

文章编号: 1000-7032(2023)11-1958-09

新型 $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的上转换发光及其温度传感性能

高华波¹, 陈 奇¹, 陈文超¹, 闵 鑫², 马 斌^{1*}

(1. 青海大学 机械工程学院, 青海 西宁 810016;

2. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用高温固相法合成了一种新型的 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 共掺杂的 $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$ 上转换荧光粉, 并研究了其晶体结构、上转换发光及能量传递机制。在 980 nm 激光激发下, Yb^{3+} 吸收能量并传递至 Ho^{3+} ; 此外, 激光功率对于荧光粉发光颜色无明显影响, 发光颜色主要集中在橙黄色区域(0.543, 0.452)。测得 0.05 Yb^{3+} 和 0.032 Ho^{3+} 掺杂的荧光粉的荧光寿命约为 467.61 μs 。还测量了该荧光粉温度依赖的发光光谱, 并计算了其用作光学温度计的绝对灵敏度(S_a)和相对灵敏度(S_r)。结果表明, 该荧光粉具有良好的热稳定性, 423 K 时的发射强度仍保持在室温的 81.68%, $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8, ^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁的 ΔE 分别约为 0.19 eV 和 0.27 eV。此外, 其 S_a 和 S_r 最大值分别为 $0.31\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $0.09\% \cdot \text{K}^{-1}$ (573 K)。

关键词: 荧光粉; 上转换发光; 温度传感性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230175

Up-conversion Luminescence and Temperature Sensing Performance of Novel $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ Phosphor

GAO Huabo¹, CHEN Qi¹, CHEN Wenchao¹, MIN Xin², MA Bin^{1*}

(1. School of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

* Corresponding Author, E-mail: bin.m@qhu.edu.cn

Abstract: In this work, a novel Yb^{3+} and Ho^{3+} co-doped $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$ up-conversion phosphor was synthesized by high temperature solid-state method, and its crystal structure, up-conversion luminescence and energy transfer mechanism were studied. Under 980 nm laser excitation, Yb^{3+} absorbs energy and transfers to Ho^{3+} . In addition, the laser power has no significant effect on the luminescent color of the phosphor, and the luminescent color is mainly concentrated in the orange-red region (0.543, 0.452). The fluorescence lifetime of 0.05 Yb^{3+} and 0.032 Ho^{3+} doped phosphor is about 467.61 μs . The temperature-dependent photoluminescence emission spectra of the phosphor were also measured, and the absolute sensitivity (S_a) and relative sensitivity (S_r) were calculated. The results show that the phosphor has good thermal stability, and the emission intensity at 423 K remains about 81.68% of that at room temperature. The ΔE of $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8, ^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ transitions are 0.19 eV and 0.27 eV, respectively. In addition, the maximum S_a and S_r are $0.31\% \cdot \text{K}^{-1}$ and $0.09\% \cdot \text{K}^{-1}$ (573 K), respectively.

Key words: phosphor; up-conversion luminescence; temperature sensing performance

收稿日期: 2023-08-07; 修订日期: 2023-08-17

基金项目: 青海省科技厅国际合作项目(2022-HZ-807); 国家自然科学基金(51802172)

Supported by the Program of Science and Technology International Cooperation Project of Qinghai Province(2022-HZ-807); National Natural Science Foundation of China(51802172)

1 引 言

近几十年来, 镧系上转换(UC)荧光粉由于其独特的光学特性被广泛应用于场发射显示器、传感器、生物成像、生物标记、太阳能电池等领域^[1-5]。上转换发光是典型的反斯托克斯发射过程, 在这个过程中, 低能光子被吸收, 高能光子被发射。其机理可分为三大类: 激发态吸收(ESA)、能量转移(ET)和光子雪崩(PA)^[1]。

通常, Ho^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 由于其阶梯式的能级排列而被广泛用作 UC 荧光粉的激活剂; 而 Yb^{3+} 由于能级结构简单、吸收截面大(980 nm 近红外光激发下), 常用作敏化剂将能量转移给激活剂, 导致 UC 发射^[6-7]。基质的选择同样影响荧光粉的光学性能, 对镧系 UC 荧光粉的研究最开始集中在氟基荧光粉。因为氟化物基质具有较低的本征声子能量($< 350 \text{ cm}^{-1}$), 可以显著减少 Ln^{3+} 离子激发态的多声子非辐射跃迁, 进而实现发光量子产率或最大化辐射发射。此外, 氟化物还具有良好的热稳定性、宽带间隙、良好的光透明度等特性。但是, 氟基荧光粉存在不耐湿、不耐高温的缺点。因此, 研究人员相继开发了新型的非氟基 UC 荧光粉^[8-11], 这些荧光粉表现出良好的光学特性。其中以磷酸盐为代表的基质材料具有优异的化学、机械和热稳定性以及高折射率, 是极具潜力的 UC 荧光粉基质^[7, 12]。

UC 荧光粉的光学温度传感应用近年来也获得极大的关注和研究兴趣, 其基于荧光强度比(FIR)技术主要利用稀土离子的热耦合(或非热耦合)能级对于温度的响应变化来侦测温度的变化情况。相比于传统的温度计, 其具有高检测精度、非接触、不易受环境因素影响等特点^[13-15]。到目前为止, 已经有大量磷酸盐基的荧光粉被应用于光学温度计的先例。例如, Liu 等^[16]合成了 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) UC 荧光粉, 系统地研究了其 UC 发光及光学温度传感性能。Zheng 等^[17]开发了新型 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉并研究了其作为光学温度传感器的测温灵敏度。Zhang^[18]和 Lei^[19]开发了不同的 $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$ 基荧光粉, 同样研究了其温度传感性能。其他的磷酸盐基 UC 荧光粉还包括 $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Na}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 、 $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 等^[20-22]。众所周知, 具有闪铋矿型正磷

酸盐结构的 $\text{A}_3\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{M} = \text{La}, \text{Bi}, \text{Y}, \text{In}$) 具有优异的物理、化学和结构稳定性^[16], 而其中的 $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$ (以下简称为 BIP) 用作基质材料制备荧光粉并探究其在光学温度计的应用的相关报道较少, 尤其是作为 UC 荧光粉基质。

因此, 本工作采用高温固相法制备了新型的 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 共掺的 BIP 基荧光粉, 主要研究了激发功率、温度对该荧光粉光学性能的影响, 并阐明了 Yb^{3+} 与 Ho^{3+} 之间的能量传递机理。此外, 还测量了荧光粉温度依赖的 PL 光谱, 并计算了其用作光学温度计的灵敏度。

2 实 验

2.1 样品合成

实验采用传统的高温固相合成法合成了 BIP: Yb, Ho 荧光粉。所用的原材料包括: BaCO_3 (99.0%), In_2O_3 (99.99%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.0%), Yb_2O_3 (99.99%), Ho_2O_3 (99.99%)。所有的原材料都为直接使用, 没有进行预先处理。在制备过程中, 先按照化学计量比称取原料再充分混合研磨 10 min 以上, 接着将样品放置在低温箱式炉中以 650 °C 预烧处理 6 h, 再在高温箱式炉中以 1300 °C 高温加热处理 4 h 后得到产物, 经充分研磨后得到最终样品。

2.2 样品表征与测试

使用 X 射线衍射仪(日本理学 D-MAX 2500)表征样品的晶体结构, 使用场发射扫描电子显微镜(JSM-7900F)表征样品的形貌和元素组成, 使用 980 nm 激光器(MDL-III-980)测量样品的 UC 发射光谱, 结合高温样品台测量样品的温度依赖的 UC 发射光谱; 使用荧光光谱仪(爱丁堡 FLS1000)测得 980 nm 激光激发下的荧光寿命。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

图 1 展示了 BIP:0.05Yb, x Ho UC 荧光粉的 XRD 图, 可以观测到所有衍射峰的位置均与标准卡片(JCPDS No. 34-0620)吻合良好, 且没有任何明显的杂质衍射峰, 这表明所有样品均为纯相。此外, 根据相似离子半径和价态的特点以及离子半径百分比公式, 当配位数为 6 时, $R(\text{Ba}^{2+}) = 0.135 \text{ nm}$, $R(\text{In}^{3+}) = 0.08 \text{ nm}$, $R(\text{Yb}^{3+}) = 0.0868 \text{ nm}$, $R(\text{Ho}^{3+}) = 0.0901 \text{ nm}$, Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 更有可能取

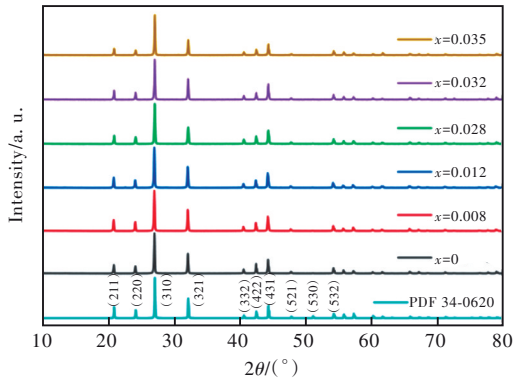


图1 BIP:0.05Yb,xHo 荧光粉的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of BIP:0.05Yb,xHo phosphor

代 In^{3+} 而非 Ba^{2+} , 这也表明 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 的掺杂并不会引起晶体结构的显著变化。

此外,对具有代表性的 BIP:Yb,Ho 样品进行了 XRD Rietveld 分析,步长为 0.02° ,扫描速度为每步 2 s,所有衍射峰用立方晶胞 ($I-43d$) 标出,参

数接近 $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$ 。因此,该结构被作为 Rietveld 精修的初始模型,并使用 TOPAS 4.2^[23] 进行精修,结果如图 2 所示。BIP:Yb,Ho 呈 $I-43d$ 空间群,相关晶格参数如表 1 和表 2 所示。值得注意的是,图 2(c) 的样品约在 22° 附近有杂峰,但杂峰的程度远低于 BIP 的主衍射峰。其余样品的原始数据和计算结果吻合良好以及较小的可信度因子表明样品为纯相。随着 Ho^{3+} 掺杂浓度的增加,晶胞体积同样增加,这也充分说明了 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 取代了 In^{3+} 。值得注意的是, $\text{Ba}/\text{In}/\text{Yb}/\text{Ho}-\text{O}$ 键长却表现出相反的趋势,这可能是计算结果的误差、共价性差异以及基质晶体结构差异导致的^[18, 24-29]。图 3 给出了 BIP:Yb,Ho 的晶体结构图,显然, Ba、In、Yb、Ho 占据晶格中的相同位置,并和 6 个氧原子组成八面体结构,P 原子则和 4 个氧原子组成 PO_4 四面体。

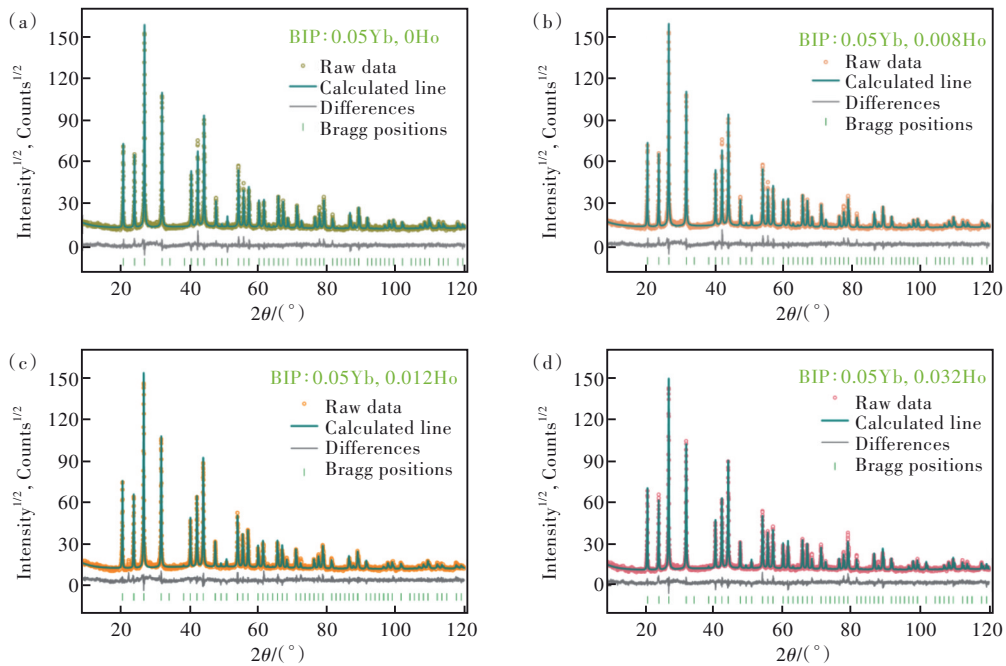


图 2 (a)~(d) BIP:0.05Yb,xHo 荧光粉的 XRD Rietveld 精修结果 ($x = 0, 0.008, 0.012, 0.032$)
Fig.2 (a)~(d) XRD Rietveld refinement results of BIP:0.05Yb,xHo phosphor ($x = 0, 0.008, 0.012, 0.032$)

表 1 BIP:0.05Yb,xHo 荧光粉的 XRD Rietveld 精修结果

Tab. 1 XRD Rietveld refinement results of BIP:0.05Yb,xHo phosphor

x (Ho^{3+})	空间群	晶格参数			R_{wp}	R_p	R_B	χ^2	键长	
		$\alpha = \beta = \gamma$	$a = b = c$ (nm)	V/nm^3					Ba/In/Yb/Ho—O (nm)	P—O (nm)
0			1.040 659(14)	1.127 004(47)	10.53	8.11	4.43	1.84	0.261 6(11), 0.259 8(23)	0.139 3(10)
0.008	$I-43d$	90°	1.041 370(25)	1.129 315(81)	10.7	8.27	4.26	1.8	0.259 2(11), 0.257 1(39)	0.147 2(10)
0.012			1.041 869(36)	1.130 94(12)	10.9	8.35	2.28	1.9	0.257 2(10), 0.255 9(27)	0.149 4(10)
0.032			1.041 125(16)	1.128 518(52)	10.52	8.03	4.57	1.77	0.257 3(10), 0.255 20(92)	0.146 6(10)

表 2 BIP:0.05Yb,0.032Ho 的分数原子坐标和各向同性位移参数

Tab. 2 Fractional atomic coordinates and isotropic displacement parameters of BIP:0.05Yb,0.032Ho 10⁻² nm²

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}	Occupancy
<i>x</i> = 0.032					
Ba	0.065 504(91)	0.065 504(91)	0.065 504(91)	3.10(23)	0.75
In	0.065 504(91)	0.065 504(91)	0.065 504(91)	3.10(23)	0.222 666 7
Yb	0.065 504(91)	0.065 504(91)	0.065 504(91)	3.10(23)	0.016 666 67
Ho	0.065 504(91)	0.065 504(91)	0.065 504(91)	3.10(23)	0.004
P	0.25	0.375	0	4.92(32)	1
O	0.133 22(99)	0.298 6(10)	0.019 02(82)	6.00(37)	1

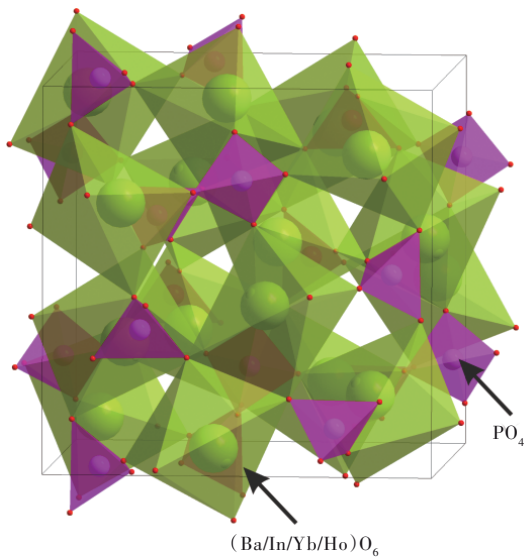


图 3 BIP:Yb, Ho 荧光粉的晶体结构

Fig.3 Crystal structure of BIP:Yb, Ho phosphor

3.2 形貌分析

如图 4 所示,合成的 0.05Yb 和 0.032Ho 共掺荧光粉为不规则形状的颗粒, Ba、In、P、O、Yb、Ho 元素基本均匀地分布在颗粒中,表明成功合成了荧光粉样品。

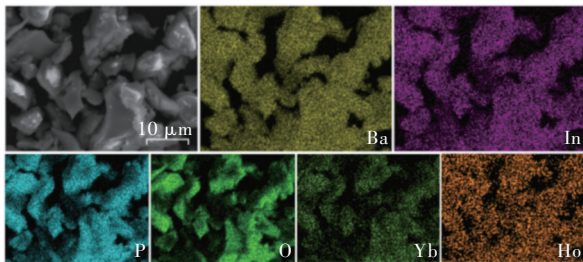


图 4 0.05Yb 和 0.032Ho 共掺 BIP 荧光粉颗粒的 SEM 图像和元素映射图

Fig.4 SEM images and elemental maps of 0.05Yb³⁺ and 0.032Ho³⁺ co-doped BIP phosphor

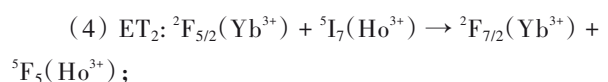
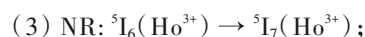
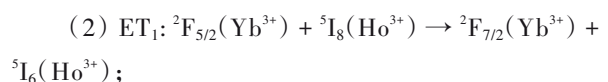
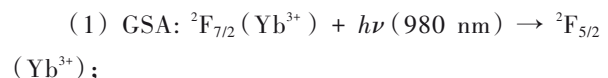
3.3 光学性能分析

图 5(a)为室温下荧光粉的 PL 光谱,在功率为 2 W 的 980 nm 激光激发下,荧光粉表现出 Ho³⁺的

特征发射,中心约为 545,660 nm 的尖锐发射峰分别对应 Ho³⁺的 ⁵S₂, ⁵F₄→⁵I₈、⁵F₅→⁵I₈ 跃迁^[16,16,30],表明 Ho³⁺已成功掺入。随着 Ho³⁺含量的增加,发射强度整体上呈先上升后下降的趋势,这或许与 Ho³⁺的浓度猝灭有关^[31-32]。图 5(b)为 0.05Yb³⁺ 和 0.032Ho³⁺ 共掺杂的 BIP 在不同功率激发下的 PL 光谱,激发功率的提高并没有改变发射峰的位置和形态,而是增强了各跃迁的发射强度。随着激光功率的提高,荧光粉的发光颜色没有明显变化,主要集中在橙黄色区域,激发功率为 2 W 时色坐标为 (0.543, 0.452),如图 5(c)。此外,在不饱和条件下,从基态跃迁至激发态所需的光子数可由公式(1)确定:

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

其中, *I*、*P*、*n* 分别代表发射强度、功率、激光光子数^[16,30]。因此,对 ~545 nm 和 660 nm 处的发射峰进行积分强度计算,并给出了功率和积分强度的对数关系,如图 5(d)所示。拟合计算得到的 *n* 值分别为 2.10 和 1.89,这表明 ⁵S₂, ⁵F₄→⁵I₈、⁵F₅→⁵I₈ 跃迁分别主要涉及双光子上转换过程。光子反应可用图 6 所示的能级跃迁示意图进行解释,该过程涉及 ET、基态吸收(GSA)、非辐射弛豫(NR)和发射(E_m)。荧光粉红光发射涉及的第二步能量传递可能有两种方案,可能是激发电子从 ⁵I₇ 跃迁至 ⁵F₅ 能级,随后发射红光;也可能是激发电子从 ⁵I₆ 跃迁至 ⁵S₂, ⁵F₄ 能级,随后弛豫到 ⁵F₅ 能级,并产生红光发射。荧光粉的 UC 发光过程可描述如下:



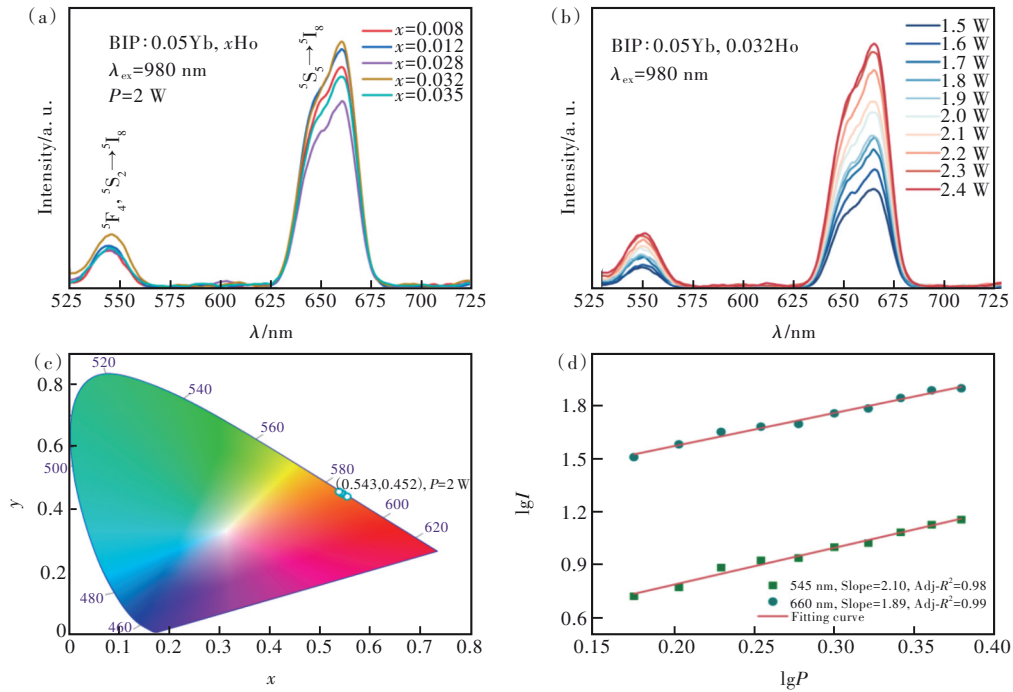


图 5 (a)BIP:0.05Yb, xHo 荧光粉的 PL 光谱;不同激发功率下 BIP:0.05Yb,0.032Ho 荧光粉的 PL 光谱(b)及色度图(c); (d)lgI 与 lgP 的关系。

Fig.5 (a) PL spectra of BIP:0.05Yb, xHo phosphor. PL spectra(b) and chromaticity diagram(c) of BIP:0.05Yb,0.032Ho phosphor under different excitation powers. (d)The relationship between lgI and lgP.

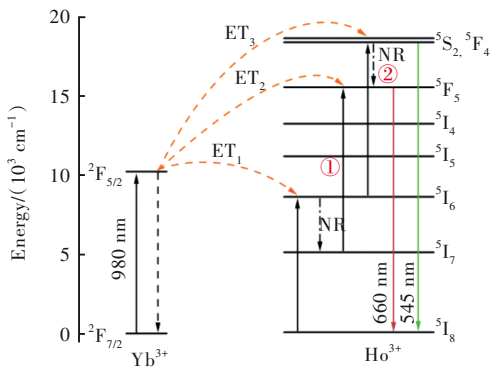
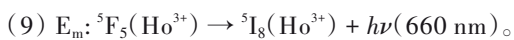
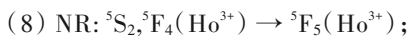
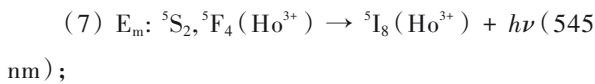
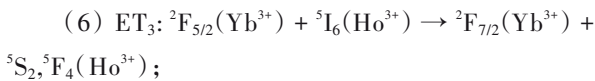
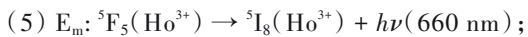


图 6 能级跃迁及 UC 发光示意图

Fig.6 Energy level transition and UC luminescence diagram



进一步在 980 nm 激光激发下测量了 BIP:0.05Yb,0.032Ho 荧光粉 ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8(660 \text{ nm})$ 跃迁的荧光寿命,如图 7 所示。使用公式(2)拟合并估算荧光粉寿命:

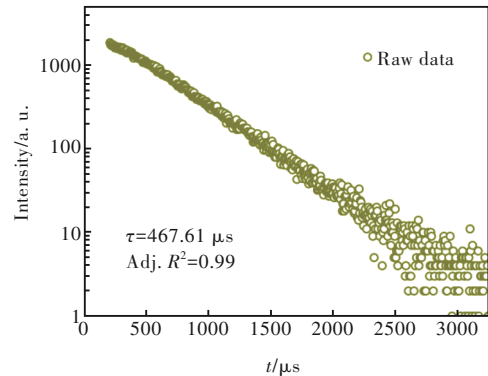


图 7 BIP:0.05Yb,0.032Ho 荧光粉的荧光衰减曲线

Fig.7 The luminescence decay curve of BIP:0.05Yb,0.032Ho phosphor

$$I = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B, \quad (2)$$

其中 I 和 τ 分别代表发射强度和荧光寿命,拟合得到 A 和 B 分别为 2 988.63 和 -1.81,其荧光寿命约为 467.61 μs。

荧光粉的热稳定性是关乎其实际应用的重要参数,因此,测量了具有代表性的 0.05Yb³⁺ 和 0.032Ho³⁺ 共掺杂 BIP 荧光粉温度依赖的 PL 光谱,如图 8 所示。可见,温度的改变并不会引起发射峰位置或形状的改变,随着温度的升高,Ho³⁺ 的发射强度呈下降趋势,这归因于稀土离子的热猝灭

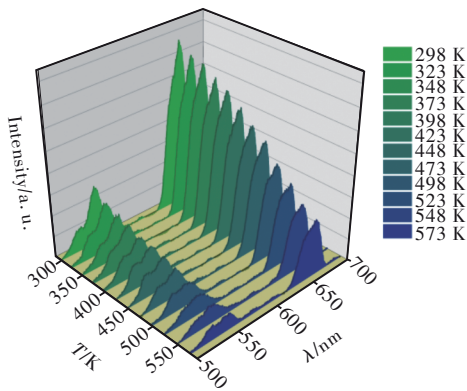


图 8 BIP:0.05Yb,0.032Ho 荧光粉温度依赖 PL 光谱
Fig.8 Temperature-dependent PL spectra of BIP: 0.05Yb, 0.032Ho phosphor

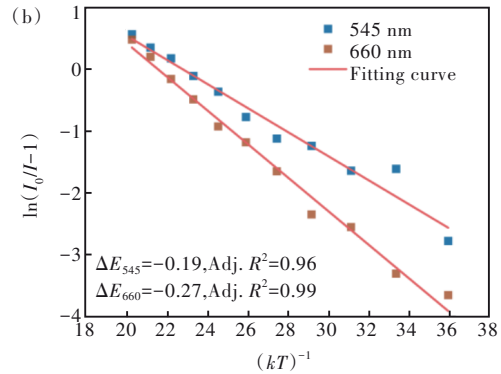
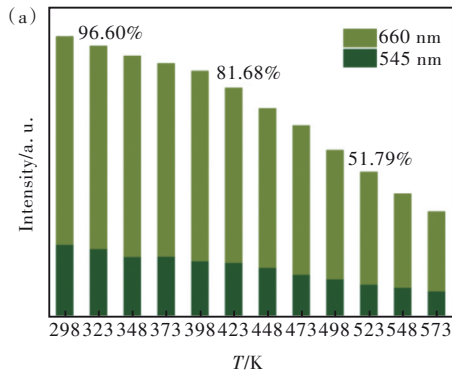


图 9 (a) 积分发射强度与温度的关系; (b) ln(I₀/I-1) 与 1/kT 的关系。

Fig.9 (a) The relationship between the integrated emission intensity and temperature. (b) The relationship between ln(I₀/I-1) and 1/kT.

此外, Ho³⁺ 的 ⁵S₂, ⁵F₄ 和 ⁵F₅ 作为一对非热耦合能级, 由于它们对温度的响应不同, 可以用于设计基于 FIR 技术的非接触式光学温度计。不同温度下的 FIR(R_{FI}) 值计算公式如下^[13-15, 34]:

$$R_{FI} = \frac{I_{660}}{I_{545}} = A \exp\left(-\frac{T}{B}\right) + C, \quad (4)$$

拟合得到 A、B 和 C 分别为 0.004, -127.643 和

3.025 (如图 10(a))。此外, 光学温度计的绝对灵敏度(S_a)和相对灵敏度(S_r)可由下式估算:

$$S_a = \frac{dR_{FI}}{dT} = A \exp\left(-\frac{T}{B}\right) \times \left(-\frac{1}{B}\right), \quad (5)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{R_{FI}} \frac{dR_{FI}}{dT} \right|, \quad (6)$$

通过数据可以计算得到, 随着温度升高, S_a 和 S_r 也

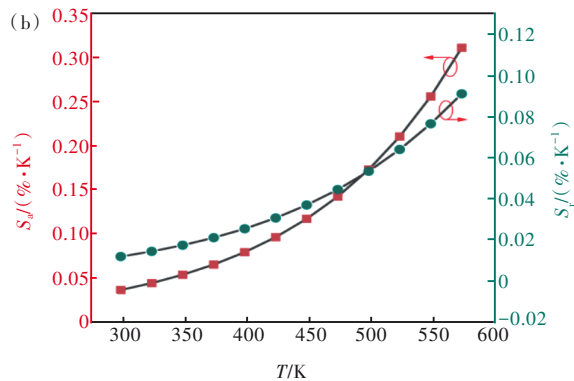
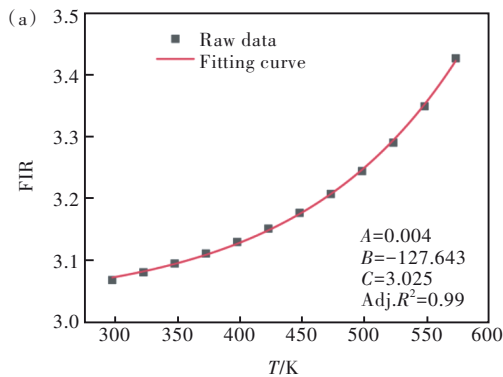


图 10 BIP:0.05Yb,0.032Ho 荧光粉的 FIR(a) 和灵敏度(b)

Fig.10 FIR(a) and sensitivity values(b) for BIP:0.05Yb,0.032Ho phosphor

逐渐增加,最大达到 $0.31\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $0.09\% \cdot \text{K}^{-1}$ (573 K),如图 10(b)所示。相较于已有文献报道的 S_a 和 S_r ,基于 Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_5(^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁设计的光学温度计的 S_r 都不突出^[28-31],而基于其他能级对的 S_r 都相对更好,如表 3 所示。众所周知,化合物晶格

中的声子数量会随着温度的升高而增加,这会导致 NR 机率的增加。对于 BIP 荧光粉,温度的升高导致 $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ 和 $^5\text{F}_5$ 能级 NR 机率的增加,这种增加在数量上比较接近,最终导致发射强度的变化率也比较接近,使得 FIR 变化幅度较小, S_a 和 S_r 并不突出^[35]。

表 3 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 共掺荧光粉的温度传感性能比较

Tab. 3 Comparison of temperature sensing performance of Yb^{3+} and Ho^{3+} co-doped phosphors

样品	温度范围/K	跃迁	$S_{r, \max}/(\% \cdot \text{K}^{-1})$	Ref.
$\text{Sr}_3\text{Y}_{0.88}(\text{PO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	298~573	$^5\text{F}_5(^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$	0.16	[16]
		$^5\text{I}_4/^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$	0.35	
		$^5\text{I}_4(^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$	0.42	
$\text{Ca}_3\text{La}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	293~573	$^5\text{F}_5(^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$	0.15	[35]
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	299~573	$^5\text{F}_3/^3\text{K}_8 \rightarrow ^5\text{I}_8$	1.19	[36]
$\text{CaMoO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	303~543	$^5\text{F}_3/^3\text{K}_8 \rightarrow ^5\text{I}_8$	0.71	[37]
$\text{ZnWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	298~503	$^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7/^5\text{I}_8$	0.35	[38]
BIP: $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	298~573	$^5\text{F}_5(^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$	0.09	本工作

4 结 论

本文采用高温固相法合成了一种新型 BIP: Yb, Ho UC 荧光粉,并研究了其晶体结构、UC 发光特性及能量传递机理以及温度传感性能。XRD 及 EDS 结果表明成功合成了该荧光粉。在 980 nm 激光激发下,PL 光谱显现出明显的 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 特征跃迁。此外,激光功率的改变对于荧光粉发光无明显影响,并测得 BIP: $0.05\text{Yb}^{3+}, 0.032\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的寿命约为 467.61 μs 。此外,该荧光粉温度依赖的 PL 光谱表明该荧光粉具有良好的热稳

定性,并计算得到 $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁的 ΔE 分别约为 0.19 eV 和 0.27 eV。此外,其用作光学温度计的最大 S_a 和 S_r 值分别为 $0.31\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $0.09\% \cdot \text{K}^{-1}$ (573 K),造成灵敏度不突出的原因可能是该荧光粉的 $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ 和 $^5\text{F}_5$ 能级非辐射弛豫机率比较接近、引起的发射强度的变化率也比较接近。

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.20230175>.

参 考 文 献:

- [1] ZHOU J, LIU Q, FENG W, *et al.* Upconversion luminescent materials: Advances and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(1): 395-465.
- [2] KORE B P, KUMAR A, ERASMUS L, *et al.* Energy transfer mechanisms and optical thermometry of $\text{BaMgF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphor [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(1): 288-299.
- [3] LOO J F C, CHIEN Y H, YIN F, *et al.* Upconversion and downconversion nanoparticles for biophotonics and nanomedicine [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 400: 213042.
- [4] LIAN H Z, HOU Z Y, SHANG M M, *et al.* Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells [J]. *Energy*, 2013, 57: 270-283.
- [5] 钱幸璐. 基于荧光体材料制备白光 LED 器件研究 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2020.
QIAN X L. *Research on White LED Devices Based on Phosphor Materials* [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2020. (in Chinese)
- [6] DU P P, MA J, ZHU Q, *et al.* Phase evolution, structure, and up-/down-conversion luminescence of $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{RE}^{3+}$ phosphors ($\text{RE}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(4): 2674-2685.
- [7] ANSARI A A, MUTHUMAREESWARAN M R, LV R C. Coordination chemistry of the host matrices with dopant luminescent Ln^{3+} ion and their impact on luminescent properties [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 466: 214584.

- [8] HU J S, BIAN X M, WANG R N, *et al.* Giant enhancement in upconversion luminescence of $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphor by the intermediate band through Ca^{2+} doping [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(7): 3089-3098.
- [9] LI M J, YANG Z W, REN Y T, *et al.* Reversible modulated upconversion luminescence of $\text{MoO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ thermochromic phosphor for switching devices [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(10): 6950-6958.
- [10] FU Y, WANG X J, LIU S, *et al.* Multicolor upconversion emission and highly optical temperature sensing based on lanthanide-doped double perovskite $\text{Sr}_2\text{LaNbO}_6$ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(6): 9574-9583.
- [11] SAMAL S K, PUSHPENDRA, YADAV J, *et al.* Upconversion properties of Er, Yb co-doped $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ nanomaterials for optical thermometry [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(12): 20051-20060.
- [12] GUPTA I, SINGH S, BHAGWAN S, *et al.* Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(14): 19282-19303.
- [13] YANG X N, LI X, LI Y C, *et al.* Effect of energy transfer and local crystal field perturbation on the thermometric sensitivity of Ga-Tb-Eu ternary emission system [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(1): 684-693.
- [14] GAO H B, MOLOKKEEV M S, CHEN Q, *et al.* Effect of ligand environment of rare-earth ions on temperature measurement performance of $\text{SrAO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}$ and W) phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(24): 36835-36844.
- [15] HUA Y B, YU J S. Strong green emission of erbium (III)-activated $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ phosphors for solid-state lighting and optical temperature sensors [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(14): 5105-5115.
- [16] LIU W G, WANG X J, ZHU Q, *et al.* Upconversion luminescence and favorable temperature sensing performance of eulytite-type $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ phosphors ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2019, 20(1): 949-963.
- [17] ZHENG T, ZHOU L H, QIU X J, *et al.* $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ phosphors: A ratiometric luminescence thermometer based on stark levels with tunable sensitivity [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227: 117517.
- [18] ZHANG G Q, MOLOKKEEV M S, MA Q C, *et al.* Structural analysis and optical temperature sensing performance of Eu^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(35): 5809-5817.
- [19] LEI Z H, LIU R H, SUN L J, *et al.* An up-conversion $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor that enables multi-mode temperature measurements and wide-gamut 'temperature mapping' [J]. *Dalton Trans.*, 2023, 52(29): 10155-10164.
- [20] ZHANG J, ZHANG Y Q, JIANG X M. Investigations on upconversion luminescence of $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ phosphors for optical temperature sensing [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 748: 438-445.
- [21] KHAJURIA P, BEDYAL A K, MANHAS M, *et al.* Spectral, surface and thermometric investigations of upconverting $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Na}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 877: 160327.
- [22] 朱浩天. 三种稀土磷酸盐基上转换发光材料的制备及性能研究 [D]. 贵州: 贵州师范大学, 2022.
ZHU H T. *Preparation and Properties of Three Rare Earth Phosphate-based Up-conversion Luminescent Materials* [D]. Guizhou: Guizhou Normal University, 2022. (in Chinese)
- [23] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. -User's Manual [M]. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
- [24] SUN Z S, NING Q X, ZHOU W Y, *et al.* Structural and spectroscopic investigation of an efficient and broadband NIR phosphor $\text{InBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ and its application in NIR pc-LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(10): 13598-13603.
- [25] GENG X, XIE Y, CHEN S S, *et al.* Enhanced local symmetry achieved zero-thermal-quenching luminescence characteristic in the $\text{Ca}_2\text{InSbO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphors for w-LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 410: 128396.
- [26] WANG Q, WANG S W, PANG R, *et al.* Two-site occupation in Cr^{3+} -activated $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ phosphor for broadband near-infrared thermometry and LED applications [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2023, 163: 112222.
- [27] ZHANG J L, ZHAO W R, ZHANG X L, *et al.* Ultra-broadband near-infrared emission in the double-perovskite $\text{Ca}_2\text{InTaO}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for light-emitting-diode applications [J]. *J. Lumin.*, 2023, 255: 119581.
- [28] XU X X, SHAO Q Y, YAO L Q, *et al.* Highly efficient and thermally stable Cr^{3+} -activated silicate phosphors for broadband near-infrared LED applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 383: 123108.
- [29] DONG X R, CUI X Y, FU Z L, *et al.* Study on preparation and luminescent properties of Eu^{3+} -doped LaAlO_3 and GdAlO_3 [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47(2): 212-216.
- [30] SHI X F, MOLOKKEEV M S, WANG X J, *et al.* Crystal structure of $\text{NaLuW}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and down/upconversion luminescence of the derived $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}/\text{Ln}$ phosphors ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(17): 10791-10801.

- [31] HUA Y B, RAN W G, YU J S. Excellent photoluminescence and cathodoluminescence properties in Eu^{3+} -activated $\text{Sr}_2\text{LaNbO}_6$ materials for multifunctional applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 406: 127154.
- [32] GAO H B, MOLOKEEV M S, CHEN Q, *et al.* Novel $\text{AMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Ca}$ and Ba) optical thermometer: Investigation of effect of local ionic coordination environment on optical performance and temperature measurement sensitivity [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(16): 26803-26810.
- [33] HUA Y B, YU J S. Broadband near-ultraviolet excited $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors with high color purity for solid-state lighting [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 783: 969-976.
- [34] SAIDI K, DAMMAK M. Upconversion luminescence and optical temperature sensing characteristics of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ phosphors [J]. *J. Solid State Chem.*, 2021, 300: 122214.
- [35] ZHANG J, HUA Z H. Effect of dopant contents on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Ca}_3\text{La}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2018, 201: 217-223.
- [36] PANDEY A, RAI V K. Improved luminescence and temperature sensing performance of $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Zn}^{2+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ phosphor [J]. *Dalton Trans.*, 2013, 42(30): 11005-11011.
- [37] 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.
- [38] CHAI X N, LI J, WANG X S, *et al.* Upconversion luminescence and temperature-sensing properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped ZnWO_4 phosphors based on fluorescence intensity ratios [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(64): 40046-40052.



高华波(1998-),男,重庆人,硕士研究生,2021年于重庆科技学院获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: dramaticbo@163.com



马斌(1988-),男,青海西宁人,博士,副教授,2016年于中国地质大学(北京)获得博士学位,主要从事陶瓷基复合材料,陶瓷材料的设计与制备、结构与性能,稀土发光材料的研究。
E-mail: bin. m@qhu. edu. cn