

文章编号: 1000-7032(2022)02-0192-09

Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 荧光材料的上转换发光及其温度传感特性

周慧丽¹, 吴 锋², 张志宏², 张 雁², 叶林华^{1*}

(1. 浙江大学 物理系, 浙江 杭州 310027; 2. 中国航发四川燃气涡轮研究院, 四川 成都 610500)

摘要: 采用 CO₂ 激光区熔法制备了 Lu₂O₃:0.5% Er³⁺/x% Yb³⁺ (x = 1, 3, 5) 上转换荧光材料。X 射线衍射结果表明, 所制备的 Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 荧光材料具有纯 Lu₂O₃ 晶相。在 980 nm 激光激发下, 样品发出明亮的上转换荧光。光谱测试结果表明, 样品上转换荧光强度和荧光中绿光与红光比例随 Yb³⁺ 离子浓度改变, 当 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 离子浓度分别为 0.5% 和 3% 时, 样品上转换荧光强度最强。通过荧光强度比(FIR)技术研究了样品 Lu₂O₃:0.5% Er³⁺/3% Yb³⁺ 在 298 ~ 873 K 温度范围内上转换荧光温度传感特性, 在 532.8 K 时最大绝对灵敏度为 0.006 0 K⁻¹, 在 298 K 时最大相对灵敏度为 0.009 0 K⁻¹。结果表明, Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 荧光材料非常适合用于宽温度范围荧光温度传感。

关键词: Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺; 上转换发光; 荧光强度比(FIR); 荧光温度传感; CO₂ 激光区熔法
中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.37188/CJL.20210363

Upconversion Luminescence and Temperature Sensing Characteristics of Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ Phosphor

ZHOU Hui-li¹, WU Feng², ZHANG Zhi-hong², ZHANG Yan², YE Lin-hua^{1*}

(1. Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. AECC Sichuan Gas Turbine Establishment, Chengdu 610500, China)

* Corresponding Author, E-mail: lhye@zju.edu.cn

Abstract: Lu₂O₃:0.5% Er³⁺/x% Yb³⁺ (x = 1, 3, 5) phosphors were prepared by CO₂ laser zone melting method. X-ray diffraction results showed that all the prepared Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ phosphors have a pure Lu₂O₃ crystal phase. Under the excitation of a 980 nm laser diode, the samples emit bright up-conversion luminescence(UCL). The luminescence intensity and the ratio of green band to red band in luminescence spectra change with Yb³⁺ concentration. Besides, the UCL intensity reaches its maximum value when the doping concentrations of Er³⁺ and Yb³⁺ ions are 0.5% and 3%, respectively. The temperature sensing characteristics of Lu₂O₃:0.5% Er³⁺/3% Yb³⁺ were investigated using fluorescence intensity ratio(FIR) technique from 298 K to 873 K. The maximum absolute sensitivity is 0.006 0 K⁻¹ at 532.8 K, and the maximum relative sensitivity is 0.009 0 K⁻¹ at 298 K. The above results indicate that the Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor is very suitable for wide-range temperature sensing.

Key words: Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺; upconversion luminescence; fluorescence intensity ratio(FIR); fluorescence temperature sensing; CO₂ laser zone melting method

收稿日期: 2021-11-16; 修订日期: 2021-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(11674284); 先进航空动力创新工作站(依托中国航空发动机研究院设立)(HKCX2019-01-017)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11674284); Advanced Jet Propulsion Innovation Center, AEAC(HKCX2019-01-017)

1 引 言

温度作为一个重要的基本物理量,在产品质量控制和科研工作中经常需要对其进行精确控制。通常我们使用热电偶或热电阻来测量温度,但是在某些特殊场合,比如易爆易燃和存在强电磁干扰等恶劣环境下,普通的温度传感器很难使用。光学温度传感器本质上具有抗电磁干扰和绝缘等优点,这其中荧光温度传感器引起了人们的广泛关注。某些过渡族和稀土离子掺杂荧光材料的荧光寿命和荧光强度与温度存在确定关系,据此分别发展了荧光寿命型(FL)和荧光强度比例型(FIR)两类最常用的荧光温度传感器^[1-2]。其中荧光强度比例型温度传感器利用荧光材料两个荧光谱带的强度比例随温度变化关系进行温度探测,它具有原理简单、可以消除激发光源功率波动和荧光信号传输损耗不一致等导致的测量误差等优点^[3]。

稀土离子 Er^{3+} 是一种最为常见的上转换荧光离子,它具有十分丰富的能级,且部分能级寿命较长。由于 Er^{3+} 离子在近红外区吸收截面较小,因此 Er^{3+} 离子单掺杂荧光材料的上转换荧光效率较低。 Yb^{3+} 离子在 980 nm 附近具有较大的吸收截面,它可以有效地吸收 980 nm 光子,并将能量传递给 Er^{3+} 离子,从而显著提高 Er^{3+} 离子的上转换发光效率。 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 离子共掺杂荧光材料是研究最为广泛的一类上转换荧光温度传感材料^[3], Er^{3+} 与 Yb^{3+} 共掺杂 YAG^[4]、 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ ^[5]、 GdNbO_4 ^[6]、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ^[7] 等多种荧光材料已被人们研究用于上转换荧光测温。 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 是一对热耦合能级,利用 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的两个荧光谱带可以实现荧光温度传感^[3]。

基质材料对上转换荧光有着重要影响,为了提高 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂荧光材料的荧光温度传感性能,合理选择基质材料十分重要。低声子能量基质材料可以有效降低非辐射跃迁概率,从而增加荧光离子的辐射跃迁概率,提高上转换荧光量子效率。氟化物基质材料具有较低的声子能量, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂氟化物上转换荧光材料具有较高的上转换荧光效率^[8-10],但是由于氟化物的物理化学稳定性相对较差,限制了这类材料的应用

范围。稀土倍半氧化物(Y_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Sc_2O_3) 具有较稳定的物理化学特性、较高的热导率和较低的声子能量($430 \sim 578 \text{ cm}^{-1}$)^[11-12],因此近年来稀土离子掺杂倍半氧化物上转换荧光温度传感材料备受关注。 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 Y_2O_3 上转换荧光材料在荧光温度传感方面的研究已有所报道^[13-14]。然而,目前 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 Lu_2O_3 上转换荧光材料在温度传感方面的研究还不够充分^[15],有待进一步加强。在 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子共掺上转换荧光材料中, Yb^{3+} 离子浓度对 Er^{3+} 离子上转换荧光强度和荧光中绿光与红光比例有着重要影响^[16-19]。由于在 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂荧光材料上转换荧光温度传感应用中被用于温度传感的主要是 Er^{3+} 离子上转换荧光中的绿光,因此合理选择 Yb^{3+} 离子浓度使得荧光中的绿光信号最强有利于提高上转换荧光温度传感性能。

本文采用 CO_2 激光区熔法制备了 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\% \text{Er}^{3+}/x\% \text{Yb}^{3+}$ ($x = 1, 3, 5$) 上转换荧光材料,利用 XRD 对所制备荧光材料的晶相结构进行分析,在 980 nm 激光激发下讨论 Yb^{3+} 离子浓度对 Er^{3+} 离子上转换荧光强度和绿红比的影响,利用 FIR 技术研究了所制备荧光材料的上转换荧光温度传感特性。

2 实 验

2.1 样品制备

倍半氧化物 Lu_2O_3 的熔点接近 $2430 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[11],本实验采用 CO_2 激光区熔法制备 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\% \text{Er}^{3+}/x\% \text{Yb}^{3+}$ ($x = 1, 3, 5$) 荧光材料^[20]。实验所用化学试剂为稀土氧化物 Lu_2O_3 (4N)、 Er_2O_3 (4N)、 Yb_2O_3 (4N)。实验过程如下:第一步,制备粉末源棒。按照化学计量比称取相应的化学试剂置于玛瑙研钵中,与适量的无水乙醇混合,研磨 30 min 使得它们混合均匀;然后将粉末混合物样品静置 24 h 使得乙醇完全挥发;之后将粉末混合物用专门模具压制成 $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 粉末棒。为了提高粉末棒的强度,将压制的粉末棒在 $1280 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下烧结 4 h,得到所需粉末源棒。第二步,用 CO_2 激光区熔法制备所需样品。 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料制备方法如图 1 所示。将制备得到的粉末源棒竖直固定于 CO_2 激光加热基座法单晶光纤生长装置的籽晶夹具处^[4,13],

两束功率为 50 W 的 CO_2 激光聚焦于粉末源棒两侧将其熔化,缓慢下降粉末源棒,高温熔化后的粉末源棒经自然冷却结晶得到所需 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料样品。所制备的样品在光学显微镜下呈半透明状,同时可见多处由于应变导致的裂纹。

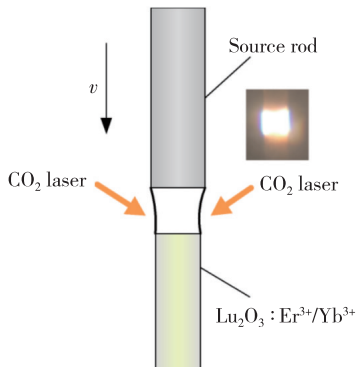


图 1 CO_2 激光区熔法制备 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料
Fig. 1 Preparation of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor by CO_2 laser zone melting method

2.2 材料表征和上转换荧光测试方法

$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料样品的物相用 X 射线衍射仪 (Panalytical, Cu-K α) 测量,扫描波长为 0.154 05 nm,扫描范围为 $10^\circ \sim 75^\circ$ 。样品的上转换荧光随时间衰减采用方波脉冲 980 nm 激光激发,脉冲激发功率为 360 mW,用数字存储示波器记录。

$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料上转换荧光光谱测试装置如图 2 所示。将所制备样品研磨成荧光粉末置于一端封闭的细陶瓷管中,并将细陶瓷管套于一根长度 25 cm、直径 0.9 mm 的蓝宝石光纤一端,980 nm 激光器 (LSR980H, 宁波远明激光技术有限公司) 输出的激光经 Y 型光纤一端耦合到蓝宝石光纤,用于激发位于蓝宝石光纤端部陶瓷管中的荧光材料。荧光材料发出的上转换荧光经

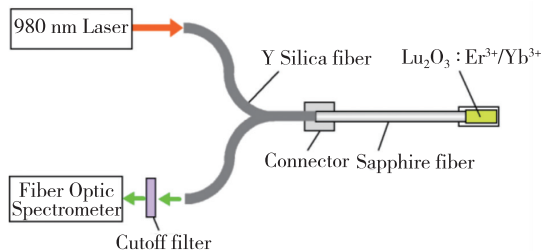


图 2 上转换荧光光谱测试装置

Fig. 2 Setup for upconversion luminescence spectra measurement

过 Y 型光纤的另一端耦合到光纤光谱仪 (S3000, 杭州赛曼科技有限公司),截止滤光片用于滤除荧光中部分 980 nm 反射光。在上转换荧光温度传感特性测试中,将荧光材料样品推进到可编程控制电炉 (LTKC-6-13CX, 杭州蓝天化验仪器厂) 炉膛的中心位置,测试温度可在室温到 $1\ 200^\circ\text{C}$ 之间设定。

3 结果与讨论

3.1 样品与物相分析

图 3 为所制备 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}/x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=1,3,5$) 荧光材料样品,在 980 nm 激光激发下可见明亮的上转换荧光,且上转换荧光颜色与 Yb^{3+} 离子掺杂浓度有关。图 4 所示为样品的 XRD 图谱,样品的衍射峰与 Lu_2O_3 晶相衍射卡 JCPDS# 86-2475 对应,说明所制备的荧光材料样品具有 Lu_2O_3 纯相,掺杂的稀土离子 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 没有引入任何杂相。

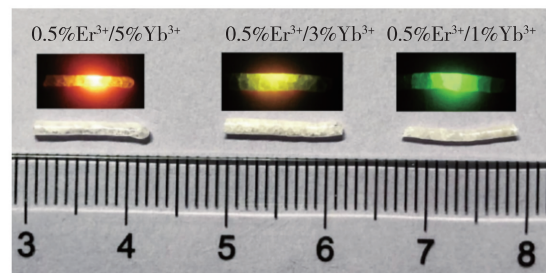


图 3 CO_2 激光区熔法制备的 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料样品

Fig. 3 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors prepared by CO_2 laser zone melting method

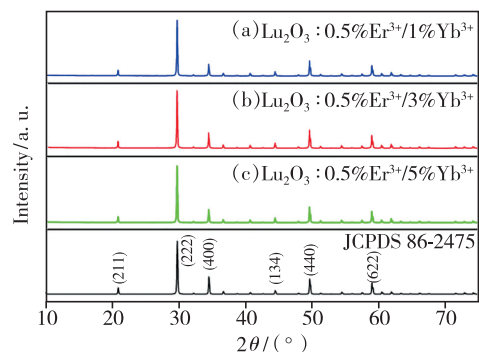


图 4 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors

3.2 上转换荧光性能分析

常温下 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}/x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=1,3,5$) 荧光材料样品上转换荧光光谱如图 5 所示,

所用 980 nm 激光功率为 144 mW, 对于直径为 0.9 mm 的蓝宝石光纤, 输出截面的功率密度为 226.4 mW/mm^2 。在 500 ~ 700 nm 区间内可以观察到 3 个上转换荧光谱带, 分别为 510 ~ 542 nm (H 波段)、542 ~ 588 nm (S 波段) 和 637 ~ 694 nm (F 波段), 对应于 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。图 6 展示了绿光和红光荧光谱带积分强度和比例随 Yb^{3+} 离子浓度的变化。从图 5 和图 6 可见, Er^{3+} 离子上转换荧光强度开始随 Yb^{3+} 离子浓度增加而增大, 当 Yb^{3+} 离子掺杂浓度为 3% 时绿光与红光荧光强度最大, 当 Yb^{3+} 离子掺杂浓度进一步增大到 5% 时, 样品的荧光强度减弱。此外, 当 Yb^{3+} 离子掺杂浓度为 1% 时绿光与红光比值最大, 随着 Yb^{3+} 离子浓度增大, 荧光中绿光与红光比值减小, 相关荧光机理将在后面进一步解释。由于在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 离子掺

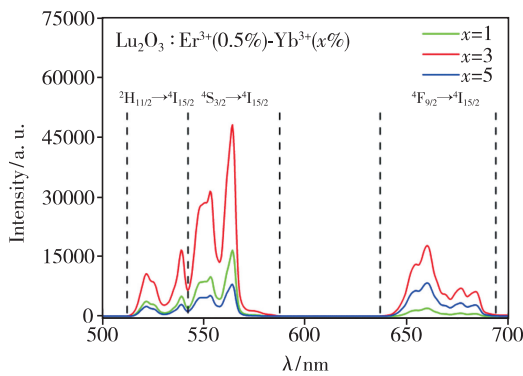


图 5 常温下 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料的上转换荧光光谱

Fig. 5 Up-conversion luminescence spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors at room temperature

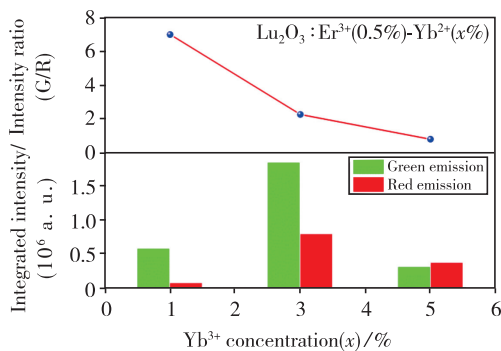


图 6 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料的上转换荧光光谱中绿光与红光的积分强度和比例

Fig. 6 Intensity ratio of green to red emission and integrated intensity in up-conversion luminescence spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors

杂 Lu_2O_3 荧光材料测温应用中, 主要利用 Er^{3+} 离子上转换发光中的绿色荧光进行测量, 因此我们选择绿色荧光信号最大的 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}/3\%\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料样品用于上转换荧光温度传感。

图 7 为不同激发功率下样品 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}/3\%\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光光谱, 可以观察到随着激发功率的增加, 样品的上转换荧光强度增强, 但是荧光谱的结构和峰的位置基本不变。

$\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}/3\%\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光强度 I 与激发功率 P 之间存在以下关系^[21]:

$$I \propto P^n, \quad (1)$$

其中 n 是 Er^{3+} 离子发射一个上转换荧光光子所需的激发光光子数。图 8 是荧光强度 I 与激发功率 P 之间的对数关系图, 从图中可见, H 带峰值波长 521.7 nm 和 S 带峰值波长 553.1 nm 的斜率 n 分别为 1.42 ± 0.04 和 1.30 ± 0.03 , F 带峰值波长 676.9 nm 的斜率为 1.19 ± 0.04 。因此, 双光子过程在 Er^{3+} 离子的红色和绿色上转换发光中

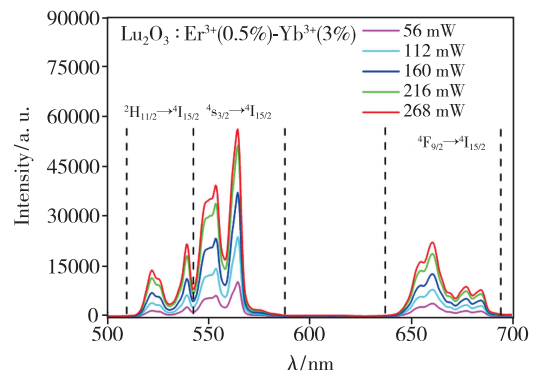


图 7 不同激发功率下 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}/3\%\text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光光谱

Fig. 7 The UCL spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}/3\%\text{Yb}^{3+}$ phosphor under different excitation powers

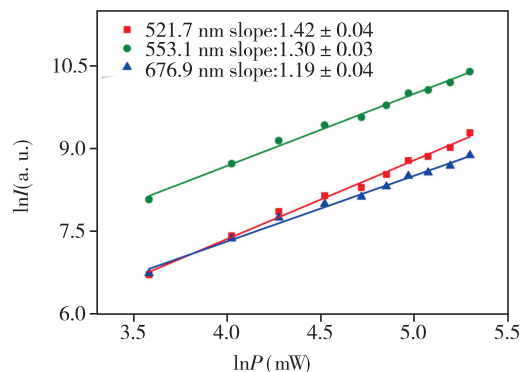


图 8 上转换荧光强度与激发功率对数关系

Fig. 8 Logarithmic relationship between up-conversion fluorescence intensity and excitation power

起主要作用。 n 的拟合值低于双光子过程的理论值,这表明上转换过程中存在饱和效应^[21-22]。由于 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级属于亚稳态能级,寿命较长^[23-24],使得处于这两个能级的 Er^{3+} 离子数较多,而处于这两个能级的 Er^{3+} 离子只需吸收一个激发光子能量即可分别跃迁到 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,从而造成 n 的拟合值偏小。

图 9 为 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 中 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子的能级、相关能量转移 (ET) 和发光跃迁过程。在 980 nm 激光激发下, Yb^{3+} 离子可以吸收激发光子的能量并通过能量转移 (ET) 过程将能量传递给 Er^{3+} 离子。处于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子通过两次 ET 过程吸收 Yb^{3+} 离子的能量后可以分

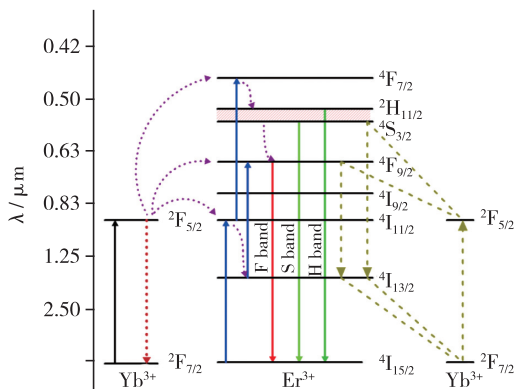


图 9 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 能级图和上转换荧光跃迁机理

Fig. 9 The energy level diagram of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor and the UC emissions mechanism

别被激发到 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级属于耦合能级,这两个能级跃迁到基态分别产生两个绿色上转换荧光带 (H 带和 S 带),处于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子跃迁到基态产生红色的上转换荧光即 F 带。

Yb^{3+} 离子的浓度变化对 Er^{3+} 离子的荧光强度和荧光中的绿红比有着重要影响。这是因为当 Yb^{3+} 离子浓度从 1% 增加到 3% 时, Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的能量转移起主要作用;但是随着 Yb^{3+} 离子进一步增加到 5% 时,处于激发态 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子与 Yb^{3+} 离子之间存在的反向能量转移 (BET) 对荧光的影响加大,导致 Er^{3+} 离子在这几个激发能级上的粒子数减少从而导致荧光强度减弱。如图 9 所示,存在以下反向能量传递过程: BET1: $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$; BET2: $^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ 。由于 Er^{3+} 离子的两个反向能量转移过程增加了 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级布居数,而位于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级 Er^{3+} 离子数的增加有利于增强 Er^{3+} 离子上转换荧光中的红光强度,因此随着 Yb^{3+} 离子浓度增加,样品的绿光与红光比值减小。图 10(a)、(b) 分别记录了当激发光信号关闭后,绿光波段和红光波段的上转换荧光信号随时间的变化。从图中可见,随着 Yb^{3+} 离子浓度增加, Er^{3+} 离子上转换荧光随时间衰减加快,表明 Yb^{3+} 离子浓度的增加加快了 Er^{3+} 离子的三个荧光跃迁能级的粒子数衰减。

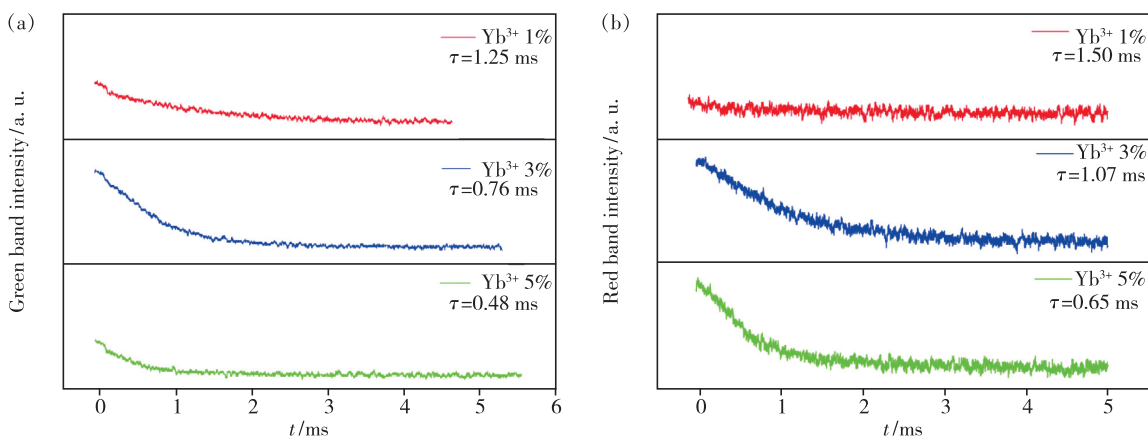


图 10 不同 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的上转换荧光绿光(a)与红光(b)随时间的衰减

Fig. 10 Decay over time of upconversion luminescence of green(a) and red(b) with various Yb^{3+} concentrations

3.3 上转换荧光温度传感特性分析

$\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\% \text{Er}^{3+}/3\% \text{Yb}^{3+}$ 荧光材料的上转换荧光随温度变化如图 11 所示,为了使得样

品的上转换荧光强度较大而又不至于引起样品的自加热,实验时选择样品的激发功率为 180 mW,相应激发功率密度为 $282.9 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 。随

随着温度升高, 样品材料晶格振动增强, Er^{3+} 离子的晶格弛豫和非辐射跃迁概率增大。从图中可以看到样品上转换荧光 S 带和 F 带的荧光强度随着温度升高而单调降低, 而 H 带的表现略有不同, 荧光强度随着温度升高先小幅增大后减小。由于 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级为热耦合能级, 能级粒子的相对布居数遵循玻尔兹曼分布, 热耦合能级的上能级粒子布居数会随着温度升高而增加^[25]; 但温度过高时, 热猝灭效应严重^[26]。因此, 热耦合能级的上能级跃迁 ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 发出的荧光强度会随着温度升高先增大后减小。

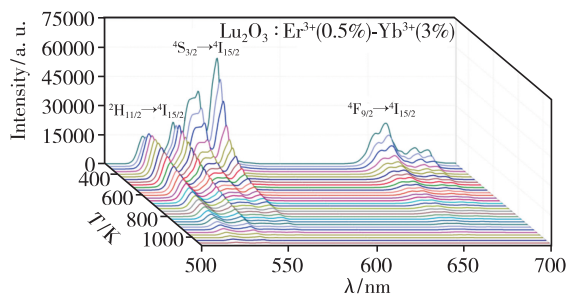


图 11 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料在 298 ~ 1 073 K 范围内的温度相关上转换发射光谱

Fig. 11 Temperature dependent UC emission spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor in the range of 298 - 1 073 K

由于 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\% \text{Er}^{3+}/3\% \text{Yb}^{3+}$ 荧光材料样品 Er^{3+} 离子的能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 是热耦合能级, 因此样品 Er^{3+} 离子上转换荧光中 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的 H 谱带与 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的 S 谱带的积分强度 I_H 和 I_S 比例 (R) 可以按以下公式拟合^[1]:

$$R = \frac{I_H}{I_S} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) + C = A \exp\left(\frac{-B}{T}\right) + C, \quad (2)$$

其中 A 是常数, ΔE 是两个热耦合能级之间的能隙, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, C 为两个热耦合能级跃迁产生的荧光谱带部分重叠引入的偏移量^[1]。图 12 显示了从室温 298 K 至 873 K 范围内 R 实验值与温度的关系, 图中红线为拟合曲线, 可以看出实验数据与公式 (2) 拟合方程基本一致。 A 、 B 和 C 拟合值分别为 11.82, 1 066.16, 0.11。从参数 B 的拟合值可以计算得到 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级之间的 ΔE 为 740.5 cm^{-1} 。

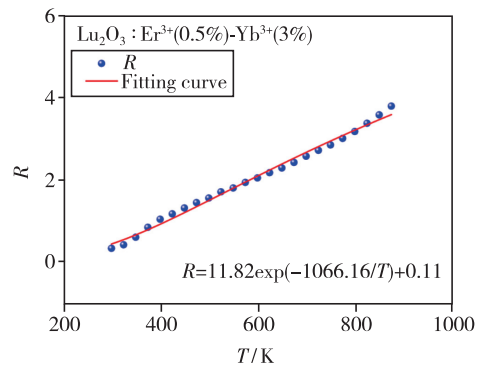


图 12 R 与温度 T 在 298 ~ 873 K 范围内的关系

Fig. 12 The relations of R with temperature in the range of 298 K to 873 K

在测温应用中, 温度传感器的灵敏度是温度测量的重要参数, 在荧光比例型测温技术中, 绝对灵敏度 S_A 和相对灵敏度 S_R 分别用下列公式表示^[1]:

$$S_A = \left| \frac{\partial R}{\partial T} \right| = A \frac{\Delta E}{k_B T^2} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right), \quad (3)$$

$$S_R = \frac{1}{|R|} \left| \frac{\partial R}{\partial T} \right| = \frac{A \frac{\Delta E}{k_B T^2} \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right)}{A \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right) + C}, \quad (4)$$

从公式 (3) 和 (4) 可知较大的热耦合能级能隙有利于提高灵敏度。根据 R 的拟合值 A 、 ΔE 和 C 可以从理论上得到灵敏度与温度的关系, 图 13 给出了 298 ~ 873 K 范围内绝对灵敏度和相对灵敏度与温度的关系。绝对灵敏度在 532.8 K 时达到最大值 $0.006 0 \text{ K}^{-1}$, 然后随着温度的升高而降低; 而相对灵敏度单调递减, 最大相对灵敏度在 298 K 时为 $0.009 0 \text{ K}^{-1}$ 。

在实际测温应用中, 重复性是荧光温度传感器的一个重要因素。图 14 给出了样品在 298 K 和 823 K 下的重复性测试数据。可以看出, 在循

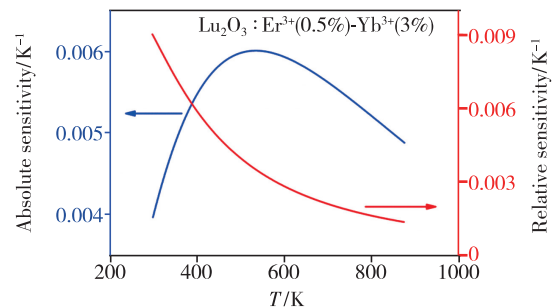


图 13 298 ~ 873 K 温度范围内的绝对和相对灵敏度

Fig. 13 Absolute and relative sensitivity in the temperature range of 298 K to 873 K

环加热冷却过程中,样品均拥有良好的重复性,室温和高温下的 R 值基本不变。这说明样品作为一种温度传感器具有优良的重复性和热稳定性。

作为比较,表 1 给出了几种不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂荧光材料样品用于温度传感时的各项参数。与其他报道的工作相比,由于 Lu_2O_3 基质材料的低声子能量,使得 $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.5\% \text{Er}^{3+}/3\% \text{Yb}^{3+}$ 荧光材料具有较高的荧光量子效率,从而提高了上转换荧光发光强度,使得测温范围拓展到 873 K,高于同类荧光材料的测温上限。

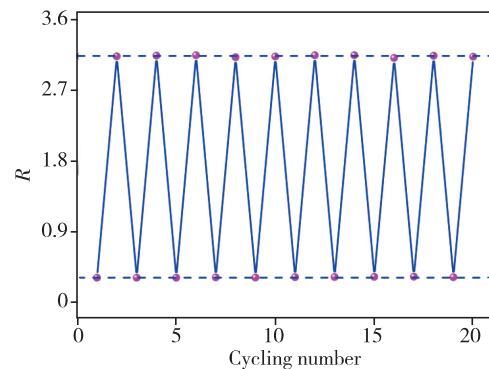


图 14 R 在 298 K 和 823 K 下的重复性测试

Fig. 14 Repeatability test of R at 298 K and 823 K

表 1 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂上转换荧光材料温度传感特性参数

Tab. 1 Temperature sensing characteristics of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped upconversion phosphors

荧光材料	温度范围/K	最大绝对灵敏度/ K^{-1}	Ref.
YAG: Er^{3+} (0.5%) / Yb^{3+} (5%)	298 ~ 723	0.004 9@ 298 K	[4]
$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$: Er^{3+} (0.05%) / Yb^{3+} (0.1%)	303 ~ 573	0.006 8@ 393 K	[5]
Y_2O_3 : Er^{3+} (1%) / Yb^{3+} (1%)	323 ~ 573	0.019 6@ 543 K	[19]
Lu_2O_3 : Er^{3+} (0.5%) / Yb^{3+} (3%)	298 ~ 873	0.006 0@ 532.8 K	本文

4 结 论

本文采用 CO_2 激光区熔法制备了 Er^{3+} 离子 (0.5%) 和三种不同浓度 Yb^{3+} 离子 (1%, 3%, 5%) 共掺杂 Lu_2O_3 上转换荧光材料。X 射线衍射结果表明所制备的 $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料具有 Lu_2O_3 纯相。在 980 nm 半导体激光激发下,样品辐射出明亮的上转换荧光。光谱测试结果表明,辐射的上转换荧光强度和荧光中绿光与红光比例随着 Yb^{3+} 离子掺杂浓度而改变,当 Er^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子掺杂浓度分别为 0.5%

和 3% 时样品的上转换荧光强度最强。通过荧光强度比 (FIR) 技术研究了样品 $\text{Lu}_2\text{O}_3: 0.5\% \text{Er}^{3+}/3\% \text{Yb}^{3+}$ 从 298 ~ 873 K 温度范围内的荧光温度传感特性,其最大绝对灵敏度在 532.8 K 时为 $0.006 0 \text{K}^{-1}$,最大相对灵敏度在 298 K 时为 $0.009 0 \text{K}^{-1}$,表明 $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料非常适合用于荧光温度传感。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210363>.

参 考 文 献:

- [1] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(8): 4743-4756.
- [2] 陈静, 杨翌, 黄宇豪, 等. 基于荧光猝灭效应的光纤传感器研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1269-1278.
CHEN J, YANG Z, HUANG Y H, et al. Research progress of optical fiber sensors based on fluorescence quenching effect [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(10): 1269-1278. (in Chinese)
- [3] WANG X F, LIU Q, BU Y Y, et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(105): 86219-86236.
- [4] BAO R J, YU L, YE L H, et al. Compact and sensitive $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YAG single crystal optical fiber thermometry based on up-conversion luminescence [J]. *Sens. Actuators A Phys.*, 2018, 269: 182-187.
- [5] 金叶, 李坤, 罗旭, 等. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光及其温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2021, 42(1):

- 91-97.
- JIN Y, LI K, LUO X, *et al.* Upconversion luminescence and temperature sensing properties for $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(1):91-97. (in Chinese)
- [6] 吴中立, 吴红梅, 姚震, 等. $\text{GdNbO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉的上转换发光与温度特性 [J]. *发光学报*, 2017, 38(9):1129-1135.
- WU Z L, WU H M, YAO Z, *et al.* Upconversion luminescence and temperature characteristics of $\text{GdNbO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(9):1129-1135. (in Chinese)
- [7] 汪欣, 李晓晓, 李天义, 等. X 射线激发深层肌体温度传感材料 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的测温性质研究 [J]. *发光学报*, 2019, 40(1):30-38.
- WANG X, LI X X, LI T Y, *et al.* Thermometric properties of deep tissue temperature sensing material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ excited by X-ray [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(1):30-38. (in Chinese)
- [8] 张焕君, 董兴邦, 李海宁, 等. 六方相 $\text{LaOF}:\text{Er}, \text{Yb}$ 的上转换发光及温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2020, 41(5):536-541.
- ZHANG H J, DONG X B, LI H N, *et al.* Upconversion emission and temperature sensing of R- $\text{LaOF}:\text{Er}, \text{Yb}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(5):536-541. (in Chinese)
- [9] 相国涛, 刘小桐, 夏清, 等. $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ @ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光特性 [J]. *发光学报*, 2020, 41(6):679-683.
- XIANG G T, LIU X T, XIA Q, *et al.* Upconversion luminescence properties of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ @ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6):679-683. (in Chinese)
- [10] 刘秀玲, 郭艳艳, 米晓云, 等. Er^{3+} 单掺、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 的制备及上转换发光性质 [J]. *发光学报*, 2019, 40(5):589-594.
- LIU X L, GUO Y Y, MI X Y, *et al.* Synthesis and luminescence properties of Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(5):589-594. (in Chinese)
- [11] PETERMANN K, HUBER G, FORNASIERO L, *et al.* Rare-earth-doped sesquioxides [J]. *J. Lumin.*, 2000, 87-89:973-975.
- [12] ZHENG K Z, SONG W Y, LV C J, *et al.* Controllable synthesis and size-dependent upconversion luminescence properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanospheres [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(20):4329-4337.
- [13] BAO R J, AN N, YE L H, *et al.* Wide-range temperature sensor based on enhanced up-conversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Y_2O_3 crystal fiber [J]. *Opt. Fiber Technol.*, 2019, 52:101989-1-5.
- [14] 郑龙江, 高晓阳, 刘海龙, 等. 980 nm LD 泵浦 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 Y_2O_3 纳米粉所致热效应的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(1):151-154.
- ZHENG L J, GAO X Y, LIU H L, *et al.* The heating effect of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped Y_2O_3 nanometer powder by 980 nm laser diode pumping [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2013, 33(1):151-154. (in Chinese)
- [15] 张玉红, 刘丹, 王婷婷, 等. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$ 荧光粉的上转换发光及温度特性 [J]. *发光学报*, 2019, 40(12):1478-1485.
- ZHANG Y H, LIU D, WANG T T, *et al.* Upconversion luminescence and optical temperature sensing properties for $\text{Lu}_2\text{O}_3-(\text{Y}_2\text{O}_3):\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12):1478-1485. (in Chinese)
- [16] 李晓丹, 张俐, 赵慧颖, 等. 纳米 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度变化引起的相变和发光增强 [J]. *发光学报*, 2021, 42(2):187-194.
- LI X D, ZHANG L, ZHAO H Y, *et al.* Phase transition and luminescence enhancement induced by $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping ratio change in nano $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(2):187-194. (in Chinese)
- [17] 李树伟, 孙佳石, 石琳琳, 等. 掺杂浓度对 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉上转换发光的影响 [J]. *光子学报*, 2015, 44(8):0816002-1-6.
- LI S W, SUN J S, SHI L L, *et al.* Influence of doping concentration on the upconversion luminescence in $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2015, 44(8):0816002-1-6. (in Chinese)
- [18] 杨健芝, 邱建备, 杨正文, 等. $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$ 荧光粉的制备及上转换发光性质研究 [J]. *物理学报*, 2015, 64(13):138101-1-6.

- YANG J Z, QIU J B, YANG Z W, *et al.* Preparation and upconversion luminescence properties of $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphors [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2015, 64(13):138101-1-6. (in Chinese)
- [19] YANG X, WU Z Y, YANG Z N, *et al.* Flame-made $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ upconversion nanoparticles; mass production synthesis, multicolor tuning and thermal sensing studies [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 854:157078-1-7.
- [20] 张志宏, 周慧丽, 吴锋, 等. $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 LuYO_3 上转换荧光温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2021, 42(12):1872-1881.
- ZHANG Z H, ZHOU H L, WU F, *et al.* Temperature sensing characteristics of up-conversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped LuYO_3 phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(12):1872-1881. (in Chinese)
- [21] POLLNAU M, GAMELIN D R, LÜTHI S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61(5):3337-3346.
- [22] SINGH V, HARITHA P, VENKATRAMU V, *et al.* Efficient visible upconversion luminescence in Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Y_2O_3 phosphors obtained by solution combustion reaction [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2014, 126:306-311.
- [23] QI F W, HUANG F F, ZHOU L F, *et al.* Long lifetime of $\text{Er}^{3+}; ^4\text{I}_{11/2}$ in low phonon-energy fluoro-chloride glasses for mid-infrared optical applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 731:418-422.
- [24] NYKOLAK G, BECKER P C, SHMULOVICH J, *et al.* Concentration-dependent $^4\text{I}_{13/2}$ lifetimes in Er^{3+} -doped fibers and Er^{3+} -doped planar waveguides [J]. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1993, 5(9):1014-1016.
- [25] 赵皎印, 索浩, 李磊朋, 等. 荧光热增强型稀土掺杂上转换发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11):1673-1685.
- ZHAO J Y, SUO H, LI L P, *et al.* Recent advances in rare-earth doped upconversion materials with thermally-enhanced emissions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11):1673-1685. (in Chinese)
- [26] 赵旺, 平兆艳, 郑庆华, 等. 白光发光二极管用 $\text{SrGdLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的浓度猝灭和温度猝灭行为 [J]. *物理学报*, 2018, 67(24):247801-1-10.
- ZHAO W, PING Z Y, ZHENG Q H, *et al.* Concentration and thermal quenching of $\text{SrGdLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for white light-emitting diode [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2018, 67(24):247801-1-10. (in Chinese)



周慧丽(1996 -), 女, 浙江金华人, 博士研究生, 2017 年于浙江外国语学院获得学士学位, 主要从事稀土离子掺杂荧光材料温度传感特性的研究。

E-mail: 12136077@zju.edu.cn



叶林华(1965 -), 男, 浙江宁海人, 博士, 副教授, 2006 年于浙江大学获得博士学位, 主要从事高温氧化物单晶光纤材料制备及其应用的研究。

E-mail: lhye@zju.edu.cn