

ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构的上转换发光及其双模式 光学测温性能*

刘庆¹⁾ 陈双龙¹⁾ 王秋实^{1†)} 王雪娇²⁾ 刘才龙³⁾

1) (渤海大学物理科学与技术学院, 锦州 121013)

2) (渤海大学材料与环境工程学院, 锦州 121013)

3) (聊城大学物理科学与信息工程学院, 聊城 252000)

摘 要

采用直流电弧等离子体法, 以 Zn 粉、Nd₂O₃ 和 Yb₂O₃ 粉末为原料, 在氧气气氛中成功制备了 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构. 通过 XRD、Raman、XPS、SEM 及光致发光光谱等手段对样品的晶体结构、形貌及上转换发光性能进行了系统分析. 在 980 nm 激光激发下, 样品在可见光与近红外区域呈现明显的特征发光峰. 变温发光(298~573 K)测试表明, 基于热耦合能级及非热耦合能级对的荧光强度比, 该系统实现了双模式光学测温. 基于热耦合能级的最大相对灵敏度达到 1.20% K⁻¹, 而基于非热耦合能级的最大相对灵敏度高达 4.70% K⁻¹ 及 3.58% K⁻¹. 该花状分级微米结构在光学测温领域兼具高灵敏度与良好可靠性, 在相关领域展现出重要应用前景.

关键词: 氧化锌, 上转换发光, 光学测温, 荧光强度比

PACS: 78.30.Fs, 78.55.-m, 71.55.Eq, 78.20.-e

基金: 国家重点研发计划项目 (批准号: 2023YFA1406200)、国家自然科学基金 (批准号: 11874174)、兴辽英才青年拔尖人才 (批准号: XLYC2403017) 和辽宁省教育厅面上项目 (批准号: JYTMS20231627) 资助的课题.

† 通信作者.E-mail: wang_jiu_jiu@foxmail.com

第一作者.E-mail: 18956276809@163.com

1 引 言

在医疗、工业、农业、航空航天及日常生活等诸多领域中, 温度的精确测量具有重要作用. 传统的接触式测温技术如热电偶、热敏电阻等, 虽技术成熟, 结果可靠, 却难以面对日益复杂的应用场景. 一是直接物理接触会干扰被测对象 (尤其是微小或热容敏感物体) 原始温度场, 从而引入测量误差; 二是在高速移动、强电磁场、强腐蚀性或易燃易爆等极端恶劣环境下, 其难以稳定工作; 此外, 其在空间分辨率、响应速度和微型化集成方面也明显受限^[1-5]. 为突破这些限制, 非接触式测温技术应运而生, 并快速发展. 其中, 基于物质光学响应的上转换光学测温材料, 凭借其非侵入、高空间分辨率、高温分辨率、快速响应及适用于恶劣环境等突出优势, 成为当前的研究焦点^[6-8]. 光学测温技术基本原理是: 通过探测发光材料的温度敏感光学参数来实现温度判断, 具体可依据如光谱带宽、发射峰位置、荧光强度、荧光强度比(fluorescence intensity ratio, FIR)以及荧光寿命等. 相比传统的红外热成像技术, 这种基于离散特征发光信号的光学测温法, 能有效抑

制背景黑体辐射及散射干扰,从而获得更高的测温精度和空间分辨率^[9-11].

在光学测温技术中,基于 FIR 技术的测温方法因利用两个能级发光强度随温度的变化进行比率传感,具备不易受光谱损耗与泵浦强度波动影响的内标特性,从而能够实现高测量灵敏度、高可靠性、良好精度及优异的空间分辨率^[12-16].近年来,基于稀土离子热耦合能级(thermally coupled levels, TCL)的温度传感技术已得到广泛研究,例如 $\text{Er}^{3+}:\text{S}_{3/2}/\text{H}_{11/2}$; $\text{Tm}^{3+}:\text{F}_{2,3}/\text{H}_4$; $\text{Gd}^{3+}:\text{P}_{5/2}/\text{P}_{7/2}$; $\text{I}_{9/2}/\text{I}_{7/2}$; $\text{Nd}^{3+}:\text{F}_{5/2}/\text{F}_{3/2}$; $\text{F}_{7/2}/\text{F}_{5/2}$ 等.然而,由于 TCL 能级间的能隙通常较小,根据玻尔兹曼分布规律,两个能级上的粒子数布局以及对温度变化的响应高度关联.这不仅限制了其相对灵敏度,使其难以进一步提升,并且能隙过窄直接导致两个发射峰在光谱上产生严重重叠.这种光谱重叠给信号的采集和分离带来了极大困难,严重削弱了信号的识别能力,尤其是在复杂环境或需要高空间分辨率的测量中,其信号分辨率和信噪比往往难以满足实际应用需求^[17-19].为了克服 TCL 的上述局限性,研究者提出了两种改进方案:一是采用非热耦合能级(non-thermally coupled levels, NTCL)技术,选取能隙足够大(远大于 $k_B T$)的能级对,其布居相对独立,可避免光谱重叠并提升灵敏度;二是寻找能隙更大的 TCL 能级对,因为根据测温误差 ΔT 的计算公式^[20,21]:

$$\Delta T = \Delta \text{FIR} \cdot \frac{k_B T^2}{\text{FIR} \cdot \Delta E} \quad (1)$$

由此可见,能级差 ΔE 越大,测温材料的灵敏度和精度越高.但随着温度升高,热猝灭效应愈发显著,这限制了基于稀土离子掺杂发光的测温技术应用.因此需采用具有较大能级差 TCL 且能在高温下高效发光的激活剂.

Nd^{3+} 离子因其阶梯状的能级结构,成为一种理想的掺杂剂,其激发和发射能级正好位于生物窗口范围内.此外, Nd^{3+} 的发射光在生物组织中吸收和散射较少,且受生物自发荧光干扰小,因此具有较强的深层组织穿透能力,适合于生物医学应用^[22].同时 Nd^{3+} 的 TCL($^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2}$)能级之间的差值 ΔE 约为 $600\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 且其具备合适的 NTCL1($^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$)和 NTCL2($^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$)能级,更重要的是, Nd^{3+} 离子的紫外发射表现出较弱的热猝灭效应,这促使它在高温下仍能保持明亮发光,同时其在近红外范围内的发射强度随温度升高而增强.这些特性为其宽泛的温度传感范围奠定了基础^[23,24].虽然 Nd^{3+} 可通过短波长激光激发,但泵浦源通常成本高昂,且短波长激光易产生杂散光,这限制了其实际应用.因此,设计一种掺杂体系通过 980 nm 激发产生上转换发射光至关重要.考虑到 Yb^{3+} 在 980 nm 附近存在较大吸收截面,所以选择其作为敏化剂,通过 Yb^{3+} 的声子辅助能量转移来提升 Nd^{3+} 的 NIR 发射效率,进而实现更高的热灵敏度^[25].

目前已有一些关于 Nd^{3+} 掺杂温度传感材料的研究报道.2020 年 chen 等^[26]制备了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 微晶,测得最大相对灵敏度为 $1.20\% \text{ K}^{-1}$;2021 年, Faria 等^[27]制备的 Nd/Yb 共掺杂的氟磷酸盐玻璃,相对灵敏度高达 $2.00\% \text{ K}^{-1}$;最近 M. 及其团队^[28]在 2026 年报道了 $\text{LiYO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 体系,通过调节 Nd^{3+} 离子浓度,得到在浓度 $10\%\text{Yb}^{3+}/15\%\text{Nd}^{3+}$ 下,样品实现了 $2.10\% \text{ K}^{-1}$ 的最大灵敏度.以上关于 $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 共掺杂温度传感相关的报道大多数是单一模式光学测温,然而传统单模式的测温方案难以满足复杂场景的测温需求.近年来,双模式光学测温策略中尤其是结合 TCL 与 NTCL 的新型测温方法因其在灵敏度、可靠性与适用范围的显著优势,可实现自校准、宽温区、高精度的温度探测,尤其适用于活体生物组织、高速流场、微电子器件内部等复杂环境下的动态温度监测,已成为测温领域的重要发展方向^[29,30].

六方纤锌矿结构的 ZnO 已被证实是光学测温领域颇具潜力的基质材料.这种

基质能提供适宜的晶体场环境, 有利于 Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的掺杂, 并能提升其发光效率, 进而促进能量转移与上转换发光效率, 这对实现高精度远红外温度传感十分关键. 同时, ZnO 具备良好的热稳定性, 熔点较高且声子相互作用稳定, 可有效抑制由多声子弛豫引发的淬灭效应. 这一特性使得 ZnO 在宽温度范围内仍能保持稳定的光学特性, 因而成为实用型温度传感材料的理想基质^[31-33].

在本文中, 采用电弧放电方法成功合成了 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 花状分级微米结构光学测温材料. 之后讨论了该花状分级微米结构的物性表征以及形貌形成机制, 当使用 980 nm 激光激发时, 该材料可获得以 540、601、661、756、806 和 870 nm 为中心的发射峰. 在 298~573 K 的温度范围内研究了其 UC 发射特性, 探讨 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 花状分级微米结构基于 TCL 和 NTCL 双模式的温度传感应用中的应用潜力. 该研究旨在为高精度、多场景适用的光学温度传感器件提供新的材料设计与理论依据.

2 实验方法

2.1 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 花状分级微米结构的制备

该 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 花状分级微米结构通过直流电弧等离子体放电装置制备, 原料选用 Zn 粉、 Nd_2O_3 和 Yb_2O_3 粉末. 将其按 $\text{Zn}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3=100:1:2$ 的物质的量比例充分混合后, 经模具压制得到直径约 1.8 cm、高度 2 cm 的圆柱形锭坯, 并将其置于石墨坩埚内作为阳极. 阴极采用纯度为 99.99% 的钨杆, 固定在反应原料上方适当位置. 先将反应室抽至真空状态, 随后通入 20 kPa 的氧气作为工作气体. 启动水冷循环系统后, 接通电弧电源, 设定放电电流为 80 A, 使钨杆与石墨坩埚短暂接触以引发弧光放电. 通过调整两极间距, 使放电电压维持在 20 V. 整个放电过程持续 40 秒, 最终在反应容器的冷却壁面上收集到白色毛刺状的产品.

2.2 样品的表征

样品的物相和晶体结构分析通过丹东浩元 DX-2700BH 型衍射仪完成, 采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 波长设定为 0.154178 nm; 拉曼光谱数据由 JY-T800 型光谱仪获取, 该仪器搭配 532 nm 固态激光器, 平均输出功率控制在 10 mW 以内; 元素种类及其化学价态通过 Thermo Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪进行检测; 微观形貌观察借助 HITACHI S-4800 场发射扫描电镜和 JEM-2200FS 透射电镜实现, 同时结合能谱仪进行元素的半定量分析; 在可见光波段, 利用 Edinburgh FLS1000 荧光光谱仪采集样品的光致发光谱, 选用一台输出功率可调的 980 nm 激光器作为激发源, 并与 FLS1000 光谱仪及 TAP-02 高温控制器联用, 系统研究了该稀土掺杂上转换材料的发光行为和温度传感特性; 此外, 样品的紫外-可见漫反射光谱由 PE Lambda 750 型光谱仪记录.

3 结果与讨论

3.1 XRD 和 Raman 光谱分析

图 1(a) 展示了未掺杂 ZnO 与 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 花状分级微米结构的 XRD 谱图. 从图中可以清晰的观察到各衍射峰尖锐且清晰可辨, 表明样品具有高结晶度. 对比于标准卡片 PDF#79-2205, 所有衍射峰均属于六方纤锌矿结构 ZnO 的特征峰, 且在整个测试范围内未检测到任何杂质相的衍射峰, 证明了当前样品的纯相. 此外, 从图 1(a) 的插图中 (100)、(002)、(101) 的放大图可以观察到各衍射峰的位置逐

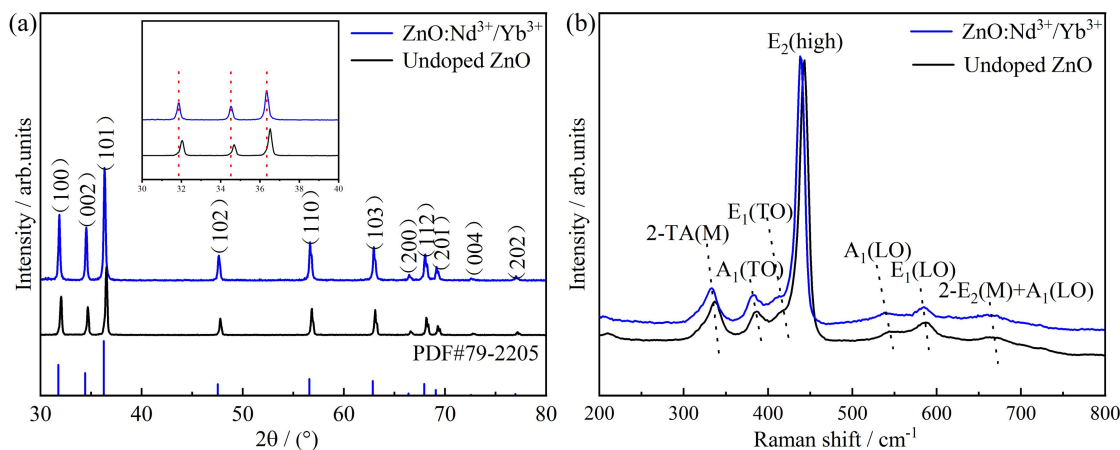


图 1 未掺杂的 ZnO 和 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构的(a) XRD 图谱, 插图(100), (002)和(101)峰的放大图; (b) Raman 光谱

Fig. 1. XRD spectra of undoped ZnO and ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ flower-like hierarchical microstructures (a); the inset shows enlarged images of the (100), (002), and (101) peaks; (b) Raman spectra.

渐向低角度偏移, 该现象归因于 Nd³⁺(0.098 nm)和 Yb³⁺(0.086 nm)的离子半径大于 Zn²⁺(0.074 nm), 这两种离子可通过取代 Zn²⁺离子占据晶格位点的方式掺入主体晶格, 从而导致基质晶格的扩展.

图 1(b)给出了 ZnO 与 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构在 200 至 800 cm⁻¹ 范围内的室温拉曼光谱. 六方纤锌矿型 ZnO 属于 P6₃mc 空间群, 其原胞中包含两个化学式单元, 所有原子均占据 C_{3v} 位点. 布里渊区中心 (Γ 点) 处, 群论预测存在以下不可约表示: Γ=A₁+E₁+2E₂+2B₁. A₁ 和 E₁ 为极性模式均具有拉曼和红外活性, 分为横向光学分量(TO)及纵向光学分量(LO). 而 E₂ 模式为非极性模式, 具有两个频率, 与氧位移相关的 E₂ (高频) 和与锌亚晶格相关的 E₂ (低频), 且仅具有拉曼活性. 而 B₁ 模式则无拉曼活性. 所研究样品的拉曼光谱中均出现具有六方纤锌矿结构的 ZnO 特征振动峰, 对应波数分别为 336 cm⁻¹(2-TA(M))、382 cm⁻¹(A₁(TO))、420 cm⁻¹(E₁(TO))、446 cm⁻¹(E₂(high))、540 cm⁻¹(A₁(LO))、585 cm⁻¹(E₁(LO))及 660 cm⁻¹(2-E₂(M)+A₁(LO)). 值得注意的是 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺的声子模式相较于未掺杂 ZnO 均向低频方向发生了偏移. 谱图中未检测到 Nd₂O₃ 和 Yb₂O₃ 的拉曼信号, 说明样品中没有第二相存在, 这与前文 XRD 结果一致. 综合两项表征, Yb³⁺和 Nd³⁺离子已成功取代主晶格中的 Zn²⁺位点^[34-37].

3.2 XPS分析

图 2 展示了 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构的 XPS 图. 在全谱扫描图 2(a) 中, 可以清晰识别出 Zn、O、Nd 和 Yb 对应的峰, 以及来自环境中 C 元素的信号. 图 2(b)给出样品的 Zn 2p 能级图, 两个峰分别位于 1022.02 eV 和 1045.12 eV, 对应 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 轨道, 二者能量差值为 23.10 eV, 与 ZnO 的标准值吻合. O 1s 谱如图 2(c)所示, 较低结合能 530.42 eV 处的峰来自 ZnO 中 Zn-O 键的 O²⁻离子, 较高一侧 532.52 eV 处的峰则归属为样品表面吸附的 O₂^[38]. 图 2(d)的 Nd 3d 谱观察到, 979.12 eV 和 1001.32 eV 两处特征信号分别对应 Nd 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 能级, 表明 Nd 以+3 价态存在. 图 2(e)给出 Yb 4d 谱, 184.52 eV 处的峰归属于 Yb 的 4d_{5/2} 能级, 证明其以+3 价态存在^[39]. 以上 XPS 数据共同证实, Nd³⁺与 Yb³⁺离子已被成功引入 ZnO 晶格之中.

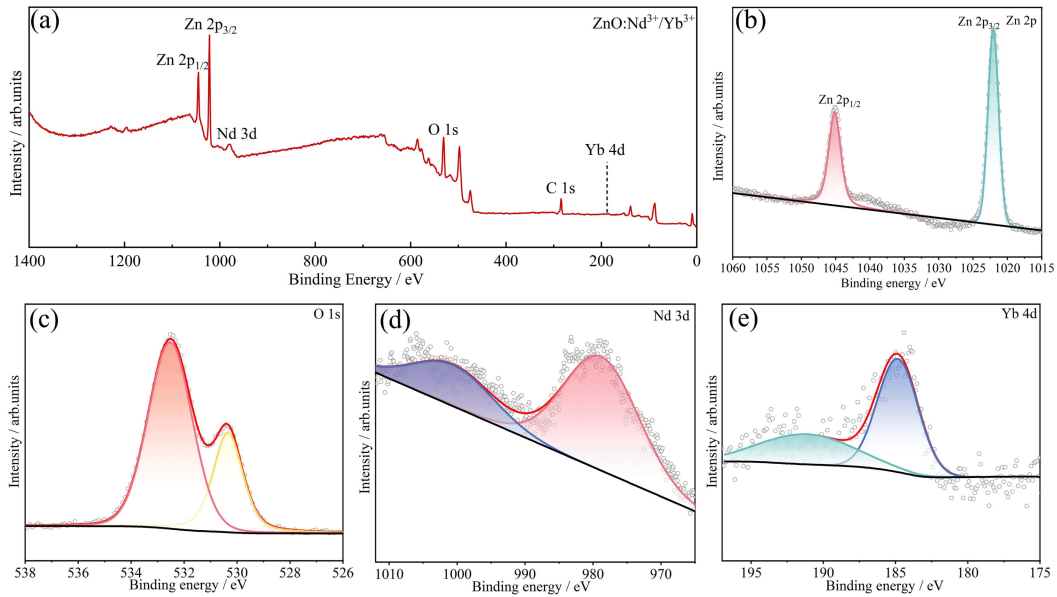


图 2 (a) ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构的 XPS 全扫描谱图; (b) Zn 2p; (c) O 1s; (d) Nd 3d 和(e) Yb 4d 峰的 XPS 高分辨率图谱

Fig. 2. (a) XPS full scan spectrum of ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ flower-like hierarchical microstructures, high-resolution XPS spectra of (b) Zn 2p; (c) O 1s; (d) Nd 3d; and (e) Yb 4d peak

3.3 SEM和EDS分析

图 3(a)展示了 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺光学测温材料的 SEM 图像,可以观察到样品由大量的花状分级微米结构组成,整体形似荆棘丛. 图 3(b)和 3(c)为中倍和高倍放大的 SEM 图像. 高倍率 SEM 图像清晰地揭示了其分级组装方式,每个结构体整体高度和宽度约介于 3~4 μm ,是从核心向外辐射生长出数个分支,这些分支呈放射状. 值得注意的是,每个分支是由数个直径不一的纳米棒并向附着组成. 这些次级纳米棒长度约为 1~2 μm ,紧密结合在一起,即使经过长时间超声处理也未发生脱落,表明二者之间存在牢固的界面结合. 这种多级分支结构显著增大了材料的比表面积,有利于提升其上转换发光性能和光学测温性能. 图 3(d)给出了 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构的 EDS 能谱,其中 Zn、O、Nd、Yb 的原子比为 41.99:42.02:1.18:2.47.

反应初期,直流电弧放电使锌粉及 Nd₂O₃ 粉、Yb₂O₃ 粉瞬间蒸发为气态离子. 在高浓度氧气氛围中,锌原子与氧气迅速反应,触发爆发式成核,瞬间生成大量细小的晶核. 这些晶核在热对流作用下碰撞聚集,形成尺寸较大的初始聚集体. 同时 Nd³⁺和 Yb³⁺掺入晶格,因其离子半径远大于 Zn²⁺的离子半径,而导致晶格畸变,在晶核内部及表面引入大量缺陷. 由于 ZnO 晶体沿 c 轴方向具有最快的生长速率,而掺杂诱导的缺陷进一步强化了这一趋势,缺陷位点成为生长单元的优先吸附区域,驱使纳米晶沿 c 轴快速延伸,形成初始的纳米棒状晶核,而侧面生长受到抑制. 当气相中残留的生长单元浓度仍较高时,已形成纳米棒的聚集体缺陷位点触发二次成核,生成次级晶核. 次级晶核同样沿 c 轴生长,但由于侧面生长受限,新生成的纳米棒并非在原有的纳米棒表面外延生长,而是与之并列吸附,形成紧密贴合的聚集体. 通过多次这样的生长与吸附过程,最终形成数根直径不一,长度相近的纳米棒并列组成的符合棒状结构^[40,41].

直流电弧法所提供的局域高温、快速淬火环境以及强烈的热对流,一方面维持了气相中生长单元的持续过饱和状态,另一方面促进了掺杂元素在晶格中的均匀分布和缺陷的持续生成^[42,43]. Nd³⁺/Yb³⁺掺杂引发的晶格畸变与电弧等离子体

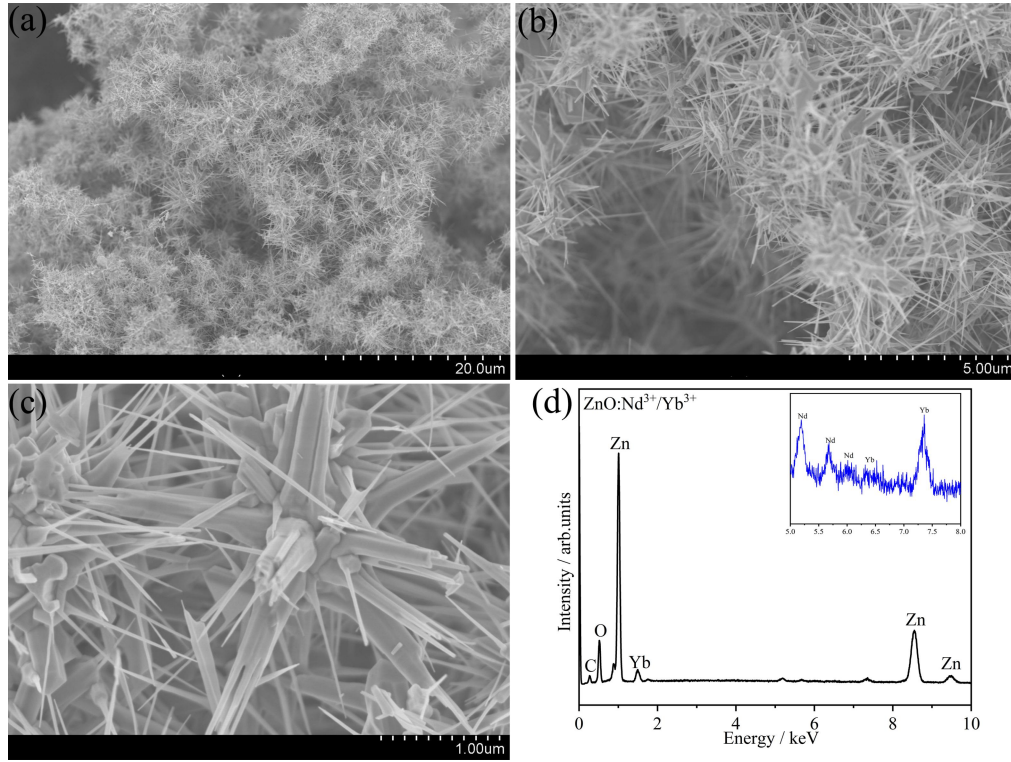


图 3 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构的(a)低倍率; (b)中倍率; (c)高倍率 SEM 图像; (d) EDS 能谱

Fig. 3. SEM images of ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ flower-like hierarchical microstructures at (a) low rate; (b) medium rate; (c) high rate and (d) EDS energy dispersive spectrum

的极端条件协同调控了晶体的生长动力学，最终构成了从中心核心放射状生长出多个分支的花状分级微米结构的形貌。

3.4 光谱分析

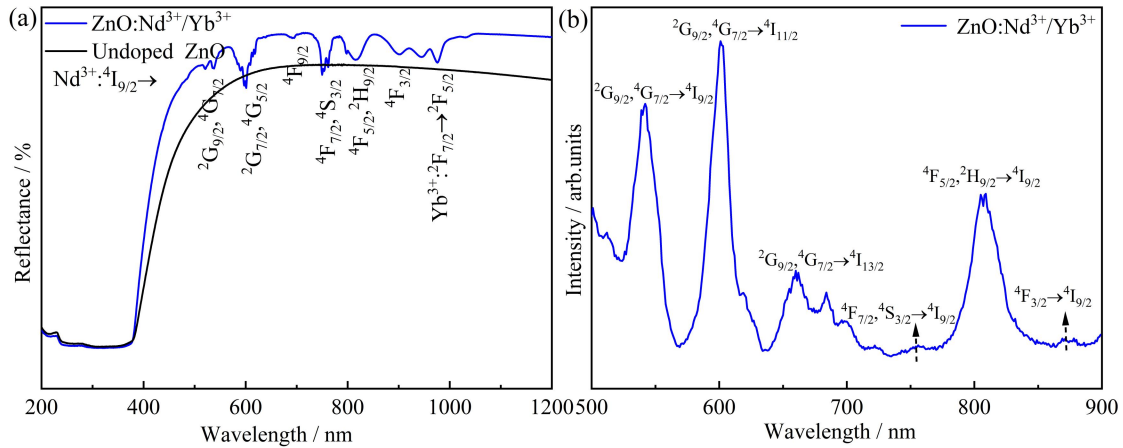


图 4 (a)未掺杂的 ZnO 和 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构的漫反射光谱; (b)980 nm 激光激发下 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺花状分级微米结构的的上转换发光光谱

Fig. 4. (a) diffuse reflection spectra of undoped ZnO and ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ flower-like hierarchical microstructures; (b) upconversion luminescence spectra of ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ flower-like hierarchical microstructures under 980 nm laser excitation

图 4(a)测试了未掺杂 ZnO 和 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺的漫反射光谱。该漫反射光谱在

540、601、686、749、814 和 898 nm 附近出现吸收峰, 这些峰归因于 Nd^{3+} 从基态能级 $^4\text{I}_{9/2}$ 到 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$, $^2\text{G}_{7/2}+^4\text{G}_{5/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{F}_{7/2}+^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}+^2\text{H}_{9/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 的跃迁^[44]. 除此之外, 980 nm 处的吸收峰对应于 Yb^{3+} 离子从 $^2\text{F}_{7/2}$ 到 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的跃迁, 这些吸收峰表明 Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 离子被掺杂到了 ZnO 中.

在 980 nm 激光激发下测得样品 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的发射光谱 (如图 4(b)). 从图中可以观察到五个主要的发射峰, 包括 540、601、661、756、806 和 870 nm, 这些峰都源于 Nd^{3+} 的 4f 内部电子跃迁, 分别对应于 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$ 能级跃迁至 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级以及 $^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2}$ 、 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级跃迁至基态 $^4\text{I}_{9/2}$ ^[45,46]. $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 花状分级微米结构极高的比表面积以及大尺寸离子掺杂引起的大量缺陷促进了离子之间高效的能量传递, 赋予样品优异的上转换发光性能^[47-49].

3.5 上转换发光机制分析

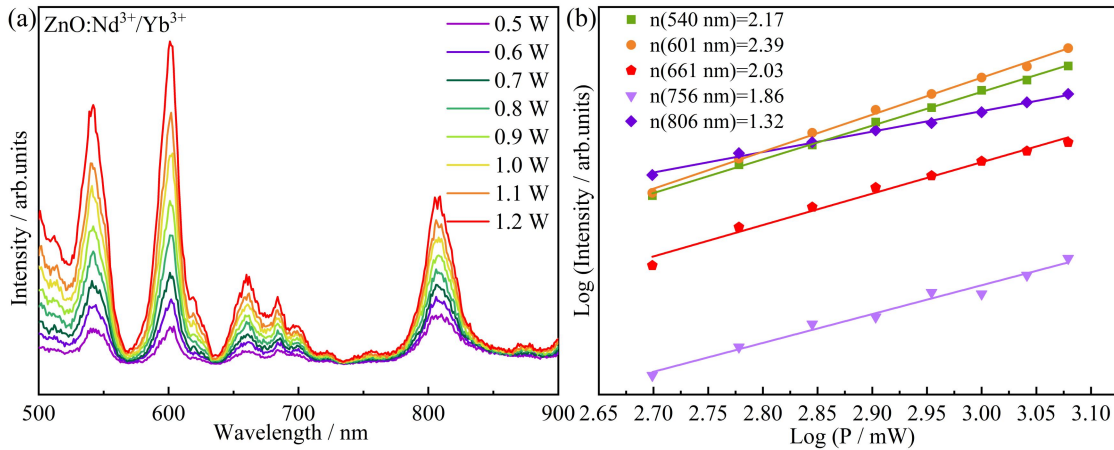


图 5 (a) 980 nm 激发下的 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 上转换发光光谱随激发功率的变化关系(激光功率: 0.5 W-1.2 W, 对应功率密度: $5 \text{ W}/\text{cm}^2$ - $12 \text{ W}/\text{cm}^2$); (b) 540、601、661、756 及 806 nm 处发射峰的 $\text{Log}I$ 对 $\text{Log}P$ 的依赖性关系

Fig. 5. (a) the relationship between the $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ upconversion luminescence spectrum and excitation power under 980 nm excitation(Laser power: 0.5 W-1.2 W; corresponding power density: $5 \text{ W}/\text{cm}^2$ - $12 \text{ W}/\text{cm}^2$); (b) the dependence relationship of $\text{Log}I$ on $\text{Log}P$ for the emission peaks of 540, 601, 661, 756 and 806 nm.

为了探究样品的上转换发光机制, 测试了其在不同激发功率密度下的发光光谱, 如图 5(a)所示. 发射强度 I 与泵浦功率 P 之间的关系满足: $I \propto P^n$, 其中 n 反映的是各发射峰涉及到的光子数^[50]. 由图 5(b)得到 540 nm 和 601 nm 处发射峰的斜率 n 分别为 2.17 和 2.39, 说明这两个发光过程涉及两到三个光子. 661 nm 和 756 nm 处发射峰的 n 值分别约为 2.03 和 1.86, 表明均为双光子过程. 而 806 nm 处的近红外发射峰的 n 值为 1.32, 源于单光子或双光子过程.

基于上述分析, Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的能级分布及跃迁过程如图 6 所示. 在 980 nm 激发下, Yb^{3+} 离子的基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 吸收光子并跃迁至激发态 $^2\text{F}_{5/2}$. Yb^{3+} 离子通过声子辅助能量转移过程, 将能量转移至 Nd^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级. 其能量传递过程可表示为: $\text{Nd}^{3+}(^4\text{I}_{9/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})+nh\nu \rightarrow \text{Nd}^{3+}(^4\text{F}_{3/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$; $\text{Nd}^{3+}(^4\text{I}_{9/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})+mh\nu \rightarrow \text{Nd}^{3+}(^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$, 其中 $h\nu$ 代表激发声子. 806 nm 和 870 nm 的近红外发射峰可归因于 $^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁. 在 980 nm 激发下, Nd^{3+} 离子的 $^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2}$ 能级可通过基态吸收(GSA)→非辐射跃迁(NR)→ESA 过程被占据. 756 nm 的发射源自 $^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2}$ 向 $^4\text{I}_{9/2}$ 的跃迁. Nd^{3+} 的 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$ 能级分布归因于 ESA 和协同能量转移(CET)过程, 其中一种过程可描述

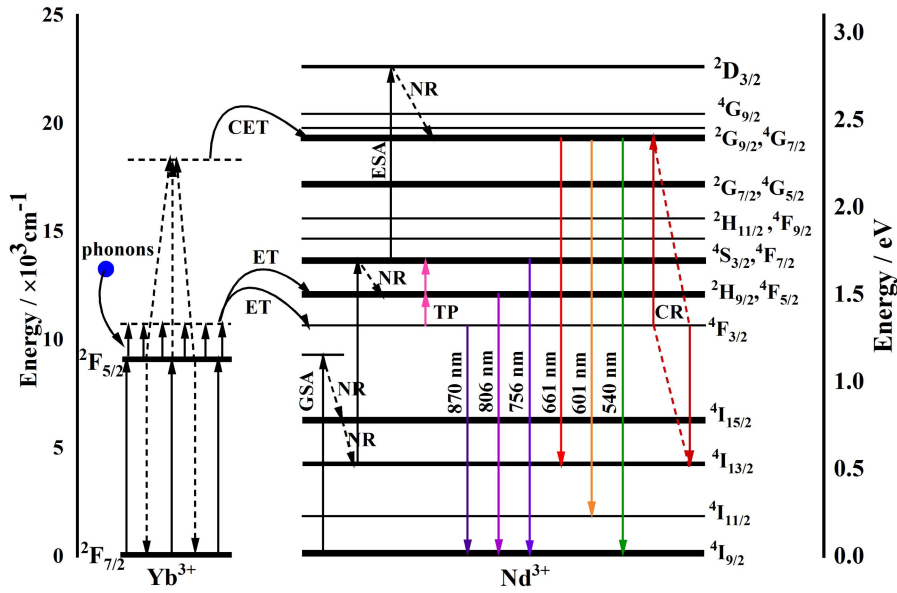


图 6 Nd³⁺和 Yb³⁺的激发和发射机理($\lambda_{\text{ex}}=980 \text{ nm}$)

Fig. 6. excitation and emission mechanisms of Nd³⁺ and Yb³⁺ ($\lambda_{\text{ex}}=980 \text{ nm}$)

为 $^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{D}_{3/2}$ (ESA) 和 $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$ (NR), 另一种能量传递过程为 $\text{Nd}^{3+}(^4\text{I}_{9/2})+2\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Nd}^{3+}(^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})$ (CET). 随后, 从 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$ 到 $^4\text{I}_{9/2}$ 的辐射跃迁会产生绿色发射(约 540 nm), 从 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$ 到 $^4\text{I}_{11/2}$ 产生微弱的橙色发射(约 601 nm), 而从 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$ 到 $^4\text{I}_{13/2}$ 的辐射跃迁则会产生微弱的红色发射(约 661 nm). 值得注意的是, 在本研究中, 可见光发射峰的强度高于近红外发射峰, 这与大多数关于 Nd³⁺/Yb³⁺共掺杂体系的报道有所不同, 在之前的研究中, 由于 CET 的效率通常很低, 高能级离子的布局困难, 导致可见光发射较弱, 而本研究中的强度反转现象, 归因于高浓度 Nd³⁺/Yb³⁺掺杂导致的交叉弛豫过程 ($^4\text{F}_{3/2}+^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}+(^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2})$), 该过程消耗了 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级上的粒子, 填充了 $^2\text{G}_{9/2}+^4\text{G}_{7/2}$ 能级上的粒子, 导致了近红外发射被削弱甚至猝灭, 同时增强了高能级向基态跃迁所产生的可见光^[22,51].

3.6 双模式光学测温性能分析

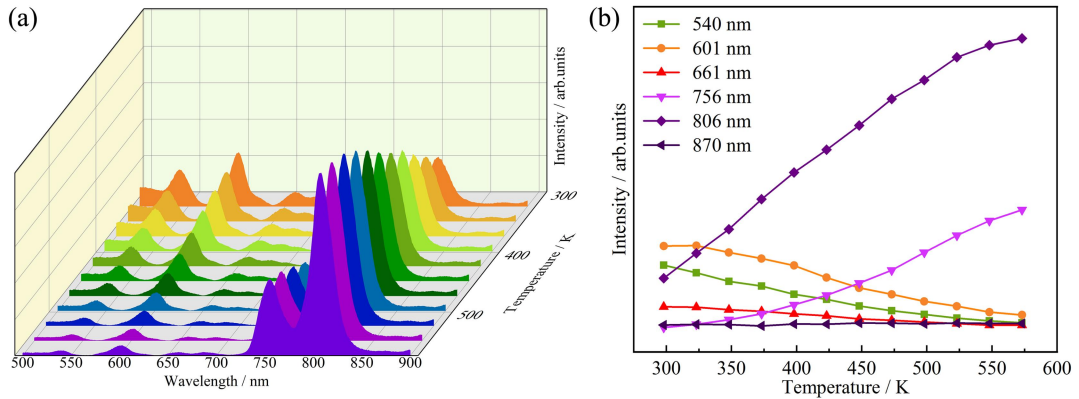


图 7 (a)980 nm 激发下 ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺的温度依赖性三维发射光谱; (b)540、601、661、756、806 及 870 nm 处发射峰强度对温度的依赖性关系

Fig. 7. (a) temperature-dependent three-dimensional emission spectrum of ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ under 980 nm excitation; (b) temperature-dependent relationship of emission peak intensities of 540, 601, 661, 756, 806 and 870 nm.

为了评估样品的光学测温性能, 测量了样品在 298 K 至 573 K 范围内的上转换发光光谱, 如图 7(a)所示. 随着温度的升高, 发射峰的形状和位置基本保持不变. 图 7(b)进一步给出了 540、601、661、756、806 及 870 nm 处各发射峰的强度随温度变化关系的图像. 可以观察到随着温度升高可见发射峰(540、601 和 661 nm)和 870 nm 处近红外发射峰的强度逐渐减小, 而 756 nm 和 806 nm 处近红外发射峰的强度则呈现上升趋势.

可见光区发光强度随温度升高而降低, 主要源于热猝灭效应. 温度越高, 晶格振动越剧烈, 中间激发态能级上的电子更易通过多声子弛豫过程损耗能量, 从而抑制了可见光辐射跃迁, 导致上转换发光强度逐渐减弱. 相比之下, 近红外的发光行为呈现出相反的趋势, 这主要源于声子辅助的能量传递机制与热填充(TP)的协同作用. 一方面, 温度升高所激发的晶格振动不仅导致了热猝灭, 也为特定离子对之间的能量转移提供声子补偿. 具体来说, Yb^{3+} 向 Nd^{3+} 的能量传递存在一定的能量失配, 升温所激发的晶格振动恰好能吸收这部分能量差, 从而提高了能量传递概率, 促使更多 Nd^{3+} 离子被有效激发并产生近红外发射. 另一方面, 如图 6 中的 TP 过程, 随着温度的升高, 低激发态上的粒子通过吸收声子能量, 在高能级上的布局数显著增加. 这种 TP 效应使得原本在低温下布局较少的近红外 756 nm 和 806 nm 发射峰能级获得了更多的粒子数, 进而增加了其对应的能级跃迁概率, 同时减少了近红外 870 nm 处能级跃迁从而使得其发射峰强度随着温度的升高而降低^[37,52].

Nd^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2}$ 能级的能级差处于热耦合能级的范围内 (200 ~ 2000 cm^{-1}), 遵循玻尔兹曼分布规律, 其能量转移概率与能级差呈指数关系^[53,54].

$$FIR = \frac{I_i}{I_j} = \frac{A_i \omega_i g_i}{A_j \omega_j g_j} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2)$$

其中, Nd^{3+} 离子的 756 nm($^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$)处和 806 nm($^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$)处发射峰强度分别用 I_i 和 I_j 表示, A 、 ω 、 g 分别代表辐射跃迁速率、能级跃迁角频率以及相应能级简并度, $^4\text{S}_{3/2}+^4\text{F}_{7/2}$ 到 $^2\text{H}_{9/2}+^4\text{F}_{5/2}$ 能级之间的能级差用 ΔE 表示, 玻尔兹曼常数用 k_B 表示, 绝对温度用 T 表示.

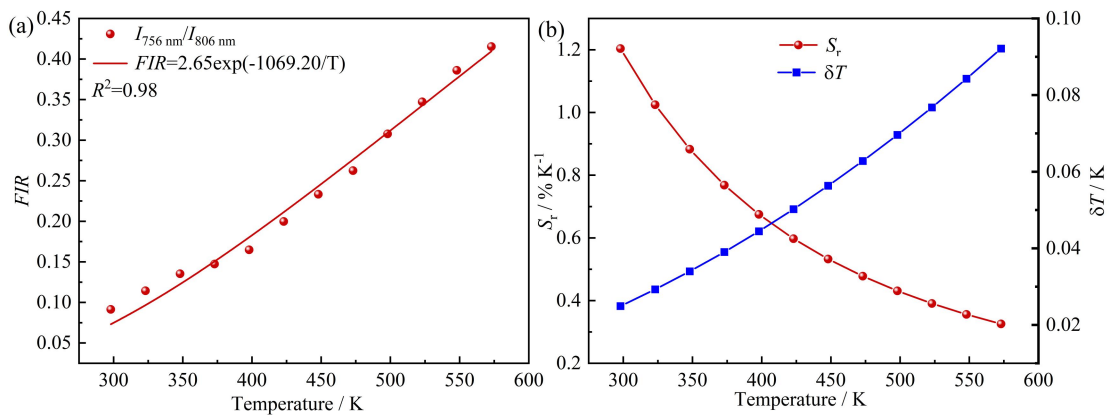


图 8 (a) $FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{806 \text{ nm}})$ 的温度依赖性实验值及其拟合曲线; (b) S_r (左侧纵轴) 及 δT (右侧纵轴) 随温度变化的关系曲线

Fig. 8. (a) experimental temperature-dependent values of $FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{806 \text{ nm}})$ and their fitting curves; (b) relationship curves of S_r (left vertical axis) and δT (right vertical axis) for $FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{806 \text{ nm}})$ versus temperature

如图 8(a)绘制了 $FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{806 \text{ nm}})$ 随温度变化的曲线关系图. 如图所示拟合结

果良好, 拟合度(R^2)高达 0.98, 拟合公式如下:

$$FIR = 2.65 \exp(-1069.20/T) \quad (3)$$

相对灵敏度 S_r 是衡量光学测温性能的关键指标, 其计算公式如下^[55,56]:

$$S_r = \left| \frac{1}{FIR} \cdot \frac{\partial FIR}{\partial T} \right| \quad (4)$$

图 8(b)展示了计算得到的 S_r 随温度的变化趋势. 随着温度升高, S_r 值逐渐下降. 在 298 K 时达到最大值 $1.20\% \text{ K}^{-1}$.

除 S_r 外, 温度分辨率 (δT) 是评估测温材料性能的另一关键参数. 它反映了材料能分辨的最小温度变化, 其计算公式如下^[57]:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \cdot \frac{\delta FIR}{FIR} \quad (5)$$

相对不确定度 $\delta FIR/FIR$ 取决于测试系统的信噪比. 本实验所用 FLS 1000 型分光光度计可将该值控制在 0.03%. 基于 S_r 计算结果, 进一步得出了 $I_{756 \text{ nm}}/I_{806 \text{ nm}}$ 所对应的温度系数 δT , 如图 8(b)所示, 该系数在 298 K 时取得最小值 0.025 K, 温度分辨能力出色, 表明 $\text{ZnO:Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 花状分级微米结构所能检测的温度变化低于多数已报道的稀土掺杂材料.

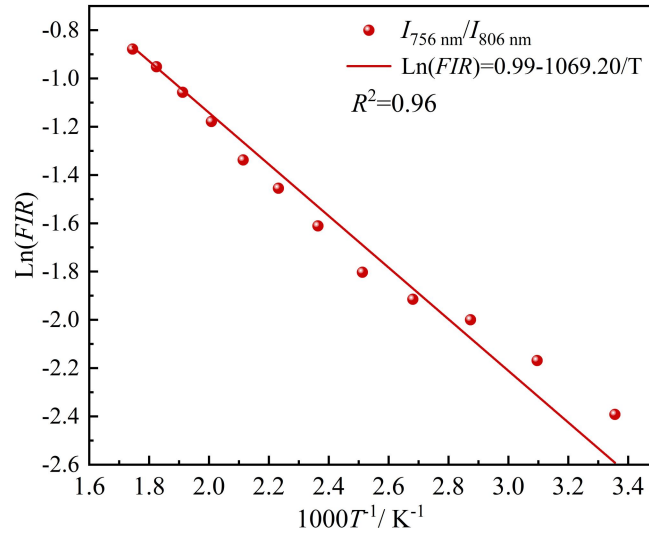


图 9 $\text{Ln}(FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{806 \text{ nm}}))$ 与绝对温度倒数的依赖性关系

Fig. 9. the dependence relationship between $\text{Ln}(FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{806 \text{ nm}}))$ and the reciprocal of the absolute temperature

$\text{Ln}(FIR)$ 与 T 的关系式如下^[58]:

$$\ln(FIR) = \ln C - \frac{\Delta E}{k_b T} \quad (6)$$

图 9 展示了 $\ln(FIR)$ 的线性拟合曲线. 拟合所得斜率为 1069.20, 截距为 0.99. 拟合度 R^2 达到 0.96. 据此推算出 Nd^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$ 能级之间的带隙 ΔE 约为 743.12 cm^{-1} , 与已有掺钕体系报道值相符^[25,28]. 由于两发射峰间距超过 200 cm^{-1} , 赋予了材料良好的光谱分辨特性, 足以满足高精度测量要求.

基于热耦合能级获得的灵敏度表明, $\text{ZnO:Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 材料的测温性能受其能隙结构的限制. 为突破这一局限并探索更优方案, 后续研究将转向 NTCL 组合 ($^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}/^2\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2}$ 与 $^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}/^2\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2}$), 此类能级间隙远超出 2000 cm^{-1} , 玻尔兹曼定律不再适用, 根据 Struck 和 Fonger 理论^[59]:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + C \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (7)$$

其中, I_0 为室温发射峰强度, I_T 为各测量温度下的对应值; C 是与测量系统及材料物理参数相关的常数; ΔE 指涉及能级对的能级差. 由此, FIR 随 T 的变化关系如下:

$$FIR = \frac{I_i}{I_j} = \frac{1 + A_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}{1 + A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} = M + N \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (8)$$

式中 I_i 和 I_j 分别表示上转换发射峰 i 和发射峰 j 的发射强度, M 和 N 为拟合常数.

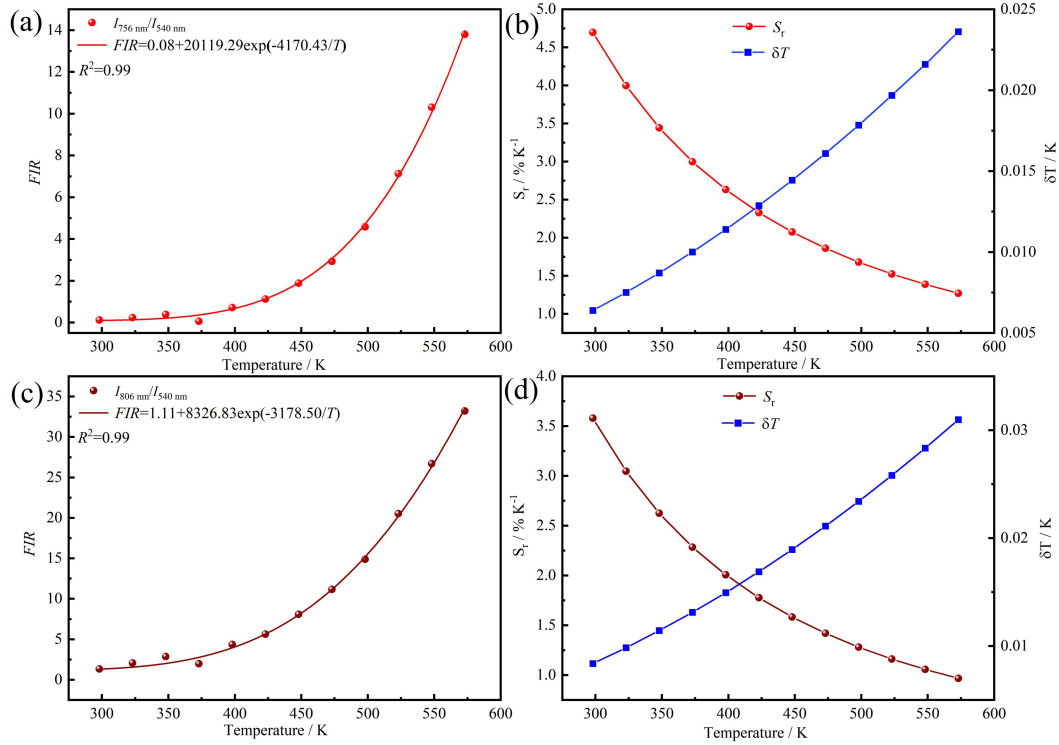


图 10 (a) $FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}})$ 的温度依赖性实验值及其拟合曲线; (b) $FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}})$ 的 S_r (左侧纵轴) 及 δT (右侧纵轴) 随温度变化的关系曲线; (c) $FIR(I_{806 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}})$ 的温度依赖性实验值及其拟合曲线; (d) $FIR(I_{806 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}})$ 的 S_r (左侧纵轴) 及 δT (右侧纵轴) 随温度变化的关系曲线

Fig. 10. (a) experimental temperature-dependent values and their fitting curves for $FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}})$; (b) relationship curves of S_r (left vertical axis) and δT (right vertical axis) for $FIR(I_{756 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}})$ versus temperature; (c) experimental temperature-dependent values and their fitting curves for $FIR(I_{806 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}})$; (d) relationship curves of S_r (left vertical axis) and δT (right vertical axis) for $FIR(I_{806 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}})$ versus temperature.

图 10(a) 和图 10(c) 为 $I_{756 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}}$ 和 $I_{806 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}}$ 随温度的变化关系. 根据方程进行拟合:

$$FIR = 0.08 + 20119.29 \exp(-4170.43/T) \quad (9)$$

$$FIR = 1.11 + 8326.83 \exp(-3178.50/T) \quad (10)$$

由此根据相对灵敏度计算公式, 得到 $I_{756 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}}$ 和 $I_{806 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}}$ 的 S_r 随温度的变化关系如图 10(b) 和图 10(d). 随着温度的升高, S_r 值单调减小, 在 298 K 下, S_r

最大值分别为 $4.70\% \text{ K}^{-1}$ 和 $3.58\% \text{ K}^{-1}$, 优于大多数已报道的 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺体系(对比见表 1)。由 S_r 值计算得出 $I_{756 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}}$ 和 $I_{806 \text{ nm}}/I_{540 \text{ nm}}$ 的温度分辨率(图 10(b)及图 10(d)), 常温下最低达 0.0064 K 与 0.0084 K , 展现出优异的性能。这主要归因于其花状分级微米结构大尺寸离子掺杂引起的大量缺陷, 这些缺陷显著增强了电子和声子相互作用, 使得荧光强度比随温度变化的响应更为灵敏, 从而提升了材料的温度探测灵敏度^[60,61]。

通过基于 TCL 与 NTCL 的 FIR 这两种温度传感策略相结合, 该材料能够在宽温度范围内实现高灵敏度与自校准功能兼具的温度检测。其 $298\sim 573 \text{ K}$ 的工作温区覆盖了人体生理温度范围, 满足生物医学领域的应用要求。同时, 该材料在工程方面也展现出广泛用途, 例如用于制造温度响应型发光涂层、电子器件的热成像分析以及微流控系统部的局部温度监测。该双模式光学测温方案兼顾了高灵敏度和高可靠性, 为复杂环境下的非接触式温度测量提供了一种新思路^[61,62]。

表 1 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂不同基质材料的光学测温性能对比

Table 1. comparison of optical temperature measurement performance of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped in different matrix materials

$\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂不同基质材料	跃迁能级	温度范围/K	最大相对灵敏度 /($\% \text{ K}^{-1}$)	参考文献
CaWO_4	$^4\text{F}_{3/2}/^4\text{F}_{7/2}$	303-773	0.36	[21]
Y_2O_3	$^4\text{F}_{7/2}/^4\text{G}_{7/2}$	423-773	2.30	[52]
LaPO_4	$^4\text{F}_{5/2}/^4\text{F}_{7/2}$	273-513	3.51	[63]
La_2O_3	$^4\text{F}_{7/2}/^4\text{F}_{5/2}$	293-1233	1.56	[64]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$^4\text{F}_{7/2}/^4\text{F}_{5/2}$	323-573	1.20	[26]
ZnO	$^4\text{F}_{7/2}/^4\text{F}_{5/2}$	298-573	1.20	本文
ZnO	$^4\text{F}_{7/2}/^4\text{G}_{7/2}$	298-573	4.70	本文
ZnO	$^4\text{F}_{5/2}/^4\text{G}_{7/2}$	298-573	3.58	本文

4 结 论

本文采用直流电弧等离子体放电装置成功制备出了具有花状分级微米结构的 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 光学测温材料。XRD、Raman、XPS 及 EDS 多种表征证实了晶体结构归属于六方晶系, 较大半径的 Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 离子掺杂进去 ZnO 基质晶格中, 并且已成功取代 Zn^{2+} 晶格位点。SEM 结果表明样品由大量花状分级微米结构组成, 整体形似荆棘丛, 单个结构是从一个中心核向外辐射延伸出多个分支, 每个分支又由若干直径不一的纳米棒并排附着而成, 且整体高度和宽度约为 $3\sim 4 \text{ um}$ 。在 980 nm 激光激发下, 样品在 540 、 601 、 661 、 756 、 806 及 870 nm 附近均呈现出特征峰, 这些特征峰均归属于 Nd^{3+} 离子 $4f$ 轨道内部的电子跃迁。测量了不同激发功率密度下样品的上转换发光光谱, 根据发射强度与泵浦功率之间关系, 得出样品上转换发光所涉及到的光子数, 进而解释了其上转换发光机理。样品变温测试得出, 随着温度的升高, 不同发射峰之间呈现出不同的热猝灭行为, 并且被用于设计成基于荧光强度比的光学测温探测器。经计算, 样品基于热耦合和非热耦合能级的荧光强度比相对灵敏度分别高达 $1.20\% \text{ K}^{-1}$ 、 $4.70\% \text{ K}^{-1}$ 和 $3.58\% \text{ K}^{-1}$ 。展示了该材料在双模式光学测温领域优异的信号分辨能力和高测温灵敏度, 证实其在光学测温领域良好的应用前景。

参考文献

[1] Gong C S, Xue X Y, Feng X W, Wang J T, Wang B W, Wang X J 2023 *J. Funct.*

- Mater.* **54** 3179 (in Chinese) [龚长帅, 薛绪岩, 冯晓雯, 王建通, 王渤文, 王雪娇 2023 功能材料 **54** 3179]
- [2] Xiang G T, Chen H D, Xu Q Y, Zhang Y, Fu Y X, Chang Y, Yao L 2025 *Chin. J. Lumin.* **46** 1461 (in Chinese) [相国涛, 陈红豆, 徐秦玉, 张羽, 傅颖莘, 常瑛, 姚璐 2025 发光学报 **46** 1461]
- [3] Niu Y D, Wang Y Z, Zhu K M, Ye W G, Feng Z, Liu H, Yi X, Wang Y H, Yuan X Y 2023 *Chin. Phys. B* **32** 028703
- [4] Li A, Wu J L, Xu X S, Liu Y, Bao Y N, Dong B 2018 *Chin. Phys. B* **27** 097301
- [5] Tong Y, Zhang W, Wei R, Chen L, Guo H 2021 *Ceram. Int.* **47** 2600
- [6] Li C R, Dong B, Li L, Lei M K 2008 *Chin. Phys. B* **17** 224
- [7] Arapat Xakir, Wang L X, Li Q, Bai Y F, Munire Maimaiti 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 119 (in Chinese) [阿热帕提·夏克尔, 王林香, 李晴, 柏云凤, 穆妮热·买买提 2023 物理学报 **72** 119]
- [8] Dai L, Liu C R, Han X B, Wang L P, Shao Y, Xu Y H 2018 *Chin. Phys. B* **27** 114217
- [9] Chen J, Zhang W, Cui S, Peng X, Hu F, Wei R, Guo H, Huang D 2021 *J. Alloys Compd.* **875** 159922
- [10] Yang K, Xu R, Meng Q Y, Chen L, Zhao S L, Shen Y, Xu S 2020 *J. Lumin.* **222** 117145
- [11] Chen H Z, Yang B, Sun Y, Zhang M F, Wang Z, Zhang R, Zhang Z G, Cao W W 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 087804
- [12] Jia C Y, Yang X, Wang Z G, Chai R P, Pang Q, Zhang X Y, Gao D L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 57 (in Chinese) [贾朝阳, 杨雪, 王志刚, 柴瑞鹏, 庞庆, 张翔宇, 高当丽 2023 物理学报 **72** 57]
- [13] Xiang G T, Yi Y Y, Zhang Y, Xiong M, Xu Q Y, Chen H D, Chang Y, Yao L 2024 *Chin. J. Lumin.* **45** 952 (in Chinese) [相国涛, 易园园, 张羽, 熊明, 徐秦玉, 陈红豆, 常瑛, 姚璐 2024 发光学报 **45** 952]
- [14] Yan Y B, Li S, Ding S S, Zhang B X, Sun H, Ju Q H, Yao L 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 269 (in Chinese) [严涌飏, 李霜, 丁双双, 张冰雪, 孙浩, 鞠泉浩, 姚露 2024 物理学报 **73** 269]
- [15] Senapati S, Nanda K K 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 16305
- [16] Doğan A, Erdem M, Esmer K, Eryürek G 2021 *J. Non-Cryst. Solids* **571** 121055
- [17] Zhang Y H, Wang T T, Liu H, Liu D, Liu Y H, Fu Z L 2020 *Optik* **204** 164100
- [18] Liao J S, Kong L Y, Wang M H, Sun Y J, Gong G L 2019 *Opt. Mater.* **98** 109452

- [19] Lu K C, Wei H P, Huang M Y, Zhang M, Wang J Y, Zhou B 2026 *J. Phys. Chem. Lett.* **17** 2020
- [20] Singh P, Shahi P K, Rai A, Bahadur A, Rai S B 2016 *Opt. Mater.* **58** 432
- [21] Xu W, Hu Y W, Zheng L J, Zhang Z G, Cao W W, Liu H L, Wu X J 2019 *J. Lumin.* **208** 415
- [22] Zhang Y H, Wang P C, Wang H Y, Zheng X K, Guo Y B, Zhang N, Liu H 2022 *Dalton Trans.* **51** 10612
- [23] Fariás-Carreño P, Gálvez Guajardo S, Gil Y, Costa de Santana R, Spodine E, Carneiro Neto A, Fuentealba P 2026 *Chem. Asian J.* **21** e70594
- [24] Hernández-Rodríguez M A, Lozano-Gorrín A D, Martín I R, Rodríguez-Mendoza U R, Lavín V 2018 *Sens. Actuators B* **255** 970
- [25] Xu W, Zhao H, Zhang Z G, Cao W W 2013 *Sens. Actuators B* **178** 520
- [26] Chen H, Bai G X, Yang Q H, Hua Y J, Xu S Q, Chen L 2020 *J. Lumin.* **221** 117095
- [27] Faria W J, Gonçalves T S, de Camargo A S S 2021 *J. Alloys Compd.* **883** 160849
- [28] Abbas M T, Szymczak M, Szymanski D, Drozd M, Chen G, Marciniak L 2026 *Opt. Mater.* **174** 117985
- [29] Liu S Y, Gao S, Gao D, Chen X, Wang L, Song W B, Zhu Y, Yin H, Tan J 2025 *Bull. Mater. Sci.* **48** 76
- [30] Xu H Q, Yu J Y, Hu Q C, Han Q J, Wu W Z 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 962
- [31] Xu B X, Wang P, Meng X Q, Zou K S, Liu J C 2016 *J. Lumin.* **175** 78
- [32] Wu X P, Liu J Y, Lin L M, Zheng W F, Qu Y, Lai F C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 385 (in Chinese) [吴晓萍, 刘金养, 林丽梅, 郑卫峰, 瞿燕, 赖发春 2015 物理学报 **64** 385]
- [33] Zhou X H, Yang Q, Zou J T, Liang S H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 336 (in Chinese) [周小红, 杨卿, 邹军涛, 梁淑华 2015 物理学报 **64** 336]
- [34] Zhang R, Yin P G, Wang N, Guo L 2009 *Solid State Sci.* **11** 865
- [35] Jin Y X, Cui Q L, Wen G H, Wang Q S, Hao J, Wang S, Zhang J 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 215007
- [36] Lo S S, Huang D 2010 *Langmuir* **26** 6762
- [37] Jin Y X, Wang S M, Li J, Qu S, Yang L F, Guo J M 2020 *RSC Adv.* **10** 22848
- [38] Das J, Pradhan S K, Sahu D R, Mishra D K, Sarangi S N, Nayak B B, Verma S, Roul B K 2010 *Phys. B* **405** 2492
- [39] Wang J Q, Ding X, Gao T T, Zheng H L, Wang X J, Wang Q S, Liu C L 2024 *J. Alloys Compd.* **970** 172637

- [40] Li Z D, Huang Y J, Wang X F, Wang D, Wang X F, Han F S 2017 *J. Mater. Sci. Technol.* **33** 864
- [41] Mujtaba J, Sun H Y, Fang F, Ahmad M, Zhu J 2015 *RSC Adv.* **5** 56232
- [42] Han H C, Wang J Q, Xu C Y, Wang Q S, Zheng H L 2022 *J. Alloys Compd.* **907** 164461
- [43] Ding X, Tian Z F, Wang Q S, Liu C L, Cui H 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 207 (in Chinese) [丁昕, 田子峰, 王秋实, 刘才龙, 崔航 2025 物理学报 **74** 207]
- [44] He K, Shen Y, Yang Q H, Bai G X, Xu S Q, Chen L 2021 *Opt. Mater.* **112** 110724
- [45] Meijer J M, Aarts L, van der Ende B M, Vlugt T J, Meijerink A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 035107
- [46] Marciniak L, Bednarkiewicz A, Trejgis K, Maciejewska K, Elzbieciak K, Ledwa K 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 10532
- [47] Liang Y, Zhang X, Qin L, Zhang E, Gao H, Zhang Z 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 21593
- [48] Zamiri R, Lemos A F, Reblo A, Ahangar H A, Ferreira J M F 2014 *Ceram. Int.* **40** 523
- [49] Sun H, Yu Y, Luo J, Ahmad M, Zhu J 2012 *CrystEngComm* **14** 8626
- [50] Chen X Y, Zhang Y C, Bu Y K, Chen Y, Chen Y L, Fu J, Li J, Deng D G 2023 *J. Lumin.* **261** 119907
- [51] Elan F, Falcao-Filho E L, Camilo M E, Garcia J A M, Kassab L R P, de Araújo C B 2016 *Opt. Mater.* **60** 313
- [52] Shang F K, Hu C H, Xu W, Zhu X, Zhao D, Zhang W B, Zhang Z G, Cao W W 2021 *J. Alloys Compd.* **858** 157637
- [53] Zhang M, Zhai X, Lei P, Yao S, Xu X, Dong L, Du K, Li C, Feng J, Zhang H 2019 *J. Lumin.* **215** 116632
- [54] Chai X N, Li J, Wang X S, Li Y X, Yao X 2016 *Opt. Express* **24** 22438
- [55] Xiang G T, Liu X T, Zhang J H, Liu Z, Liu W, Ma Y, Jiang S, Tang X, Zhou X J, Li L, Jin Y 2019 *Inorg. Chem.* **58** 8245
- [56] Gao Y, Cheng Y, Hu T, Ji Z L, Lin H, Xu J, Wang Y S 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 11178
- [57] Cheng Z L, Meng M Z, Wang J Y, Li Z Y, He J, Liang H, Qiao X, Liu Y L, Ou J 2023 *Nanoscale* **15** 11179
- [58] Chen D Q, Wan Z Y, Zhou Y, Zhou X Z, Yu Y L, Zhong J S, Ding M Y, Ji Z G 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 19484
- [59] Guo J M, Shen Y, Chen L, Deng D G, Xu S Q 2024 *J. Lumin.* **266** 120331

- [60] Liu W S, Jiang S, Wang Y T, Xie L L, Zhang D X, Tan L W, Wang Y J 2025 *Acta Chim. Sinica* **83** 1551 (in Chinese) [刘文素, 江莎, 王渝童, 谢林林, 张登翔, 谭力伟, 汪永杰 2025 化学学报 83 1551]
- [61] Gao W, Sun Z Y, Guo L C, Han S S, Chen B H, Han Q Y, Yan X W, Wang Y K, Liu J H, Dong J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 169 (in Chinese) [高伟, 孙泽煜, 郭立淳, 韩珊珊, 陈斌辉, 韩庆艳, 严学文, 王勇凯, 刘继红, 董军 2022 物理学报 71 169]
- [62] Sekulić M, Đorđević V, Ristić Z, Medić M, Dramićanin M D 2018 *Adv. Opt. Mater* **6** 1800552
- [63] Suo H, Zhao X Q, Zhang Z Y, Guo C F 2020 *Chem. Eng. J.* **389** 124506
- [64] Gao G J, Busko D, Kauffmann-Weiss S, Turshatov A, Howard I A, Richards B S 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 4163

Upconversion luminescence and dual-mode optical thermometry performance of ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ flower-like hierarchical microstructures*

Liu Qing¹⁾ Chen Shuang Long¹⁾ Wang Qiu Shi^{1*)} Wang Xue Jiao²⁾ Liu Cai Long³⁾

1) (School of Physical Sciences and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

2) (School of Materials and Environmental Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

3) (School of Physical Sciences and Information Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China)

Abstract

In this work, flower-like hierarchical ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ microstructures were successfully synthesized via a direct current arc plasma discharge method, using Zn powder, Nd₂O₃, and Yb₂O₃ as starting materials in an oxygen atmosphere. The crystal structure, phase purity, and vibrational properties were systematically investigated by XRD, Raman spectroscopy, and XPS, all of which confirm that the products crystallize in the hexagonal wurtzite structure with no detectable impurity phases. The observed slight shifts of diffraction peaks toward lower angles, along with the XPS signals of Nd 3d and Yb 4d core levels, evidence the successful substitution of Zn²⁺ lattice sites by the larger Nd³⁺ and Yb³⁺ ions. SEM

observations reveal a distinctive three-dimensional hierarchical morphology, in which each flower-like microstructure ($\approx 3\sim 4$ μm in size) consists of multiple radially grown branches, and each branch is assembled from closely packed nanorods of varying diameters. This unique architecture provides a large specific surface area that is expected to facilitate efficient energy transfer and enhance upconversion performance. Under 980 nm laser excitation, the samples exhibit characteristic UC emission peaks centered at approximately 540, 601, 661, 756, 806, and 870 nm, all arising from intra-4f transitions of Nd^{3+} ions. Power-dependent UC measurements demonstrate that the emissions at 540 nm and 601 nm involve two- to three-photon processes, the 661 nm and 756 nm emissions are dominated by two-photon processes, and the 806 nm near-infrared emission shows a mixed one- and two-photon behavior. An interesting phenomenon is observed in this system: the visible emission intensities are significantly stronger than the near-infrared emissions, which is opposite to most previously reported $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped materials. This intensity reversal is attributed to a cross-relaxation process (${}^4\text{F}_{3/2} + {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2} + ({}^2\text{G}_{9/2} + {}^4\text{G}_{7/2})$) that consumes population on the ${}^4\text{F}_{3/2}$ level while populating the higher-lying emitting states, thereby enhancing visible emissions at the expense of NIR emissions. Temperature-dependent luminescence spectra were recorded over a wide range from 298 K to 573 K. As temperature rises, the visible emissions and the 870 nm NIR emission gradually decrease in intensity due to thermal quenching, whereas the 756 nm and 806 nm NIR emissions exhibit an anomalous increase, which is ascribed to phonon-assisted energy transfer and thermal population effects. Based on these distinct thermal responses, dual-mode optical thermometers were constructed using the fluorescence intensity ratio technique. For the TCL pair composed of (${}^4\text{S}_{3/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$) and (${}^2\text{H}_{9/2} + {}^4\text{F}_{5/2}$), the FIR($I_{756\text{ nm}}/I_{806\text{ nm}}$) follows the Boltzmann distribution, yielding an energy gap of approximately 743 cm^{-1} and a maximum relative sensitivity of 1.20% K^{-1} at 298 K. For the NTCL modes, using the pairs of (${}^4\text{S}_{3/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$) vs. (${}^2\text{G}_{9/2} + {}^4\text{G}_{7/2}$) and (${}^2\text{H}_{9/2} + {}^4\text{F}_{5/2}$) vs. (${}^2\text{G}_{9/2} + {}^4\text{G}_{7/2}$), the FIR values are well fitted by the Struck-Fonger model, and the corresponding maximum relative sensitivities reach 4.70% K^{-1} and 3.58% K^{-1} , respectively, with temperature resolutions as low as 0.0064 K and 0.0084 K. These figures

of merit compare favorably with those of most previously reported Nd³⁺/Yb³⁺ co-doped systems. The exceptional thermometric performance is mainly attributed to the abundant defects introduced by large-ion doping in the hierarchical microstructure, which enhance electron – phonon interactions and make the FIR response more sensitive to temperature variations. The combination of TCL and NTCL strategies within a single material not only overcomes the spectral overlap and sensitivity limitations inherent in conventional single-mode thermometry but also provides self-calibration capability and reliable signal readout across a broad operational temperature range. These results demonstrate that the ZnO:Nd³⁺/Yb³⁺ flower-like hierarchical microstructures are promising candidates for practical non-contact optical thermometry applications in complex environments, such as biomedical thermal monitoring, microelectronic device diagnostics, and microfluidic temperature sensing.

Keywords: ZnO, upconversion luminescence, Optical temperature measurement,

Fluorescence intensity ratio

* Project supported by National Key Research and Development Program Project (Approval No.: 2023YFA1406200), National Natural Science Foundation of China (Approval No.: 11874174), Xingliao Elite Young Top-Talent Program (Approval No.: XLYC2403017), and Liaoning Provincial Department of Education General Project (Approval No.: JYTMS20231627)

† Corresponding author.E-mail:wang_jiu_jiu@foxmail.com
The first author.E-mail:18956276809@163.com