

文章编号: 1000-7032(2022)05-0684-07

# NaScF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 纳米颗粒荧光温敏特性

相国涛\*, 杨梦琳, 刘臻, 丁永希, 黄缤瑶, 张羽, 吴洪秀, 胡欢欢

(重庆邮电大学 理学院, 重庆 400065)

**摘要:** 利用共沉淀法制备了六角相 NaScF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> 纳米颗粒, 该纳米颗粒的尺寸约为 35 nm 且具有较好的分散性。在 980 nm 激发下, 该纳米颗粒可以产生较强的上转换红光发射及较弱的上转换绿光发射, 红绿比约为 6。与此同时, 在纳米颗粒中, Er<sup>3+</sup> 热耦合的绿光能级<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>与<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>具有较好的温度感测特性, 利用其荧光强度比可实现较为准确的光学温度测量, 最大相对灵敏度约为 1.17% · K<sup>-1</sup>。另外, 在近红外区, 非热耦合的 Yb<sup>3+</sup>:<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>跃迁与 Er<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁的荧光强度比也表现出较好的光学测温性能, 其相对灵敏度随着温度升高而逐渐增大, 并在 333 K 时达到最大值 0.73% · K<sup>-1</sup>。以上结果表明, NaScF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> 纳米颗粒是一种高效的上转换红光材料, 且在可见区及近红外区均具有较好的光学测温表现。

关 键 词: 稀土离子; 纳米颗粒; 上转换发光; 光学测温; NaScF<sub>4</sub>

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220064

## Temperature Sensing Properties in NaScF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Nanoparticles

XIANG Guo-tao\*, YANG Meng-lin, LIU Zhen, DING Yong-xi,  
HUANG Bin-yao, ZHANG Yu, WU Hong-xiu, HU Huan-huan

(Department of Mathematics and Physics, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xianggt@cqupt.edu.cn

**Abstract:** In this paper, NaScF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> nanoparticles (NPs) with a size of about 35 nm are prepared by a solvothermal process. Under the excitation of 980 nm wavelength, the NPs exhibit strong red upconversion (UC) emission and weak green UC emission. The corresponding intensity ratio of red emission to green emission is approximately 6. Meanwhile, the green and near-infrared (NIR) emission of the UCNPs own excellent temperature sensing performances within the studied temperature range, which can be used for optical thermometry based on fluorescence intensity ratio (FIR) technology. The maximums of relative sensitivity  $S_R$  for thermally coupled <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> level and <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> level of Er<sup>3+</sup> and non-thermally coupled Yb<sup>3+</sup> <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> level and Er<sup>3+</sup> <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> level are 1.17% · K<sup>-1</sup> and 0.73% · K<sup>-1</sup>, respectively. The results show that the UCNPs are a kind of high efficient red UC material and show promising temperature sensing performances in visible and NIR region.

Key words: rare earth; nano particles; upconversion; optical thermometry; NaScF<sub>4</sub>

收稿日期: 2022-02-27; 修訂日期: 2022-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(11704054); 重庆邮电大学大学生创新创业训练计划(X202110617080)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11704054); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Plan Program of Chongqing University of Posts and Telecommunications(X202110617080)

## 1 引言

温度这一重要的物理参数在工业生产、科学的研究、生物医疗等各行各业中扮演着极其关键的角色。因此, 快速、准确的温度测量在实际的生产、生活中是非常必要的。尽管如此, 目前基于液体或者金属膨胀而进行的接触式测温方式却无法在某些极端环境下完成温度测量。基于这种现状, 科研人员将目光转向了非接触式光学测温技术<sup>[1-10]</sup>。一般来讲, 荧光寿命、荧光强度以及荧光强度比(FIR)等光学参数均对温度较为敏感。然而, 需要指出的是, 荧光寿命及荧光强度的测量高度依赖于激发光源强度、背景噪声等因素, 因此基于二者进行测温将很难保证温度测量的准确性。目前, 关于光学测温的研究工作大多是基于具有较好抗干扰能力的荧光强度比而展开的<sup>[11-14]</sup>。

其中, 尤以基于三价稀土离子掺杂的上转换发光纳米材料的测温技术备受关注<sup>[15-17]</sup>。上转换发光纳米材料可以将较低能量的近红外光转换为较高能量的可见光<sup>[18]</sup>。与量子点及有机染料相比, 上转换材料的激发位置处于生物窗口之内, 因此其在生物体组织内的穿透深度较深; 同时, 上转换材料还具有良好的生物适用性、低毒性、低自发光、高光致稳定性等优点, 所以非常适用于在生物体内进行局部的温度测量<sup>[19-21]</sup>。

本文利用共沉淀法制备了六角相  $\text{NaScF}_4 \cdot 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  纳米颗粒, 并探讨了该纳米颗粒在可见区及近红外区的温敏特性。

## 2 实验

### 2.1 试剂

环己烷、甲醇、乙醇、盐酸、 $\text{NH}_4\text{F}$  及  $\text{NaOH}$  均由重庆川东化工有限公司提供。 $\text{ScCl}_3$ (99.999%)、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (99.99%)和 $\text{Er}_2\text{O}_3$ (99.99%)购买于北京泛德辰科技有限公司。油酸(OA, 90%)和十八烯(ODE, 90%)由 Alfa Aesar 供应。所有原料均未经过进一步提纯。

### 2.2 六角相 $\text{NaScF}_4 \cdot 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$ 纳米颗粒制备

按比例分别称取  $\text{ScCl}_3$ 、 $\text{YbCl}_3$  以及  $\text{ErCl}_3$  共 0.8 mmol, 加入至 100 mL 三颈烧瓶中; 接下来, 分别量取 12 mL 油酸和 28 mL 十八烯, 倒入同一三颈烧瓶中。将混合液加热至 100 °C 并保持 10

min, 以排净烧瓶中的氧气和水; 随后, 将溶液加热至 140 °C 并保持 30 min, 以形成稀土离子油酸盐络合物; 之后, 使溶液自然降温至 80 °C 并加入含有 3.2 mmol  $\text{NH}_4\text{F}$  以及 0.8 mmol  $\text{NaOH}$  的甲醇溶液, 为使甲醇充分挥发需在 80 °C 下保温 30 min; 接下来, 将溶液加热至 300 °C 并在保持 1.5 h 后自然冷却至室温。在整个制备过程中, 溶液需要由磁力搅拌器进行搅拌并在氮气保护下进行反应。反应产物需通过在反应溶液中加入过量的乙醇而析出, 随后利用乙醇对其进行清洗并在 8 000 r/min 下离心三次。

### 2.3 样品表征

采用 Persee XD-2 衍射仪测定样品的 XRD 衍射图谱; 样品的形貌测试由日立公司生产的 S-4800 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)完成。爱丁堡仪器公司生产的 FLS920 光谱仪用来测试样品的光谱数据。海特光电有限责任公司生产的 980 nm 半导体激光器作为光谱测试的激发光源。英国林曼克公司生产的 HFS600E-PB2 型冷热台用于控制样品的温度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相分析

图 1(a) 为所制备  $\text{NaScF}_4 \cdot 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  纳米颗粒的 XRD 图谱, 可以看到其衍射峰的相对强度及位置与六角相  $\text{NaScF}_4$  的标准卡片(JCPDS 20-1152)相匹配, 除此之外并未探测到其他的衍射峰, 证明所合成的样品为纯相并且  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  全部进入晶格之中形成固溶体结构。图 1(b)、(c) 为所制备纳米颗粒的 SEM 图片及尺寸分布图, 可见其颗粒尺寸均匀, 平均直径约为 35 nm 左右, 并且具有较好的分散性。

### 3.2 上转换发光性质

图 2(a) 是  $\text{NaScF}_4 \cdot 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  纳米颗粒在 980 nm 激发下的上转换发光光谱。在 500 ~ 700 nm 范围内, 存在三个明显的发射峰, 分别为处于 521 nm 处的  $\text{Er}^{3+} : {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  绿光跃迁、处于 552 nm 处的  $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  绿光跃迁以及处于 654 nm 处的  $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  红光跃迁。该样品的发光以红色为主, 红绿比约为 6。

为进一步研究  $\text{NaScF}_4 \cdot 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  纳米颗粒中  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  之间的能量传递机制, 我们

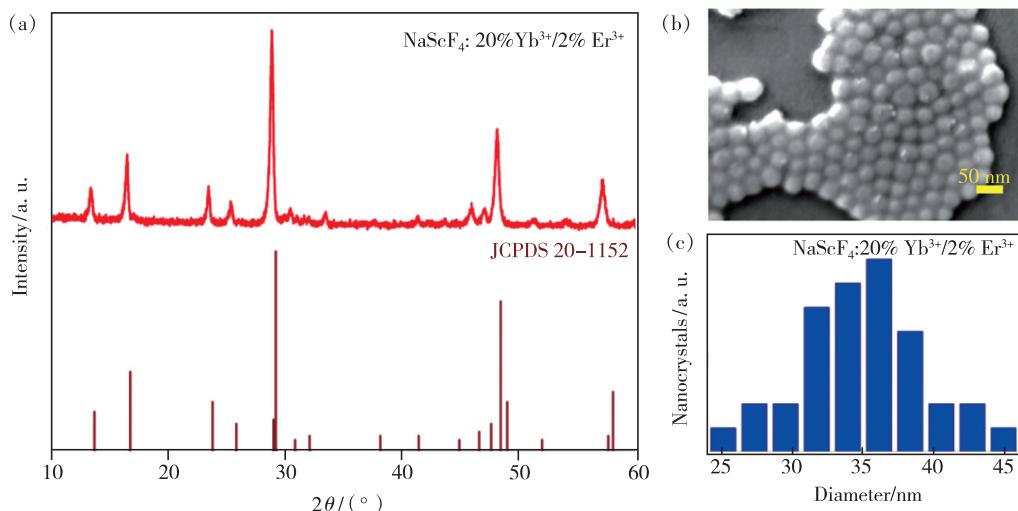


图 1 样品的 XRD 图谱及六角相 NaScF<sub>4</sub> 的标准卡片(a)、SEM 图(b)和粒径分布图(c)。

Fig. 1 The XRD patterns(a), SEM image(b) and corresponding size distribution(c) of the as-prepared samples.

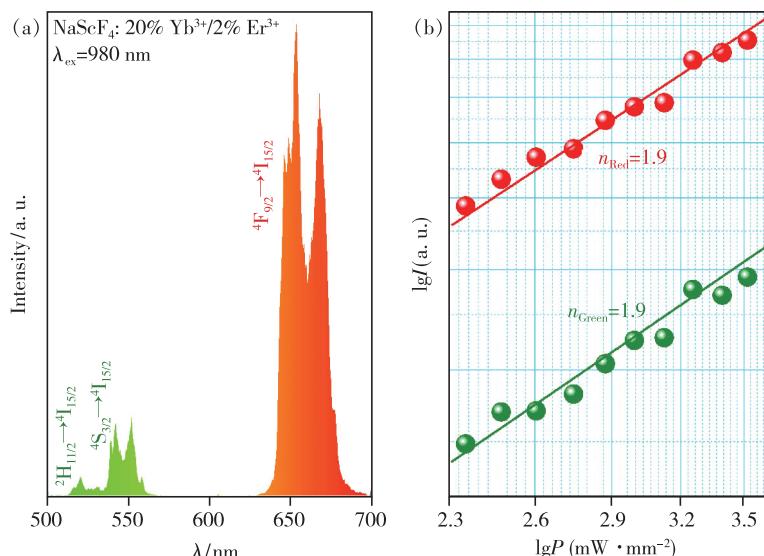


图 2 (a) NaScF<sub>4</sub>: 20% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> 纳米颗粒上转换发光光谱; (b) 980 nm 激发下, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁和 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁的强度与激发功率密度的双对数曲线。

Fig. 2 (a) The upconversion spectra of NaScF<sub>4</sub>: 20% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> nanoparticles. (b) The power dependence curves for the <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> transition and <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> transition excited by 980 nm wavelength.

测试了该样品的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁的强度  $I$  与激发功率密度  $P$  之间的关系, 并作出二者的双对数曲线, 如图 2(b) 所示。在 980 nm 低功率密度激发下, 上转换发光过程应处于未饱和状态, 此时  $I \propto P^n$ , 其中  $n$  为该上转换过程中所需的近红外光子数, 在  $I-P$  双对数曲线中对应于直线的斜率。经过计算, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁所对应的  $n$  值均为 1.9, 表明二者均为双光子上转换过程。

基于以上分析, 我们可以得到在 NaScF<sub>4</sub>:

20% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> 纳米颗粒中 Yb<sup>3+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 之间的能量传递机制, 如图 3 所示。由于 Yb<sup>3+</sup> 在 980 nm 处具有较大的吸收截面, 因此其在 980 nm 波长激发下可以有效地跃迁至激发态能级。进一步地, 处于激发态能级的 Yb<sup>3+</sup> 可以将能量传递给处于基态的 Er<sup>3+</sup> (ET1), 使其跃迁至<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级。一方面, 处于<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级的 Er<sup>3+</sup> 可以进一步接受 Yb<sup>3+</sup> 的能量而布居至<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> 能级 (ET2), 接下来从该能级无辐射弛豫至<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级, 实现上转换绿光发射; 另一方面, 处于<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级的 Er<sup>3+</sup> 还可以

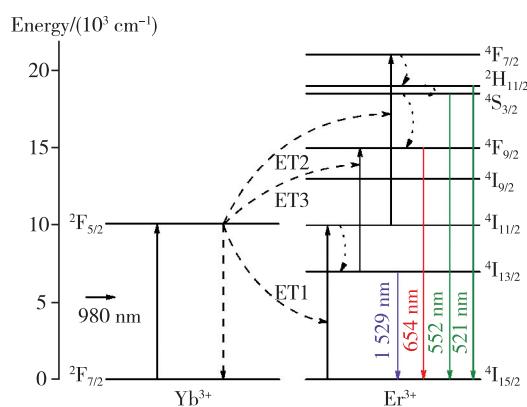


图3 低密度激发下,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的能级图及相应的能力传递过程。

Fig. 3 The energy level diagrams of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  as well as the corresponding energy transfer processes

无辐射弛豫至 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, 接下来通过ET3过程布居至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 实现上转换红光发射。除此之外,  $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的布居还可以通过 $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ 能级的无辐射弛豫过程来实现。

### 3.3 荧光温敏性质

图4(a)为样品绿色上转换发光在298~343 K温度范围内的变温光谱, 所有光谱的强度均在552 nm处进行了归一化处理。显然, 随着温度升

高, 相对于 $\text{Er}^{3+}: ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁,  $\text{Er}^{3+}: ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁逐渐增强, 这是由于 $\text{Er}^{3+}$ 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级之间具有较好的热耦合性所导致的。实际上, 两个热耦合能级之间的 FIR ( $R_{\text{FI}}$ ) 应符合玻尔兹曼分布法则, 即:

$$R_{\text{FI}} = I_1 / I_2 = B \cdot \exp(-\Delta E / k_B T), \quad (1)$$

其中,  $I_1$  和  $I_2$  分别代表上能级和下能级的发光强度,  $\Delta E$  为能级差,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $B$  为一个与温度无关的常量。基于公式(1)进行拟合, 我们得到了 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的  $\text{FIR}_1$  与温度之间的依赖关系, 如图4(b)所示。进一步地, 利用该拟合方程可以得到 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级之间的能级差约为  $723 \text{ cm}^{-1}$ 。接下来, 我们设计了一个简单的实验以验证  $\text{FIR}_1$  测温的准确程度, 如图5(a)所示。具体来说, 首先, 利用加热枪将样品加热至某一温度, 并使用红外测温仪测出此时样品的温度, 作为实际温度(Actual temperature); 同时, 以 980 nm 作为激发波长, 测试样品在 500~600 nm 范围内的上转换光谱, 并基于  $\text{FIR}_1$  计算出相应的温度。如图5(b)所示, 利用  $\text{FIR}_1$  计算出的温度数值与红外测温仪所测得的数值非常相近, 证明了基于  $\text{NaScF}_4 \cdot 20\% \text{Yb}^{3+}$ /

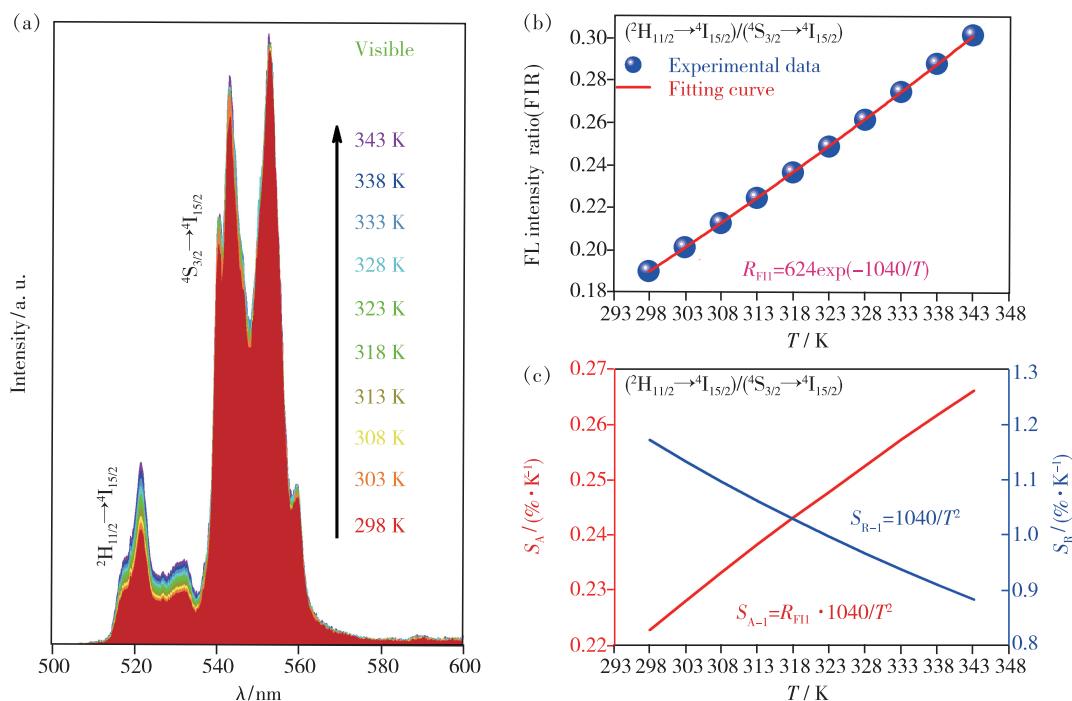


图4 在 980 nm 激发下, 样品的上转换绿光(a)、荧光强度比  $\text{FIR}_1$ (b) 以及相应的绝对灵敏度  $S_{\text{A}-1}$  和相对灵敏度  $S_{\text{R}-1}$ (c) 与温度之间的关系。

Fig. 4 Temperature dependence of green UC spectra(a),  $\text{FIR}_1$ (b) as well as the corresponding absolute sensitivitity  $S_{\text{A}-1}$  and relative sensitivitity  $S_{\text{R}-1}$ (c) excited by 980 nm wavelength.

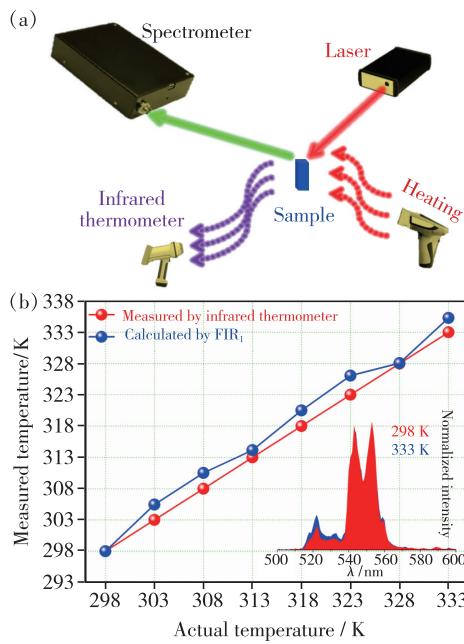


图 5 (a) 检测测温准确程度的实验仪器原理图;(b) 分别通过  $\text{FIR}_1$  以及红外测温仪所得到的温度数据, 插图为在 298 K 和 333 K 时归一化的绿色上转换光谱。

Fig. 5 (a) The schematic of experimental instrument used for estimating the temperature sensing properties implemented by  $\text{FIR}_1$ . (b) The values of temperature obtained from  $\text{FIR}_1$  as well as measured by infrared thermometer, the inset is the normalized green upconversion spectra detected at 298 K and 333 K.

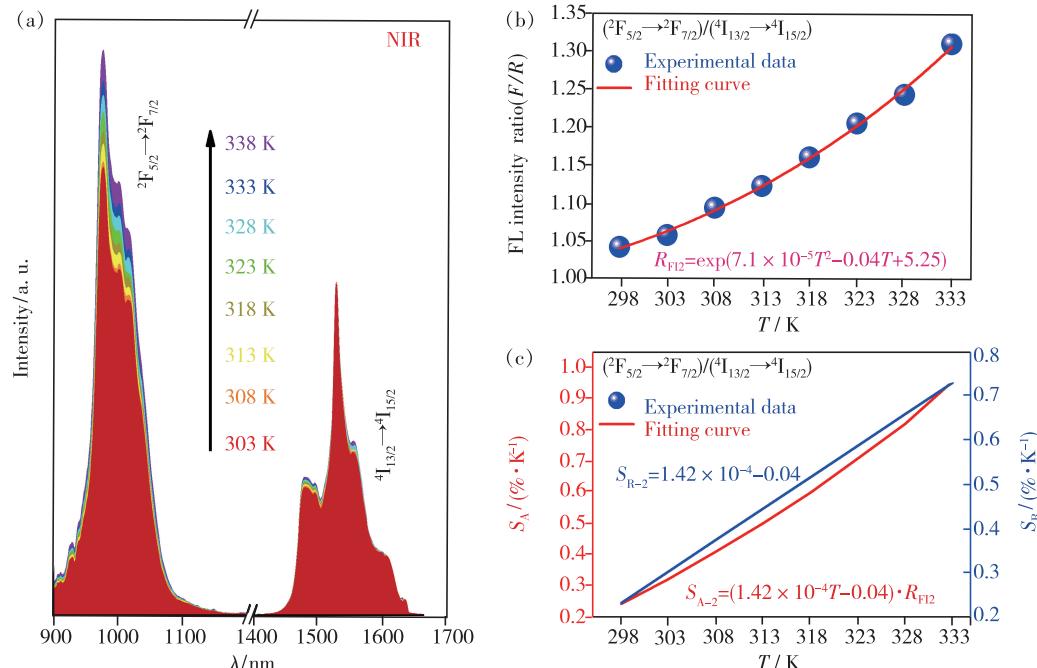


图 6 在 980 nm 激发下, 样品的近红外光谱(a)、荧光强度比  $\text{FIR}_2$ (b) 以及相应的绝对灵敏度  $S_{A-2}$  和相对灵敏度  $S_{R-2}$ (c) 与温度之间的关系。

Fig. 6 Temperature dependence of NIR spectra(a),  $\text{FIR}_2$ (b) as well as the corresponding absolute sensitivity  $S_{A-2}$  and relative sensitivity  $S_{R-2}$ (c) excited by 980 nm wavelength.

2%  $\text{Er}^{3+}$  纳米颗粒的  $\text{FIR}_1$  可实现较高精度的光学测温。

图 6(a) 为纳米颗粒在近红外区域(NIR)的变温光谱, 各个光谱均在 1 529 nm 处进行了归一化处理。在该区域范围内, 存在两个明显的发射带, 分别为位于 900 ~ 1 200 nm 范围内的  $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  跃迁以及位于 1 400 ~ 1 700 nm 范围内的  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁。尽管  $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  跃迁与  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁不存在热耦合关系, 然而从图 6(a) 中可以看到二者的荧光强度比  $\text{FIR}_2$  随着温度的升高呈现出规律性的变化。实际上, 每一个能级均具有其独特的温度依赖特性, 这一性质使得非热耦合能级之间的荧光强度比亦可用于光学测温。同时, 与基于热耦合能级荧光强度比测温不同, 非热耦合能级荧光强度比测温不再受限于能级间距, 因此有可能获得更佳的测温表现。图 6(b) 展示了  $\text{FIR}_2(R_{\text{FI2}})$  的拟合曲线及相应的方程:

$$R_{\text{FI2}} = \exp(7.1 \times 10^{-5} T^2 - 0.04T + 5.25), \quad (2)$$

为了量化性地评价光学温度计  $\text{FIR}_1$  和  $\text{FIR}_2$  的测温表现, 我们利用以下公式计算了相应的绝对灵敏度  $S_A$  和相对灵敏度  $S_R$ , 如图 4(c) 和图 6(c) 所示:

$$S_A = |dR_{FI}/dT|, \quad (3)$$

$$S_R = |dR_{FI}/R_{FI} \cdot dT|, \quad (4)$$

在所研究的温度范围内, 随着温度的升高, FIR<sub>1</sub> 的相对灵敏度从 1.17% · K<sup>-1</sup> 降至 0.88% · K<sup>-1</sup>, 而 FIR<sub>2</sub> 的相对灵敏度从 0.23% · K<sup>-1</sup> 升高至 0.73% · K<sup>-1</sup>。相较于  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 纳米颗粒 ( $S_R = 969/T^2$ ), 在 NaScF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 纳米颗粒中基于 Er<sup>3+</sup>:  $^2H_{11/2}$ / $^4S_{3/2}$  绿光能级进行光学测温可以获得更高的相对灵敏度, 其原因在于 Er<sup>3+</sup>:  $^2H_{11/2}$ / $^4S_{3/2}$  能级在 NaScF<sub>4</sub> 中具有较大的能级间距<sup>[22]</sup>。

## 4 结 论

本文利用共沉淀法制备了六角相 NaScF<sub>4</sub>:

20% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> 纳米颗粒, 其颗粒尺寸约为 35 nm。在 980 nm 激发下, 该纳米颗粒可以产生较强的上转换红光发射及较弱的上转换绿光发射, 红绿比高达 6 左右。同时, 在该纳米颗粒中, 热耦合的 Er<sup>3+</sup>:  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁与 Er<sup>3+</sup>:  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的荧光强度比以及非热耦合的 Yb<sup>3+</sup>:  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  跃迁与 Er<sup>3+</sup>:  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的荧光强度比均具有较好的温度感测特性, 可用于光学测温, 二者最大相对灵敏度分别为 1.17% · K<sup>-1</sup> 和 0.73% · K<sup>-1</sup>。

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.20220064>.

## 参 考 文 献:

- [1] GAO Y, CHENG Y, HU T, et al. Broadening the valid temperature range of optical thermometry through dual-mode design [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(41): 11178-11183.
- [2] LIANG S S, LI G G, DANG P P, et al. Cation substitution induced adjustment on lattice structure and photoluminescence properties of Mg<sub>14</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>24</sub>: Mn<sup>4+</sup>: optimized emission for w-LED and thermometry applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(12): 1900093-1-15.
- [3] SHANG Y F, HAN Q, HAO S W, et al. Dual-mode upconversion nanoprobe enables broad-range thermometry from cryogenic to room temperature [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(45): 42455-42461.
- [4] TREJGKIS K, BEDNARKIEWICZ A, MARCINIAK L. Engineering excited state absorption based nanothermometry for temperature sensing and imaging [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(7): 4667-4675.
- [5] ZHANG H, ZHAO S L, WANG X L, et al. The enhanced photoluminescence and temperature sensing performance in rare earth doped SrMoO<sub>4</sub> phosphors by aliovalent doping: from material design to device applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(47): 15007-15013.
- [6] XU L F, LIU J Q, PEI L, et al. Enhanced up-conversion luminescence and optical temperature sensing in graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots grafted with BaWO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(20): 6112-6119.
- [7] KACZMAREK A M, KACZMAREK M K, VAN DEUN R. Er<sup>3+</sup>-to-Yb<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup>-to-Yb<sup>3+</sup> energy transfer for highly efficient near-infrared cryogenic optical temperature sensing [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 833-837.
- [8] WANG S X, MA S W, ZHANG G G, et al. High-performance Pr<sup>3+</sup>-doped scandate optical thermometry: 200 K of sensing range with relative temperature sensitivity above 2% · K<sup>-1</sup> [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(45): 42330-42338.
- [9] TU Y Y, ZHAO S L, HE D Y, et al. A portable all-fiber thermometer based on the fluorescence intensity ratio(FIR) technique in rare earth doped TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O glass [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(26): 7063-7069.
- [10] ZAREBA J K, NYK M, JANCZAK J, et al. Three-photon absorption of coordination polymer transforms UV-to-VIS thermometry into NIR-to-VIS thermometry [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(11): 10435-10441.
- [11] WU Y F, SUO H, HE D, et al. Highly sensitive up-conversion optical thermometry based on Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> codoped NaLa-(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> green phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018, 106: 14-18.
- [12] SUO H, ZHAO X Q, ZHANG Z Y, et al. Upconverting LuVO<sub>4</sub>: Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>@Cu<sub>2</sub>S hollow nanoplatforms for self-monitored photothermal ablation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(46): 39912-39920.
- [13] MENG Q Y, LIU T, DAI J Q, et al. Study on optical temperature sensing properties of YVO<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanocrystals [J].

- J. Lumin.*, 2016, 179:633-638.
- [14] YUAN N, LIU D Y, YU X C, et al. A biological nano-thermometer based on ratiometric luminescent  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  nanocrystals [J]. *Mater. Lett.*, 2018, 218:337-340.
- [15] 蒙铭周, 张瑞, 法信蒙, 等.  $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂对  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  纳米粒子上转换发光性能的影响及其荧光温度特性应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11):1763-1773.
- MENG M Z, ZHANG R, FA X M, et al. Effect of  $\text{Ce}^{3+}$  doping on upconversion luminescence of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  nanoparticles and application of fluorescence temperature characteristics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11):1763-1773. (in Chinese)
- [16] 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)
- [17] 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 upconverison materials with thermally-enhanced emissions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11):1673-1685. (in Chinese)
- [18] 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)
- [19] BARRETO J A, O'MALLEY W, KUBEIL M, et al. Nanomaterials: applications in cancer imaging and therapy [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(12):H18-H40.
- [20] JOHNSON N J J, KORINEK A, DONG C H, et al. Self-focusing by oswald ripening:a strategy for layer-by-layer epitaxial growth on upconverting nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(27):11068-11071.
- [21] LI Z Q, ZHANG Y, JIANG S. Multicolor core/shell-structured upconversion fluorescent nanoparticles [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(24):4765-4769.
- [22] HUO L L, ZHOU J J, WU R Z, et al. Dual-functional  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanoparticles for bioimaging and temperature sensing [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(4):1056-1064.



相国涛(1988-),男,黑龙江佳木斯人,博士,副教授,2016年于中国科学院大学获得博士学位,主要从事稀土上转换发光材料的研究。

E-mail: xianggt@cqupt.edu.cn