

文章编号: 1000-7032(2023)02-0279-10

基于上转换发光的 $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ 复合纤维温度传感特性

赵 昕, 刘 哲, 林 海, 李德胜*

(大连工业大学 信息科学与工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 通过水热法配合高温煅烧合成了斜方晶系 $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ 晶体, 该晶体可实现高效上转换发光且具有良好的高分子亲和性。利用高压静电纺丝技术将 $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ 晶体颗粒与高分子化合物聚丙烯腈(PAN)复合, 制备出了兼备温度传感特性、柔韧性和灵活性的 $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ 纤维。977 nm 激光激发下, 晶体颗粒和复合纤维在 303~433 K 温度范围内均展示出高效的上转换发光和良好的温度传感特性, 且复合纤维在测温范围内表现出优于晶体颗粒的温度灵敏度和分辨率。在 303 K 温度下有最大绝对灵敏度值 $1.143\% \cdot K^{-1}$, 在 433 K 温度下有最小的分辨率 0.15 K。因此, 具有柔韧性的复合纤维既有良好温度传感特性又可任意调节形态, 适应复杂多样的应用环境, 是可应用于实现智能穿戴领域温度传感性能的有效候选材料。

关键词: $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ 复合纤维; 高压静电纺丝; 上转换发光; 温度传感

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220350

Temperature Sensing Characteristics of $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ Composite Fibers Based on Up-conversion Luminescence

ZHAO Xin, LIU Zhe, LIN Hai, LI Desheng*

(School of Information Science and Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

* Corresponding Author, E-mail: deshengl80@163.com

Abstract: $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ orthorhombic crystals were synthesized by hydrothermal method and high-temperature calcination, which achieves efficient up-conversion luminescence and has satisfactory polymer affinity. $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ composite fibers with high temperature sensing properties, and commendable flexibility were prepared by high voltage electrospinning technology. Under the excitation of 977 nm laser, the composite fibers show efficient up-conversion luminescence and better temperature sensing performance than crystals in the temperature range of 303 K to 433 K. Within the temperature range of measurement, the maximum value of S_A and S_R of $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ crystals is $0.720\% \cdot K^{-1}$ and $1.142\% \cdot K^{-1}$, and the minimum temperature resolution was 0.37 K. The maximum value of S_A and S_R of $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ composite fibers is $0.811\% \cdot K^{-1}$ and $1.143\% \cdot K^{-1}$, and the minimum temperature resolution was 0.15 K. The sensitivities and temperature resolution of composite fibers with flexibility are higher than those of crystals. Therefore, the flexible $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ composite fibers not only have admirable temperature sensing characteristics but also can adapt to complex and diverse application environments, which is a viable candidate material for realizing temperature sensing performance in the field of intelligent wearable.

Key words: $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ composite fibers; high voltage electrospinning; up-conversion luminescence; temperature sensing

收稿日期: 2022-09-26; 修订日期: 2022-10-08

基金项目: 辽宁省教育厅基本科研项目(LJKMZ20220904); 辽宁省自然科学基金(2022-MS-346)

Supported by Scientific Research Funding Project from the Educational Department of Liaoning Province(LJKMZ20220904); Natural Science Foundation of Liaoning Province(2022-MS-346)

1 引 言

温度传感器在医学治疗、工业控制、农业生产等领域的数据监测中都占有重要地位^[1-10]。在温度测量与反馈过程中,温度监测信号容易受到噪声和传输通道不稳定的影响,因而对温度传感器的传感特性提出了较高的要求。众多的感温材料中,能利用自身热耦合能级实现对温度感测的稀土掺杂上转换发光材料是理想的光学测温材料。上转换发光材料能够吸收长波红外光子,当能量积累到一定程度时,发射出短波可见光光子;吸收光和发射光的波长带宽窄、差距大;上转换发光光谱有本底干扰小、光谱比较纯净以及光稳定性较强的特点,有助于更好地捕获所需要的光信号^[11-17]。同时,随着越来越多样化和复杂化的应用场所出现,对温度传感器提出的要求也不仅限于高灵敏度,还需要传感器可以任意调节形状以适应不同的工作环境^[18-25]。

在上转换发光材料中,氟氧化物基质因其具有较低声子能量和较强的反演非对称性,有助于提高辐射跃迁概率,从而获得更高效的上转换荧光来实现更高灵敏度的温度监测^[26-28]。在稀土离子中,有典型热耦合能级²H_{11/2}能级和⁴S_{3/2}能级的Er³⁺离子可以实现有效上转换发光^[29-30];并且在与Yb³⁺共掺杂时,可以显著提高上转换效率,获得更高效的上转换发光从而实现更优的温度传感特性^[31-36]。Wang团队曾采用固相反应法合成了Y₇O₆F₉:1%Er³⁺,5%Yb³⁺,评估了Er³⁺与Yb³⁺之间的能量转移效率为58%;并且在980 nm激光激发下,Y₇O₆F₉:1%Er³⁺,5%Yb³⁺在500~700 nm的整体综合发射强度是β-NaYF₄:2%Er³⁺,18%Yb³⁺的1.8倍,证明了Y₇O₆F₉:Er³⁺,Yb³⁺是一种可以实现高效上转换发光的稀土掺杂晶体^[26]。虽然目前对于稀土掺杂氟氧化物晶体优异的上转换发光性质有了一定的研究和报道,但是对于其温度传感特性的研究相对较少,并且大多数氟氧化物荧光体均以荧光粉体的形式来应用。

随着社会的绿色化与智能化发展以及越来越复杂化和多样化的应用场所的出现,对功能性材料提出了更高的要求,例如要更便于回收以及可以灵活的调整形态来适应多种多样的工作环境。并且随着对荧光检测仪器以及温度控制系统等功能型仪器小型化研究的逐渐开展,有助于提高功

能仪器的便携性,从而助力功能多样化的可穿戴电子产品的发展,使其在智能手环、智能机器人以及智能衣物等领域有着更广泛应用^[10]。因此,对柔性传感器的需求大大增加。其中以有机聚丙烯腈(PAN)纤维为基底实现与无机晶体复合的柔性传感器可通过编织、缝纫等简单快捷的方式,方便地和器件与衣物等结合在一起,是一种理想的柔性材料。在制备有机无机复合纤维的过程中,除了考虑到技术本身是否方便快捷且消耗成本较低,还要考虑到晶体粒径不同则需要不同直径的纤维与其复合。高压静电纺丝技术可以通过调整纺丝过程中的参数来调控纤维的形貌,从而设计出符合传感器结构和工作机理需求的纳米级或微米级纤维。利用高压静电纺丝技术制备的聚丙烯腈(PAN)纤维随机交叠的空间结构赋予了它优良的柔韧性和灵活性,可以满足对功能性材料的新要求^[37-39]。然而,PAN中存在大量羟基,若稀土直接与其复合难以获得有效的发光。为此,采取了先合成稀土掺杂的晶体颗粒再与PAN复合制备有机无机复合纤维,来保留晶体所实现的高效上转换发光,并利用其热耦合能级的荧光强度比,实现对温度的监测和反馈。其中,Li团队就通过静电纺丝技术合成了可用于同时检测压力-温度纳米纤维结构的柔性双峰传感器^[40];Satyanarayana团队通过有机聚合物基底同无机物复合,制成了适用于锂电池的有较高离子电导率的复合纤维膜^[41]。

本文通过高压静电纺丝制备了具有较高温度灵敏度和温度分辨率的Y₇O₆F₉:Er,Yb/PAN复合纤维。对其结构和形貌进行了表征,测定了复合纤维中的基团和官能团,研究了在近红外激光激发下的上转换能量传递机制,通过记录晶体颗粒和复合纤维随温度变化的上转换发光光谱研究并对比了其温度传感特性。实验结果表明,有良好温度传感特性的Y₇O₆F₉:Er,Yb/PAN复合纤维对应用于智能穿戴领域的温度传感研究具有重要意义。

2 实 验

2.1 Y₇O₆F₉:Er,Yb晶体颗粒的合成

采用水热合成法配合煅烧法合成了一系列的(Y_{1-x-y},Er_xYb_y)₇O₆F₉晶体,其中(x,y)为稀土Er和Yb的掺杂化学计量比,取(0,0),(0.01,0),(0.01,0.01),(0.01,0.02),(0.01,0.04)。首先,

将一定量的纯度均为99.99%的 Y_2O_3 、 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 分别在浓硝酸中溶解,经蒸发结晶后得到对应的 $RE(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($RE=Y, Er, Yb$)。然后,按照量比计算 $RE(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 NH_4F 用量,称量后分别溶于去离子水中,搅拌0.5 h后混合并再次搅拌至均匀的乳白色溶液为止;将混合溶液转移至高压反应釜中,在200 °C下反应8 h可得到悬浊液。反应结束冷却至室温后,将悬浊液用水和乙醇交替洗涤并在烘箱80 °C温度下烘干2 h。最后,把烘干所得粉体放置在马弗炉中700 °C温度下烧结4 h,随炉冷却到室温后得到 $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ 晶体颗粒。为方便后续区分和比较,把样品分别标记为 $Y_7O_6F_9$ 、 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}$ 、 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.01}$ 、 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 和 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.04}$ 。

2.2 $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ 复合纤维的合成

采用高压静电纺丝机制备了 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维。称取0.1 g的 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 与11.5 g DMF混合于同一烧杯中,进行搅拌和超声振荡各0.5 h,从而使晶体颗粒均匀分散在溶液中;缓慢加入1 g PAN,再进行搅拌12 h至PAN完全溶解以获得纺丝液。设置高压静电纺丝机电压为16 kV,将纺丝液以1.2 mL/h的速度推出,接收屏放置在距离纺丝针头20 cm的位置,最终在接收屏上收集到均匀连续的复合纤维样品。

2.3 性能测试

利用Rigaku Smart Lab SE型X射线衍射仪,Cu-K α ($\lambda=0.154\ 059\ 3\ nm$)在加速电压为40 kV、电流为40 mA条件下产生X射线,对样品进行晶体结构测试。在JSM-7800F型热场发射扫描电镜下观察了 $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ 晶体和 $Y_7O_6F_9:Er,Yb/PAN$ 复合纤维的形貌。通过Nicolet iS50型傅里叶红外变换光谱仪测试了复合纤维中的官能团。采用日立F-7000型荧光分光光度计,配置977 nm激光光源,记录了样品的上转换发光光谱。在温度传感性能测试中,将样品放置于JH-TX450型样品温控系统的样品池中,设定好温度程序,并用配置有977 nm激光光源的F-7000型荧光分光光度计记录其温度依赖上转换发光光谱。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构及形貌

$Y_7O_6F_9$ 、 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}$ 和 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 晶体的X射线衍射谱如图1所示,可以看出不同稀土掺杂浓度的 $Y_7O_6F_9$ 晶体的衍射主峰尖锐强烈,能与标准卡片JCPDS 70-0867相对应,表明晶体各轴向生长良好且结晶度高。此外, $Y_7O_6F_9$ 晶体是斜方晶系,在空间群 $Abm2$ 中结晶,随着稀土的掺入,部分半径较大的 Y^{3+} 离子($r=0.090\ nm$)会被半径较小的 Er^{3+} 离子($r=0.089\ nm$)和 Yb^{3+} 离子($r=0.086\ nm$)取代。

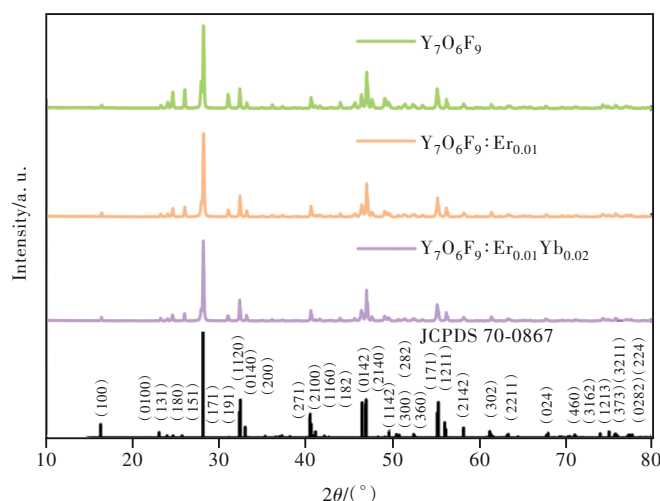


图1 $Y_7O_6F_9:Er_xYb_y$ 晶体的XRD图

Fig.1 XRD patterns of $Y_7O_6F_9:Er_xYb_y$ crystals

$Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 晶体和 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维放大5 000倍和30 000倍的微观形貌分别如图2(a)、(b)和图2(c)、(d)所示,从图

2(a)、(b)中可以观察到晶体生长较为均匀但存在团聚现象。图2(c)、(d)展示了空间上随机交织的 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维,这一空间结

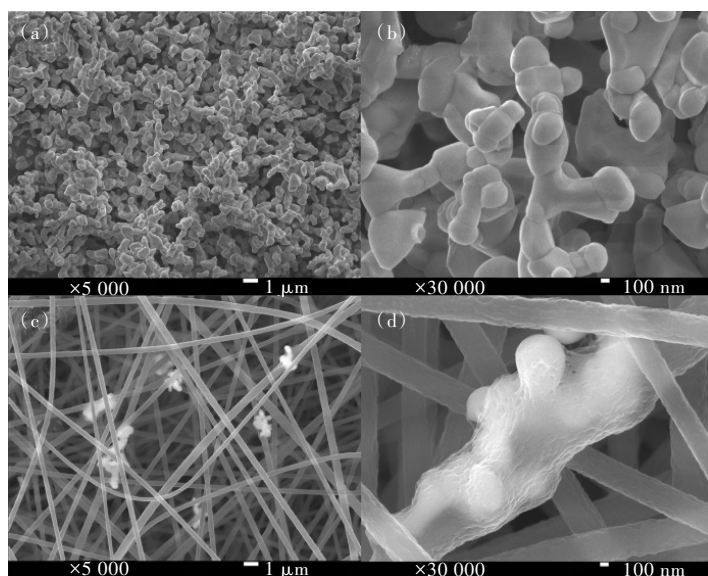


图2 (a)、(b) $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 晶体的扫描电子显微镜图;(c)、(d) $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的扫描电子显微镜图。

Fig. 2 Scanning electron microscope images of $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ crystals ((a), (b)), $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ fibers ((c), (d)).

构赋予了纤维柔韧性和灵活性。复合纤维实现了对晶体颗粒的包裹并且发现纤维中的晶体颗粒体积小一些。这是由于在配置纺丝液的过程中采用了超声震荡,这样就可以有效地打开颗粒的软团聚;另一方面,纺丝液在搅拌过程中被解离并带电从而吸附到粉末表面,提高了粒子的表面电位,增加了粒子之间的静电斥力实现解团聚。

从 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的傅里叶红外光谱中可以发现其在 2 927, 2 243, 1 666, 1 452, 1 388, 1 095 cm^{-1} 处存在吸收峰(图3),其中 2 927, 2 243, 1 452 cm^{-1} 这 3 个吸收峰对应来自 PAN 的亚甲基变形振动、腈基伸缩振动和亚甲基弯曲振动, 1 666, 1 388, 1 095 cm^{-1} 分别对应来自 DMF

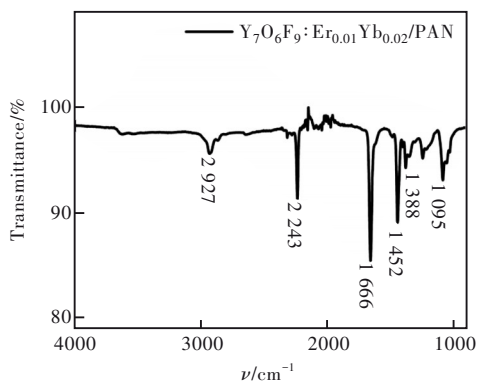


图3 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的傅里叶变换红外光谱

Fig.3 Fourier transform infrared spectroscopy of $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ composite fibers

的羰基伸缩振动、甲基伸缩振动和异腈基伸缩振动。这表明在与 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 晶体复合后, PAN 原有的官能团得到了保留,既可以保留有机物的化学结构又可以保留晶体的发光性能,体现了 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 晶体良好的高分子亲和力。

3.2 上转换发光特性

图4记录了在激发功率密度为 220.1 mW/mm^2 的 977 nm 激光激发下,每个样品都在 409, 524, 549, 662 nm 处存在发射主峰,这 4 个发射主峰分别由 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁产生。 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维在不同激发功率密度的 977 nm 激

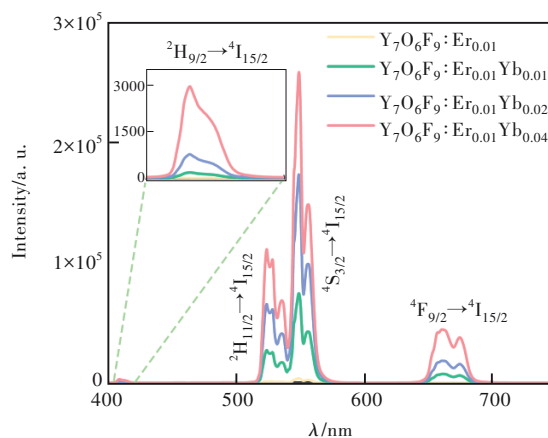


图4 977 nm 激光激发下 $Y_7O_6F_9:Er_xYb_y$ 的上转换发光光谱

Fig.4 Up-conversion luminescence spectra of $Y_7O_6F_9:Er_xYb_y$ under 977 nm laser excitation

光激发下上转换发射光谱如图 5(a) 所示, 随着激发功率密度的增加, 发光强度也逐渐增强。根据上转换机理, 发射强度 I 与泵浦功率 P 符合公式 $I \propto P^n$, n 为在激发过程中敏化剂和激活剂耦合吸收的近红外光子数, 表示在图 5(b) 对数坐标下的发光强度-功率关系中, n 的值对应不同功率下各

发射峰上转换发光强度的斜率拟合值。524 nm、549 nm 处两个绿色发射峰的 n 值分别为 1.84 和 1.81, 662 nm 处红色发射峰的 n 值为 1.58, 其上转换发光均为双光子过程。而在 409 nm 处的 n 值为 2.45, 所以蓝色发射峰的上转换发光可归为三光子过程。

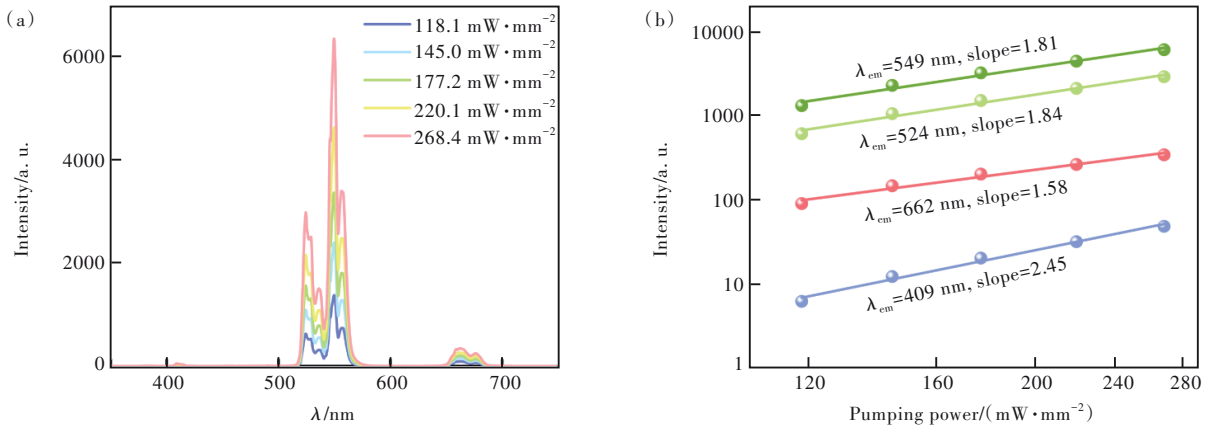


图 5 (a) 不同激光功率密度 977 nm 激光激发下 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的上转换发光光谱; (b) $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的发光强度-功率关系。

Fig.5 (a) Up-conversion luminescence spectra of $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ composite fibers excited by 977 nm laser with different laser power densities. (b) Emission intensity-power relationship of $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ composite fibers.

为了进一步解释上转换发光过程, 图 6 阐述了能量传递机制。在 977 nm 激光的激发下, Yb^{3+} 被激发并从它的基态 $^2F_{7/2}$ 能级吸收 977 nm 光子能量泵浦到激发态 $^2F_{5/2}$ 能级, 激发态能级的能量一部分传递给 Er^{3+} , 一部分又通过非辐射跃迁的形式从激发态回到基态。其中, $^4F_{7/2}$ 能级的粒子数布居是通过从基态吸收能量到 $^4I_{11/2}$ 以及激发态吸收 (ESA) 和激发态 Yb^{3+} 能量转移来实现的。 Er^{3+} 在 $^4F_{7/2}$ 能级通过非辐射弛豫过程弛豫到亚稳态 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级, 然后释放能量回到基态, 产生

位于 524 nm 和 549 nm 的绿色上转换荧光。而在 $^4S_{3/2}$ 能级有一部分粒子吸收能量跃迁到 $^4G_{11/2}$ 能级, 并通过无辐射转换迅速达到 $^2H_{9/2}$ 能级再释放能量回到基态发出 409 nm 的蓝光。处于 $^4I_{11/2}$ 能级的部分 Er^{3+} 会弛豫到 $^4I_{13/2}$ 能级, 此外, 通过能量传递 (ET) 过程激发态 Yb^{3+} 将能量传递给 Er^{3+} , 使其布居至 $^4F_{9/2}$ 能级, 跃迁回基态时发射位于 662 nm 处的红光。

3.3 温度传感特性

在稀土掺杂上转换温度传感材料中, 常用稀土离子的热耦合能级跃迁所发出的荧光峰值强度比来监测温度。热耦合能级的能量差在 200~2 000 cm^{-1} 之间, 能量差范围内的两个能级在热作用的影响下, 分布在两个能级上的粒子会重新进行热布居, 产生热耦合效应。当环境温度发生规律性变化时, 稀土离子热耦合能级辐射跃迁所产生的发光强度比也会随之呈现规律性变化, 从而实现温度的探测。如果能量差超出 2 000 cm^{-1} 就会引起耦合失效; 如果低于 200 cm^{-1} , 则能量级间距较小, 对应光谱中发射峰的距离较近, 不便于探测设备的识别和捕捉。

对于 Er^{3+} , 常用 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁发出的荧光峰值强度比作为监测温度的重要

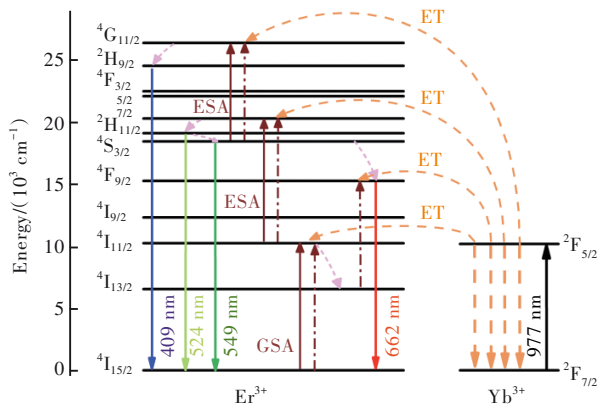


图 6 977 nm 激光激发下 Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺样品能量传递机制
Fig.6 Energy transfer mechanism of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped samples under 977 nm excitation

参数。图 7 记录了在 220.1 mW/mm^2 功率密度下的 977 nm 激光激发的 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$ 晶体和 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}/\text{PAN}$ 复合纤维在不同温度下的上转换光谱。虽然粉体和复合纤维在形貌上存在差异,但是在温度特性测定实验中,样品温控系统的样品池与温度探头相连接,样品池直径为 7.5 mm ,高度为 1.3 mm ,容积很小,能放入的被测样品很薄,量也很少,并且均可以保证样品与温度探头紧密接触,在测试过程中样品位置不会发生变动。测试的温度范围设定为 $303\sim 433 \text{ K}$ 是考虑到聚丙烯腈纤维本身的耐热性,温度过高会使聚丙烯腈纤维融化变形。可以观察到复合纤维有着和晶体颗粒相同的发光规律,并且也表现出随温度升高, $^4\text{S}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的 549 nm 处峰值逐

渐减弱的特征,说明晶体包裹进纤维和纤维复合后,仍保留有良好的上转换发光性能及温度传感性能。可以用如下公式分别对 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$ 晶体和 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}/\text{PAN}$ 复合纤维的热耦合能级对应的荧光强度比 (R) 进行拟合^[42]:

$$R = \frac{I_H}{I_S} = \frac{I_{524}}{I_{549}} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) + B, \quad (1)$$

其中, I_H 和 I_S 分别对应为 $^3\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 跃迁到基态的发光谱带积分强度, A 为拟合系数, ΔE 为热耦合能级之间的能隙, k 为玻尔兹曼常数 ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T 为绝对温度, B 为热耦合能级荧光峰的重叠以及源自其他能级或激发源的杂散光引入的偏移量。

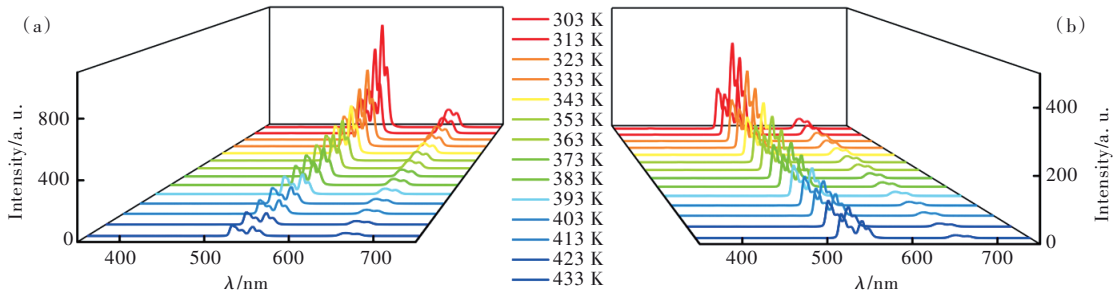


图 7 220.1 mW/mm^2 功率密度下的 977 nm 激光激发 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$ 晶体 (a) 和 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}/\text{PAN}$ 复合纤维 (b) 的温度依赖上转换发光光谱

Fig.7 Temperature-dependent up-conversion spectra of $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$ crystals (a) and $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}/\text{PAN}$ composite fibers (b) excited by 977 nm laser at 220.1 mW/mm^2

利用温度依赖上转换发光光谱记录到的数据,计算出了 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$ 晶体和 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}/\text{PAN}$ 复合纤维的 R 值,并根据公式 (1) 进行拟合,实验数据和拟合线如图 8(a) 所示。 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}$ 晶体和 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}/\text{PAN}$ 复合纤维的拟合结果分别为 $R=13.957\exp(-1023.627/T)-0.011$ 和 $R=15.102\exp(-990.419/T)-0.032$ 。在表征温度传感性能时,绝对灵敏度 (S_A) 和相对灵敏度 (S_R) 是不可或缺的参数,其中相对灵敏度不依赖于材料本身的性质可对不同种样品的温度传感特性进行直接和定量的比较。 S_A 和 S_R 分别定义为:

$$S_A = \frac{dR}{dT}, \quad (2)$$

$$S_R = \left| \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \right|, \quad (3)$$

综合公式 (1)~(3),得到了图 8(b) 中晶体和复合纤维的 S_A 和 S_R 曲线,可以看出,随着温度的升高,无论是晶体还是复合纤维, S_A 和 S_R 曲线的变化趋

势均相反, S_A 随着温度升高逐渐降低, S_R 随着温度升高逐渐升高。从数值上来看,晶体的 S_A 从 303 K 时的 $0.529\% \cdot \text{K}^{-1}$ 增加到 433 K 时的 $0.720\% \cdot \text{K}^{-1}$, 而 S_R 从 303 K 时的 $1.142\% \cdot \text{K}^{-1}$ 减少到 433 K 时的 $0.540\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。复合纤维的 S_A 值从 303 K 时的 $0.622\% \cdot \text{K}^{-1}$ 增加到 433 K 时的 $0.811\% \cdot \text{K}^{-1}$, S_R 值从 303 K 时的 $1.143\% \cdot \text{K}^{-1}$ 减少到 433 K 时的 $0.551\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。相较于晶体的灵敏度而言,复合纤维的灵敏度整体都高于晶体,这表明晶体中掺杂的 Er^{3+} 所具有的温度依赖发光特性并没有被有机复合纤维所影响。而且相较于晶体颗粒,复合纤维具有一定的柔韧性和灵活性,便于应用在智能穿戴领域的温度监测。表 1 中列出了其他掺杂 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的基质中的测温范围以及灵敏度最大值,相较于其他温度传感材料, $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}/\text{PAN}$ 复合纤维展现出较好的传感性能,有望作为理想的温度传感材料被广泛应用。

除了灵敏度外,分辨率 δT 也是衡量温度传感

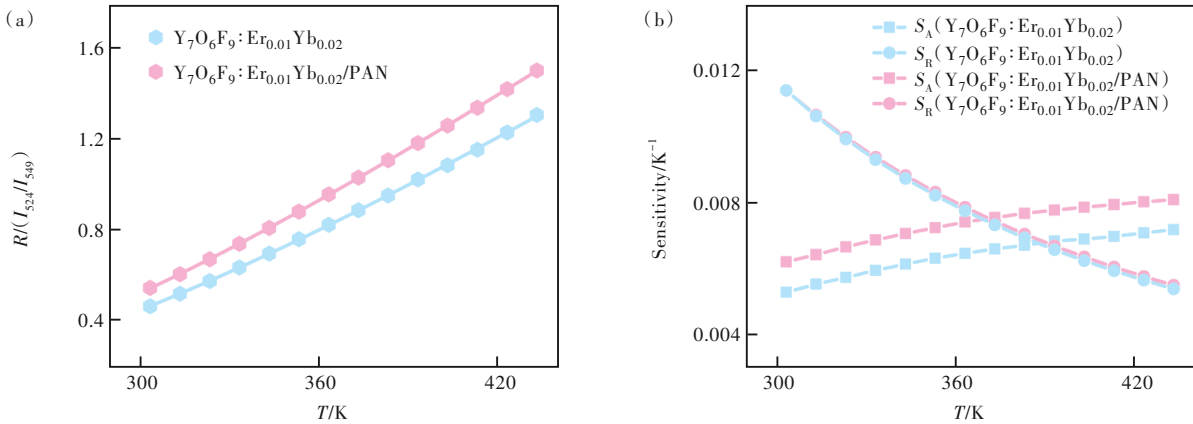


图 8 (a) $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 晶体和 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的荧光强度比 (I_{524}/I_{549}) 随温度变化曲线; (b) $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 晶体和 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的绝对灵敏度和相对灵敏度随温度变化曲线。

Fig.8 (a) Fluorescence intensity ratio (I_{524}/I_{549}) of $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ crystals and $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ composite fibers with the change of temperature. (b) Absolute and relative sensitivity of $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ crystals and $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ composite fibers with the change of temperature.

表 1 基于 Er^{3+} 热耦合能级的温度传感材料在不同温度范围内的最大 S_A 和 S_R 值

Tab. 1 Maximum S_A and S_R for various temperature-sensing materials in different temperature ranges

材料名称	温度范围/K	$S_A / (\% \cdot K^{-1})$	$S_R / (\% \cdot K^{-1})$	参考文献
$NaScF_4:Er, Yb$	298~343	—	1.17	[1]
$Lu_2O_3:Er, Yb$	298~873	0.600	0.900	[2]
$Ca_2MgWO_6:Er, Yb$	303~573	0.820	0.920	[17]
$Y_6O_5F_8:Er, Yb$	296~476	0.011	—	[28]
$YVO_4:Er, Yb$	303~663	—	1.229	[39]
$Y_7O_6F_9:Er, Yb$	303~433	0.720	1.142	本工作
$Y_7O_6F_9:Er, Yb/PAN$	303~433	0.811	1.143	本工作

特性的重要参数。温度分辨率是指温度传感材料对可感受到的最小温度变化的能力, 定义为:

$$\delta T = \frac{1}{S_R} \frac{\delta R}{R}, \quad (4)$$

观察公式(4)发现, 分辨率与 $R, \delta R, S_R$ 相关。其中, δR 为 R 的标准差, 根据标准差公式有 $\delta R = \frac{\sqrt{\sum (x_0 - x_1)^2}}{n}$, x_0 和 x_1 分别为 R 的实验值和拟合值, 代入 $Y_7O_6F_9:Er, Yb$ 晶体和 $Y_7O_6F_9:Er, Yb/PAN$ 复合纤维对应的 R 实验值和拟合值, 即可得到确切的 δR 值, 此外样品的 S_R 值也已求得。所以, 同样只通过温度依赖上转换发光光谱记录到的光谱信息就可以获得计算样品分辨率的数据。将晶体和复合纤维的 $R, \delta R$ 和 S_R 的值代入以上公式计算可以得到图 9 中的分辨率随温度变化的曲线。二者的分辨率变化趋势均为随温度升高而降低, 晶

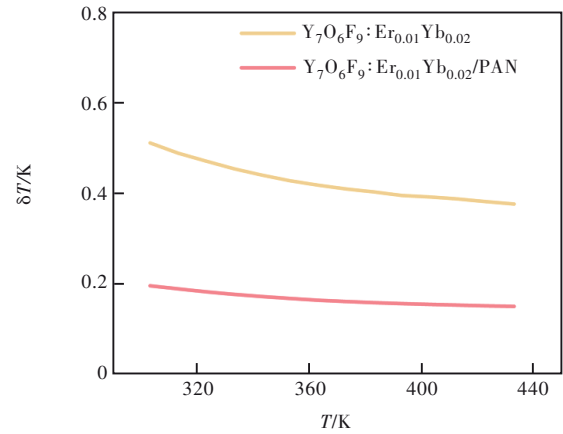


图 9 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ 晶体颗粒和 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的温度分辨率曲线

Fig.9 Temperature resolution of $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}$ crystals and $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ composite fibers

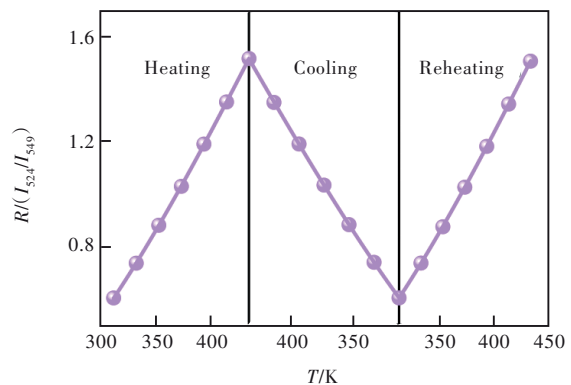


图 10 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的测温性能循环性曲线

Fig.10 Temperature cycle measurement curve of $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ composite fibers

体颗粒的温度分辨率从 303 K 下的 0.51 K 降到 433 K 下的 0.37 K, 复合纤维的温度分辨率从 303 K 下的 0.20 K 降到 433 K 下的 0.15 K。可以发现复合纤维的分辨率整体都要高于晶体颗粒, 整体的趋势也更平缓些, 说明随着温度变化分辨率波动较小。

在实际应用中, 测温材料的可重复使用性也至关重要, 因此, 对 $Y_7O_6F_9:Er_{0.01}Yb_{0.02}/PAN$ 复合纤维的测温性能循环性进行了测试。从图 10 中可以看出复合纤维在升温、降温并再次升温的测试过程中, 其 R 值保持稳定, 证明了该复合纤维的测温性能具有循环性, 可在实际测温中重复使用。

4 结 论

本文通过水热合成配合高温煅烧制备 $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ 晶体后, 利用高压静电纺丝机实现了晶体颗粒与高分子化合物 PAN 的复合。首先对样品的晶体结构和微观形貌进行了分析, 表明 $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ 晶体生长较为均匀。对复合纤维进行了傅

里叶红外光谱测试, 结果表明在复合纤维中原有基团得以保留, 体现了 $Y_7O_6F_9:Er,Yb$ 晶体良好的高分子亲和性, 在复合纤维中仍可保留高效的上转换发光以实现高灵敏度的温度监测。此外, 记录了在 977 nm 激光激发下晶体颗粒和复合纤维在 303~433 K 温度范围内的上转换发光光谱, 并计算了二者的灵敏度和温度分辨率。在测温范围内, 晶体颗粒的绝对灵敏度 S_A 最大值为 $0.720\% \cdot K^{-1}$, 相对灵敏度 S_R 最大值为 $1.142\% \cdot K^{-1}$, 温度分辨率最小值为 0.37 K; 复合纤维的 S_A 值最大值为 $0.811\% \cdot K^{-1}$, S_R 值最大值为 $1.143\% \cdot K^{-1}$, 温度分辨率最小值为 0.15 K。复合纤维的灵敏度和温度分辨率均高于晶体颗粒且具有一定的柔韧性, 在实现智能穿戴领域温度传感性能方面具有良好的应用潜力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220350>.

参 考 文 献:

- [1] 相国涛, 杨梦琳, 刘臻, 等. $NaScF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 纳米颗粒荧光温敏特性 [J]. 发光学报, 2022, 43(5): 684-690.
XIANG G T, YANG M L, LIU Z, *et al.* Temperature sensing properties in $NaScF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(5): 684-690. (in Chinese)
- [2] 周慧丽, 吴锋, 张志宏, 等. $Lu_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 荧光材料的上转换发光及其温度传感特性 [J]. 发光学报, 2022, 43(2): 192-200.
ZHOU H L, WU F, ZHANG Z H, *et al.* Upconversion luminescence and temperature sensing characteristics of $Lu_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 192-200. (in Chinese)
- [3] WU Z Q, LI L P, LV X H, *et al.* Persistent luminescence ratiometric thermometry [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 438: 135573.
- [4] PU L Y, WANG Y, ZHAO J Y, *et al.* Multi-mode ratiometric thermometry using thermo-intensified NIR emission [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 449: 137890.
- [5] SU F, YANG Y L, OU Y Y, *et al.* Site occupancies, electron-vibration interaction and energy transfer of $CaMgSi_2O_6:Eu^{2+},Mn^{2+}$ phosphors for potential temperature-sensing and anti-counterfeiting applications [J]. *Chem. Eur. J.*, 2022, 28(30): e202200381-1-9.
- [6] HAO W, HAO Z D, ZHANG L L, *et al.* Er^{3+}/Yb^{3+} codoped phosphor $Ba_3Y_4O_9$ with intense red upconversion emission and optical temperature sensing behavior [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(13): 3459-3467.
- [7] CHEN H, SETO T, WANG Y H. An efficient blue phosphor with high thermal stability for lighting and optical pressure sensor applications [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(8): 1644-1654.
- [8] LIU E Y, LEI L, YE R G, *et al.* Improved relative temperature sensitivity of over $10\% K^{-1}$ in fluoride nanocrystals *via* engineering the interfacial layer [J]. *Chem. Commun.*, 2022, 58(65): 9076-9079.
- [9] 史书宽, 李斌轩, 杨槐, 等. 仿生光热管理智能高分子材料 [J]. 液晶与显示, 2022, 37(2): 250-263.
SHI S K, LI B X, YANG H, *et al.* Bioinspired intelligent polymer materials for optical and thermal management [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2022, 37(2): 250-263. (in Chinese)
- [10] 董国亚, 赵翔, 张燕, 等. 便携式上转换荧光试纸条检测仪的研制 [J]. 光学精密工程, 2017, 25(3): 584-590.

- DONG G Y, ZHAO X, ZHANG Y, *et al.* Development of portable up-conversion photoluminescence strip detector [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(3): 584-590. (in Chinese)
- [11] CHEN D Q, LIU S, LI X Y, *et al.* Upconverting luminescence based dual-modal temperature sensing for $Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}:YF_3$ nanocrystals embedded glass ceramic [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, 37(15): 4939-4945.
- [12] ZHOU A H, SONG F, HAN Y D, *et al.* Simultaneous size adjustment and upconversion luminescence enhancement of $\beta-NaLuF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}, Er^{3+}/Tm^{3+}$ microcrystals by introducing Ca^{2+} for temperature sensing [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(14): 2029-2035.
- [13] 袁美娟, 李静, 秦慧连, 等. 碱金属共掺 $MgSc_2O_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 纳米晶的上转换发光性能 [J]. *发光学报*, 2020, 41(11): 1351-1357.
- YUAN M J, LI J, QIN H L, *et al.* Upconversion luminescence of $MgSc_2O_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ nanocrystals co-doped alkali ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(11): 1351-1357. (in Chinese)
- [14] WANG T H, XU L, WU Z J, *et al.* Self-doping induced oxygen vacancies and lattice strains for synergetic enhanced up-conversion luminescence of Er^{3+} ions in 2D $BiOCl$ nanosheets [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(35): 12909-12917.
- [15] ZHAN Y H, YANG Z W, XU Z, *et al.* Electrochromism induced reversible upconversion luminescence modulation of $WO_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ inverse opals for optical storage application [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 394: 124967-1-9.
- [16] LI H L, ZHANG Z, HUANG J Z, *et al.* Optical and structural analysis of rare earth and Li co-doped ZnO nanoparticles [J]. *J. Alloys Compd.*, 2013, 550: 526-530.
- [17] JIANG Y C, TONG Y, CHEN S Y Z, *et al.* A three-mode self-referenced optical thermometry based on up-conversion luminescence of $Ca_2MgWO_6-Er^{3+}, Yb^{3+}$ phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 413: 127470.
- [18] ZHU Z P, SUN Z S, GUO Z Y, *et al.* A high-sensitive ratiometric luminescent thermometer based on dual-emission of carbon dots/Rhodamine B nanocomposite [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 552: 572-582.
- [19] JI Y N, XU W, WANG Y, *et al.* Supersensitive sensing based on upconversion nanoparticles through cascade photon amplification at single-particle level [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2022, 367: 132125.
- [20] JIA H, LI D G, ZHANG D, *et al.* High color-purity red, green, and blue-emissive core-shell upconversion nanoparticles using ternary near-infrared quadrature excitations [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(3): 4402-4409.
- [21] ZHANG J J, LU Y, CAI M Z, *et al.* 2.8 μm emission and OH quenching analysis in Ho^{3+} doped fluorotellurite-germanate glasses sensitized by Yb^{3+} and Er^{3+} [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 16794.
- [22] WANG K X, WU H, PAN G H, *et al.* Enhanced upconversion luminescence and optical thermometry in Er^{3+}/Yb^{3+} heavily doped ZrO_2 by stabilizing in the monoclinic phase [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(13): 5142-5149.
- [23] MENG Q Y, CHEN L, ZHANG S Q, *et al.* Enhanced photoluminescence and high temperature sensitivity in rare earth doped glass ceramics containing $NaGd(WO_4)_2$ nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2019, 216: 116727-1-7.
- [24] LIU Y W, MENG L S, WANG H, *et al.* Promising lanthanide-doped $BiVO_4$ phosphors for highly efficient upconversion luminescence and temperature sensing [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(3): 960-969.
- [25] KSHETRI Y K, REGMI C, CHAUDHARY B, *et al.* $BiVO_4$ ceramics for high-sensitivity and high-temperature optical thermometry [J]. *J. Lumin.*, 2021, 230: 117739-1-9.
- [26] WANG D Y, MA P C, ZHANG J C, *et al.* Efficient down- and up-conversion luminescence in $Er^{3+}-Yb^{3+}$ co-doped $Y_7O_6F_9$ for photovoltaics [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1(2): 447-454.
- [27] MA M, XU C F, YANG L W, *et al.* Intense ultraviolet and blue upconversion emissions in $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ codoped stoichiometric $Y_7O_6F_9$ powder [J]. *Phys. B*, 2011, 406(17): 3256-3260.
- [28] HAO H Y, LU Z M, LU H Y, *et al.* Yb^{3+} concentration on emission color, thermal sensing and optical heater behavior of Er^{3+} doped $Y_6O_5F_8$ phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2017, 43(14): 10948-10954.
- [29] YU J B, HU L L, SHEN Y J, *et al.* Phase change of $NaYF_4:Er$ crystals in oxyfluoride phosphate upconversion luminescent glass ceramics: an advanced solid-state NMR study [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(8): 5868-5881.
- [30] ZHAO Z Y, AI B, LIU C, *et al.* Effects of YF_3 doping on the optical properties of Er^{3+} ions in oxyfluoride glass-ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2014, 153: 252-258.
- [31] LI X, CHENG Y, XU J, *et al.* Utilizing Au-CuS heterodimer to intensify upconversion emission of $NaGdF_4:Yb/Er$ nanocrystals [J]. *J. Mater. Sci.*, 2020, 55(16): 6891-6902.
- [32] DU P, HUANG X Y, YU J S. Yb^{3+} -concentration dependent upconversion luminescence and temperature sensing behavior

- in Yb³⁺/Er³⁺ codoped Gd₂MoO₆ nanocrystals prepared by a facile citric-assisted sol-gel method [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2017, 4(12): 1987-1995.
- [33] WANG S X, LIN J D, LI X Y, *et al.* Glass-limited Yb/Er: NaLuF₄ nanocrystals: reversible hexagonal-to-cubic phase transition and anti-counterfeiting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(45): 16151-16159.
- [34] ZHANG Z Y, WU Y F, SUO H, *et al.* Optical thermometric properties of square-like KLa(MoO₄)₂-Yb³⁺/Er³⁺ up-converting phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 133: 111079-1-6.
- [35] SONG N, LIU S B, ZHANG P, *et al.* Enhancing upconversion of Nd³⁺ through Yb³⁺-mediated energy cycling towards temperature sensing [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(12): 1506-1511.
- [36] 金叶, 李坤, 罗旭, 等. Sc₂(WO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺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 Sc₂(WO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(1): 91-97. (in Chinese)
- [37] 张旭霞, 李斌, 张黎明, 等. 有机-无机复合纳米材料的传感应用及机理 [J]. *中国光学*, 2015, 8(4): 651-666.
ZHANG X X, LI B, ZHANG L M, *et al.* Sensing application and mechanism of organic-inorganic nanocomposites [J]. *Chin. Opt.*, 2015, 8(4): 651-666. (in Chinese)
- [38] HU C L, YANG M, YU H, *et al.* Synthesis of the wire-in-tube structure porous C₁₂H₁₂O₁₂S₃Tb₂@g-C₃N₄/ZnO luminescent composite in hydrothermal condition [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 900: 163397.
- [39] YU H Q, TIAN Z, WANG H R, *et al.* Electrospinning-derived YVO₄:Er/Yb nanowires and nanotubes with temperature sensitivity of their up-converted emission [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(18): 25777-25784.
- [40] WANG Z H, ZHANG L, LIU J, *et al.* A flexible bimodal sensor based on an electrospun nanofibrous structure for simultaneous pressure-temperature detection [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(30): 14242-14249.
- [41] PADMARAJ O, RAO B N, JENA P, *et al.* Electrochemical studies of electrospun organic/inorganic hybrid nanocomposite fibrous polymer electrolyte for lithium battery [J]. *Polymer*, 2014, 55(5): 1136-1142.
- [42] 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.



赵昕(1968-),男,辽宁锦州人,硕士,教授,1997年于吉林大学获得硕士学位,主要从事光电子材料与器件的研究。

E-mail: xzhao86@163.com



李德胜(1980-),男,山东临沂人,博士,副教授,2009年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光电子材料与器件的研究。

E-mail: deshengli80@163.com