

文章编号: 1000-7032(2023)08-1335-09

Er³⁺/Tm³⁺分区掺杂结构的比率型光子上转换低温探针

吴 晗^{1,2}, 陈浩然¹, 解小雨^{1,2}, 涂浪平¹, 李齐清^{1*}, 孔祥贵¹, 常钰磊^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用溶剂热法制备了六角相 NaYF₄:20%Yb, 2%Er@NaYF₄@NaYbF₄:0.5%Tm@NaYF₄ 多层核壳结构稀土掺杂上转换纳米粒子, 研究其在低温场(10~295 K)及 980 nm 激发下分别来自于 Er³⁺ 的绿色与红色以及 Tm³⁺ 的蓝色发光的上转换发光性质。结果显示, 绿光强度随温度升高呈现出先增后降的变化趋势, 而蓝光强度随温度升高呈现热衰减的趋势。本工作利用发光强度比的测温方法实现了精准的温度测量, 相对灵敏度可达 3.2%·K⁻¹。并通过改变外层发光壳层的厚度调节发光强度比, 进一步应用于低温场光学防伪。

关键词: 稀土纳米粒子; 发光强度比测温; 上转换发光; 低温场; 防伪

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230073

Ratiometric Photon-upconversion Cryometer Based on Er³⁺/Tm³⁺ Partition Doped Nanostructure

WU Han^{1,2}, CHEN Haoran¹, XIE Xiaoyu^{1,2}, TU Langping¹, LI Qiqing^{1*},
KONG Xiangui¹, CHANG Yulei^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liqiqing074@sina.cn; yuleichang@ciomp.ac.cn

Abstract: Hexagonal phase NaYF₄:20%Yb, 2%Er@NaYF₄@NaYbF₄:0.5%Tm@NaYF₄ lanthanide-doped nanoparticles with the core/multishell structure were synthesized by solvothermal method. The upconversion luminescence (UCL) properties of the materials at temperature from 10 K to 295 K were studied under 980 nm excitation. Green and red UCL from Er³⁺ and blue UCL from Tm³⁺ were observed in the visible light range. The luminescence intensity of green UCL first increased and then decreased, while the luminescence intensity of blue light showed a thermal attenuation trend with the temperature increase. The method of temperature-dependent luminescence intensity ratio (LIR) can be used in accurate temperature measurement, and the relative sensitivity is up to 3.2%·K⁻¹. With various thicknesses of the outer luminescent shell, the different tendencies of LIR can be realized, which can be applied to cryogenic field anticounterfeiting.

Key words: rare-earth nanoparticles; luminescence intensity ratio (LIR) thermometry; upconversion luminescence cryogenic field; anticounterfeiting

收稿日期: 2023-03-27; 修订日期: 2023-04-11

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFA0715603); 国家自然科学基金(62075217); 吉林省科技厅项目(20210101148JC, 202512JC010475440, 20230508104RC); 发光学及应用国家重点实验室(SKLA-2019-02, SKLA-2020-09)

Supported by The National Key Research and Development Program of China (2021YFA0715603); The National Natural Science Foundation of China (62075217); Project of Science and Technology Agency, Jilin Province (20210101148JC, 202512JC010475440, 20230508104RC); The State Key Laboratory of Luminescence and Applications (SKLA-2019-02, SKLA-2020-09)

1 引 言

温度是一项重要的物理学参数,精准的温度测量在科学研究、工业生产中有着巨大的需求^[1]。通常,根据测量温度的方法不同,温度探针或温度计可分为两种类型:接触式和非接触式。传统的接触式温度计主要是基于液体的热胀冷缩或热电效应制成的。尽管这种温度计使用简便,然而其缺点在于精度低、测温范围受限,无法满足特殊场景的需求,例如高压电站、炼油厂、腐蚀性环境的测温^[2]或检测细胞内微小温度变化^[3]等。因此,具有灵敏度高、响应快、稳定性好等优点的非接触式测温方法迅速引起了研究者的关注。光子温度探针是利用发光材料做成的一种常见的非接触式温度探针^[4-5]。其可分为非比率型和比率型探针,其中,非比率型探针利用自身发光强度和温度的依赖关系来监测温度的变化。然而,其发光强度容易受环境、激发光强度波动、发光材料分布不均等干扰,从而影响测温精度和可靠性。而比率型光子温度探针是利用两个或两个以上发光波段的发光强度比(Luminescence intensity ratio, LIR)与温度的依赖关系作为测温原理,从而排除干扰因素,实现更为精准可靠的温度测量,因此被认为是一种应用前景广阔的光温度探针^[6-7]。

由于稀土离子具有丰富的阶梯状能级,可以产生多谱带发射以及优异的温度依赖发光特性,因此稀土离子掺杂发光材料是一种理想的发光测温材料^[8]。其中稀土离子上转换发光材料在测温方面具有显著优势,与高能激发的下转换发光材料相比,上转换发光可以利用便宜的商用低功率近红外激光器激发。目前,大多数比率型温度探针都基于稀土离子的热耦合能级构建,这是因为满足特定能隙($200\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$)的相关激发态能级上的电子布居遵循玻尔兹曼分布,例如 Er^{3+} ($^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$)或 Eu^{3+} ($^5\text{D}_0/^6\text{D}_1$)等。这些离子的上转换发光强度比和温度有确切的依赖关系,因而常作为比率型温度探针的激活离子^[6]。然而这种基于热耦合能级的测温方法无法用在一些低温环境中,例如, Er^{3+} 离子在 140 K 温度以下几乎没有 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的绿光发射,因此无法使用该热耦合能级构建有效的低温探针。在这种情况下,可以采用两个分立的具有温度依赖行为的激发态能级,即非热耦合能级来实现比率型的温度探测。例

如,利用 Er^{3+} 离子的 $^4\text{S}_{3/2}$ 与 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级可实现 140 K 以下的温度探测^[9-10]。然而,只有一种发光中心的光子探针发光颜色单一,无法实现可视化的温度探测。因此,亟需发展一种依赖非热耦合能级且具有多色发光的比率型光子温度探针。

本文制备了一种以 NaYF_4 为基质的核壳结构的光子上转换纳米温度探针,通过空间分区掺杂 Er^{3+} 离子和 Tm^{3+} 离子,构筑同时发射绿色和蓝色的上转换发光纳米粒子(Upconversion nanoparticles, UCNPs)。并分别探讨了 Yb-Er 和 Yb-Tm 上转换发光强度与温度的依赖关系,同时利用 Er^{3+} 离子和 Tm^{3+} 离子上转换发光温度依赖差异性,实现蓝/绿光强比的比率型光子上转换温度探针。此外,通过发光壳层厚度调控发光颜色,用于温度依赖的上转换光学防伪应用^[11-12]。

2 实 验

2.1 试剂

稀土氯化物($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.9\%$)、三氟乙酸钠(NaTFA , 98%)、氢氧化钠、氟化铵、油酸(OA, 90%)、油胺(OM, 90%)、1-十八烯(ODE, 90%)均购于 Sigma-Aldrich 公司,稀土氧化物(Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , $\geq 99.9\%$)、三氟乙酸(99%)、无水乙醇($\geq 99\%$)、丙酮($\geq 99\%$)、环己烷($\geq 99\%$)均购于 Aladdin 公司。稀土三氟乙酸盐自行制备。以上原料均未经过进一步提纯。

2.2 样品制备

六角相 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}$ (YbEr) 纳米粒子的制备:按比例分别称取 0.78 mmol 氯化钇、0.2 mmol 氯化镱和 0.02 mmol 氯化铒,加入到装有 6 mL 油酸和 15 mL 1-十八烯的 100 mL 圆底三颈瓶中。在室温下通氩气保护搅拌 30 min 以除去反应体系中的空气。加热溶液至 150 °C 搅拌 30 min,直至溶液变成透明液体,随后将反应体系降温至室温。称量 2.5 mmol 的 NaOH 粉末与 4 mmol 的 NH_4F 粉末溶于 10 mL 的甲醇,加入到上述反应溶液中并加热升温至 70 °C,保持 30 min 完全除去甲醇。随后升温至 300 °C 在氩气保护下反应 90 min。反应结束后,加入乙醇离心提纯(6 min, 转速为 7 500 r/min)并用乙醇离心洗涤三次。最终将所得产物溶解分散在 8 mL 环己烷中,抽取 4 mL 加乙醇离心后干燥,制成粉末备用。

六角相 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}@ \text{NaYF}_4$ (YbEr@Y)

核壳结构纳米粒子的制备:称取 2 mmol 三氟乙酸钇粉末、2 mmol 三氟乙酸钠粉末加入装有 6 mL 油酸、6 mL 油胺和 10 mL 1-十八烯的圆底三颈瓶中,在持续通氩气保护和搅拌条件下保持 30 min。随后,将反应溶液加热升温至 120 $^{\circ}\text{C}$,并保温 30 min 直至溶液中固体完全溶解。将反应溶液加热至 290 $^{\circ}\text{C}$,反应 45 min 后自然冷却至室温。如前述方案清洗离心,分散在 8 mL 1-十八烯溶液中作为壳原料前驱体备用。将上述制得的 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}$ 纳米粒子作为核,加入装有 6 mL 油酸、15 mL 1-十八烯的 100 mL 圆底三颈瓶中升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 30 min 充分排除环己烷溶剂。将反应溶液升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,用注射器将上述壳原料快速注入反应溶液中,并持续通氩气保护。反应 60 min 后自然降温至室温。使用前述清洗离心方法最终得到 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}@ \text{NaYF}_4$ 核壳纳米粒子,溶解分散在 4 mL 环己烷中,取 2 mL 离心后干燥制成粉末备用。

六角相 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}@ \text{NaYF}_4@ \text{NaYbF}_4:0.5\%\text{Tm}$ ($\text{YbEr}@ \text{Y}@ \text{YbTm}$) 核壳纳米粒子与 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}@ \text{NaYF}_4@ \text{NaYbF}_4:0.5\%\text{Tm}@ \text{NaYF}_4$ ($\text{YbEr}@ \text{Y}@ \text{YbTm}@ \text{Y}$) 核壳纳米粒子均采用

前述方法制备。

2.3 样品表征

采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜观察纳米粒子的形貌和尺寸。采用 Bruker D8-advance X 射线粉末衍射仪分析纳米粒子的物相和晶体结构,其靶材为铜靶 $\text{K}\alpha$ ($\lambda:0.15418 \text{ nm}$)。上转换发射光谱由 Triax550 光谱仪耦合 980 nm 激光器测得。温控设备为 Advanced Research Systems 公司的 DE-202 闭环低温冷却器。照片由尼康公司 DS-U3 CCD 相机拍摄。

3 结果与讨论

3.1 纳米粒子的物相和形貌分析

从图 1(a)~(d) 的 SEM 图片以及尺寸分布图可知, YbEr 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}$ 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}@ \text{YbTm}$ 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}@ \text{YbTm}@ \text{Y}$ 纳米粒子尺寸分布均匀,分散性较好,粒径分别为 20, 31, 52, 72 nm。可以看到随外延壳层数增加纳米粒子尺寸逐渐变大,证明多壳层 UCNP 的成功制备,其壳厚分别为 5.5, 10.5, 10 nm。如图 1(e) XRD 谱所示,每种纳米粒子的衍射峰位置均与六角相 NaYF_4 标准谱的衍射峰一致,无其他杂峰,证明所制备的裸核与核壳结构 UCNP 均为纯六角相,结晶性良好。

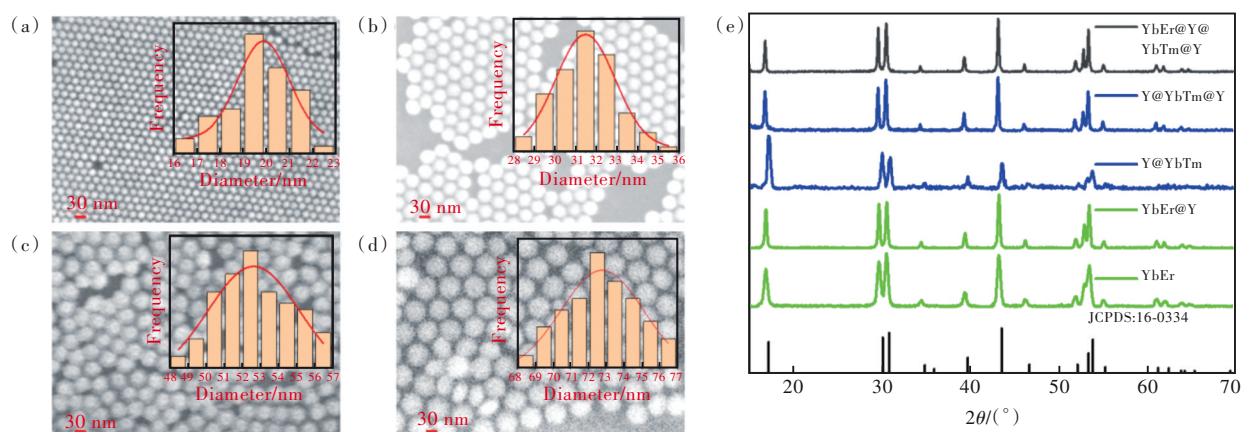


图 1 (a)~(d) YbEr 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}$ 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}@ \text{YbTm}$ 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}@ \text{YbTm}@ \text{Y}$ 样品的 SEM 图片,插图为粒径分布;(e) 各个样品对应的 XRD 谱以及 NaYF_4 标准谱。

Fig.1 SEM images ((a)~(d)), size distribution (inset) and XRD patterns (e) of prepared YbEr 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}$ 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}@ \text{YbTm}$ 、 $\text{YbEr}@ \text{Y}@ \text{YbTm}@ \text{Y}$ samples.

3.2 速率方程分析上转换过程

稀土离子的上转换发光过程涉及多个电子激发态跃迁,其机制较复杂,主要包括基态吸收 (Ground state absorption, GSA)、能量转移上转换 (Energy transfer upconversion, ETU)、辐射发光和非辐射弛豫 (Nonradiative relaxation, NR) 等过程。

此外,还可能发生其他如三离子能量转移、向杂质离子的能量转移、受激发射和电荷转移等。稀土离子能级的布居和消布居过程受这些过程影响,使得上转换过程通常为非线性过程。为了方便讨论,我们将上转换过程进行了如下简化:(1)供体和受体离子的基态电子布居数 (Population) D_0 和

A_0 为常数; (2) 供体离子的激发态布居来源于 GSA, 吸收系数为 σ ; (3) 供体离子的激发态能级寿命 (Lifetime) τ_d 为: $\tau_d^{-1} = \alpha_d + \beta_d$, 其中 α_d 、 β_d 分别为激发能级的辐射速率 (Radiative rate)、无辐射弛豫速率 (Nonradiative relaxation rate); (4) 受体离子的激发态布居来源于供体和受体离子之间的能量传递 (Energy transfer, ET), 能量传递速率为 w_i , $i = 1, 2$, 而 w_i 与温度有关; (5) 受体离子激发态的消布居过程来源于自身能级的辐射、无辐射弛豫, 辐射速率、无辐射弛豫速率分别为 α_i 、 β_i ; (6) 受体离子的激发能级寿命 τ_i 为: $\tau_i^{-1} = \alpha_i + \beta_i$, 其中 α_i 、 β_i 分别为各个能级的辐射速率、无辐射弛豫速率。如图 2 所示, 将上转换过程简化成一个二能级系统和三能级系统的相互作用。

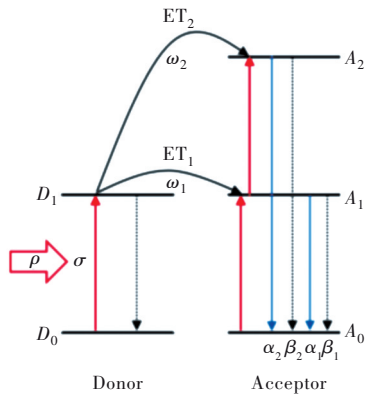


图 2 供-受体离子能级与上转换过程示意图

Fig.2 Scheme of energy levels and upconversion processes between donor and acceptor

各个能级在稳态激发下的速率方程为:

$$\frac{dD_1}{dt} = \sigma\rho - w_1 A_0 D_1 - w_2 A_1 D_1 - (\alpha_d + \beta_d) D_1 = 0, \quad (1)$$

$$\frac{dA_1}{dt} = w_1 A_0 D_1 - w_2 A_1 D_1 - (\alpha_1 + \beta_1) A_1 = 0, \quad (2)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = w_2 A_1 D_1 - (\alpha_2 + \beta_2) A_2 = 0, \quad (3)$$

在低功率激发下, $A_2 \ll A_1 \ll A_0$, 因此公式 (1) 中 $w_1 A_0 D_1$ 和 $w_2 A_1 D_1$ 项可以忽略, 公式 (2) 中 $w_2 A_1 D_1$ 项可以忽略, 求得各个能级的发射强度为:

$$I_d = \alpha_d D_1 = \frac{\alpha_d \sigma \rho}{\alpha_d + \beta_d}, \quad (4)$$

$$I_1 = \alpha_1 A_1 = \frac{\alpha_1 w_1 A_0 \sigma \rho}{(\alpha_d + \beta_d)(\alpha_2 + \beta_2)}, \quad (5)$$

$$I_2 = \alpha_2 A_2 = \frac{\alpha_2 w_1 w_2 A_0 (\sigma \rho)^2}{(\alpha_d + \beta_d)(\alpha_1 + \beta_1)(\alpha_2 + \beta_2)}, \quad (6)$$

由公式 (6) 可知, 上转换发光强度由能量传递速率 w_i 和各个能级的无辐射弛豫速率 β_i 所决定, 二者都和温度有关。其中, 能量传递速率 w_i 影响激发态的布居过程, 无辐射弛豫速率 β_i 影响激发态的消布居过程。因此, 当温度降低时, 能量传递速率 w_i 和无辐射弛豫速率 β_i 变化的竞争关系会使激发态的上转换发光强度呈现差异化规律。

3.3 温度敏感的上转换发光特性

为构建多色上转换发光的比率型温度探针, 我们在 YbEr@Y 纳米粒子表面外延生长了可产生蓝色上转换发光的 NaYbF₄:0.5%Tm 壳层。我们首先通过 YbEr@Y 和 YbTm@Y 样品来分别研究低温场对 Yb-Er 和 Yb-Tm 之间上转换过程的影响关系。

图 3(a) 为 YbEr@Y 在 10~295 K 温度范围下受恒定光功率密度 (12 W/cm²) 的 980 nm 激光激发的上转换发光光谱, 可以看出 YbEr@Y 样品的绿色或者红色发光强度随着温度降低呈现先升后降的趋势, 其中绿光在 160 K 附近发光增强至常温 295 K 的 2 倍。图 3(b) 为普遍认为的 Yb-Er 之间上转换发光过程示意图^[13]。一方面, 对于能量传递过程 ET₁, Yb³⁺ 的 ²F_{5/2} → ²F_{7/2} 跃迁与 Er³⁺ 的 ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} 跃迁之间存在能量差, 约 35 cm⁻¹ 左右^[14], 因此该过程属于声子辅助的能量传递 (Phonon-assistant energy transfer, PAET)。当晶格中的声子减少, 继而 PAET 也将减少; 由公式 (6) 可知, 当 w_i 减小时, 上转换发光减弱。另一方面, 在低浓度掺杂下, Er³⁺ 离子激发态的无辐射弛豫主要以多声子弛豫 (Multiphonon relaxation, MPR) 为主。当晶格中的声子减少, 多声子弛豫过程也会减少, 由公式 (6) 可知, 当 β_i 减少时, 激发态的上转换发光增强。因此, 当温度降低时, 晶格中的声子减少, YbEr@Y 样品中声子辅助的能量传递和无辐射弛豫都减少, 二者对上转换发光的影响会有竞争效应。当温度从 295 K 降低到 160 K 时, YbEr@Y 样品中无辐射弛豫减少对上转换发光的增强效应大于能量传递减少的减弱效应, 上转换发光总体增强; 当温度从 160 K 降低到 10 K 时, YbEr@Y 样品中无辐射弛豫减少对上转换发光的增强效应小于能量传递减少的减弱效应, 上转换发光总体减弱。

其次, 图 3(a) 插图显示了归一化下 Er³⁺ 离子绿光发射光谱。从图中可以看出, 在 140 K 以下,

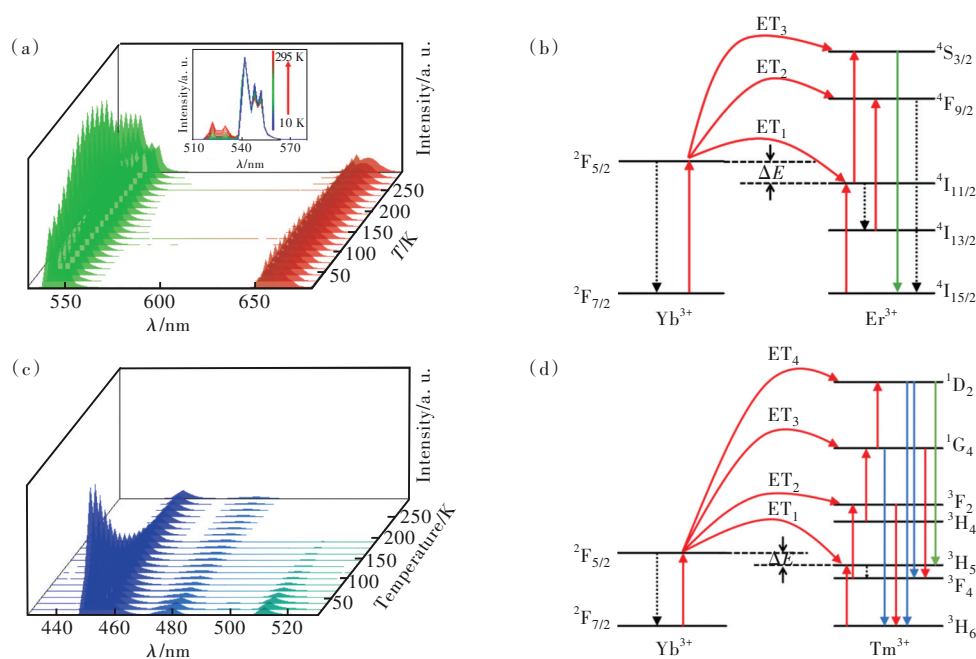


图 3 (a)~(b) YbEr@Y 在 10~295 K 范围的上转换发射光谱及其上转换发光机制; (c)~(d) YbTm@Y 在 10~295 K 范围的上转换发射光谱及其上转换发光机制。

Fig.3 (a), (c) Upconversion emission spectra in the temperature range of 10~295 K. (b), (d) Upconversion luminescence mechanism of YbEr@Y and YbTm@Y, respectively.

Er^{3+} 离子的 520 nm 处上转换发光已几乎消失,这是由于 520 nm 和 540 nm 分别来源于 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级,而它们属于热耦合能级。在足够低的温度下,晶格中的声子很难将 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的电子泵浦到 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级,从而严重抑制了 520 nm 的上转换发光,表明热耦合能级 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 和 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 不能用于极低温条件下的温度探测。因此,开发基于非热耦合能级的比率型发光温度探针将解决上述问题。

图 3(c) 为 YbTm@Y 在 10~295 K 温度范围内受恒定功率 980 nm 激光激发的上转换发光光谱,可以看出 YbTm@Y 样品的蓝色 (450 nm) 发光随温度降低呈现逐渐增强,10 K 时达到 15 倍。图 3(d) 为大家普遍认为的 Yb-Tm 之间的上转换发光过程^[15],同样可以看出,对于能量传递过程 ET_1 , Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁与 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ 跃迁之间存在能量差,因此该过程也属于声子辅助的能量传递。与 YbEr@Y 样品类似,当温度降低时,晶格中的声子数量减少, YbTm@Y 样品中声子辅助的能量传递和无辐射弛豫都减少。然而不同的是,当温度从 295 K 降低到 10 K 时, YbTm@Y 样品中无辐射弛豫减少对上转换发光的增强效应一直大于能量传递减少的减弱效应,因此其上转换发光总体增强。

3.4 YbEr@Y@YbTm@Y 比率型发光温度探针

为了得到 YbEr@Y@YbTm@Y 样品最佳的温度探测性能,我们优化了 $\text{NaYbF}_4:0.5\%\text{Tm}$ 层的厚度。如图 4(a)、(b) 所示,在同一核壳纳米粒子 YbEr@Y 的基础上,合成的 YbEr@Y@YbTm 纳米粒子粒径差异表明成功覆盖了不同厚度的 $\text{NaYbF}_4:0.5\%\text{Tm}$ 壳层。为了防止 Tm^{3+} 离子的能量在纳米粒子表面猝灭,我们又在 YbEr@Y@YbTm 纳米粒子表面包覆了一层 NaYF_4 惰性壳层,分别标记为 S1 和 S2,其 $\text{NaYbF}_4:0.5\%\text{Tm}$ 壳层的厚度分别为 10.5 nm 和 5 nm。在功率密度为 12 W/cm^2 的 980 nm 激光激发下分别得到样品 S1、S2 在 10~295 K 温度区间的变温上转换发光光谱如图 4(c)、(d) 所示。

由于低温情况下 Er^{3+} 离子的一对热耦合能级 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 耦合失效,故本研究采用一对非热耦合能级发光即 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 绿色发光 I_{540} 与 Tm^{3+} 的 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 蓝色发光 I_{450} 做比例。LIR (R_{LI}) 可采用 e 指数拟合^[16]:

$$R_{\text{LI}} = \frac{I_{450}}{I_{540}} = A e^{BT}, \quad (7)$$

I_{450} 与 I_{540} 均为对发射峰进行积分得到的发射光强度, T 为绝对温度, A 、 B 均为常数。在研究温度传

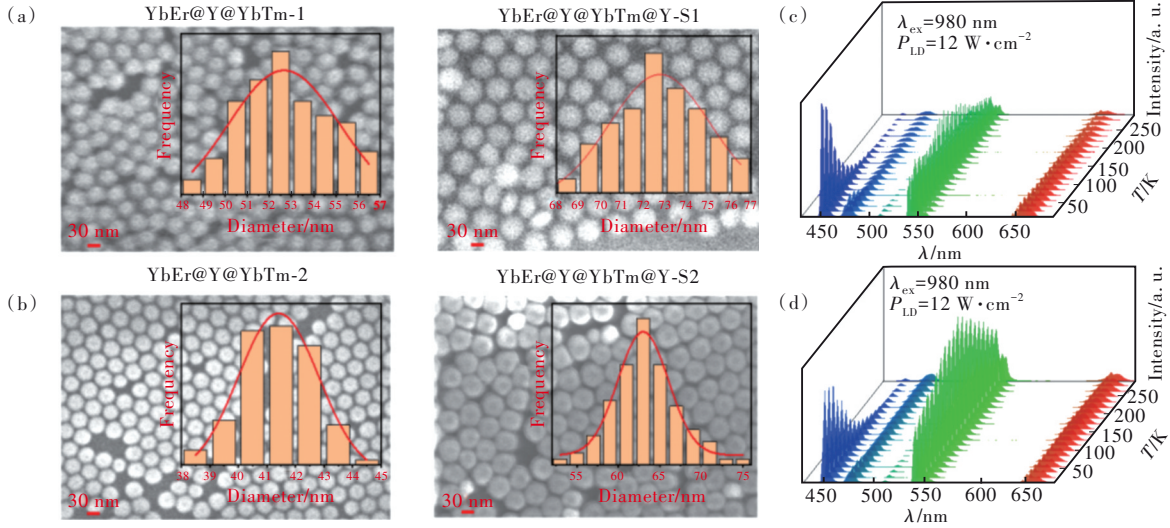


图 4 (a)~(b)YbEr@Y@YbTm、YbEr@Y@YbTm@Y 样品纳米粒子的 SEM 照片及粒径分布图；(c)~(d)S1、S2 的变温上转换光谱。
 Fig.4 (a)~(b)SEM images and size distribution (inset) of YbEr@Y@YbTm, YbEr@Y@YbTm@Y nanoparticles. (c)~(d)Up-conversion emission spectra in the range of 10–295 K of S1 and S2, respectively.

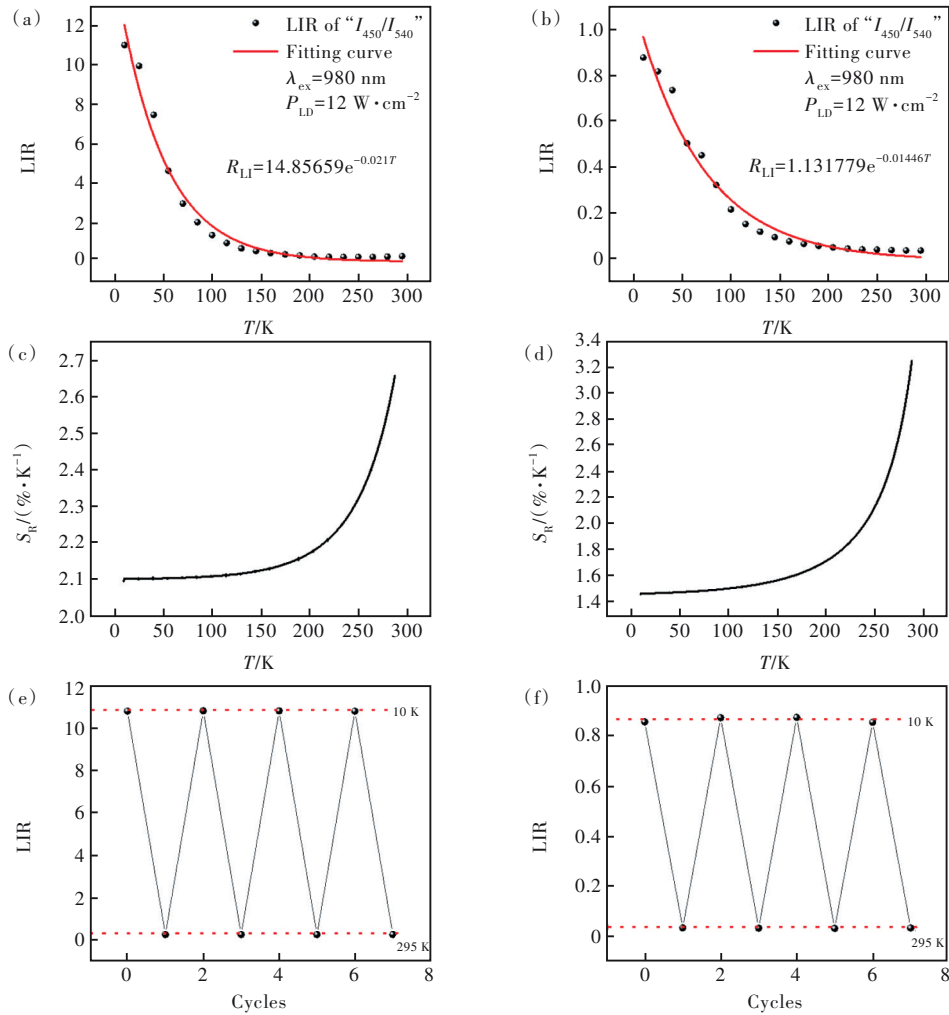


图 5 (a)、(b)YbEr@Y@YbTm@Y 纳米粒子 S1 与 S2 的发光强度比 LIR 与温度依赖曲线；(c)、(d)S1 与 S2 的相对灵敏度 S_R 与温度依赖曲线；(e)、(f)S1 与 S2 在多个变温周期内的 LIR 值变化。
 Fig.5 (a), (b)The temperature dependence of LIR. (c), (d)Corresponding relative sensitivity. (e), (f)The change of LIR under multiple heating and cooling cycles of S1 and S2, respectively.

感性质时, 相对灵敏度(Relative sensitivity, S_R)是
相当重要的一个参数, 其计算公式如下:

$$S_R = \left| \frac{1}{R_{Li}} \frac{dR_{Li}}{dT} \right|, \quad (8)$$

根据公式(7)对 S1、S2 两份样品的光谱数据进行
拟合, 分别如图 5(a)、(b) 所示; 利用公式(8)对得
到的 LIR 拟合曲线进行处理, 得到相对灵敏度曲
线分别如图 5(c)、(d) 所示。对 S1 和 S2 来说, 相
对灵敏度在测温范围内随温度升高呈增大趋势,
S1 从 10 K 时的 $2.1\% \cdot K^{-1}$ 增长到 295 K 的 $2.65\% \cdot K^{-1}$, 达到最高; S2 从 10 K 时的 $1.4\% \cdot K^{-1}$ 增长到

295 K 的 $3.2\% \cdot K^{-1}$, 达到最高。结果表明, 具有更
小 NaYbF₄:0.5%Tm 壳层厚度的 S2 测温灵敏度更
高, 这是由于发光壳层厚度的降低导致发射强度
降低, 即受无辐射弛豫和温度的影响增加, 所以其
发光强度比温度变化更加灵敏。由表 1 可知,
与此前的工作相比, 本工作(S2)的测温灵敏度还
是优于部分材料。图 5(e)、(f) 分别为 S1 与 S2 在
相同功率密度 12 W/cm^2 的 980 nm 激光激发下, 对
多个变温周期的 LIR 值所作的记录。结果显示,
在固定功率密度激发下, 发光强度比测温方法展

表 1 基于稀土材料的发光温度探针的测温性能(激发波长、测温范围、最大相对灵敏度)

Tab. 1 Performance of luminescent temperature probe based on rare earth materials(excitation wavelength, temperature range, maximum relative sensitivity)

Materials	Excitation/nm	Temperature range/K	Max $S_R/(\% \cdot K^{-1})$	Ref.
NaYF ₄ :Er ³⁺	1 550	100~350	4.225	[9]
NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ microparticles	980	160~300	1.200	[14]
Y ₂ O ₃ :Er ³⁺	980	298~573	5.100	[16]
Gd ₂ (WO ₄) ₃ :Er ³⁺ /Yb ³⁺	980	296~620	2.300	[17]
NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ @NaGdF ₄ :Tb ³⁺ /Eu ³⁺	980	125~300	1.200	[18]
TbMOF@Eu _{tfac}	346	200~325	1.330	[19]
Er ³⁺ -doped fluorotellurite glass	476.5/514.0	83~836	0.700	[20]
LaF ₃ :Yb ³⁺ /Pr ³⁺	467	15~105	0.528	[21]
NaYF ₄ :20%Yb, 2%Er@NaYF ₄ @NaYbF ₄ :0.5%Tm@NaYF ₄	980	10~295	3.200	This work

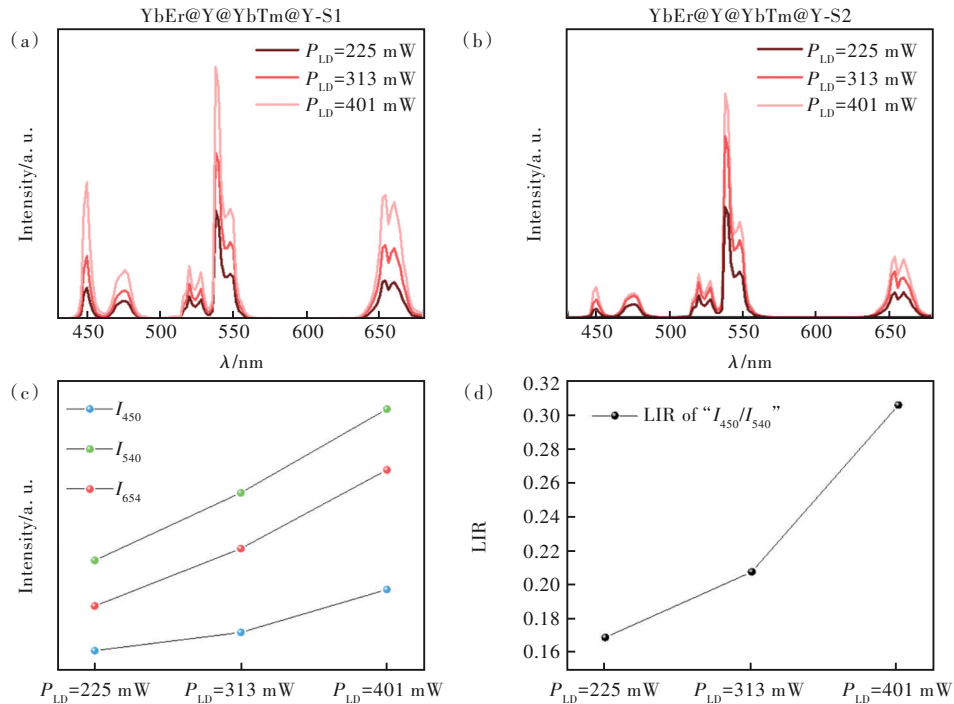


图 6 S1(a)与S2(b)常温时在不同激发光功率下的上转换发光光谱;(c)S1的红绿蓝三色光随激发光功率变化趋势;(d) S1的LIR随功率变化趋势。

Fig.6 Upconversion luminescence spectra of S1(a) and S2(b) at room temperature under different excitation light powers. (c) The excitation power dependent UCL intensities. (d)LIR of S1.

现出良好的稳定性和可重复性。

值得注意的是,激发光功率的变化会导致上转换发光强度的变化,从而影响发光强度比的变化。在常温条件下测量分散在环己烷中的 S1、S2 样品的上转换发光光谱,分别如图 6(a)、(b)所示,随着 980 nm 激发光功率的增加,样品的上转换发光强度均增强。样品 S1 的 450 nm 蓝色发光、540 nm 绿色发光和 654 nm 红色发光的强度变化如图 6(c)所示,激发光功率增加 88 mW,三种发光的强度分别增强 2 倍、1.5 倍和 1.8 倍。因此 LIR 值随着激发光功率的增加也会呈现出增大的趋势,如图 6(d)所示。因此,在使用比率型光子

上转换低温探针时必须保持激发光功率密度恒定。

基于材料的上述温度依赖发光特性,其展现出低温场下肉眼识别的光学防伪应用优势。图 7 是使用 CCD 相机记录 S1、S2 在 10~295 K 温度范围内部分温度点的上转换发光照片。S1 的上转换发光颜色主要以蓝色为主,发光颜色随温度无明显变化;而 S2 在高温区(160 K 以上)呈现绿色发光,低温区(100 K)呈现白色发光,极低温(10 K)时发光偏蓝色,显示出优异的肉眼防伪效果。另外,这种肉眼可见的颜色变化也同时证明了 S2 具有更大的测温灵敏度。

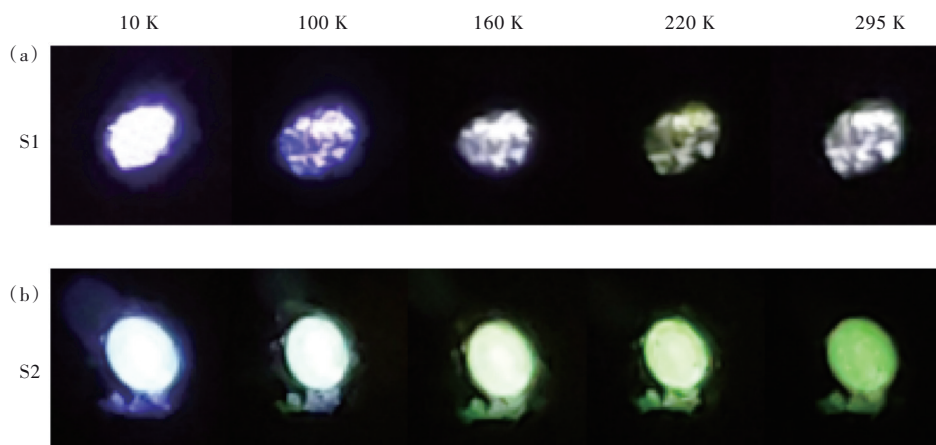


图 7 S1(a)与 S2(b)样品在 10~295 K 范围内的上转换发光照片

Fig.7 UCL images of S1(a) and S2(b) under 980 nm excitation in the temperature range of 10–295 K

4 结 论

本工作制备了基于 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 分区掺杂(YbEr@Y@YbTm@Y)结构的比率型光子上转换低温探针。在 980 nm 激光激发下,样品可实现可见光波段的多色上转换发光,通过改变外层 $\text{NaYbF}_4:0.5\%\text{Tm}$ 发光壳层的厚度,可以实现发光颜色调控。基于 Er^{3+} 离子和 Tm^{3+} 离子的上转换发光强度与温度依赖关系的差别,利用 Tm^{3+} 离子的 450 nm

处和 Er^{3+} 离子的 540 nm 处发光强度比与温度的关系,可以实现准确、可靠性优异的低温光学测温;与壳层厚的 $\text{NaYbF}_4:0.5\%\text{Tm}$ 发光层相比,壳层薄的样品具有更大的灵敏度,最高灵敏度可达 $3.2\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。

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.20230073>.

参 考 文 献:

- [1] RING E F J. The historical development of temperature measurement in medicine [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2007, 49(3): 297-301.
- [2] LI H Y, WEI F, LI Y Z, *et al.* Optical fiber sensor based on upconversion nanoparticles for internal temperature monitoring of Li-ion batteries [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(41): 14757-14765.
- [3] XU M, ZOU X M, SU Q Q, *et al.* Ratiometric nanothermometer *in vivo* based on triplet sensitized upconversion [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 2698-1-7.
- [4] 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.
- [5] MI C, ZHOU J J, WANG F, *et al.* Ultrasensitive ratiometric nanothermometer with large dynamic range and photostability [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(22): 9480-9487.
- [6] WANG Q, LIAO M, LIN Q M, *et al.* A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 850: 156744-1-14.
- [7] XIE X Y, WANG W, CHEN H R, *et al.* CaGdF_5 based heterogeneous core@shell upconversion nanoparticles for sensitive temperature measurement [J]. *RSC Adv.*, 2023, 13(13): 8535-8539.
- [8] PEIJZEL P S, MEIJERINK A, WEGH R T, *et al.* A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions [J]. *J. Solid State Chem.*, 2005, 178(2): 448-453.
- [9] NIE J H, YING W T, FAN X M, *et al.* Cryogenic dependent energy manipulation in nonthermally coupled levels for multicolor upconversion luminescence [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(34): 19040-19047.
- [10] TU L P, WU K F, LUO Y S, *et al.* Significant enhancement of the upconversion emission in highly Er^{3+} -doped nanoparticles at cryogenic temperatures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(7): e202217100.
- [11] SUO H, ZHU Q, ZHANG X, *et al.* High-security anti-counterfeiting through upconversion luminescence [J]. *Mater. Today Phys.*, 2021, 21: 100520.
- [12] LIU H M, YAN L, HUANG J S, *et al.* Ultrasensitive thermochromic upconversion in core-shell-shell nanoparticles for nanothermometry and anticounterfeiting [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(10): 2306-2312.
- [13] ZHOU S S, DENG K M, WEI X T, *et al.* Upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ for temperature sensing [J]. *Opt. Commun.*, 2013, 291: 138-142.
- [14] SUYVER J F, GRIMM J, KRÄMER K W, *et al.* Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2005, 114(1): 53-59.
- [15] XIE X Y, LI Q Q, CHEN H, *et al.* Manipulating the injected energy flux *via* host-sensitized nanostructure for improving multiphoton upconversion luminescence of Tm^{3+} [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(13): 5339-5347.
- [16] WANG X F, WANG Y, MARQUES-HUESO J, *et al.* Improving optical temperature sensing performance of Er^{3+} doped Y_2O_3 microtubes *via* co-doping and controlling excitation power [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 758-1-13.
- [17] LU H Y, MENG R, HAO H Y, *et al.* Stark sublevels of $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ phosphor for enhancing the sensitivity of a luminescent thermometer [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(62): 57667-57671.
- [18] ZHENG S H, CHEN W B, TAN D Z, *et al.* Lanthanide-doped NaGdF_4 core-shell nanoparticles for non-contact self-referencing temperature sensors [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5675-5679.
- [19] KACZMAREK A M, LIU Y Y, WANG C H, *et al.* Grafting of a Eu^{3+} -tfac complex on to a Tb^{3+} -metal organic framework for use as a ratiometric thermometer [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(37): 12717-12723.
- [20] HAOUARI M, MAAOUI A, SAAD N, *et al.* Optical temperature sensing using green emissions of Er^{3+} doped fluoro-tellurite glass [J]. *Sens. Actuators A: Phys.*, 2017, 261: 235-242.
- [21] KACZMAREK A M, KACZMAREK M K, VAN DEUN R. Er^{3+} -to- Yb^{3+} and Pr^{3+} -to- Yb^{3+} energy transfer for highly efficient near-infrared cryogenic optical temperature sensing [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 833-837.



吴晗(1996-),男,湖北宜昌人,硕士研究生,2018年于兰州大学获得学士学位,主要从事稀土掺杂纳米上转换发光材料的研究。

E-mail: wuhan7345@126.com



常钰磊(1984-),男,吉林通化人,博士,副研究员,博士生导师,2013年于吉林大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂上转换纳米发光材料的研究。

E-mail: yuleichang@ciomp.ac.cn



李齐清(1990-),男,福建福州人,博士,博士后,2018年于中国科学院大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂上转换纳米发光材料的研究。

E-mail: liqiqing0742@sina.cn