

水热法制备 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) 荧光粉及其温敏性能探究

吴荷艳, 杨 骏, 胡珊珊

(西南大学 化学化工学院, 重庆 北碚 400715)

摘 要 利用无模板水热法成功合成出 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 等一系列荧光粉, 不断调节掺杂离子的浓度, 得到基于 Sr_2LuF_7 基质中的最佳掺杂浓度比为 20% Yb^{3+} , 3% Ho^{3+} , 并出现了浓度猝灭现象, 由此可判断 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 之间存在能量传递。通过改变泵浦功率的大小, 发现在 980 nm 光源激发下 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的发光过程为双光子过程, 并分析了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 之间可能的能量传递过程。最后研究了在 323~523 K 温度区间内, $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:20\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的温度传感性能, 基于 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 这两个热耦合能级计算出荧光强度比(FIR), FIR 对温度的依赖性, 随着温度的升高, FIR 不断减小。随后利用荧光强度比与温度的依赖关系计算了材料的相对灵敏度, 得出在 323 K 时达到最大灵敏度, 为 $1.016\% \text{K}^{-1}$, 可以认为 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:20\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Er}^{3+}$ 是一种有前途的温度传感材料。

关键词 氟化物; 镧系离子掺杂; 上转换发光; 温度传感材料

中图分类号 O644.1

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Hydrothermal Preparation and Temperature-Sensitive Properties of $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) Phosphors

WU Heyan, YANG Jun, HU Shanshan

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

Abstract A series of phosphors such as $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ were synthesized by templateless hydrothermal method, by continuously adjusting the concentration of doped ions, and the optimal doping concentration ratio in Sr_2LuF_7 matrix is 20% Yb^{3+} and 3% Ho^{3+} , and the concentration quenching phenomenon occurs, thus it can be judged that there is energy transfer between $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. By changing the pump power, it is found that the luminescence process of $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphor is a two-photon process under the excitation of 980 nm light source, and the possible energy transfer process between $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ was analyzed. Finally, the temperature sensing performance of $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:20\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Er}^{3+}$ phosphors was studied in the temperature range of 323~523 K, based on the two thermal coupling energy

收稿日期: 2022-02-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(52172154)资助

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

levels of $^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$, the FIR was calculated and the dependence of FIR on temperature was analyzed. The dependence of FIR on temperature was analyzed, FIR decreased continuously with the increase of temperature. Then, the relative sensitivity of the material was calculated by using the dependence of fluorescence intensity ratio and temperature, and the maximum sensitivity was obtained at 323 K, which was $1.016\% K^{-1}$. It can be considered that $Sr_2LuF_7: 20\% Yb^{3+}, 3\% Er^{3+}$ are promising temperature sensing materials.

Key words fluoride; lanthanide ion doping; up-conversion luminescence; temperature sensing material

1 引言

近年来随着各种技术的发展,对反应温度的测量要求越来越苛刻,传统的接触式温度计不再适用于各种环境下对温度的测量^[1-3]。由此对荧光强度比(FIR)技术的研究备受关注,这种非侵入式的测量方法适用于许多情况,如尺寸微小的活体细胞、快速移动的物体或强酸强碱、强电磁场环境下的温度测量^[4-7],目前基于荧光强度比技术的荧光温度传感材料大多来源于材料的光学性质,如 Er^{3+} 离子,它常作为荧光温度传感材料的掺杂离子,这是由于它具有一对相邻的热耦合能级 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$,因此对温度的灵敏度相比其他离子更高^[8-12]。Pratik S 等人采用水热法制备了 Yb^{3+}/Er^{3+} 共掺的 KY_3F_{10} 核心及核壳纳米粒子,通过包覆核壳结构提高了材料的上转换荧光强度和热灵敏度^[13]。Ferreira 等人采用非水解溶胶-凝胶的方法获得了 $GdVO_4$ 纳米材料,利用此非传统方法得到了高灵敏度的 Yb^{3+}/Er^{3+} 共掺 $GdVO_4$ 荧光粉^[14]。

一直以来,稀土荧光粉都是研究者们重点关注的对象,从最初在照明领域的应用发展到现在的荧光探针、生物成像、荧光温度计及防伪等多种应用,展示出了其优异的功能特性^[15-17]。尤其是基于镧系离子的上转换发光材料。镧系离子具有大量的激发态和较大的 Stokes 位移,在 980 nm 近红外光激发下显示出特殊的窄带发光特性,并发出能量较高的短波长的光,这些特点使其在上转换发光领域的应用更有优势,因此,寻找一种物理化学性质稳定、荧光寿命长、荧光强度高的上转换纳米粒子具有重要意义。上转换发光的强度与材料的基质、物相、掺杂离子浓度和尺寸形貌等息息相关,氟化物常常作为上转换发光的基质材料,它们的声子能量很低,减小了非辐射弛豫的可能性,同时它较高化学稳定性可以使得材料的光稳定性增加^[18-20]。

本文中采用无模板的一步水热法合成了一系列 $Sr_2LuF_7: Yb^{3+}/Ho^{3+}/Er^{3+}$ 荧光粉,以 980 nm 近红外光作为激发光源,研究了 $Sr_2LuF_7: Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 荧光粉的上转换发光性能,通过调节掺杂离子浓度得到基于 Sr_2LuF_7 基质的 Yb^{3+}/Ho^{3+} 的最佳掺杂浓度比,并分析了 Yb^{3+}/Ho^{3+} 离子之间可能的能量传递过程,最后探讨了 $Sr_2LuF_7: 20\% Yb^{3+}, 3\% Er^{3+}$ 的光学测温性能。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

原料 Ln_2O_3 ($Ln=Lu, Yb, Er, Ho$) 的质量分数为 99.99%, 均购自中国川东化学试剂公司,其他原料如 NH_4F (99.9%)、硝酸(HNO_3 、AR)等购自上海阿拉丁生物化学有限公司, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ (99.5%) 购自上海麦克林生物有限公司。

样品的晶体结构和成分识别都是采用多晶粉末 X 射线衍射(XRD),是在 MSALXD3 仪器上进行的,电流和电压控制为 20 mA, 36 kV,以扫描速度为 $16^\circ/min$ 从 10° 扫描到 80° , 荧光发射谱图是由以 980 nm 近红外连续波(NIR)激光二极管(LD)耦合光纤作为激发源的 Perkin Elmer LS55 荧光光谱仪检测,此外,利用高温荧光控制器(TAP-02)对样品的温度敏感性进行评估。

2.2 实验过程

所有样品均采用简易的一步水热法制备,在这之前,需要将一定数量的稀土氧化物溶于浓硝酸中,经过加热、溶解、不断搅拌等操作,将多余的硝酸蒸发出去,得到中性的稀土硝酸盐。除稀土氧化物外,其他实验

试剂直接用于合成。我们以 Sr_2LuF_7 : 20% Yb^{3+} , 3% Ho^{3+} 的合成过程为例,向 50 mL 烧杯中倒入 30 mL 去离子水作为溶剂,随后依次向其中加入 2 mmol SrCl_2 溶液、0.77 mmol 的 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、0.2 mmol $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、0.03 mmol $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,搅拌 20 min 后加入 7 mmol NH_4F ,继续搅拌 30 min 使其充分反应,得到白色浑浊前驱体,最后将其转移到 50 mL 的聚四氟乙烯高温反应釜中,在 200 °C 下保温反应 24 h。反应完成自然冷却后,将所得混合物离心,用去离子水和乙醇多次洗涤,得到的白色固体在 60 °C 下烘干,即可得到目标产物 Sr_2LuF_7 : 20% Yb^{3+} , 3% Ho^{3+} 。其他样品合成过程都与此相似。

3 结果与讨论

3.1 物相形貌

图 1(a)展示的是 Sr_2LuF_7 基质和掺杂了不同浓度 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的 Sr_2LuF_7 荧光粉的 XRD 谱图,我们可以看到,与标准卡片(PDF # 82-0640)相对比,每一个衍射峰都几乎重合,并且没有多余任何杂峰,表明已成功合成出 Sr_2LuF_7 的物相,且镧系离子已取代 Sr_2LuF_7 晶体中的 Lu^{3+} 成功掺杂到基质晶格中,并没有改变整个基质的物相。这是由于 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 离子的半径与 Lu^{3+} 非常接近 [$r(\text{Yb}^{3+})=0.086$ nm, $r(\text{Er}^{3+})=0.088$ nm, $r(\text{Lu}^{3+})=0.085$ nm]。此外,将掺杂了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的 Sr_2LuF_7 与标准卡片进行对比,整体向左有一定角度的偏移,这表明发生了晶格的膨胀,进一步证明了镧系离子已成功掺杂到了基质晶格中。图 1(b)为放大 5 万倍后 Sr_2LuF_7 基质的扫描电镜图,可以看到采用水热法得到的样品粒径非常小,形貌为无规则纳米颗粒。

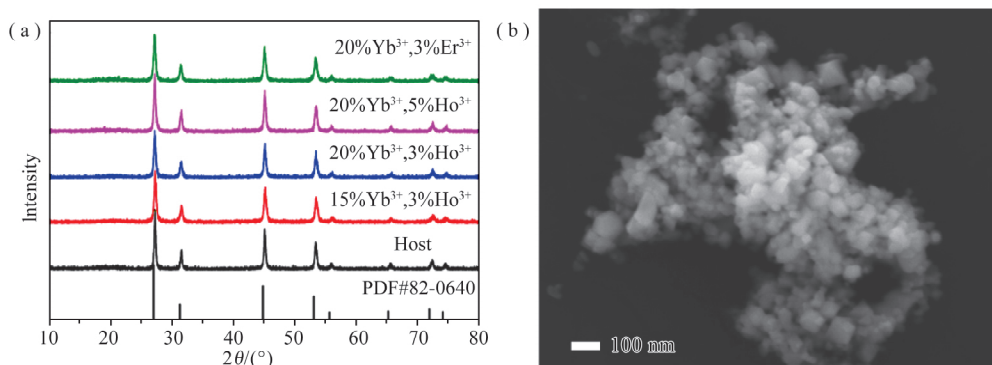


图 1 (a) Sr_2LuF_7 基质及 Sr_2LuF_7 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 谱图;(b) Sr_2LuF_7 基质的 SEM 图

为进一步观察 Sr_2LuF_7 基质的晶体结构,对其进行了 TEM 测试,结果如图 2 所示。图 2 表明纳米颗粒样品没有规则,平均直径约为 40 nm,与图 1(b)中 SEM 测试结果基本一致。图 2 的 HRTEM 显示晶面间距为 0.33 nm,对应于 Sr_2LuF_7 基质的(111)晶面。清晰的晶格条纹说明材料结晶良好,高的结晶度有利于荧光粉材料获得优良的荧光性质。

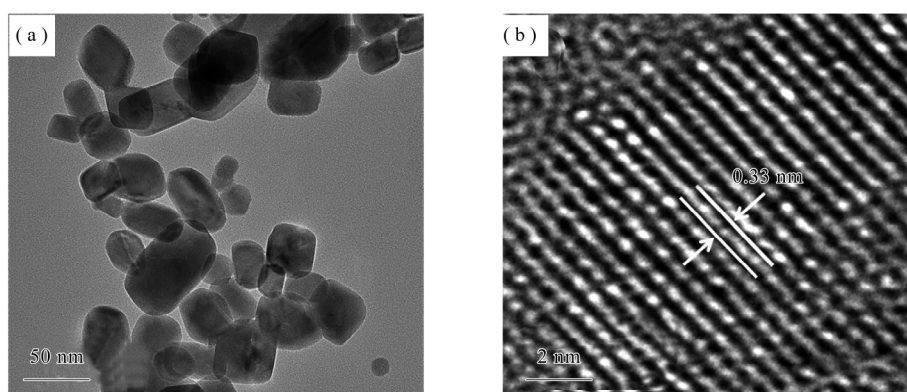


图 2 (a) Sr_2LuF_7 基质的 TEM 图和(b)其选定区域的 HRTEM 图

3.2 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 的上转换发光性质

图 3 展示的是掺杂了不同浓度 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 的 Sr_2LuF_7 荧光粉在近红外 980 nm 光源激发下得到的上转换发射光谱。从图中可以发现,不论 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子的掺杂浓度改变为多少,荧光粉的发射峰都只出现了 540 nm 和 644 nm 两个位置,区别只在于发射强度的大小,因此我们可以通过改变掺杂离子的浓度,找出最佳的发光掺杂比。而位于 540 nm 的绿光发射和 644 nm 的红光发射都属于 Ho^{3+} 的特征发射峰,分别对应于 Ho^{3+} 的 $^5\text{S}_2-^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{F}_5-^5\text{I}_8$ 的能级辐射跃迁,由于绿光发射与红光发射的强度接近,因此 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉呈现的显色是黄色。图 3(a)显示的是在保持 Yb^{3+} 浓度为 20% 的情况下,随着不断增加 Ho^{3+} 的浓度,样品的发光强度开始是增强的,若继续增加,只使得荧光强度减小,结果表明在 Ho^{3+} 掺杂浓度为 3% 时发光强度达到最大。同样,图 3(b)中显示了在控制 Ho^{3+} 浓度为 3% 时,不断增加 Yb^{3+} 的浓度,样品的发射强度起先是增强的,但当 Yb^{3+} 浓度达到 20% 后,若继续增加 Yb^{3+} 浓度,发射强度则开始降低,因此 Yb^{3+} 的最佳掺杂浓度为 20%。在这两组实验中,都出现了荧光强度先增加后减小的现象,这是由于浓度猝灭的影响,进一步验证了 Yb^{3+} 与 Ho^{3+} 之间存在有效的能量传递现象。通过改变掺杂离子的浓度,我们得到了基于 Sr_2LuF_7 基质关于 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 的最佳掺杂浓度分别为 20%, 3%。

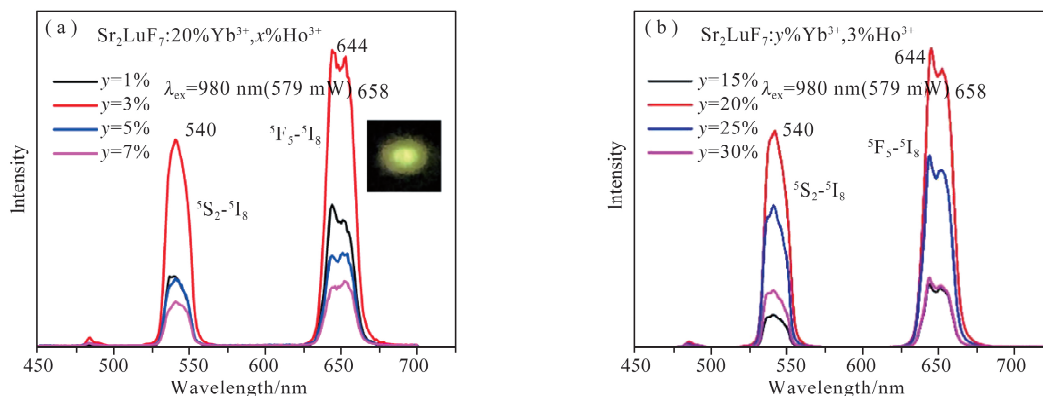


图 3 (a) $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, x\% \text{Ho}^{3+}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) 荧光粉和 (b) $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: y\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Ho}^{3+}$ ($y=0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) 荧光粉的上转换发射光谱图

3.3 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Ho}^{3+}$ 的上转换发光机制

根据上转换发光机制,样品的发射强度与泵浦功率之间存在一定的联系,关系式为^[21] $I_{\text{UC}} \propto P_{\text{pump}}^n$, 式中的 I_{UC} 代表的是样品的发射积分强度, P 表示泵浦功率, n 表示上转换过程中所需要的泵浦光子数^[22]。如图 4 (a) 所示,我们探究了 Sr_2LuF_7 共掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 样品的上转换发射强度随泵浦功率变化关系,可以看到随着泵浦功率的不断增大,样品的荧光强度也不断增强且荧光峰位置不变。随后将不同泵浦功率下得到的在 544 nm 及 644 nm 处的荧光积分强度分别取对数与泵浦功率的对数进行线性拟合得到两条拟合直线,该直线的斜率即为 n 值。如图 4(b) 中,540 nm 处的绿光发射 n 值及 644 nm 处的红光发射 n 值分别为 1.585 和 1.654,都与 2 相近,证明在 Sr_2LuF_7 基质中 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺上转换发光为双光子过程。

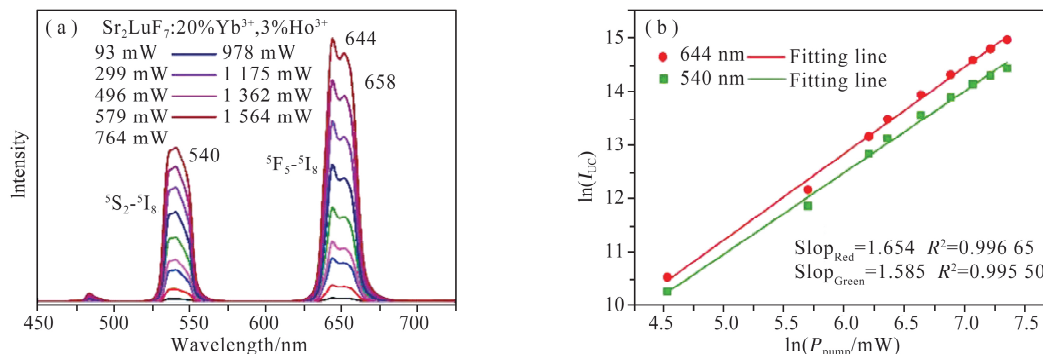


图 4 (a) 不同激发功率下的 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Ho}^{3+}$ 的发射光谱图; (b) 激发功率与发射峰强度的关系图

$\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的上转换机制为能量转移上转换(ETU)^[23], 其中具体的传递过程如图5所示。 Yb^{3+} 离子受到 980 nm 近红外光的激发后, 从基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁至 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级, 处于激发态的 Yb^{3+} 不稳定, 随后通过能量传递和基态吸收的方式将能量传递给 Ho^{3+} , Ho^{3+} 接受来自 Yb^{3+} 的能量后从基态 $^5\text{I}_8$ 能级跃迁至 $^5\text{I}_6$ 能级, 在 $^5\text{I}_6$ 能级上的粒子再次收到来自 Yb^{3+} 的能量传递和激发态吸收, 一部分继续跃迁至更高的 $^5\text{S}_2$ 能级, 另一部分粒子经过无辐射跃迁后到较低的 $^5\text{I}_7$ 能级, 在 $^5\text{I}_7$ 上的粒子吸收能量再一次跃迁至较高的 $^5\text{F}_5$ 能级, 处于 540 nm 处的绿光发射和 644 nm 处的红光发射则是因由 $^5\text{F}_5$ 能级和 $^5\text{S}_2$ 能级上的粒子经过辐射跃迁回到基态时所发出的。

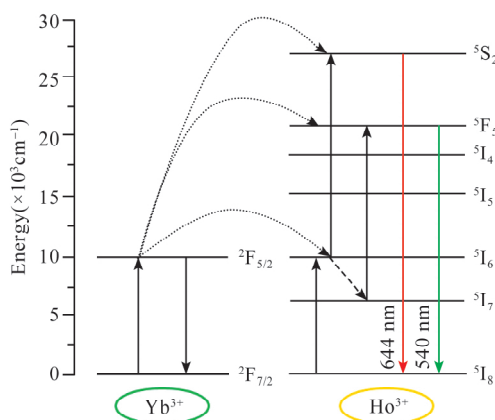


图5 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的上转换发射能量传递图

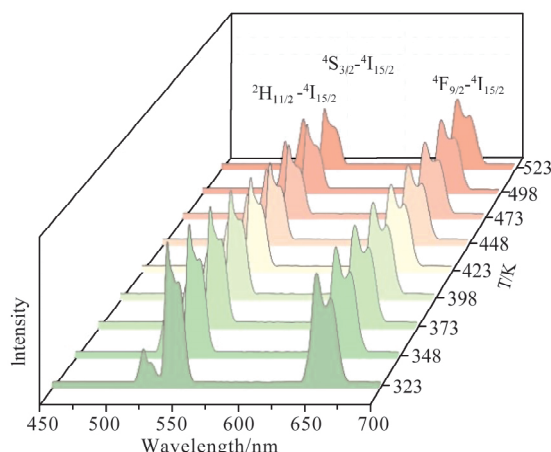


图6 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉在不同温度下的上转换发射图

3.4 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 的温度特性研究

Er^{3+} 是上转换纳米粒子中温度敏感特性研究的主要镧系离子, 这主要归因于它的一对热耦合能级, 并且其发射强度积分与温度有一定相关性。根据前面所得到的最佳掺杂浓度比, 此次我们探究了 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉对温度的敏感性, 判断其是否具有光学测温领域的应用潜力。图6显示的是在 323~523 K 温度范围内 $\text{Sr}_2\text{LuF}_7: 20\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的荧光发射谱图, 可以看到即使在不同温度下, 三个发射峰的位置都没有改变, 分别位于绿光区的 520 nm、540 nm 和红光区的 651 nm, 三个发射峰都属于 Er^{3+} 的特征发射峰, 分别对应于 $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 能级。随着温度的不断升高, 位于 540 nm 和 651 nm 处的发射峰强度不断减小, 这主要是由于温度升高后能级间的热耦合增强, 增加了非辐射弛豫和交叉弛豫的可能性, 而 520 nm 处的发射峰却不断增大。为进一步分析发射强度与温度的关系, 图7(a)展示了不同温度下 540 nm 和 651 nm 处的发射强度对比图, 可以看到虽然两个位置的发射峰强度都在下降, 但位于 540 nm 处的发射峰强度降低的要比 651 nm 处的快, 在 448 K 之后位于 651 nm 处的红光发射要比 540 nm 处的绿光发射强, 以此推断在 Sr_2LuF_7 基质中 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级对温度的敏感性比 $^4\text{F}_{9/2}$ 更强。

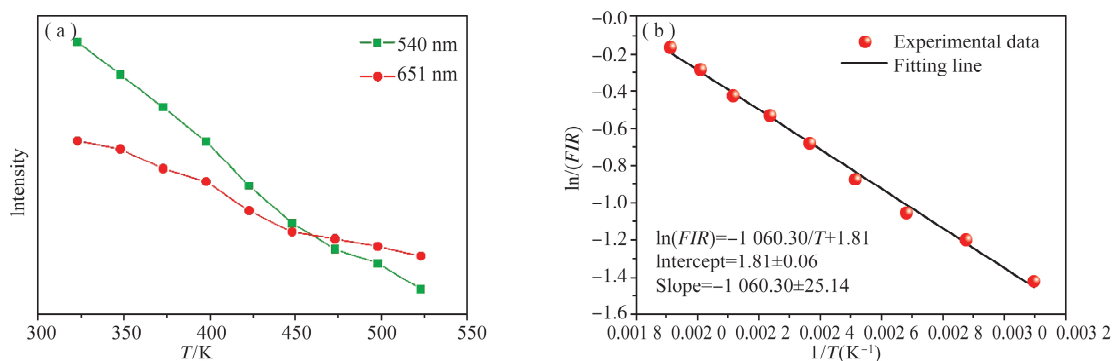


图7 (a) 不同温度下在 540 nm 和 651 nm 处发射峰强度对比图; (b) $\ln(\text{FIR})$ 与 K^{-1} 的线性拟合图

若我们只考虑 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两个热耦合能级与温度的关系, 在遵循玻尔兹曼分布规律的情况下, 520 nm

和 540 nm 的荧光强度比(FIR)可以表示为^[24,25]

$$FIR = \frac{I_H}{I_S} = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

式中 I_H 表示的 $^2H_{11/2}$ 能级的荧光积分强度, I_S 为 $^4S_{3/2}$ 能级的荧光积分强度, ΔE 表示两个热耦合能级之间的能级差, k_B 是玻尔兹曼常数。随后将荧光强度比(FIR)做对数后与绝对温度的倒数的关系进行线性拟合,可以更直观地观察到荧光强度比对温度的依赖关系,如图 7(b)所示,拟合直线的斜率约为 $-1\ 060.3$ 。

相对灵敏度(S_{rel})是判断一个材料的温度依赖性能最直接的表现。相对灵敏度与温度的关系式可以表示为^[26,27]

$$S_{rel} = \left| \frac{dFIR}{dT} \frac{1}{FIR} \right| = \frac{E}{k_B T^2} \circ \quad (2)$$

根据荧光强度比与温度的关系拟合直线所得到的斜率,将其代入上式,可以得到不同温度下的相对灵敏度,最后经由非线性拟合得到如图 8 所示的曲线,可以看到,在 323 K 时, $Sr_2LuF_7: 20\%Yb^{3+}, 3\%Er^{3+}$ 荧光粉的相对灵敏度达到最大,为 $1.016\% K^{-1}$ 。如表 1 所示, $NaBiF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 的灵敏度最大,在 303 K 时为 $1.24\% K^{-1}$, $NaLuF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 的灵敏度最小,在 303 K 时为 $0.52\% K^{-1}$, $CaWO_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 荧光粉在 300 K 时相对灵敏度达到最大,为 $1.009\% K^{-1}$,与本文中得到的结果最为接近。这表明 $Sr_2LuF_7: 20\%Yb^{3+}, 3\%Er^{3+}$ 作为氟化物,是一种非常具有潜力的光学测温材料,相比其他类型的上转换纳米粒子材料,也具有优异的温度敏感性能。

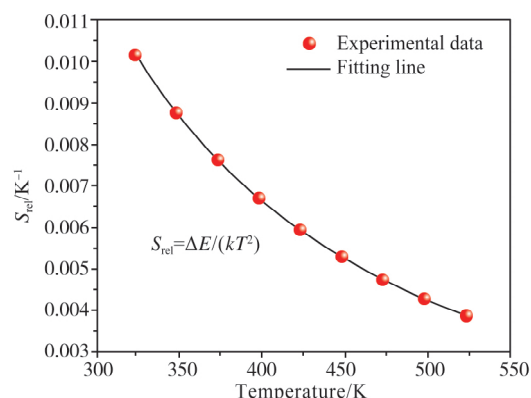


图 8 相对灵敏度 S_{rel} 与温度的非线性拟合图

表 1 不同基质荧光材料共掺 Yb^{3+}/Er^{3+} 的相对灵敏度比较

基质材料	T_{max}/K	$S_{Rmax}(\%K^{-1})$	参考文献
$Sr_2LuF_7: Yb^{3+}/Er^{3+}$	323	1.016	本工作
$NaLuF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$	303	0.520	[28]
$YVO_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$	300	0.860	[29]
$BaMoO_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$	303	0.951	[30]
$CaWO_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$	300	1.009	[31]
$NaY(MoO_4)_2: Yb^{3+}/Er^{3+}$	303	1.071	[32]
$GdVO_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$	307	1.110	[33]
$NaGdF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$	298	1.120	[34]
$NaBiF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$	303	1.240	[35]

4 结论

本文采用的无模板的简易一步水热法成功合成出了 $Sr_2LuF_7: 20\%Yb^{3+}, x\%Ho^{3+}$ ($x=1, 3, 5, 7$), $Sr_2LuF_7: y\%Yb^{3+}, 3\%Ho^{3+}$ ($y=15, 20, 25, 30$), $Sr_2LuF_7: 20\%Yb^{3+}, 3\%Er^{3+}$ 一系列荧光粉,并通过 XRD 谱图验证分析了其结构物相。通过调节掺杂离子的浓度,得到了在 Sr_2LuF_7 基质中的最佳掺杂浓度分别为 $20\%Yb^{3+}$ 和 $3\%Ho^{3+}$,随后通过调节泵浦功率,验证了在 Sr_2LuF_7 基质中 Yb^{3+}/Ho^{3+} 共掺体系是一个双光子过程,并分析了 Yb^{3+}/Ho^{3+} 能量传递的过程。最后探究了 $Sr_2LuF_7: 20\%Yb^{3+}, 3\%Er^{3+}$ 荧光粉的温度敏感性能,在 323~523 K 温度区间内,540 nm 和 651 nm 处的发射峰强度逐渐减小,520 nm 处发射峰强度逐渐增大,且 I_H 与 I_S 的荧光强度比随着温度的升高逐渐减小,最后分析了 $Sr_2LuF_7: 20\%Yb^{3+}, 3\%Er^{3+}$ 的相对灵敏度,在 323 K 时达到最大,为 $1.016\% K^{-1}$,证明 $Sr_2LuF_7: 20\%Yb^{3+}, 3\%Er^{3+}$ 荧光粉是一种优异的光学测温材料。

参 考 文 献

- [1] XU W, ZHANG Z, CAO W. Excellent optical thermometry based on short wavelength upconversion emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CaWO_4 [J]. Optics Letters, 2012, 37(23): 4865-4867.
- [2] DONG B, CAO B, HE Y, et al. Temperature sensing and in vivo imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides [J]. Advanced Materials, 2012, 24(15): 1987-1993.
- [3] XU W, GAO X, ZHENG L, et al. An optical temperature sensor based on the upconversion luminescence from $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramic [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2012, 173: 250-253.
- [4] JIANG G, WEI X, ZHOU S, et al. Neodymium doped lanthanum oxysulfide as optical temperature sensors [J]. Journal of Luminescence, 2014, 152: 156-159.
- [5] VETRONE F, NACCACHE R, ZAMARRON A, et al. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers [J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3254-3258.
- [6] YANG S, XING W, HONG C H, et al. Effects of Sm^{3+} doping on the temperature-dependent fluorescence intensity ratio of Er^{3+} , Sm^{3+} co-doped-yttria stabilized zirconia [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 536: 161-165.
- [7] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(8): 4743-4756.
- [8] CHEN C, LIU J, CHEN Y, et al. Sub-10 nm Sr_2LuF_7 : $\text{Yb}/\text{Er}@ \text{Sr}_2\text{GdF}_7@ \text{SrF}_2$ up-conversion nanocrystals for up-conversion luminescence-magnetic resonance-computed tomography trimodal bioimaging [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(7): 5748-5756.
- [9] LIU Z, CHEN D. Color tunable upconversion luminescence and optical thermometry properties of mixed Gd_2O_3 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles prepared via laser ablation in liquid [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(12): 9321-9327.
- [10] TONG L, LI X, ZHANG J, et al. NaYF_4 : $\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}@ \text{NaYF}_4$: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ core-shell structured nanocalorifier with optical temperature probe [J]. Optics express, 2017, 25(14): 16047-16058.
- [11] XU W, LI D, HAO H, et al. Optical thermometry through infrared excited green upconversion in monoclinic phase $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphor [J]. Optical Materials, 2018, 78: 8-14.
- [12] CAO J, HU F, CHEN L, et al. Wide-range thermometry based on green up-conversion luminescence of K_3LuF_6 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ bulk oxyfluoride glass ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(5): 2108-2115.
- [13] SOLANKI P, REID M, BALABHADRA S, et al. Upconversion thermometry using $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped KY_3F_{10} nanoparticles [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(6): 5696-5706.
- [14] FERREIRA M, SOUSA K, MASSAROTTO W, et al. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped GdVO_4 obtained by the non-hydrolytic sol-gel route and potential application as up-conversion thermometer [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2021, 32(2): 376-384.
- [15] LIU Q, SUN Y, YANG T, et al. Sub-10-nm hexagonal lanthanide-doped NaLuF_4 upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging in vivo [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(43): 17122-17125.
- [16] LIU J, LI N, WU R, et al. Sub-5-nm lanthanide-doped $\text{ZrO}_2@ \text{NaYF}_4$ nanodots as efficient upconverting probes for rapid scanning microscopy and aptamer-mediated bioimaging [J]. Optical Materials Express, 2015, 5(8): 1759-1771.
- [17] DANIEL J, SOLÉ G J. Fluorescent nanothermometers for intracellular thermal sensing [J]. Nanomedicine (London, England), 2014, 9(7): 1047-1062.
- [18] MA M, XU C, LI X, et al. Multicolor upconversion emission of dispersed ultrasmall cubic Sr_2LuF_7 nanocrystals synthesized by a solvothermal process [J]. Journal of Luminescence, 2013, 134: 718-723.
- [19] CHEN D, YU Y, HUANG F, et al. Modifying the size and shape of monodisperse bifunctional alkaline-earth fluoride nanocrystals through lanthanide doping [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(29): 9976-9978.
- [20] GRZYB T, PRZYBYLSKA D. Formation mechanism, structural, and upconversion properties of alkaline rare-earth fluoride nanocrystals doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ions [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(11): 6410-6420.
- [21] LI K, ZHU D, LIAN H. Up-conversion luminescence and optical temperature sensing properties in novel $\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3$: Yb^{3+} , Er^{3+} materials for temperature sensors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 816: 152554.
- [22] WU X, TIAN L, LU Q, et al. Red up-conversion emission in $\alpha\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$: Er^{3+} films made by electrodeposition [J]. RSC Advances, 2015, 5(62): 50312-50315.
- [23] ZHOU T, LUO R, LI Y, et al. Yb^{3+} , Tm^{3+} co-doped $\beta\text{-NaY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$ ($0 \leq x \leq 1.00$) microcrystals: hydrothermal synthesis, evolution of microstructures and upconversion luminescence properties [J]. Journal of Luminescence, 2019, 211: 363-374.

- [24] LIU L, CHENG L, CHEN B, et al. Dependence of optical temperature sensing and photo-thermal conversion on particle size and excitation wavelength in β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 741: 927-936.
- [25] 王祺, 廖金生, 郭江飞, 等. 水热合成 LuF₃:Yb³⁺, Er³⁺ 微晶及其上转换发射与温度传感特性 [J]. 无机化学学报, 2018, 34(3): 579-588.
- [26] CHEN W, HU F, WEI R, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm³⁺ doped transparent Sr₂YF₇ glass ceramics [J]. Journal of Luminescence, 2017, 192: 303-309.
- [27] KSHETRI Y, REGMI C, CHAUDHARY B, et al. BiVO₄ ceramics for high-sensitivity and high-temperature optical thermometry [J]. Journal of Luminescence, 2021, 230: 117739.
- [28] ZHENG K, SONG W, HE G, et al. Five-photon UV upconversion emissions of Er³⁺ for temperature sensing [J]. Optics Express, 2015, 23(6): 7653-7658.
- [29] MAHATA M, KUMAR K, RAI V. Er³⁺-Yb³⁺ doped vanadate nanocrystals: A highly sensitive thermographic phosphor and its optical nanoheater behavior [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 209: 775-780.
- [30] SONI A, KUMARI A, RAI V. Optical investigation in shuttle like BaMoO₄: Er³⁺-Yb³⁺ phosphor in display and temperature sensing [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 216: 64-71.
- [31] CHENG X, YANG K, WANG J, et al. Up-conversion luminescence and optical temperature sensing behaviour of Yb³⁺/Er³⁺ codoped CaWO₄ material [J]. Optical Materials, 2016, 58: 449-453.
- [32] YANG X, FU Z, YANG Y, et al. Optical temperature sensing behavior of high-efficiency upconversion: Er³⁺-Yb³⁺ co-doped NaY(MoO₄)₂ phosphor [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(8): 2595-2600.
- [33] GAVRILOVIĆ T, JOVANOVIĆ D, LOJPUR V, et al. Multifunctional Eu³⁺- and Er³⁺/Yb³⁺-doped GdVO₄ nanoparticles synthesized by reverse micelle method [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4209.
- [34] MIKALAUSKAITE I, PLECKAITYTE G, SKAPAS M, et al. Emission spectra tuning of upconverting NaGdF₄: 20% Yb, 2% Er nanoparticles by Cr³⁺ co-doping for optical temperature sensing [J]. Journal of Luminescence, 2019, 213: 210-217.
- [35] DU P, LUO L, HUANG X, et al. Ultrafast synthesis of bifunctional Er³⁺/Yb³⁺-codoped NaBiF₄ upconverting nanoparticles for nano-thermometer and optical heater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514: 172-181.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 34 页)

- [18] LI T, WANG X, JIN Z. MoC quantum dots modified by CeO₂ dispersed in ultra-thin carbon films for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Molecular Catalysis, 2021, 513: 111829.
- [19] CHEN P, LIU F, DING H, et al. Porous double-shell CdS@C₃N₄ octahedron derived by in situ supramolecular self-assembly for enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 252: 33-40.
- [20] JIANG J, XIONG Z, WANG H, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄/g-C₃N₄ isotype step-scheme heterojunction for photocatalytic H₂ evolution [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 108: 15-24.
- [21] HU X, SONG J, ZHENG S, et al. Insight into the defective sites of TiO₂/sepiolite composite on formaldehyde removal and H₂ evolution [J]. Materials Today Energy, 2022, 24: 100932.
- [22] Liuyang Zhang, Jianjun Zhang, Huogen Yu, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2107668.
- [23] LI T, ZHANG L, WANG X, et al. Design and synthesis of phosphating bimetallic CeCo-MOF for substantially improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10: 8750-8761.
- [24] LIU P, RODRIGUEZ J A. Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe]hydrogenase to the Ni₂P(001) surface: the importance of ensemble effect[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 14871-14878.
- [25] LI Q MENG H, YU J, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen-production performance of graphene-Zn_xCd_{1-x}S composites by using an organic S source[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20: 1176-1185.

(责任编辑:蒲锡鹏)