

镧系离子掺杂的 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 上转换 荧光粉的形貌调控及其温敏性研究

夏文鹏 江 莉 胡珊珊

(西南大学 化学化工院, 重庆 400715)

摘 要 在没有添加剂的条件下,仅通过一步水热法成功制备出 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换微米材料,探讨了发光粒子浓度与发光强度关系和上转换发光机理.在 980 nm 近红外光激发下, $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的绿色发射(526 nm, 551 nm)在 298 K 至 573 K 的温度区间展现了良好的温度依赖性,并在 498 K 处得出最大的灵敏度为 0.01685 K^{-1} .表明该荧光材料在光学测温技术中具有潜在应用,可作为高温、高灵敏度的光学温度传感器.

关键词 水热法;上转换发光;温度依赖性;温度传感器

中图分类号 TB321

文献标识码 A

0 引言

镧系掺杂的荧光材料具有广泛的用途,在医学药物^[1]、光纤通信^[2]、微生物吸附^[3]、玻璃温室大棚^[4]等均有应用.近年来,由于 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 双掺的上转换(UC)荧光材料具有较高的灵敏度,高效率的空间分辨率和可靠的实时监测,可以应用于传统温度计无法进行检测的恶劣环境,因此其在光学测温技术中的应用越来越频繁,其原理是利用 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 相邻两个能级间的热耦合作用引发了其荧光强度比(FIR)的变化^[5,6].由于其具有四方白钨矿结构,钨酸盐及钼酸盐纳米晶体材料被报道为光学纳米测温的最佳候选之一,作为一种过渡金属稀土双钼酸盐, $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$ 具有卓越的光学性质和超强的物理化学稳定性,诸多实验研究事实已证明过渡金属稀土双钼酸盐族是非常适合稀土发光离子掺杂的基质材料.传统的荧光材料大多采用高温固相法^[7]、溶胶凝胶法^[8-10]进行制备,而 $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$ 纳米晶体能通过简单温和的一步水热合成并且不需要任何表面活性剂.最近,一系列 $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$ 纳米晶体相继被报道.例如:Xia 的课题组成功的合成出了 $\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$) 纳米晶体^[11],仅通过简单的水热合成法,研究了 La/Mo 的比例,不同 pH,不同有机添加剂对形貌的影响,且探究了其上下转换发光性质.Li 等人采用的是溶胶-凝胶法制备出了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂的 $\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2$ 上转换荧光粉,并探究了其在 300-500 K 范围的温敏性,且在 480 K 时得到最大灵敏度为 $1.8\% \text{ K}^{-1}$ ^[12].Guo 等依赖溶胶凝胶法制备了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 双掺杂的 UC 发射纳米晶体,利用 Ce^{3+} 的掺杂进行光的颜色调控^[13].然而,鲜有文献报道了 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 的制备,其上转换发光性质和形貌生长,以及 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共同掺杂时在 298 K 至 573 K 区间类对温度敏感性的探究.

在本工作中,我们采用的是简单的无添加剂下的一步水热合成法成功制得了四方晶体及形貌简单调控,发光离子的掺杂浓度对其上转换发射强度的影响及上转换能量传递过程,与此同时,详细考察了掺杂 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 微米晶体在不同温度下的发光情况,实验结果证明 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 是一种非常好的上转换荧光基质材料,并且 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂的 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 微米晶体在光学测温上具有广阔潜在的潜在的应用价值.

收稿日期:2020-03-21

基金项目:国家自然科学基金(21204074)

通讯作者:胡珊珊,女,汉族,博士,副教授,研究方向:稀土发光材料,E-mail:hushan3@swu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验过程

稀土双钼酸盐 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米晶体通过一步水热法且不加入任何有机添加剂制得,首先将 1 mmol AgNO_3 溶液,一定数量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 溶液逐滴加入到 35 mL 去离子水中得到无色澄清透明的混合溶液. 在强磁力搅拌 0.5 h 后,将按照化学计量比的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 加入到上述混合溶液中. 在磁力搅拌器作用下连续搅拌 0.5 h,得到淡黄色乳浊液,将其转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬中,在 200 °C 下恒温反应 24 h. 完成反应后冷却至室温,然后用去离子水洗涤数次后离心分离,再用工业酒精洗涤几次,在 60 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h 得到最终产品.

1.2 实验药与试验仪器

1.2.1 实验试剂. 稀土氧化物 Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$), 纯度为 99%, 源自赣州市广利高新技术材料有限公司, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 规格为分析纯, 来自重庆川东化工有限公司, AgNO_3 规格为分析纯, 产自成都科隆化工试剂厂. $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 是与其相对应的稀土氧化物为原始材料, 在高温下磁力搅拌使其溶解在过量的浓硝酸中, 待溶液澄清后蒸发掉过量的硝酸, 稀释后得到相应浓度的硝酸盐.

1.2.2 实验设备. 采用北京普析通用仪器公司生产的 MSALXD₃ 仪器分析 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的物相结构, 粒子形貌检测由场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 产自日本日立公司的 HitachiS-4800 型扫描电子显微镜完成. 上转换发光性质检测和温敏特性数据测定均在 LS55 检测, 激光器型号为 MDL-N-980-8 (PerkinElmer).

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌

图 1 显示了不同掺杂浓度的上转换荧光粉的 XRD 衍射图, 其中 a、b 分别对应样品 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 和 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 的衍射数据, 从图中可明显看出没有检测到任何杂质峰, 样品的 XRD 衍射图与标准数据高度吻合, 所有的衍射峰都能逐一索引到 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 标准卡片 (JCPDS:52-0012), 由此表明我们已成功制得纯粹的四方白钨矿 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体. 由于 Y^{3+} 离子与 La^{3+} 离子化合价及半径相似, 因此, $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体结构可参照相关文献中同为白钨矿型的 $\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2$ 稀土双钼酸盐晶体结构^[11]. 在晶格中 Ag 原子与 Y 原子的晶格位点相同, MoO_4^{2-} 离子的 Mo 原子与其邻近的四个 O 原子构成的空间构型为正四面体, Y/Ag 原子与相隔最近的八个 O 原子形成以 Mo 原子为对称中心的扭曲十二面体. 由图 1 中 a 得 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的掺杂对其晶体构型并无影响, 证明 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 离子成功的占据了 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体中 Y^{3+} 离子的晶格位点.

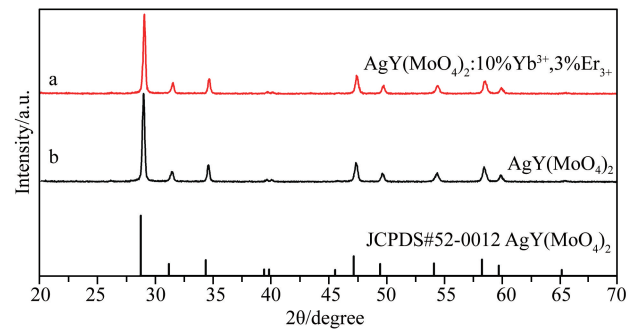


图 1 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 的 XRD 图和 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 的 PDF 标准卡片 (JCPDS-52-0012)

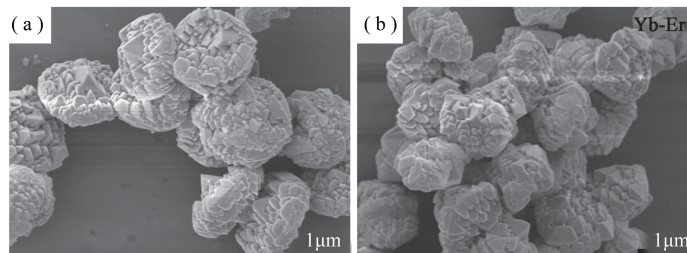


图 2 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ (a) 及掺杂 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (b) 的扫描电镜图

图 2 显示了 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 基质以及掺有 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的样品扫描电镜图(SEM). 图 2(a)是不掺杂的荧光粉,可看出样品是由许多尺寸小的多面体堆积形成的两面凹陷的血红蛋白状微米晶体,形状相对均匀,平均长度约为 $4 \mu\text{m}$,掺杂发光离子的样品则是由许多小多面体堆积成的不规则微米块,如图 2(b).

2.2 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2: x\% \text{Yb}^{3+}, y\% \text{Er}^{3+}$ 的上转换发光性质

据文献报道,发光离子的掺杂浓度与荧光强度密切相关,随着掺杂浓度的增加,离发光中心的距离缩短会导致浓度猝灭,因此寻找最佳掺杂浓度显得尤为重要^[14]. 图 3(a)描述的是 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2: x\% \text{Yb}^{3+}, y\% \text{Er}^{3+}$ 的荧光粉在固定激发波长为 980 nm 时,受到激发后的 UC 发射光谱图. 由图可知,不同掺杂浓度的 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 离子对样品 UC 光谱的发射峰无明显影响,其光谱图主要由位于 526 和 551 nm 处的强绿色双 UC 发射峰(分别源自 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/2}$ 辐射跃迁)和 655 nm 的弱红色 UC 发射峰(由 Er^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/2}$ 辐射跃迁产生)构成. 由图可知,在保持 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度不变的情况下,样品的 UC 发射强度随 Er^{3+} 离子的掺杂浓度变化而变化,其荧光发射强度随 Er^{3+} 离子浓度增加而提高,在 Er^{3+} 离子浓度等于 3% 时发射强度达到最佳,当 Er^{3+} 离子浓度大于 3% 时由于浓度猝灭荧光强度逐渐降低,图 3(a)中的小插图显示的是在当 Er^{3+} 离子浓度为 3% 时,绿光(526 nm)和红光(551 nm)荧光强度随 Yb^{3+} 离子掺杂浓度变化,当掺杂浓度分别为 $10\% \text{ Yb}^{3+}, 3\% \text{ Er}^{3+}$ 的时候,样品的 UC 发射强度为最佳.

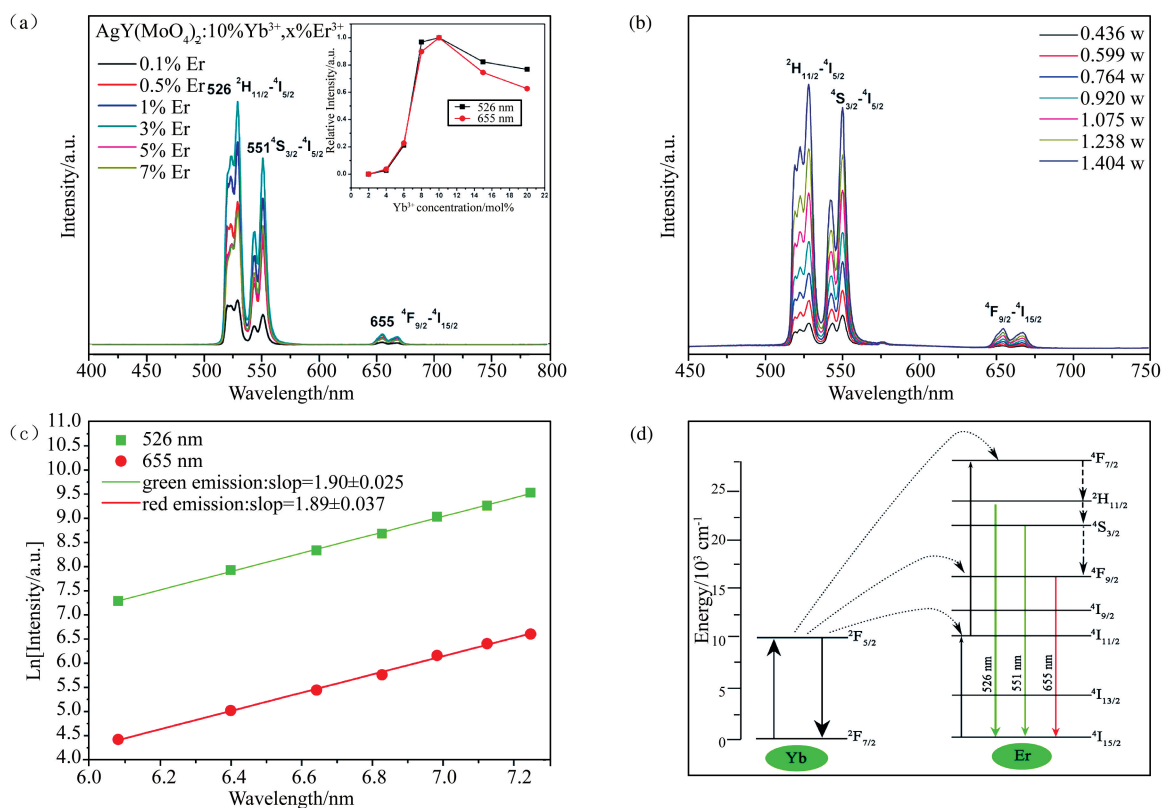


图 3 (a) 掺杂不同浓度 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的发射光谱图;(b) $10\% \text{ Yb}^{3+}, 3\% \text{ Er}^{3+}$ 的荧光强度随功率变化图;

(c) 发射排放与功率的指数关系图;(d) $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的上转换传递机理图

荧光粉的 UC 发射强度(I_{UC})与激发功率($P_{\text{泵}}$)服从 $I_{\text{UC}} = (P_{\text{泵}})^n$ 的关系,光子发射在 UC 中的数量为 n ^[6]. 为计算光子数 n 在不同功率下检测其发光强度,如图 3(b),上转换发射强度(I_{UC})与功率($P_{\text{泵}}$)的指数关系如图 3(c),对应于 526 和 655 nm 排放的两条拟合直线的斜率分别为 1.9 和 1.89 . 因此,这表明绿色和红色的 UC 发光都属于双光子过程.

$\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的上转换能量传递机制详细过程如图 3(d)所示,在 980 nm 激发下, Yb^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁至 $^2\text{F}_{5/2}$,紧接着 Yb^{3+} 离子将能量传递给 Er^{3+} 离子, Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$ 能级发生辐射跃迁产生绿光, $^4\text{F}_{9/2}$ 辐射产生红光^[15].

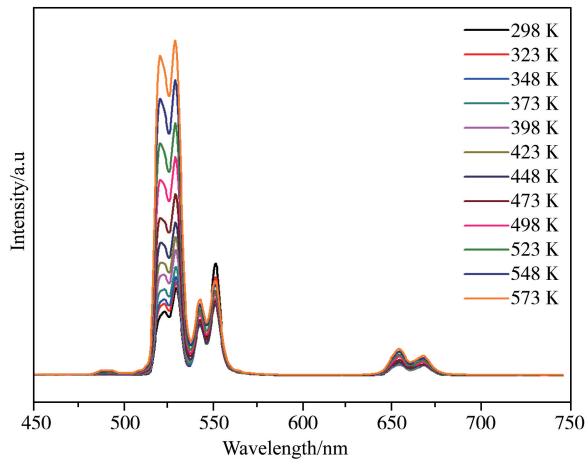


图 4 不同温度下 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 微晶的 UC 发射光谱图

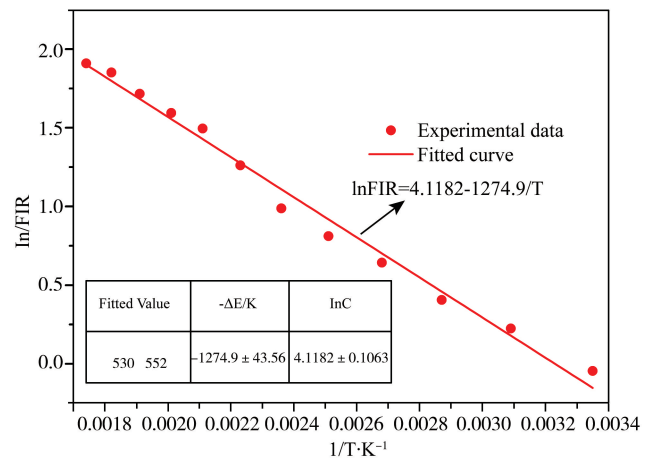


图 5 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 的 FIR 值与反绝对温度(K^{-1})的线性关系图

2.3 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 的温度特性研究

图 4 显示的是典型的白钨矿结构的稀土双钼酸盐 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉,在 298-573 K 的温度范围内,从 400-750 nm 的 UC 荧光强度随温度变化的光谱图.从图中可直观看出,荧光粉随着温度的不断升高其荧光强度逐渐增加,尤其在 530 nm 处急剧增加,导致 530 和 552 nm 间的荧光强度差 (ΔE) 逐渐增加.这是热填充过程,由 Er^{3+} 电子从 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级填充到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级产生,随着温度升高其相邻能级的耦合作用明显增加,由此表明有必要对 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 微晶的 I_H/I_S 积分强度变化与绝对温度之间的函数关系进行明确计算.

此外, I_H/I_S 积分强度的比值伴随温度提高而逐渐增大. 忽视荧光自吸收造成的影响,只考虑 Er^{3+} 离子的 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^2\text{H}_{11/2}$ 热耦合能级的荧光积分强度比随温度的变化,由玻尔兹曼分布规律得, FIR 与热耦合能级差,玻尔兹曼常数,绝对温度的函数关系可表示为^[16]

$$\text{FIR} = \frac{I_H}{I_S} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right), \quad (1)$$

其中 I_H 表示位于 530 nm 处 ($^2\text{H}_{11/2}$) 的荧光积分强度; I_S 表示位于 552 nm 处 ($^4\text{S}_{3/2}$) 的荧光积分强度; A 为常数; ΔE 是 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 相邻两个热耦合能级间的能量差; K 是玻尔兹曼常数, T 为绝对温度. 为了更为直观的观察荧光强度比与温度的依赖,我们将 551 nm 和 530 nm 两个绿色发射峰的积分强度比与温度倒数的关系曲线进行了拟合,如图 5 所示,拟合直线的斜率大约是 1274.9,即 $\Delta E/K$ 的值为 1274.9,能级差 ΔE 通过计算得到为 855 cm^{-1} ,其真实值为 736 cm^{-1} ,偏差形成的原因可能是荧光的自吸收和激光功率的波动所影响.

在实际的应用中,灵敏度是衡量光学温度传感器灵敏性的一个重要参数. 绝对灵敏度 S_a 可以用公式表示^[17]

$$S_a = \frac{dR}{dT} = \text{FIR} \left(\frac{\Delta E}{KT^2} \right), \quad (2)$$

把上面得到的实验数据代入公式(2)中计算得到灵敏度的值随温度变化的曲线,如图 6 所示.

从图中我们可以看出荧光粉在 498 K 处有最大的绝对灵敏度,其值为 0.01685 K^{-1} . 与之前报道过的很

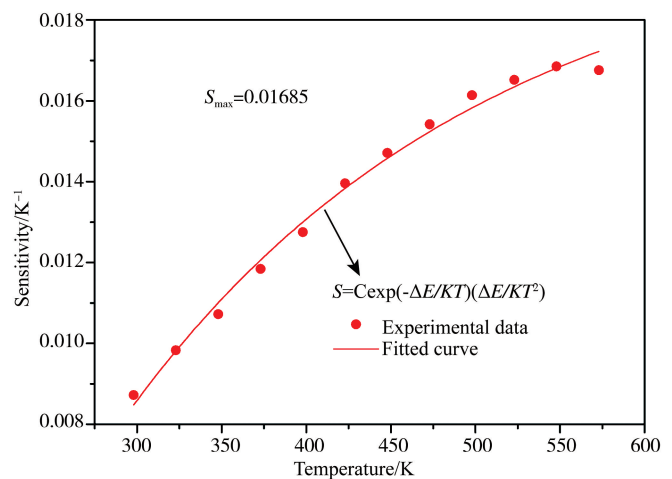


图 6 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 体系对温度的传感灵敏度

多上转换温敏材料相比,本实验的样品的温度传感灵敏度得到了很大的提高,例如在钼酸盐温敏材料 $\text{CaMoO}_6:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 中(0.0143 K^{-1})^[18], $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (0.0092 K^{-1})^[19], $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (0.087 K^{-1})^[20] 等等. 实验结果表明 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光粉在光学温度传感器领域有潜在的应用价值.

3 结论

我们采用温和的一步水热合成法成功合成了 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Yb},\text{Er}$) 荧光粉. 当 Yb^{3+} 作为敏化剂时在同一基质材料中实现了绿光发射,同时, Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂离子的掺杂量与样品发射强度有紧密联系. 并在 298-575 K 的温度范围处研究了 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2:10\%\text{Yb}^{3+}$, $3\%\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的温敏性,在温度为 498 K 处检测到样品的最大绝对灵敏度为 0.01685 K^{-1} ,与诸多双掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 及 Er^{3+} 单掺的温敏材料相比较,绝对灵敏度均超出了许多. 大量实验结果表明,双钼酸盐 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体是一类优异的 UC 荧光基质材料,在显示,成像,照明及光学温度测量处均有潜在应用.

参 考 文 献

- [1] 张金超,王鹏,孙静,等. 从稀土对骨代谢的影响看稀土的药用及安全性[J]. 化学进展,2009,21(5):919-928.
- [2] 陈芬,徐星辰,周亚训. 铋钨酸盐玻璃中铈离子的上转换光谱特性[J]. 光电工程,2012,39(3):113-118.
- [3] 梁长利,段敏静,许宝泉,等. 稀土离子微生物吸附研究进展[J]. 中国稀土学报,2017,35(4):449-460.
- [4] 明成国,裴曼亭,陈慧莹. 应用于玻璃温室大棚的 $\text{Eu}/\text{Mn}/\text{Sm}$ 三掺磷酸盐玻璃陶瓷的荧光性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2020,33(1):53-56.
- [5] 王康. 稀土掺杂的全无机钙钛矿量子点荧光温敏特性研究[D]. 北京:北京交通大学,2018.
- [6] Runowski M, Bartkowiak A, Majewska M, et al. Upconverting lanthanide doped fluoride $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ -optical sensor for multi-range fluorescence intensity ratio(FIR) thermometry in visible and NIR regions[J]. Journal of Luminescence,2018,201:104-109.
- [7] Xu W, Li C, Cao B, et al. Optical temperature sensor based on up-conversion fluorescence emission in $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ co-doped ceramics glass [J]. Chinese Physics B,2010,19(12):526-529.
- [8] 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 纳凝胶及其荧光温敏行为[D]. 安徽:合肥工业大学,2014.
- [9] 高康. $\text{EuF}_3/\text{PNIPAm}$ 复合凝胶的制备及其荧光性能研究[D]. 安徽:合肥工业大学,2014.
- [10] 梁东磊,宋秋生,姚玉田,等. 上转换荧光响应性复合纳米凝胶的制备及荧光能量传递行为[J]. 高等学校化学学报,2019,40(3):583-591.
- [11] Xia W, Zhang Y, Hu S, et al. Self-assembled hierarchical architecture of tetragonal $\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2$ crystal: hydrothermal synthesis, morphology evolution and luminescence property[J]. Cryst Eng Comm,2018,20(13):1832-1843.
- [12] Li T, Guo C, Zhou S, et al. Highly sensitive optical thermometry of $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2$ green upconversion phosphor[J]. Journal of the American Ceramic Society,2015,98(9):2812-2816.
- [13] Li T, Guo C, Zhou S, et al. Dual-mode modulation of luminescence chromaticity in $\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ up-conversion phosphors [J]. J Mater Chem,2016,4:1964-1971.
- [14] 宋宏伟. 稀土掺杂氧化物纳米发光材料研究[J]. 发光学报,2008,29(6):921-936.
- [15] 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.
- [16] Yu W, Tian Y, Xing M, et al. Up-conversion luminescence of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb},\text{Er}$ under 1550 and 980 nm excitation[J]. Materials Research Bulletin,2016,80:223-229.
- [17] Zhang J, Zhang Y, Jiang X, Investigations on upconversion luminescence of $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ phosphors for optical temperature sensing[J]. Journal of Alloys and Compounds,2018,748:438-445.
- [18] Huang F, Gao Y, Zhou J, et al. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped CaMoO_4 : a promising green up-conversion phosphor for optical temperature sensing [J]. Journal of Alloys and Compounds,2015,639:325-329.
- [19] Xu W, Gao X, Zheng L, et al. Optical thermometry through green up-conversion emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Co-doped CaWO_4 phosphor[J]. Applied Physics Express,2012,5:072201-072207.
- [20] Tang J, Zhang Y, Gou J, et al. Sol-gel prepared $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped RE_2O_3 ($\text{RE}=\text{La},\text{Gd},\text{Lu}$) nanocrystals: Structural characterization and temperature-dependent up-conversion behavior[J]. Journal of Alloys & Compounds,2018,740:229-236.

Morphologic Regulation and Temperature Sensitivity of Lanthanide Ion Doped $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ Conversion Phosphors

XIA Wen-peng JIANG Li HU Shan-shan

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

Abstract In the absence of additives, $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ up-conversion micron materials were successfully prepared via one-step hydrothermal method. The relationship between the concentration of luminescent particles and luminous intensity and the mechanism of up-conversion luminescence were investigated. Under the near-infrared light excitation, the green emission (526 nm, 551 nm) of $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphors exhibit excellent temperature dependence in the temperature range from 298 K to 573 K. At 498 K, the maximum sensitivity measured was 0.01685 K^{-1} . The results indicate that the fluorescent material has potential applications in optical temperature measurement technology and can be used as a high temperature, high sensitivity optical temperature sensor.

Key words hydrothermal method; up-conversion luminescence; temperature dependence; temperature sensor

(上接第 43 页)

$\text{Ho}:\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ 可饱和吸收体被动 Q 开关 $\text{Tm}:\text{YAlO}_3$ 激光器

白冰¹ 祝贝贝¹ 张斌¹ 薛喻宸¹ 杨晓涛² 李立¹

(1. 哈尔滨工程大学 物理与光电工程学院、纤维集成光学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工程大学 动力与能源工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要 报道 $\text{Ho}:\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ ($\text{Ho}:\text{SSO}$) 晶体作为一种新型可饱和吸收体用于被动 Q 开关 $\text{Tm}:\text{YAlO}_3$ ($\text{Tm}:\text{YAP}$) 固体激光器. 在 793 nm 激光二极管端面泵浦下, $\text{Ho}:\text{SSO}$ 被动 Q 开关 $\text{Tm}:\text{YAP}$ 激光器产生稳定的微秒脉冲输出, 发射激光波长为 $1.88 \mu\text{m}$. 实验获得了 130 mW 的最大平均功率和 $5.2 \mu\text{J}$ 的单脉冲能量输出, 脉冲宽度为 $1.87 \mu\text{s}$, 重复频率为 25 kHz. 通过引入声光调制器, 设计搭建了基于 $\text{Ho}:\text{SSO}$ 晶体混合调 Q 的 $\text{Tm}:\text{YAP}$ 激光器, 有效压缩了脉冲宽度至百纳秒量级. 实验获得了最小 213 ns 的脉冲宽度, 且在 4 kHz 重复频率下最大单脉冲能量达到 $34 \mu\text{J}$, 这项工作表明了新型 $\text{Ho}:\text{SSO}$ 晶体作为 $1.9 \mu\text{m}$ 波段可饱和吸收体的实际应用潜力.

关键词 $\text{Ho}:\text{SSO}$ 晶体; $\text{Tm}:\text{YAP}$ 激光器; 被动 Q 开关; 混合调 Q