

文章编号 1672-6634(2024)02-0042-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023050009

Yb³⁺/Ho³⁺ 共掺杂 Sc₂W₃O₁₂ 荧光粉的上转换发光和温度传感特性

杜慧敏, 杨 骏, 胡珊珊

(西南大学 化学化工学院, 重庆 北碚 400715)

摘 要 利用水热法结合煅烧制备 Sc₂W₃O₁₂: Yb³⁺/Ho³⁺ 荧光粉, 用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和荧光光谱仪对样品进行表征。在 980 nm 的激光激发下, Sc₂W₃O₁₂: Yb³⁺/Ho³⁺ 表现出了 542、657 和 752 nm 三个特征峰, 分别对应于 Ho³⁺ 的 ⁵F₄/⁵S₂—⁵I₈, ⁵F₅—⁵I₈ 和 ⁵F₄/⁵S₂—⁵I₇ 能级跃迁, 分别发射出绿光、红光和弱红光。讨论了荧光粉的上转换发光机理, 得出绿色和红色上转换发射均为双光子过程。基于荧光强度比技术, 在 323~523 K 温度范围内研究了 ⁵F₄/⁵S₂ 与 ⁵F₅ 这对非热耦合能级的上转换发光强度与温度的关系, 得出在 523 K 时荧光粉的最大绝对灵敏度达到 1% K⁻¹, 结果表明 Sc₂W₃O₁₂: Yb³⁺/Ho³⁺ 荧光粉可以作为温度传感器的候选材料。

关键词 上转换发光; 能量传递; 荧光强度比; 温度传感器

中图分类号 0644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Upconversion Luminescence and Temperature Sensing Properties of Yb³⁺/Ho³⁺ Co-Doped Sc₂W₃O₁₂ Phosphors

DU Huimin, YANG Jun, HU Shanshan

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

Abstract Sc₂W₃O₁₂: Yb³⁺/Ho³⁺ phosphor was prepared by hydrothermal method combined with calcination. The samples were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and fluorescence spectrometer. Under 980 nm laser excitation, Sc₂W₃O₁₂: Yb³⁺/Ho³⁺ showed three characteristic peaks at 542, 657 and 752 nm, corresponding to the ⁵F₄/⁵S₂—⁵I₈, ⁵F₅—⁵I₈ and ⁵F₄/⁵S₂—⁵I₇ energy level transitions of Ho³⁺, respectively, emitting green, red and weak red light. The upconversion luminescence mechanism of the phosphor was discussed, and it was concluded that the green and red upconversion emissions are two-photon processes. Based on the fluorescence intensity ratio technique, the relationship between the upconversion luminescence intensity and temperature of the non-thermally coupled energy levels of ⁵F₄/⁵S₂ and ⁵F₅ was studied in the temperature range of 323~523 K. The maximum absolute sensitivity of the phosphor reached 1% K⁻¹ at 523 K. The results show that Sc₂W₃O₁₂: Yb³⁺/Ho³⁺ phosphor can be

收稿日期: 2023-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(52172154)资助

通信作者: 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.

used as a candidate material for temperature sensors.

Key words upconversion luminescence; energy transfer; fluorescence intensity ratio; temperature sensor

0 引言

自Auzel在20世纪60年代发现稀土离子上转换以来,镧系掺杂的上转换发光材料一直深受人们广泛的关注,它可以吸收多个低能量的光子将近红外光转换为可见光从而发射出高能量的光子,本质上是一种反Stokes发光^[1-3]。由于稀土离子的特殊性质,使得上转换发光材料在很多领域都有潜在的应用,包括防伪^[4, 5]、光热治疗^[6]、温度传感器^[7-9]和太阳能电池^[10, 11]等。

温度是热力学的基本参数之一,所以如何对温度进行精准测量非常重要。通常,会将温度计与物体接触,根据液体或物体膨胀的原理来获得物体表面的温度,这被称为接触式测温。但该方法限制了其在活细胞以及电磁环境恶劣等情况的应用。与这种传统的温度传感器不同的是,稀土离子掺杂的荧光粉温度传感器的发光特性会随温度而变化,表现为稀土离子两个相邻能级间荧光强度比的变化^[12-14],从而可以通过检测这两个相邻能级发光特性的变化,非侵入地感知温度,这能够降低周围环境和其他条件的干扰,克服了传统接触式温度计的许多缺点^[15]。这种温度计测量的方法分为上转换和下转换两种方式,其中上转换发光材料的激发光源为980 nm的近红外光,具有穿透深度大、生物损害小等优点,能够确定生物系统的温度,低至单细胞水平,在生物医学领域具有很大的优势^[16]。

材料的测温灵敏度受到很多因素的影响,为了探究这些因素对温度传感能力影响的内在机制,从而实现高灵敏度的测温技术,研究人员已经做出了很多努力。有文献报道,上转换发光材料的荧光性质一般取决于稀土离子周围的局域对称性、基质的声子能量、晶体场强度以及晶体结构,所以选择合适的基质材料来研究温度传感性能是很有必要的。根据晶格弛豫理论,氟化物的声子能量比较低,合成方法简单,具有较好的上转换发光效率和发光强度,是比较有前途的材料^[17]。但是,氟化物的物理、化学和热稳定性较差,而且还具有一定的毒性,这些性质都限制了氟化物的实际应用,不是温度传感器的理想选择,所以选择其他基质材料代替氟化物是很有必要的。因此,具有一些性能稳定的钨酸盐受到了广泛的关注。此外,选择合适的发光中心离子也是有必要的。作为17种稀土离子之一的Ho³⁺,具有丰富的能级、长寿命激发态以及良好的化学稳定性,很容易被红外光激发,通过⁵F₄/⁵S₂—⁵I₈和⁵F₅—⁵I₈能级跃迁能够发射出绿光和红光,是上转换发光材料中常用的激活剂^[18]。同时Yb³⁺在近红外(950~1 000 nm)具有较大的吸收截面,通常作为敏化剂与激活剂共同掺杂在基质材料中,通过Yb³⁺到Ho³⁺的能量传递来提高Ho³⁺的上转换发光强度,克服了Ho³⁺吸收截面小的难题。据我们所知,目前还没有相关文献报道Yb³⁺/Ho³⁺掺杂Sc₂W₃O₁₂荧光粉的上转换发光性质与温敏探究。

采用水热法与进一步高温煅烧法合成Yb³⁺/Ho³⁺掺杂的Sc₂W₃O₁₂荧光粉,研究了泵浦功率对上转换发光性能的影响及能量传递机理,详细探讨Ho³⁺的⁵F₄/⁵S₂能级与⁵F₅能级在不同温度下的温度敏感性。

1 实验部分

1.1 实验原料

氧化钪(Sc₂O₃)、氧化镱(Yb₂O₃)及氧化钬(Ho₂O₃)均购自赣州广力高新技术材料有限公司,纯度均为99.99%。钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)购自阿拉丁公司,硝酸(HNO₃)和无水乙醇(C₂H₅OH)购自重庆市钛新化工有限公司,纯度均为分析纯。

1.2 Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺荧光粉的制备

将适量稀土氧化物用稀硝酸分别在烧杯中进行溶解,设置磁力搅拌器的温度为200℃,待粉末完全溶解后继续加热,直到溶液的pH值为中性。将溶液转移到容量瓶中定容,得到浓度均为1 mol/L的Sc(NO₃)₃、Yb(NO₃)₃和Ho(NO₃)₃溶液。

Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺荧光粉的制备步骤如:首先在50 mL的烧杯中加入30 mL去离子水,然

后依次加入 920 μL 的 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、50 μL 的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 30 μL 的 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,搅拌 30 min。接着称取 0.494 8 g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入烧杯中,搅拌 30 min。将所得悬浮液转移至水热反应釜中,在 200 $^\circ\text{C}$ 下反应 24 h。反应结束后用蒸馏水和无水乙醇对产物进行多次离心洗涤处理,然后在 60 $^\circ\text{C}$ 下烘干。将烘干的样品研磨后,在马弗炉中 800 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h,即得到白色的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+},3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉。

1.3 性质表征

使用 X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相结构进行表征,具体的测试参数为:Cu 靶,加速电压为 36 kV,电流为 20 mA,测试的角度范围为 $10^\circ \sim 40^\circ$,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$;使用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行测试;采用 980 nm 的激光器作为激发光源,使用 Perkin Elmer LS55 荧光光谱仪对样品的上转换发光进行测试;样品的温度由温控仪(TAP-02)控制。

2 结果和讨论

2.1 物相和形貌

X 射线粉末衍射是表征材料晶体结构和相纯度的重要方法,图 1(a)为 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 基质及掺杂 5% Yb^{3+} , 3% Ho^{3+} 荧光粉的 XRD 图。从图中可以看出,所有样品的衍射峰都能和斜方晶系 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 标准卡片(JCPDS No. 21-1065)很好地吻合,且衍射峰比较尖锐,表明所得样品的结晶度比较高。由于 Yb^{3+} ($r=0.0868\text{ nm}$)、 Ho^{3+} ($r=0.0905\text{ nm}$)及 Sc^{3+} ($r=0.075\text{ nm}$)具有相同的电荷和相似的离子半径^[19, 20],因此 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 可以进入晶格并占据 Sc^{3+} 的位置。图 1(a)中的插图展示了衍射角在 $21.85^\circ \sim 22.41^\circ$ 区间的局部放大图,与 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 基质相比, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 掺杂荧光粉的(103)晶面的衍射峰会向低角度偏移,这是因为 $r(\text{Ho}^{3+}) > r(\text{Yb}^{3+}) > r(\text{Sc}^{3+})$,根据 Bragg 方程^[21] $2d \sin \theta = n\lambda$ (其中 d 为晶面间距, θ 为入射射线与晶面的夹角, n 为整数, λ 为入射 X 射线的波长),可以推断出 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 的掺杂会使晶面间距 d 增大,进而导致 θ 值减小,这也证明了 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 成功掺入 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的晶格中。如图 1(b)所示,用场发射扫描电子显微镜对 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+},3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的形貌进行了分析,可以看出晶体形貌由颗粒组成,平均粒径约为 0.75 μm 。为了进一步研究 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+},3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的元素组成,图 1(c)给出了样品的能量色散谱图(EDS),可以看出样品中含有 Sc、W、O、Yb 和 Ho 四种元素,再一次证明了 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 成功掺杂到了 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 基质中。

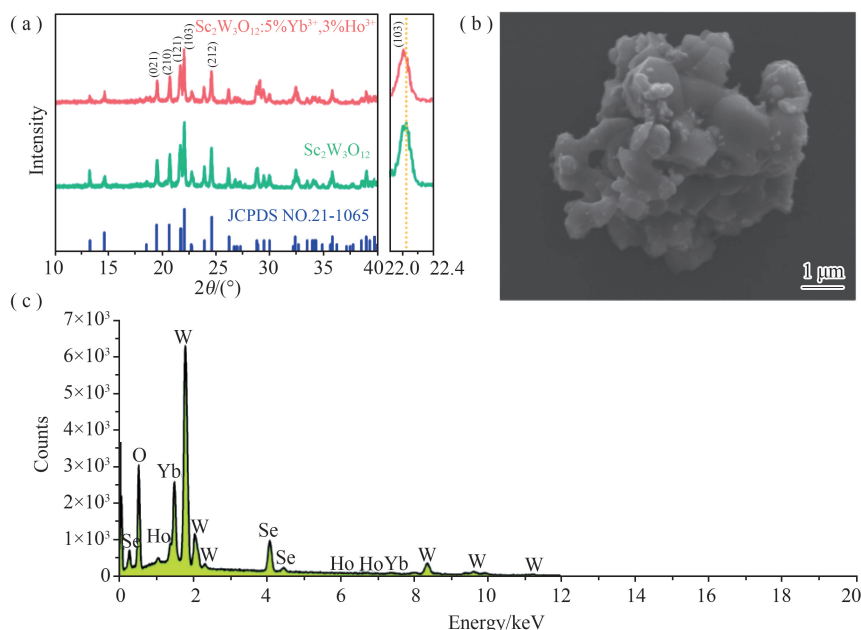


图 1 (a) $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 基质与 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+},3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图及放大的(103)晶面衍射峰的 XRD 图; $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+},3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的(b)SEM 图及(c)EDS 能谱图

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ host, $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+},3\%\text{Ho}^{3+}$ phosphor and their enlarged (103) crystal planes; (b) SEM image and (c) EDS pattern of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+},3\%\text{Ho}^{3+}$ phosphor

2.2 上转换发光性质

通过前期系列对比实验,发现掺杂浓度为5%Yb³⁺和3%Ho³⁺时荧光粉具有最大的荧光强度,所以选择此掺杂浓度的荧光粉作为研究对象。在980 nm激光激发下测试了Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺荧光粉的上转换发射光谱,如图2(a)所示。设置泵浦激光的功率密度为1.5 W/cm²,波长范围为400~800 nm。从光谱图可知,荧光粉具有绿光区、红光区和近红外区三个发射带。其中524~576 nm为绿光区,对应于Ho³⁺的⁵F₄/⁵S₂—⁵I₈能级跃迁;624~689 nm为红光区,对应于Ho³⁺的⁵F₅—⁵I₈能级跃迁;736~765 nm为近红外区,对应于Ho³⁺的⁵F₄/⁵S₂—⁵I₇能级跃迁。绿光区、红光区和近红外区的主发射峰分别位于542、657和752 nm处。在980 nm激光激发下Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺荧光粉的发光效果如图2(b)所示,显示为绿光和红光的混合而成的一种黄绿色荧光,通过在CIE-1931软件中分析,得到其色坐标为(0.362 1, 0.625 9)。

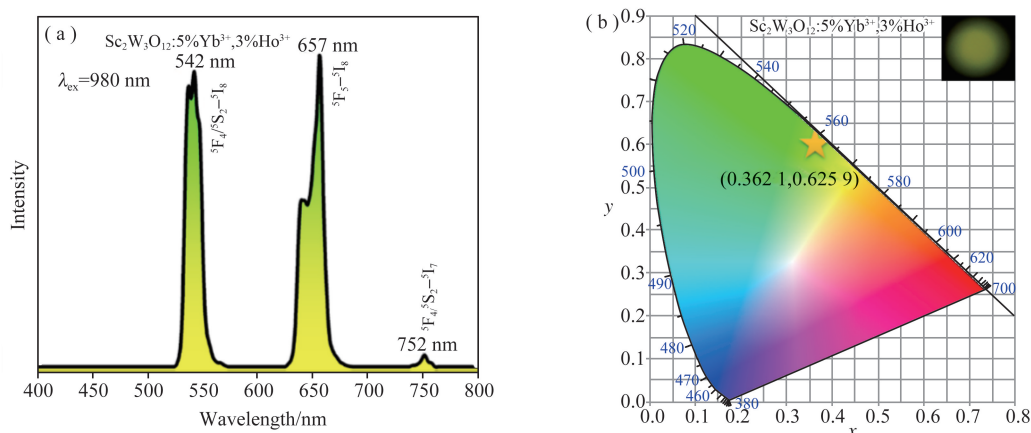


图2 (a)在980 nm激光激发下Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺荧光粉的上转换发射光谱;

(b)Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺荧光粉的色坐标及实际发光照片

Fig. 2 (a) Upconversion fluorescence spectra of Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺ phosphor under 980 nm laser excitation;

(b) color coordinates and luminescent photos of Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺ phosphor

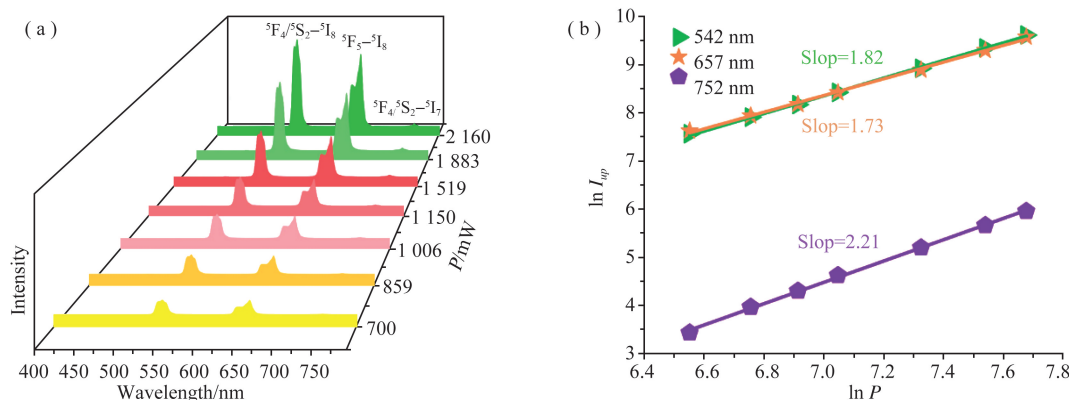


图3 Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺荧光粉(a)在不同泵浦功率下的上转换发射光谱和(b)⁵F₄/⁵S₂—⁵I₈(542 nm)、⁵F₅—⁵I₈(657 nm)及⁵F₄/⁵S₂—⁵I₇(752 nm)能级跃迁的发光强度对980 nm激光功率的依赖关系

Fig. 3 (a) Upconversion luminescence emission spectra of Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺ phosphor at different pump powers;

(b) pump power dependence of the UC fluorescence intensity for the ⁵F₄/⁵S₂—⁵I₈(542 nm),

⁵F₅—⁵I₈(657 nm) and ⁵F₄—⁵I₇(752 nm) transitions

2.3 上转换发光机制

图3(a)为在不同泵浦功率下Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺,3%Ho³⁺荧光粉的上转换发射光谱,所有测试均在常温下进行。结果显示,荧光粉的发光强度随着泵浦功率的增大而增强。上转换发光强度与激发功率的关系可用公式(1)表示^[22]

$$I_{\text{up}} \propto P^n, \quad (1)$$

式中 I_{up} 是上转换发光强度, P 是泵浦功率, n 是每发射一个光子的过程中所需要吸收的光子数。对公式(1)两边同时取对数, 以 $\ln P$ 为横坐标, $\ln I_{\text{up}}$ 为纵坐标进行拟合。如图 3(b) 所示, 542、657 和 752 nm 处的 n 值分别为 1.82、1.73 和 2.21, 其值都接近于 2, 说明 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的绿色和红色上转换发光都是双光子过程。

图 4 给出了 $5\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Ho}^{3+}$ 掺杂 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉的上转换能级图, 刚开始 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 都处在基态能级, 在 980 nm 的激光激发下 Yb^{3+} 从基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁到 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级。由于高能态不稳定, 处在 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级上的 Yb^{3+} 会通过能量传递过程(ET1)将能量传递给处于基态 $^5\text{I}_8$ 能级上的 Ho^{3+} , 使其跃迁到激发态 $^5\text{I}_6$ 能级。同时, Yb^{3+} 自身也回到基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级, 这种能量传递是连续发生的。然后, 处于 $^5\text{I}_6$ 能级上的少部分 Ho^{3+} 继续吸收 Yb^{3+} 传递的能量, 通过能量传递过程(ET3)被激发到 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$ 能级, 然后发生 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 - ^5\text{I}_8$ 与 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 - ^5\text{I}_7$ 的辐射跃迁, 产生峰值位于 542 nm 处的绿光发射和 752 nm 处的近红外光发射。另外, 由于 $^5\text{I}_6$ 能级上 Ho^{3+} 的寿命较短, 处于 $^5\text{I}_6$ 能级上的 Ho^{3+} 会发生无辐射弛豫(NR)到 $^5\text{I}_7$ 能级上, 位于 $^5\text{I}_7$ 能级上的 Ho^{3+} 通过吸收 Yb^{3+} 传递的能量被激发到 $^5\text{F}_5$ 能级上(ET2), 同时 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$ 能级上的 Ho^{3+} 也会经过无辐射弛豫(NR)到 $^5\text{F}_5$ 能级上, 在 $^5\text{F}_5 - ^5\text{I}_8$ 的辐射跃迁过程中会产生 657 nm 的红外光发射。

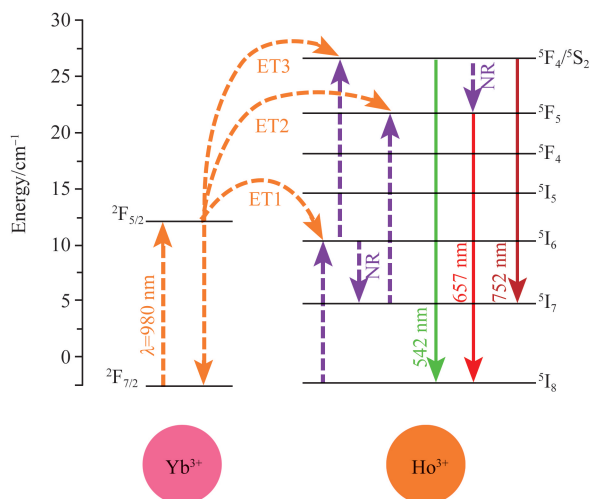


图 4 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的上转换能级图
Fig. 4 Schematic diagram of upconversion energy levels of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Ho}^{3+}$ phosphor

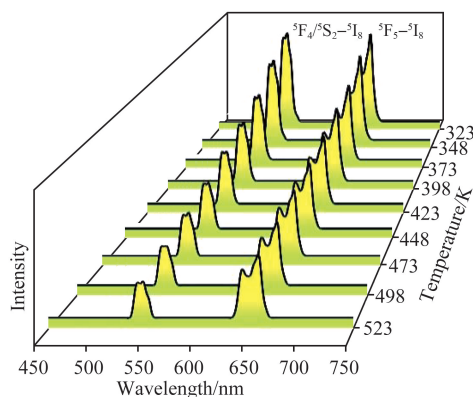


图 5 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉在温度范围为 323~523 K 的发射光谱图

Fig. 5 Upconversion fluorescence spectra of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Ho}^{3+}$ phosphor in the temperature range of 323~523 K

2.4 温度传感性能

为了探究 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:5\%\text{Yb}^{3+}, 3\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的温度传感特性, 在 980 nm 的激光激发下测试了 323~523 K 温度范围内的上转换发射光谱, 测试的泵浦功率密度为 1.5 W/cm^2 , 实验结果如图 5 所示。可以看出, 随着温度的升高, Ho^{3+} 在 542 nm ($^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 - ^5\text{I}_8$) 处的绿色与 657 nm ($^5\text{F}_5 - ^5\text{I}_8$) 处的红色上转换发射峰的位置基本不变, 而发射峰的强度变化趋势均为从强到弱, 这在图 6(a) 中可明显的观察到。这是因为在高温下晶格中的声子振动加强, 发生非辐射弛豫的几率也随之增加, 发生了温度猝灭^[23]。此外, 在图 6(a) 中还可以观察到, 542 nm 处的发射峰强度比 657 nm 处的发射峰强度随温度的升高下降更明显, 这可能是因为随着温度的升高使 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$ 能级到 $^5\text{F}_5$ 能级非辐射弛豫概率的增加, 同时温度的升高也会产生热激发促使 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$ 能级上的电子向更高的能级跃迁, 这两个能级对温度的不同响应为获得优异的温度灵敏度提供了有利的条件。基于这一特性, 可利用荧光强度比技术来探究其温度的传感行为, 计算了不同温度下红光区和绿光区的积分面积, 分别记为 I_R 和 I_G 。由于 Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$ 与 $^5\text{F}_5$ 这两个能级是一对非热耦合能级, 间距约为 3200 cm^{-1} , 所以可将两者的积分强度比值(FIR)与温度的关系用(2)式进行拟合^[24]

$$FIR = \frac{I_R}{I_G} = \frac{I_{657}}{I_{542}} = A + BT + CT^2 + DT^3, \quad (2)$$

式中 A 、 B 、 C 、 D 为常数, T 为绝对热力学温度。拟合结果如图 6(b) 所示, 从图中可以看出拟合效果较好。

为评估 Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺, 3%Ho³⁺ 荧光粉的温度传感性能, 计算了材料的绝对灵敏度 S_a , 公式为^[25]

$$S_a = \frac{dFIR}{dT} = B + 2CT + 3DT^2. \quad (3)$$

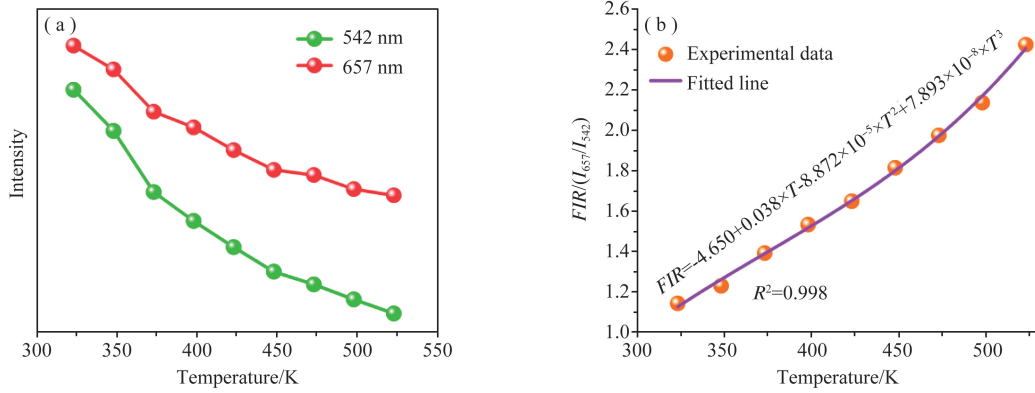


图 6 (a) Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺, 3%Ho³⁺ 荧光粉的绿色和红色上转换发光强度随温度变化的趋势; (b) FIR 与温度的关系

Fig. 6 (a) Trend of green and red upconversion fluorescence intensity with temperature for Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺, 3%Ho³⁺ phosphor; (b) relationship between FIR and temperature

将拟合得到的数据代入公式(3)中, 计算得到绝对灵敏度 S_a , 结果如图 7 所示。可以看出, 在所研究的温度范围内, 绝对灵敏度 S_a 随着温度的升高先减小后增大, 在 523 K 时取得最大值 1% K⁻¹, 这说明 Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺, 3%Ho³⁺ 荧光粉在温度传感方面具有一定的潜在应用。

2.5 CIE 色坐标分析

图 8(a) 为在 980 nm 激光激发下 Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺, 3%Ho³⁺ 荧光粉在 700~2 160 mW 泵浦功率下的色坐标图, 结果显示坐标值变化不大, 说明在不同泵浦功率下的荧光粉具有优异的稳定性。图 8(b) 是在温度 323、348、373、398、423、448、473、498 及 523 K 下的色坐标图, 对应的色坐标分别为 (0.370 2, 0.611 0)、(0.376 5, 0.602 6)、(0.388 8, 0.590 8)、(0.398 6, 0.581 1)、(0.406 1, 0.571 4)、(0.415 9, 0.559 8)、(0.425 4, 0.549 5)、(0.431 6, 0.536 3) 及 (0.447 1, 0.525 5)。可以看出, 随着温度的升高, 色坐标 x 值在逐渐增大, y 值在逐渐减小, 同时荧光粉的上转换发光颜色由黄绿色转变为黄色, 这个现象表明 Sc₂W₃O₁₂:5%Yb³⁺, 3%Ho³⁺ 荧光粉在 980 nm 激光激发下, 可通过改变温度有效调控上转换发光的颜色。

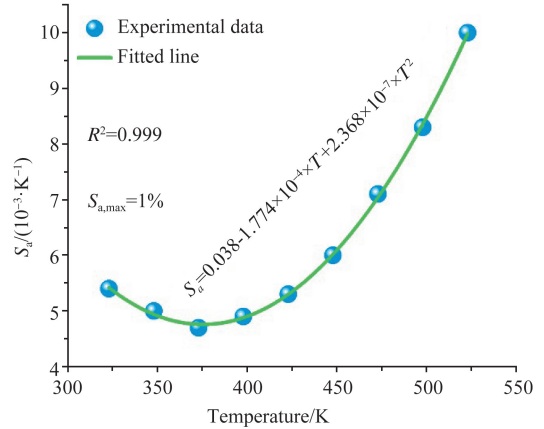


图 7 绝对灵敏度 S_a 与温度的关系

Fig. 7 Relationship between absolute sensitivity (S_a) and temperature

3 结论

通过水热法与进一步煅烧制备了 Sc₂W₃O₁₂:Yb³⁺/Ho³⁺ 上转换荧光粉, 在 980 nm 近红外光激发下, 上转换光谱在 400~800 nm 的波长范围内观察到了三个发射峰, 由 542 nm 处的绿光, 657 nm 处的红光和 752 nm 处的近红外光组成, 它们分别归属于 Ho³⁺ 的 ⁵F₄/⁵S₂→⁵I₈, ⁵F₅→⁵I₈ 和 ⁵F₄/⁵S₂→⁵I₇ 能级跃迁, 荧光粉发光颜色最终呈现黄绿色。基于荧光强度比技术, 在 323~523 K 温度范围内, 研究了 Ho³⁺ 的 ⁵F₄/⁵S₂

和 5F_5 这对非热耦合能级的温度传感性能,通过计算得出荧光粉的最大绝对灵敏度为 $1\% K^{-1}$,表明该荧光粉在温度传感领域具有较好的应用前景。

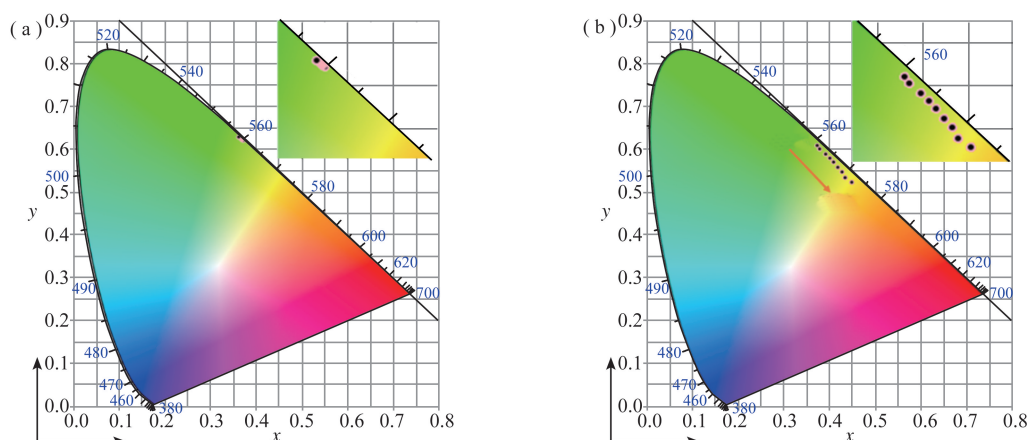


图8 $Sc_2W_3O_{12}:5\%Yb^{3+},3\%Ho^{3+}$ 荧光粉(a)在不同激发功率下的 CIE 色坐标图
及(b)在 323~523 K 温度范围内的 CIE 色坐标图

Fig. 8 Color coordinates of $Sc_2W_3O_{12}:5\%Yb^{3+},3\%Ho^{3+}$ phosphor under (a) different pump power of 700~2160 mW and (b) different temperature of 323~523 K

参 考 文 献

- [1] ZHANG C Y, WANG X Y, LI C, et al. Effect of Li ions on structure and spectroscopic properties of $NaY(WO_4)_2: Yb/Ho$ phosphor[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 24248-24256.
- [2] WANG X Y, ZHANG C Y, LI W B, et al. Effects of Nd ions on the fluorescence properties of $Ho: BaY_2F_8$ crystals in the wavelength range of 1-2.5 μm [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 221: 116927.
- [3] WU Y F S, LAI F Q, LIU B, et al. Energy transfer and cross-relaxation induced multicolor upconversion emissions in $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ doped double perovskite La_2ZnTiO_6 phosphors[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(2): 130-138.
- [4] JU D D, SONG F, ZHANG J, et al. Enhancing the emission color sensitivity of bulk microcrystals in response to excitation power density and NIR wavelength by introducing Li^+/Lu^{3+} for anti-counterfeiting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770: 1181-1188.
- [5] LEI L, CHEN D Q, LI C, et al. Inverse thermal quenching effect in lanthanide-doped upconversion nanocrystals for anti-counterfeiting[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(20): 5427-5433.
- [6] ZHU X J, FENG W, CHANG J, et al. Temperature-feedback upconversion nanocomposite for accurate photothermal therapy at facile temperature[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10437.
- [7] KSHETRI Y K, KAMIYAMA T, TORII S, et al. Electronic structure, thermodynamic stability and high-temperature sensing properties of $Er-\alpha-SiAlON$ ceramics[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 4952.
- [8] PAN Y X, LIN H, HONG R J, et al. $Yb, Ho: (La_{0.1}Y_{0.9})_2O_3$ ceramics for thermometric applications based on the upconversion emission[J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 238: 118293.
- [9] LIU S F, CUI J, JIA J J, et al. High sensitive $Ln^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ ($Ln^{3+}=Ho^{3+}, Er^{3+}$) tri-doped $Ba_3Y_4O_9$ upconverting optical thermometric materials based on diverse thermal response from non-thermally coupled energy levels[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 1-10.
- [10] KUMAR V, PANDEY A, SWAMI S K, et al. Synthesis and characterization of $Er^{3+}-Yb^{3+}$ doped ZnO upconversion nanoparticles for solar cell application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 766: 429-435.
- [11] HUANG X Y, HAN S Y, HUANG W, et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(1): 173-201.
- [12] SUOH, GUOC F, YANGZ, et al. Thermometric and optical heating bi-functional properties of upconversion phosphor $Ba_5Gd_8Zn_4O_{21}: Yb^{3+}/Tm^{3+}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7379-7385.
- [13] DONG B, HUA R N, CAO B S, et al. Size dependence of the upconverted luminescence of $NaYF_4: Er, Yb$ microspheres for use in ratio-

- metric thermometry[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(37): 20009-20012.
- [14] KOCHANOWICZ M, DOROSZ D, ZMOJDA J, et al. Influence of temperature on upconversion luminescence in tellurite glass co-doped with Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 151: 155-160.
- [15] MUKHOPADHYAY L, RAI V K. Investigation of photoluminescence properties, Judd-Ofelt analysis, luminescence nanothermometry and optical heating behaviour of Er³⁺/Eu³⁺/Yb³⁺: NaZnPO₄ nanophosphors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(15): 13122-13134.
- [16] JIA M C, CHEN X, SUN R R, et al. Lanthanide-based ratiometric luminescence nanothermometry[J]. *Nano Research*, 2023, 16(2): 2949-2967.
- [17] LI P, PENG Q, LI Y D. Dual-mode luminescent colloidal spheres from monodisperse rare-earth fluoride nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(19): 1945-1948.
- [18] GRIGORJEVAITE J, KATELNIKOVA A. Up-converting K₂Gd(PO₄)(WO₄): 20%Yb³⁺, Ho³⁺ phosphors for temperature sensing[J]. *Materials*, 2023, 16(3): 917-923.
- [19] ZUO Q H, LUO L H, YAO Y J. High dielectric, piezoelectric, upconversion photoluminescence and low-temperature sensing properties in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃: Ho/Yb ceramics[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(2): 970-975.
- [20] SI J Y, LIU N, SONG S Y, et al. Investigation on Eu/Tb activated photoluminescent properties of Li₃Sc(BO₃)₂ based phosphors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 719: 171-181.
- [21] ZHANG T Q, YANG W J, LI H B, et al. Enhanced red emission of Yb, Ho: NaYGd(WO₄)₂ phosphors by codoping Ce³⁺[J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 240: 118432.
- [22] LI L, XING F, ZHANG X R, et al. Emission enhancement and color modulation of Tm(Ho)/Yb codoped Gd₂(MoO₄)₃ thin films via the use of multilayered structure[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(7): 765-771.
- [23] DU P, LUO L H, YU J S. Low-temperature thermometry based on upconversion emission of Ho/Yb-codoped Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 73-77.
- [24] LIU R F, PAN Y, ZHANG J, et al. Upconversion of Yb³⁺/Ho³⁺ co-doped bismuth oxyfluoride and fluoride microcrystals for high-performance ratiometric luminescence thermometry[J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 258: 119791.
- [25] QIANG Q P, WANG Y H. Enhanced optical temperature sensing and upconversion emissions based on the Mn²⁺ codoped NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ nanophosphor[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(13): 5011-5019.

(责任编辑:蒲锡鹏)