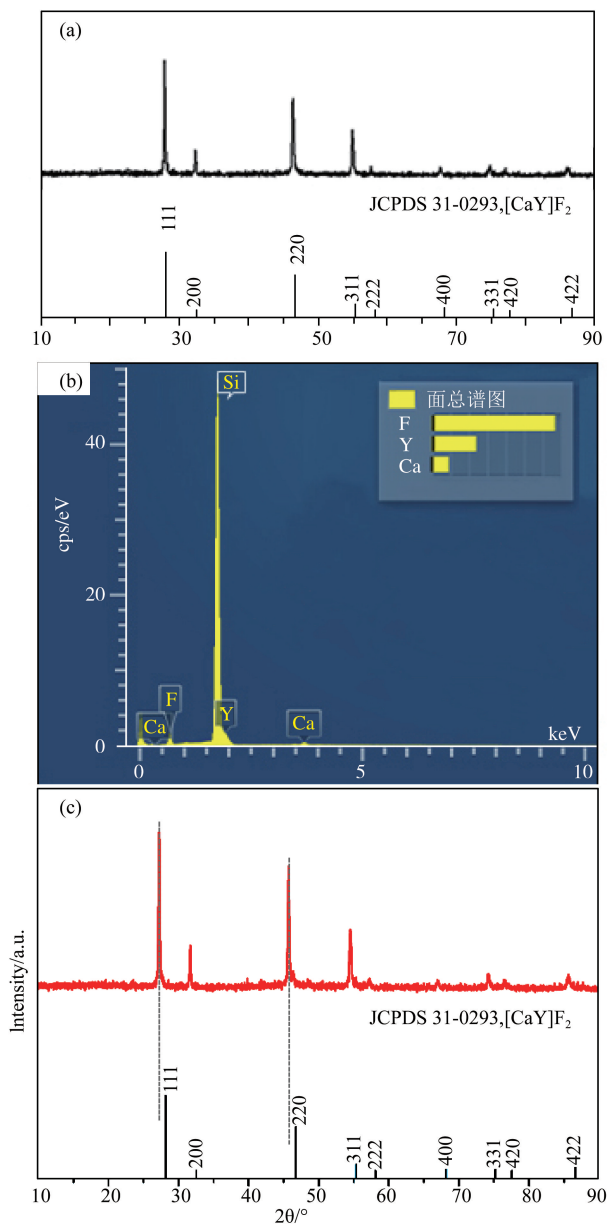


图 2 (a) $[CaY]F_2$ 晶体的 XRD 衍射图;(b) $[CaY]F_2$ 晶体的 EDS 谱图;(c) $[CaY]F_2:12\%Yb^{3+}, 3\%Er^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图

350-750 nm, 所有表征均于室温下完成.

2 结果与讨论

2.1 物相

图2展示了采用一步水热法合成的 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 基质的X射线衍射结果以及EDS谱图.从图2(a)可以看出,样品的衍射峰与标准卡片(JCPDS 31-0293)基本吻合,几乎看不到其它的杂峰,这表明纯的 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 基质已成功合成^[11].从图2(b)的EDS谱图中可以观察到四种元素,其中Si元素源于背景硅片,所以样品仅由三种元素组成,即Ca,Y以及F,并且根据表1所列数据算得阴阳离子的比例为2:1,这个测试结果再次说明制得了高纯度的 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 晶体.

随后,我们在合成纯 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 的基础上进行掺杂.如图2(c)所示,为 $[\text{CaY}]\text{F}_2:12\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的XRD图,可以观察到掺杂后的样品的衍射峰完全归属于四方相的 $[\text{CaY}]\text{F}_2$,值得注意的是掺杂了 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 离子之后,产品的衍射峰出现了整体往低角度偏移的现象,图中以(111)和(220)晶面为例用灰色的虚线标出.据文献报道,稀土离子的掺入不会使产品的物相发生改变,但会引起晶胞体积的变化.当半径较小的离子被半径较大的离子取代时会导致晶格膨胀从而使得晶胞体积增大,相应地,衍射峰会向低角度偏移;反之,当半径较大的离子被半径较小的离子取代时会导致晶格收缩从而使得晶胞体积减小,表现为衍射峰向高角度偏移^[12,13].这里,半径较大的 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 离子取代了半径较小的 Y^{3+} 离子,属于前一种情况,晶胞体积变大,因而所有的衍射峰均往低角度偏移,据此可推断 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 离子已经成功进入 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 基质中.

为了进一步证明上述推论,我们对掺杂后的样品进行了元素分布分析,结果如图3所示,每种颜色代表一种不同的元素,对应关系展示在图3(a)的右上角,从图3(b)-(f)中的任意一种元素的分布图都能看出产品分布的轮廓,这与XRD图谱所反映出来的结论一致,表明以上推论成立,即 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 离子的确成功掺杂到了 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 基质中.

表1 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 晶体中各元素所占比例

元素	表观浓度	k 比值	wt%
F	8.73	0.01714	66.63
Ca	0.63	0.00565	9.17
Y	1.28	0.01284	24.20

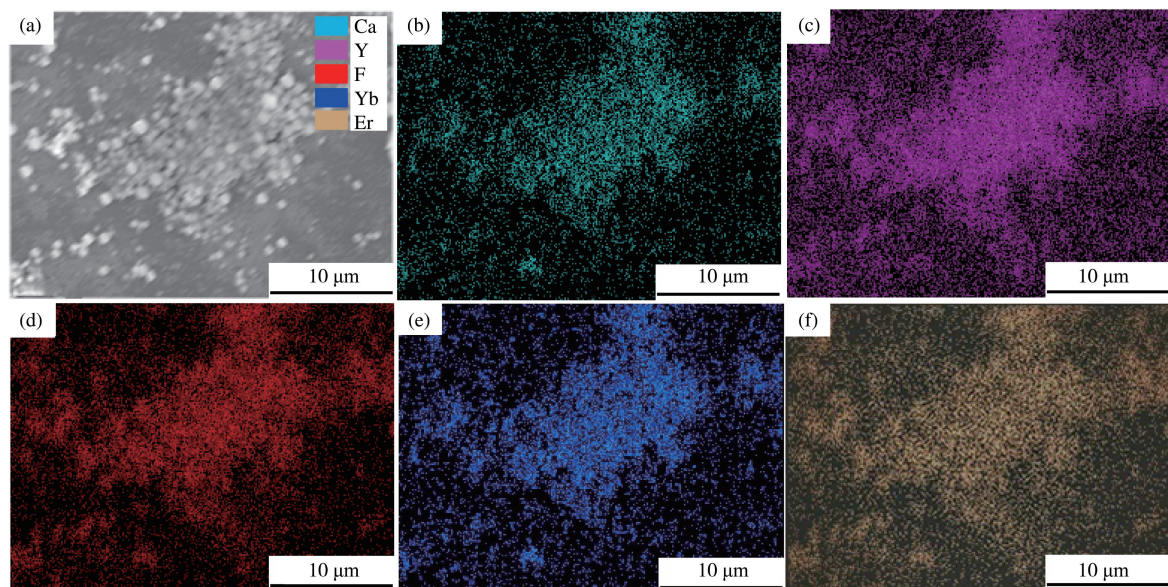


图3 $[\text{CaY}]\text{F}_2:12\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的元素分布分析图

2.2 上转换发光性质

众所周知,荧光粉的发光强度与诸多因素有关,如反应的温度和时间、添加剂的种类以及离子的掺杂浓度等等^[14].本工作中,我们通过控制变量法结合荧光强度分析来探究 $[\text{CaY}]\text{F}_2$ 基质中 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 两种离子的最佳掺杂浓度.图4为 $[\text{CaY}]\text{F}_2:12\%\text{Yb}^{3+}, y\%\text{Er}^{3+}$ ($y=0.5, 1, 2, 3, 4$)荧光粉样品在固定功率下($I=1.0\text{ A}$)用980 nm近红外光激发所得的上转换发光光谱图(此处12%为设定值, Yb^{3+} 的实际最佳掺杂浓度还

需通过实验来探求),可以看出样品的荧光强度随着 Er^{3+} 掺杂浓度的增加而呈现先增大后减小的趋势,最大值在 $y=3$ 时取得,在此基础上固定 Er^{3+} 的掺杂浓度为 3% 以寻找 Yb^{3+} 的最佳掺杂浓度. 图 5 为固定功率下用 980 nm 近红外光激发 $[\text{CaY}]_2\text{F}_2 : x\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ ($x=3, 6, 9, 12, 15, 18$) 荧光粉所得到的光谱图(此处 3% 为实验值),可以看出,随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加,样品的荧光强度也是先增大后减小并在 $x=12$ 时有最大荧光强度(此处 12% 为实验值). 所以,在研究范围内 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 离子的最佳掺杂浓度分别为 12%、3%.

对比图 4 和图 5 可以发现,无论是 Yb^{3+} 还是 Er^{3+} 离子作为探究 $[\text{CaY}]_2\text{F}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉产品荧光强度的变量,光谱图都是由两个强度相当的发射带组成,分别是 510-570 nm 范围内的绿光发射带和 640-690 nm 范围内的红光发射带,前者归因于 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁,后者归因于 Er^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁^[15],表明 $[\text{CaY}]_2\text{F}_2$ 基质中 Er^{3+} 的红光发射和绿光发射均占主导地位.

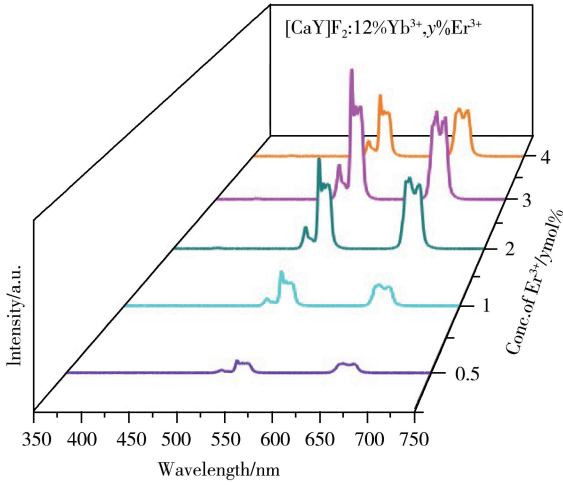


图 4 $[\text{CaY}]_2\text{F}_2 : 12\% \text{Yb}^{3+}, y\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的 UC 光谱图

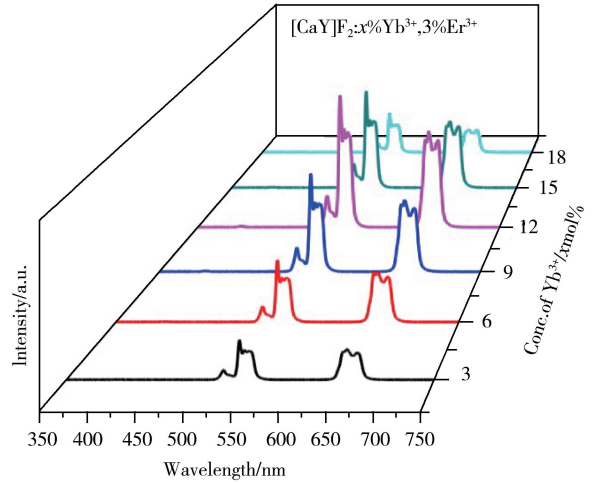


图 5 $[\text{CaY}]_2\text{F}_2 : x\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的 UC 光谱图

2.3 温度传感行为

根据文献知, Er^{3+} 热耦合能级的上下能级发射强度之比与温度之间存在一定的依赖关系,这是探究荧光粉产品温度传感能力的理论基础^[16]. 以最佳掺杂浓度下的荧光粉样品为探究对象进行温敏性测试. 图 6 展示了 $[\text{CaY}]_2\text{F}_2 : 12\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉在不同温度下的发光强度,很显然,发光强度与温度呈负相关,所有的发射峰均随温度的升高而降低,但仔细观察可以发现, Er^{3+} 热耦合能级的上能级 ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 对应的发射峰的降低率比其下能级 ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 的小,即 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 对应的发射峰下降得更快,原因在于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的布居数在温度升高的过程中可通过无辐射弛豫实现消布局过程,少部分电子会热布局到 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级上,而 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 的能量水平较为接近,所以热效应下,布居数可以顺利的由下能级向上能级填充^[17]. 在此基础上,借助于玻尔兹曼分布关系可对样品的温敏性质进行评估. 玻尔兹曼分布关系清楚了概述了稀土离子上下热耦合能级的发射强度比与温度的关系^[18]

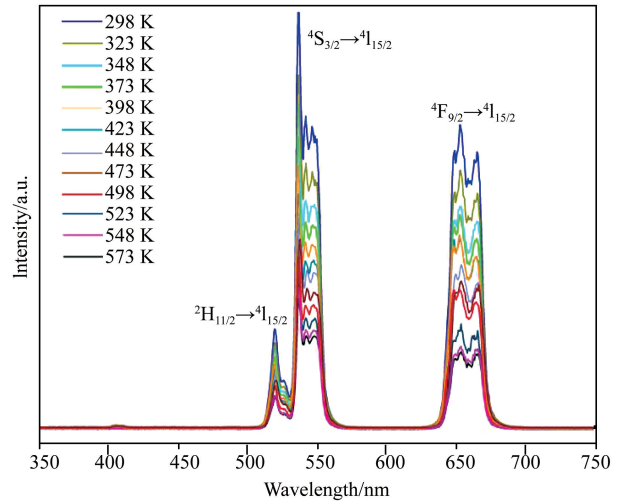


图 6 $[\text{CaY}]_2\text{F}_2 : 12\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉在不同温度下的 UC 光谱图

$$\text{FIR} = \frac{I_U}{I_L} = C \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right),$$

式中的 I_U 和 I_L 分别代表热耦合能级的上、下能级的发射强度, C 是与基质材料相关的常数, ΔE 表示能级间距, k 为玻尔兹曼常数, T 为样品绝对温度. 为了突出 FIR 仅是温度的函数,将上述关系式两边同时取对数得到等式

$$\ln\left(\frac{I_U}{I_L}\right) = -\frac{\Delta E}{k} \cdot \frac{1}{T} + \ln C.$$

为了避免激光的热效应对实验结果产生影响,我们在测量过程中采取了两点措施:一是采用较低的测量电流(仅为1.0 A,此条件下的功率仅为0.463 W);二是尽可能较少激光的照射时间.[CaY]F₂:12%Yb³⁺, 3%Er³⁺荧光粉热耦合能级的上、下能级发射强度的比值(*FIR*)对温度的依赖关系如图7所示,拟合得出 $\ln(FIR) = -1023.06/T + 2.03$, 其斜率为 -1023.06 ± 30.38 , 截距为 2.03 ± 0.07 , 与上述取导后的关系式比对可算得 $\Delta E = 710.71 \text{ cm}^{-1}$, $C = 7.61$.

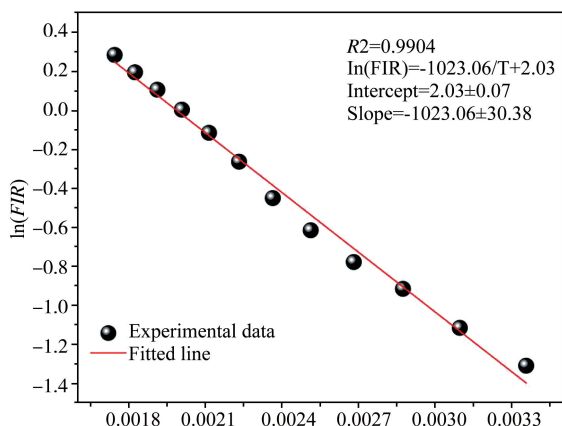


图7 [CaY]F₂:12%Yb³⁺, 3%Er³⁺ 荧光粉的 *FIR* 值对温度的依赖关系

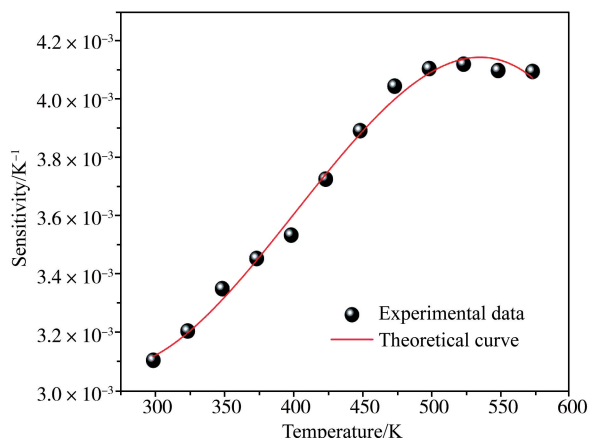


图8 [CaY]F₂:12%Yb³⁺, 3%Er³⁺ 荧光粉的 温敏性随温度的变化关系

材料的温度传感能力一般用 S_A 值来衡量, S_A 表示材料对温度的绝对灵敏度, 其与 *FIR* 和 T 的关系^[19]

$$S_A = \frac{d(FIR)}{dT} = C \cdot \frac{\Delta E}{kT^2} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right).$$

基于前面的计算, 通过简单的代入法即可获得一系列 S_A 值, 图8展示了[CaY]F₂:12%Yb³⁺, 3%Er³⁺ 荧光粉产品的温度传感能力随温度的变化关系. 根据实验结果可知, 样品在523 K时有最高灵敏度值 $S_{\max} = 0.00413 \text{ K}^{-1}$.

3 结论

通过简单的一步水热法合成了一系列 Yb³⁺, Er³⁺ 离子掺杂浓度不同的[CaY]F₂:Yb³⁺, Er³⁺ 荧光粉产品, 通过 XRD 和 EDS 测试分析了产品的物相和组成. 接着探究了产品的发光性质及 Yb³⁺, Er³⁺ 离子的最佳掺杂浓度, 发现产品在510-570 nm 的绿光区域和640-690 nm 的红光区域均有较强的发射, 这分别来源于 Er³⁺ 的 ²H_{11/2}/⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} (绿光) 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (红光) 跃迁. 最后借助于 Er³⁺ 的上下热耦合能级发射强度的比值与温度之间的依赖关系(玻尔兹曼分布关系)对[CaY]F₂:12%Yb³⁺, 3%Er³⁺ 荧光粉的温度传感能力进行了评估, 根据实验结果, 所制荧光粉的温度传感能力随着温度的升高先增大后减小并在温度为523 K 时有最大值 0.00413 K^{-1} . 这表明所合成的荧光粉具有温敏材料的潜质, 可能在控温、传感等领域具有潜在的应用价值, 我们将在后续实验中进一步研究和探索.

参 考 文 献

- [1] Li F, Li C, Liu X, et al. Microwave-assisted synthesis and up/down conversion luminescent properties of multicolor hydrophilic LaF₃:Ln³⁺ nanocrystals[J]. Dalton Transactions, 2013, 42(6): 2015-2022.
- [2] Xu S, Xiang S, Zhang Y, et al. 808 nm laser induced photothermal effect on Sm³⁺/Nd³⁺ doped NaY(WO₄)₂ microstructures[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 386-391.
- [3] 李金锋, 李宝慧, 刘霞, 等. 红色荧光粉 Sr₉Zn_{1.5}(PO₄)₇:Eu³⁺ 的制备及发光性质研究(英文). 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(3): 27-33.
- [4] Verma T, Katyayan S, Agrawal S. Synthesis and photoluminescent properties of Dy³⁺ doped Y₂O₃ phosphor[J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4(9): 10474-10478.
- [5] Zhao B, Shen D, Yang J, et al. Lanthanide-doped Sr₂ScF₇ nanocrystals: controllable hydrothermal synthesis, the growth mechanism and tunable up/down conversion luminescence properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(13): 3264-3275.
- [6] 谭钦月, 罗懿, 胡珊珊, 等. 多种方法制备 NaTbF₄ 荧光粉及其发光性能研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2019, 44(9): 40-44.

- [7] Jiao J, Li Y, Shen W, et al. Fabrication and luminescence of $\text{KGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoplates and their improving performance for polymer solar cells[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(4): 216-218.
- [8] Li D, Qin W, Zhang P, et al. Water soluble cubic K_2NaScF_6 nanocrystals: crystal structure evolution and luminescence properties[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(36): 6908-6913.
- [9] Hu W, Hu X, Wang H, et al. Near infrared ray to ultraviolet up-conversion luminescence of $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped $(\text{CaY})\text{F}_2$ nanocrystals [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(16): 12290-12296.
- [10] 张浩翔,胡芳仁,郭俊宏. 水热法合成纳米二硫化钨及其电催化析氢性能研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(11): 11128-11132.
- [11] 刘渝城,德格吉呼,马乌吉斯古楞,等. 稀土掺杂 CaYF_2 纳米材料的合成及其光学性质研究[J]. *内蒙古师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 44(04): 481-487.
- [12] 毛旖旎,杨骏. 水热合成 $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的形貌及其上转换发光性能的探究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(2): 68-72.
- [13] 贾林艳,腾云洋,任晓哲,等. 铈掺杂氧化锌的制备及发光性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(11): 128-130.
- [14] 吴春芳,王育华. $\text{LaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米荧光粉的发光强度影响因素[J]. *材料研究学报*, 2011, 25(5): 534-538.
- [15] 夏冬林,郭锦华,周逸琛. Mn^{2+} 掺杂 $\text{NaScF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换发光材料制备及性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(10): 2165-2169 + 2176.
- [16] 宋秋生,杨森森,盛锐,等. 一锅法制备 $\text{YF}_3 : \text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 纳米晶复合 PNIPAm-co-PAA 水凝胶及其荧光温敏行为[J]. *化学学报*, 2014, 72(1): 89-94.
- [17] 步妍妍,郭承启,毛巍威. 基于 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 掺杂 LaSr_2F_7 纳米陶瓷的光温传感特性研究[J]. *大学物理实验*, 2018, 31(5): 62-65.
- [18] Li C, Li S, 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.
- [19] 明成国,陈慧莹,裴慢亭. 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[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(2): 73-77.

Study on $[\text{CaY}]\text{F}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Phosphors: Hydrothermal Synthesis, Luminescence Properties and Temperature Sensing Capabilities

LIU Yu-lian MAO Yi-ni YANG Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract $[\text{CaY}]\text{F}_2$ crystals and a series of $[\text{CaY}]\text{F}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphors with different doping ratios were synthesized by a one-step hydrothermal method. XRD and EDS tests were used to analyze the phase purity, element composition and element distribution of the products. Then the up-conversion luminescence performance of $[\text{CaY}]\text{F}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphors were explored and the optimal doping concentration of Yb^{3+} and Er^{3+} ions were obtained by the control variable method, which were 12% and 3%, respectively. There are emission bands in green and red regions, which are respectively attributed to the $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transitions of Er^{3+} ions. Finally, the temperature sensing ability of $[\text{CaY}]\text{F}_2 : 12\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ phosphor was discussed based on the thermal coupling energy level of Er^{3+} , and the results show that S_A has a maximum value of 0.00413^{-1} when the temperature is 523K. This experimental result indicates that the material may have potential applications in the fields of temperature control and sensing.

Key words $[\text{CaY}]\text{F}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphors; hydrothermal synthesis; up-conversion luminescent properties; temperature sensing capability