

Tm³⁺, Yb³⁺共掺 Bi₂WO₆ 上转换发光材料的制备及其温度传感性质*

阿热帕提·夏克尔¹⁾²⁾ 王林香^{1)2)†} 李晴²⁾ 柏云凤²⁾ 穆妮热·买买提¹⁾²⁾

1) (新疆师范大学物理与电子工程学院, 乌鲁木齐 830054)

2) (新疆师范大学, 新疆发光矿物与光功能材料研究重点实验室, 乌鲁木齐 830054)

(2022年11月9日收到; 2023年1月3日收到修改稿)

用高温固相法制备了不同浓度的 Tm³⁺和 Yb³⁺共掺杂 Bi₂WO₆ 上转换发光材料. 对合成粉末的微结构、上转换发射光谱, 以及材料的光学温度传感性质进行了表征和分析. X 射线衍射谱结果显示, Tm³⁺和 Yb³⁺离子的掺杂基本不影响 Bi₂WO₆ 基质材料的正交晶系结构. 在 980 nm 激发下, Tm³⁺和 Yb³⁺掺杂摩尔分数分别是 1% 和 6% 时获得样品中 Tm³⁺发射强度最大. 随激发泵浦功率从 199 mW 增加到 400 mW, 1%Tm³⁺, 6%Yb³⁺:Bi₂WO₆ 样品中 Tm³⁺的 4 个发射峰强度均增强. 199—400 mW 激发功率下, 样品光强 I 和激发功率 P^m 呈现线性关系. 计算该范围激发泵浦功率和 Tm³⁺发射强度的关系, 得到 Tm³⁺的 4 个发射峰 478, 650, 685 和 705 nm 分别对应 n 值为 1.01, 1.34, 1.77 和 1.75, 这表明以上发射峰均源于双光子吸收. 980 nm 激发 (功率 379 mW) 下, 当温度从 298 K 升高到 573 K 时, 1%Tm³⁺, 6%Yb³⁺:Bi₂WO₆ 样品中 Tm³⁺的热耦合能级对 (³F₃, ³F₂) 产生 705 nm 和 685 nm 处发射强度分别增加了 28.4 倍和 31.6 倍. 拟合样品中 Tm³⁺的热耦合能级对 (³F₃, ³F₂) 的荧光强度比与温度的关系, 计算得到在 298 K 时, 样品最大绝对测温灵敏度为 0.00254 K⁻¹, 最大相对测温灵敏度为 0.00144 K⁻¹. 同样条件下, 拟合非热耦合能级对 (³F₃, ¹G₄) 产生的 705 nm 和 650 nm 荧光强度比与温度关系, 计算得到在 573 K 时, 最大绝对测温灵敏度为 0.167 K⁻¹. 298 K 时最大相对测温灵敏度为 0.0378 K⁻¹, 比热耦合能级 (³F₃, ³F₂) 表征温度的相对最大测温灵敏度 S_r 提高了 26 倍.

关键词: 上转换发光, 热耦合能级, 非热耦合能级, 测温灵敏度

PACS: 07.07.Df, 32.50.+d, 33.20.Kf, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.72.20222143

1 引言

近红外响应的稀土上转换纳米材料, 具有颗粒尺寸可调、光稳定性好、低毒性、背景荧光干扰小、光损伤小等优点^[1], 在生物组织或细胞内的温度传感具有广阔的应用价值. 低声子能量基质材料可以有效地降低非辐射跃迁概率, 从而增加发光中心的辐射跃迁概率, 提高上转换荧光量子效率^[2]. 相比氧化物, 钨酸铋 (Bi₂WO₆) 基质材料的声子能量较低^[3],

物理化学性质稳定, 可作为上转换发光材料的优选基质. 稀土离子 Tm³⁺拥有丰富的能级, 相邻能级之间较大能量间隙, 不容易产生无辐射弛豫, 但 Tm³⁺在 980 nm 处吸收很弱, 要实现 Tm³⁺的上转换发光, 需要加入在 980 nm 处有较大的吸收截面的敏化剂 Yb³⁺离子^[4]. 通过对近红外光有较大吸收截面的 Yb³⁺敏化, Tm³⁺发出较强的可见光 (蓝光、红光) 和近红外荧光, 尤其是 Tm³⁺的上转换荧光温度传感性质, 备受国内外研究者的重点关注. 如 Xing 等^[5]利用 Tm³⁺发射光谱在 651 和 688 nm 处的热耦合

* 国家自然科学基金 (批准号: 12164048) 和新疆师范大学重点实验室项目 (批准号: KWFG202204) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanglinxiang23@126.com

能级的荧光粉强度比, 获得了较高的相对测温灵敏度和绝对测温灵敏度, 分别是 0.0414 K^{-1} (298 K) 和 0.1064 K^{-1} (573 K). Saidi 等^[6] 制备了基于 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺杂 $\text{Na}_3\text{GdV}_2\text{O}_8$ 荧光粉, 该荧光粉在低激发功率下表现出较强的近红外发射, 在 565 K 处得到了 0.042 K^{-1} 的相对测温灵敏度. Meng 等^[7] 通过将 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂核壳结构材料, 不仅可提高荧光强度, 而且还可同时在多个热耦合能级上进行温度测量. Zhuang 等^[8] 研究了 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Tm}^{3+}$, Yb^{3+} 上转换荧光粉的温度传感特性, 实验结果表明该样品在 523 K 时相对测温灵敏度和 823 K 时绝对测温灵敏度达到最大值, 分别为 0.0104 K^{-1} 和 0.0807 K^{-1} . Zheng 等^[9] 采用溶胶-凝胶法合成了双发光中心 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , Tm^{3+} 荧光粉, 研究了不同热耦合和非热耦合能级的 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 合成材料的测温性能, 该样品具有较高的相对测温灵敏度, 在 293 K 时可达 0.059 K^{-1} . 谢宇^[3] 通过调节不同比例的稀土离子掺杂浓度以及溶液的 pH 值, 制备 $\text{Bi}_2\text{WO}_6:\text{Tm}^{3+}$, Yb^{3+} 材料, 主要研究了该材料的上转换发光及光催化性质. 由于钨酸铋的禁带宽度较窄 (2.7 eV), 只能吸收 450 nm 以下的光, 钨酸铋上转换材料的光催化性能研究较多, 但关于钨酸铋材料近红外激发的上转换光学温度传感性质相关的报道较少. 为了扩展钨酸铋材料的光谱吸收范围及应用领域, 研究该材料近红外激发的上转换发光及其温度传感性质, 本文将研究稀土离子 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺杂对钨酸铋材料的微结构、变温下的近红外激发上转换发光及测温灵敏度的影响, 分析不同浓度 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺杂, 在 980 nm 激发下, 不同激发泵浦功率对合成的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6:\text{Tm}^{3+}$, Yb^{3+} 上转换发光的影响, 研究材料中 Tm^{3+} 的热耦合能级及非热耦合能级荧光强度比表征温度的规律, 计算并比较这两种方式下的测温灵敏度.

2 实验

2.1 样品合成

用高温固相法合成不同浓度 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 Bi_2WO_6 上转换发光材料. 按照表 1 化学配比, 将原料 Bi_2O_3 (99.9%), WO_3 (99.99%), Tm_2O_3 (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%) 粉末在 AL104 电子天平进行称量, 并混合后研磨 25 min, 放入马弗炉 (SX-12-16) 在空气中 800 °C 下, 煅烧 3 h 获得 $x\text{Tm}^{3+}$, $6\%\text{Yb}^{3+}$:

Bi_2WO_6 ($x = 0.5\%$, 1% , 1.5% , 2%) 和 $1\%\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($y = 4\%$, 6% , 8% , 10%) 系列样品.

表 1 800 °C 下煅烧 3 h 合成不同浓度 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 Bi_2WO_6 材料

Table 1. Synthesis of Tm^{3+} , Yb^{3+} co-doped Bi_2WO_6 materials with different doping concentration at the sintering temperature and time of 800 °C and 3 h.

Sample No.	Mole fraction of $\text{Tm}^{3+}/\%$	Mole fraction of $\text{Yb}^{3+}/\%$	Mole fraction of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\%$
1	0.5	6	93.5
2	1	6	93
3	1.5	6	92.5
4	2	6	92
5	1	4	95
6	1	8	91
7	1	10	89

2.2 性能测试

使用日本津岛 XRD-6100 衍射仪对样品进行物相分析. 样品的荧光检测采用的是英国爱丁堡公司的 FLS920 多功能型稳态/瞬态荧光光谱仪, 激发光源采用 980 nm 二极管激光器 (MDL-III-980-2 W) 的红外光, 测量不同泵浦功率下的上转换发射光谱. 为了检测样品在不同温度下的上转换发光, 将样品放在光谱仪的高温配件加热装置中进行加热 (温度控制范围是从室温 298 K 到 573 K). 为了避免激光引起的热效应, 均用低激发功率来激发样品. 仪器设备使用前, 均进行了校准.

3 实验结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 给出了用高温固相法以 800 °C 煅烧 3 h 条件下合成的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6:x\text{Tm}^{3+}$, $6\%\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0.5\%$, 1% , 1.5% , 2%) 以及 $1\%\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($y = 4\%$, 6% , 8% , 10%) 样品的 X 射线衍射谱 (XRD), 所有制备的样品其衍射峰均与 Bi_2WO_6 的标准卡片 (PDF #39-0256) 符合得很好, 并未发现其他杂峰, 这表明 Tm^{3+} , Yb^{3+} 的掺杂不会影响正交晶系结构的 Bi_2WO_6 . 随着 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子掺杂摩尔分数的增加, 主衍射峰 (131) 逐渐向大角度偏移. 相同晶场配位环境下, Yb^{3+} 离子半径 (0.0868 nm) 和 Tm^{3+} 离子半径 (0.088 nm) 小于 Bi^{3+} 离子半径 (0.103 nm), 若小离子半径的 Tm^{3+} , Yb^{3+} 取代离

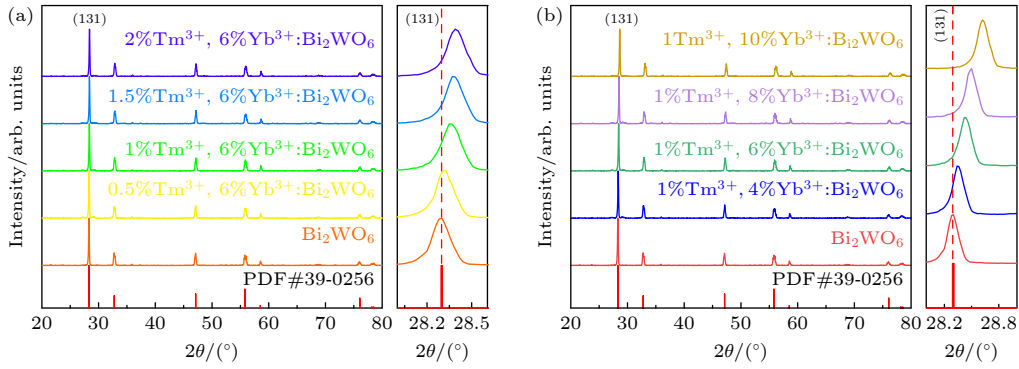


图 1 (a) $x\text{Tm}^{3+}$, $6\%\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 XRD 图谱 ($x = 0.5\%$, 1% , 1.5% , 2%); (b) $1\%\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($y = 4\%$, 6% , 8% , 10%) 的 XRD 图谱

Fig. 1. (a) XRD patterns of $x\text{Tm}^{3+}$, $6\%\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($x = 0.5\%$, 1% , 1.5% , 2%); (b) XRD patterns of $1\%\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($y = 4\%$, 6% , 8% , 10%).

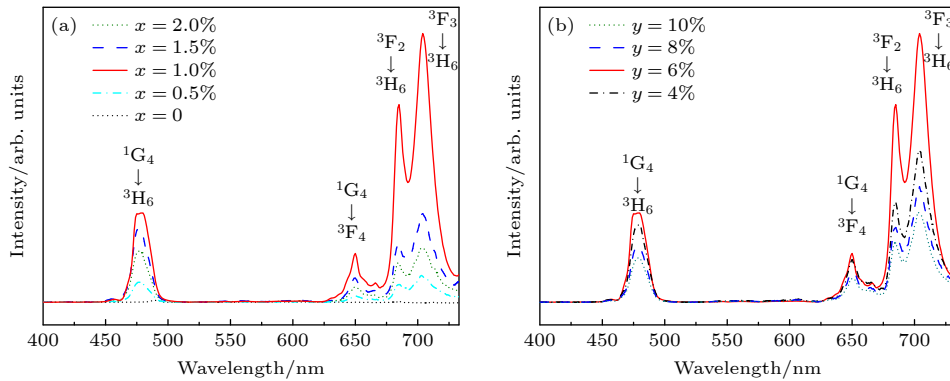


图 2 980 nm 激光 (379 mW) 激发下 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 Bi_2WO_6 的上转换发射光谱 (a) $x\text{Tm}^{3+}$, $6\%\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$; (b) $1\%\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$

Fig. 2. Upconversion emission spectra of Tm^{3+} , Yb^{3+} co-doped Bi_2WO_6 excited by 980 nm laser (379 mW): (a) $x\text{Tm}^{3+}$, $6\%\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$; (b) $1\%\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$.

子半径大的 Bi^{3+} 时, 晶格会收缩, 面间距 d 减小, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, 当衍射级数 n 和入射 X 射线波长 λ 不变时, 晶面间距 d 减小时, $\sin\theta$ 增大, θ 增大, 衍射角向大角度偏移。

3.2 上转换发射光谱

在 980 nm 激发下 (激发泵浦功率 379 mW), $x\text{Tm}^{3+}$, $6\%\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($x = 0.5\%$, 1% , 1.5% , 2%) 以及 $1\%\text{Tm}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($y = 4\%$, 6% , 8% , 10%) 样品的发射光谱如图 2 所示。很明显, 所有合成样品在可见光区域均有 4 个发射峰, 对应 478 nm 处蓝光, 以及 650, 685 和 705 nm 处的红光发射, 分别是 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 和 ${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁引起。图 2(a) 中, Yb^{3+} 掺杂摩尔分数为 6%, 随 Tm^{3+} 掺杂摩尔分数的增加上转换发射强度先增后减, 当 Tm^{3+} 掺杂摩尔分数为 1% 时上转换发射

强度达到了最强, Tm^{3+} 掺杂摩尔分数大于 1% 时出现浓度猝灭, 上转换发射强度逐渐减弱。图 2(b) 中, 随着 Yb^{3+} 掺杂摩尔分数增加, Tm^{3+} 上转换发射先增强后减弱, 当 Yb^{3+} 掺杂摩尔分数为 6% 时, Tm^{3+} 获得最强发射。

图 3 显示了 Yb^{3+} 敏化 Tm^{3+} 的上转换发光过程。980 nm 激光激发下, 基态 ${}^3\text{H}_6$ 的 Tm^{3+} 离子吸收 Yb^{3+} 的一部分能量跃迁到 ${}^3\text{H}_5$, Yb^{3+} 在 980 nm 处有较大吸收截面, Yb^{3+} 吸收 980 nm 的光子处于激发态 ${}^2\text{F}_{5/2}$ ^[10], 因为 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级和 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{H}_5$ 能级能量并不完全匹配, 所以 Yb^{3+} 向 Tm^{3+} 的能量传递过程是声子辅助下完成^[11], 图中 ET1, ET2, ET3 均代表 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 的能量传递。处于 ${}^3\text{H}_5$ 的 Tm^{3+} 经过无辐射弛豫至 ${}^3\text{F}_4$, Tm^{3+} 将接受 Yb^{3+} 的能量从 ${}^3\text{F}_4$ 跃迁至 ${}^3\text{F}_2,3$ 。这时 ${}^3\text{F}_2,3$ 能级上的一部分 Tm^{3+} 完成 ${}^3\text{F}_2,3 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁发出 685 和

705 nm 红光, 另一部分 Tm^{3+} 无辐射跃迁至 3H_4 . 在声子辅助下, 处于激发态 $^2F_{5/2}$ 的 Yb^{3+} 离子再次将吸收能量传递给 3H_4 能级的 Tm^{3+} 离子, Tm^{3+} 离子将吸收能量跃迁至 1G_4 能级. 1G_4 能级的 Tm^{3+} 离子一部分向 3F_4 跃迁发射出 650 nm 的红光, 另一部分向基态 3H_6 跃迁发出 478 nm 的蓝光.

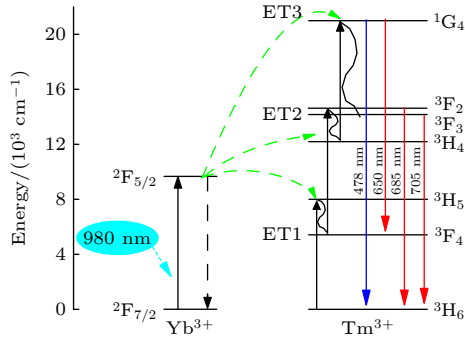


图 3 Yb^{3+} 敏化 Tm^{3+} 的上转换发光过程

Fig. 3. Upconversion luminescence process of Yb^{3+} sensitized Tm^{3+} .

图 4 给出了 980 nm 激光激发下, 激发泵浦功率从 199 mW 增加到 400 mW 时测量的 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ 样品的上转换发光光谱. 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ 样品中 Tm^{3+} 的 478, 650, 685 和 705 nm 处的发射强度均随着激发泵浦功率的增加而逐渐增强. 在 199—400 mW 激发功率下, 样品光强 I 和激发泵浦功率 P^n 呈线性关系, 根据文献 [12], 上转换发光材料发射一个可见光子所吸收的激发光子数 n 可由 $I \propto P^n$ 来确定, 其中 I 是上转换发射强度, P 是泵浦功率. 拟合实验结果, 样品中 Tm^{3+} 的 478, 650, 685 和 705 nm 四个发射峰度与激发泵浦功率均为双对数曲线关系, 如图 5 所示. 计算得出以上 4 个发射峰强度对应的激发光子数 n 值分别是 1.01, 1.34, 1.77, 1.75. 根据文献 [13], 由 n 的取值可确定这 4 个上转换发射带产生的原因. 计算结果表明, 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ 材料中 Tm^{3+} 上转换产生的蓝光 (478 nm) 和红光 (650, 685, 705 nm) 产生均源于双光子吸收.

实际测量中, 当激发光源泵浦功率小于 199 mW 和大于 400 mW 时, Tm^{3+} 的蓝光和红光均开始出现光强 I 和激发功率 P^n 偏离线性的现象, 尤其当激发功率超过 500 mW 时, n 的数值迅速减小, 严重偏离线性结果. 上转换发射强度开始是随着激发光功率的 n 次方呈线性递增关系, 但是由于产生上

转换发光需要的光子数 n 的数值受到中间态离子的“衰减速率”和“上转换速率”之间的竞争关系影响, 一方面, 导致高激发功率条件下 n 的计算值小于实际值, 高功率光泵浦条件下, n 的数值随功率增加逐渐减小, 发生“饱和效应”, 光强 I 和 P^n 将呈现非线性关系, 无法准确地确定发射峰所需吸收的光子数; 另一方面, 在高泵浦功率激发下, 合成发光材料将会受激光引起的热效应的影响, 引起材料非辐射跃迁概率的增大, 导致上转换发光减弱, 从而影响材料的测温灵敏度. 考虑以上因素, 本实验中选择激发泵浦功率范围为 199—379 mW.

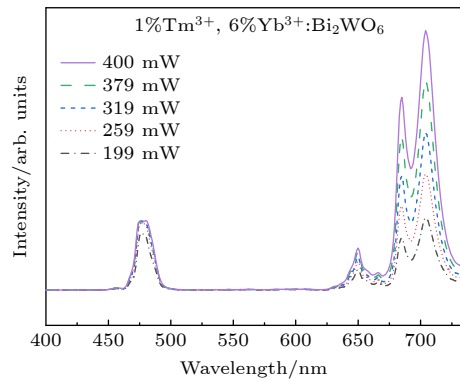


图 4 980 nm 激光激发下, 不同泵浦功率时 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ 的上转换光谱

Fig. 4. Upconversion spectra of 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ excited by 980 nm laser at different pump powers.

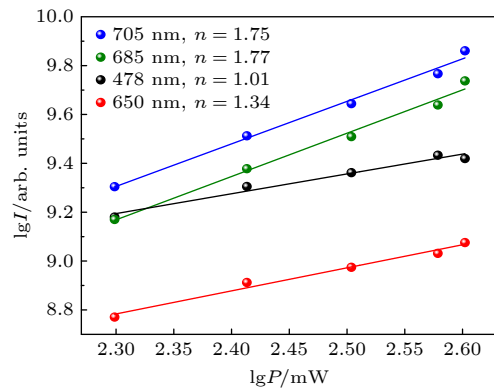


图 5 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ 的上转换发射强度与泵浦功率的关系

Fig. 5. Relationship between upconversion luminescence intensity and pump power of 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$.

3.3 材料的温度传感特性

图 6(a) 给出了 980 nm 激光激发下, 泵浦功率为 379 mW, 变温条件下 (298—573 K), 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ 样品的上转换发射光谱. 随着温

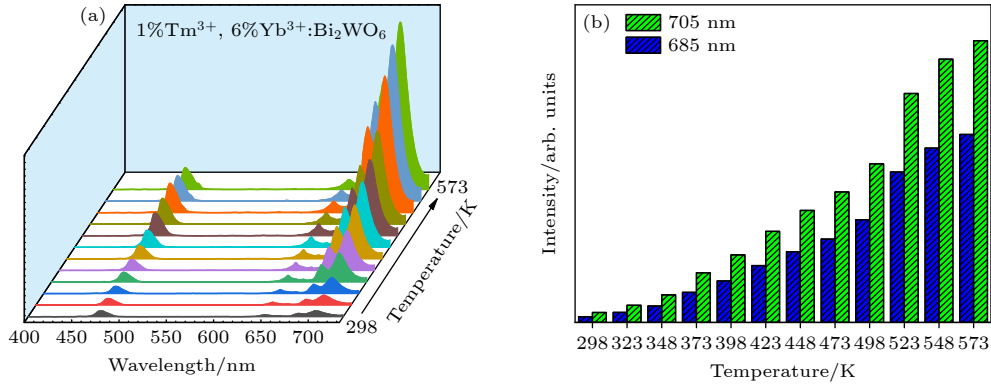

 图 6 (a) 不同温度下 1%Tm³⁺, 6%Yb³⁺:Bi₂WO₆ 的上转换发射谱; (b) 红色荧光强度的变化 (685, 705 nm)

Fig. 6. (a) Upconversion emission spectra of 1%Tm³⁺, 6%Yb³⁺:Bi₂WO₆ at different temperatures; (b) change of red fluorescence intensity (685, 705 nm).

度的升高, 四个发射峰的谱形和位置没有发生变化, 但发射强度均大幅度增强, 且红光比蓝光增强更快. 图 6(b) 给出了样品在 685 和 705 nm 处不同温度下的归一化的红光发射强度对比, 相比 298 K 温度下, 当温度达到 573 K 时, 685 和 705 nm 处的红光发射强度分别增强了 31.6 倍和 28.4 倍.

通常三价稀土离子和晶格振动的耦合较弱, 材料的猝灭温度较高. 一开始, 随着环境温度升高, 晶格振动加剧, 声子数增多, 电子从晶格振动中获得的能量就越多, Tm³⁺吸收能量被激发到高能级的概率就越大. 在没有达到材料猝灭温度时, 温度升高, Tm³⁺激发态能级上布居的粒子数就越多, 尤其稀土热耦合能级对温度极为敏感^[14], 激发态上粒子数会急剧增加. 此外随温度的升高, 平均声子数增加, 声子既会辅助 Yb³⁺离子与 Tm³⁺离子之间的能量传递, 也会给非辐射跃迁提供去活化所需要的活化能^[15], 因此随温度的升高, Yb³⁺离子给 Tm³⁺能量传递效率增大, Tm³⁺热耦合能级跃迁概率增加, 发射强度增强. 虽然, 发光材料都存在热猝灭现象, 即会随着温度的升高, 无辐射跃迁概率增加, 引起发光减弱, 但是在材料加热过程中, 热激励和热猝灭等过程会发生竞争, 在没有达到材料猝灭温度前, 热激励发生的概率大于热猝灭的概率, 本工作结果表明, 在实验中的激发功率为 379 mW 及加热温度范围内 (298—573 K), Tm³⁺离子发光是随着温度升高, 发射逐渐增强, 并未出现高温下的发光强度拐点及热猝灭情况.

当环境温度升高, 由于热耦合能级 ³F_{2,3} 对温度更敏感, 且 ³F_{2,3} 能级位置较低, 在声子辅助下, 升高同样温度, 较低能级 ³F_{2,3} 上的粒子数会远多于较高能级的 ¹G₄ 能级粒子数, 所以较高温度 573 K

时, ³F_{2,3}→³H₆ 跃迁发射概率大于 ¹G₄→³F₄ 跃迁发射概率, 呈现 ³F_{2,3}→³H₆ 发射强度大于 ¹G₄→³F₄ 发射强度. ³F₃ 能级位置低于 ³F₂, 升高同样温度, 较低能级 ³F₃ 上的粒子数多于高能级 ³F₂ 上粒子数, 所以 ³F₃→³H₆ 辐射概率大于 ³F₂→³H₆ 辐射跃迁概率, 即 705 nm 处的发光要强于 685 nm 发光.

根据玻尔兹曼分布理论, Tm³⁺热耦合能级 ³F₃→³H₆ 和 ³F₂→³H₆ 产生 705 nm, 685 nm 的荧光强度比 (R_{FIR}) 可以用以下公式表示^[16]:

$$R_{\text{FIR}} = \frac{I_{705 \text{ nm}}}{I_{685 \text{ nm}}} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (1)$$

其中 $I_{705 \text{ nm}}$ 和 $I_{685 \text{ nm}}$ 分别是 Tm³⁺热耦合能级 ³F₃/³F₂ 对应的 705, 685 nm 发射峰的荧光强度, ΔE 是能级 ³F₂ 和 ³F₃ 之间的能级差, k_{B} 是玻尔兹曼常数, C 是常数, T 是绝对温度.

将 Tm³⁺的 705, 685 nm 发射峰的荧光强度比随温度变化的实验数据进行拟合, 结果如图 7 所示, 计算得到荧光强度比 (R_{FIR}) 与绝对温度 (T) 的关系为

$$R_{\text{FIR}} (I_{705 \text{ nm}}/I_{685 \text{ nm}}) = 1.75 \exp(-123.24/T). \quad (2)$$

根据文献^[17], 绝对测温灵敏度 S_{a} 可以表示为

$$S_{\text{a}} = \left| \frac{dR_{\text{FIR}}}{dT} \right|. \quad (3)$$

相对测温灵敏度 S_{r} 可以表示为

$$S_{\text{r}} = \left| \frac{1}{R_{\text{FIR}}} \frac{dR_{\text{FIR}}}{dT} \right|. \quad (4)$$

这里, R_{FIR} 为热耦合能级对 ³F₃/³F₂ 的荧光强度比, T 为绝对温度. 图 7 中 R^2 为理论拟合值与实验值吻合度的偏差, $R^2 = 1$ 时, 理论拟合值与实验值完全吻合.

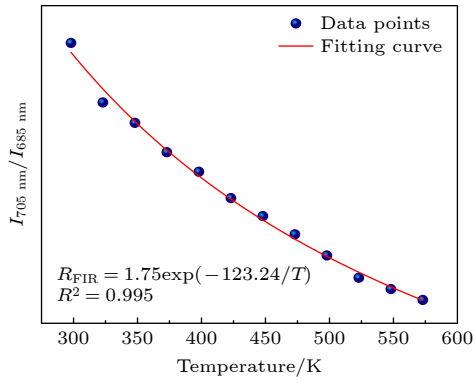


图 7 Tm^{3+} 热耦合能级对 ${}^3\text{F}_3/{}^3\text{F}_2$ 产生的705和685 nm处荧光强度比与温度的关系

Fig. 7. Relationship between the fluorescence intensity ratio at 705 and 685 nm and the absolute temperature for ${}^3\text{F}_3/{}^3\text{F}_2$ produced by Tm^{3+} thermal coupling energy level.

拟合并计算 298—573 K 温度下, 1% Tm^{3+} , 6% $\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的绝对测温灵敏度和相对测温灵敏度随温度变化趋势, 如图 8(a) 和图 8(b) 所示. 随温度升高, 材料的绝对测温灵敏度 S_a 和相对测温灵敏度 S_r 均逐渐减小. 在 298 K 时, 计算得到样品的绝对测温灵敏度最大值为 0.00254 K^{-1} ,

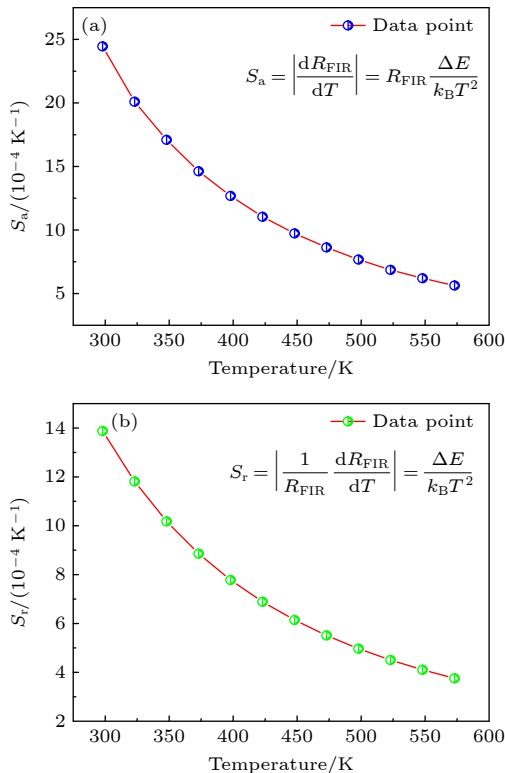


图 8 样品的热耦合能级对 ${}^3\text{F}_3/{}^3\text{F}_2$ 表征温度时对应的 (a) 绝对灵敏度和 (b) 相对测温灵敏度

Fig. 8. (a) Absolute temperature sensitivity and (b) relative temperature sensitivity of samples characterized by thermal coupling energy level ${}^3\text{F}_3/{}^3\text{F}_2$.

相对测温灵敏度最大值为 0.00144 K^{-1} . 313 K 时, 相对测温灵敏度 S_r 为 0.0013 K^{-1} ; 323 K 时, 相对测温灵敏度 S_r 为 0.0012 K^{-1} .

同样条件下, 1% Tm^{3+} , 6% $\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 Tm^{3+} 非热耦合能级对 ${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 和 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 相应的 705 nm 和 650 nm 荧光强度比随温度变化的规律如图 9 所示. 拟合实验数据, 计算得到 Tm^{3+} 的非热耦合能级 ${}^3\text{F}_3/{}^1\text{G}_4$ 对应荧光强度比 (R_{FIR}) 与绝对温度 (T) 的关系为

$$R_{\text{FIR}} (I_{705 \text{ nm}}/I_{650 \text{ nm}}) = 3.14 \exp(-3361.5/T). \quad (5)$$

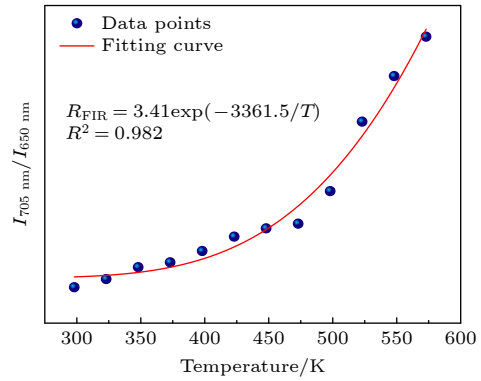


图 9 非热耦合能级对 ${}^3\text{F}_3/{}^1\text{G}_4$ 产生的705和650 nm处荧光强度比与温度的关系

Fig. 9. Temperature dependence of fluorescence intensity ratio at 705 and 650 nm produced by ${}^3\text{F}_3/{}^1\text{G}_4$ at non-thermal coupling level.

图 10 给出了 1% Tm^{3+} , 6% $\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 Tm^{3+} 非热耦合能级获得的绝对测温灵敏度 S_a 和相对测温灵敏度 S_r 随温度变化的规律. 从 298—400 K, 样品的绝对测温灵敏度 S_a 基本不变, 400—573 K, 样品的绝对测温灵敏度 S_a 逐渐增大, 在 573 K 时, S_a 获得最大值为 0.167 K^{-1} . 从 298—573 K, 样品的相对测温灵敏度 S_r 逐渐减小, 在 298 K 时 S_r 有最大值为 0.0378 K^{-1} .

同样近红外 980 nm 激光激发 (379 mW) 条件下, 对于 1% Tm^{3+} , 6% $\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品, 在 298 K 时, 与用 Tm^{3+} 热耦合能级 ${}^3\text{F}_3/{}^3\text{F}_2$ 荧光强度比表征温度相比, 用 Tm^{3+} 非热耦合能级 ${}^3\text{F}_3/{}^1\text{G}_4$ 的荧光强度比表征温度, 获得的相对最大测温灵敏度 S_r 提高了 26 倍; 313 K 时, 相对测温灵敏度 S_r 为 0.0343 K^{-1} ; 323 K 时, 相对测温灵敏度 S_r 为 0.0322 K^{-1} , 这两个温度下, S_r 均提高了约 26 倍.

当温度达到 313—323 K 时, 肿瘤细胞在光热作用下就会发生损伤和凋亡, 起到治疗作用. 在该

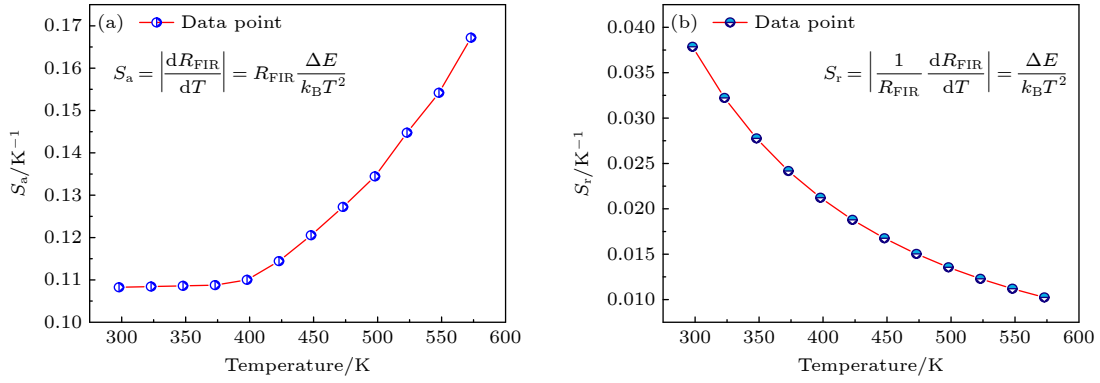


图 10 非热耦合能级对 ${}^3F_3/{}^1G_4$ 表征温度时的绝对测温灵敏度 (a) 和相对测温灵敏度 (b)

Fig. 10. Absolute temperature sensitivity (a) and relative temperature sensitivity (b) of ${}^3F_3/{}^1G_4$ at characterization temperature by non-thermal coupling level.

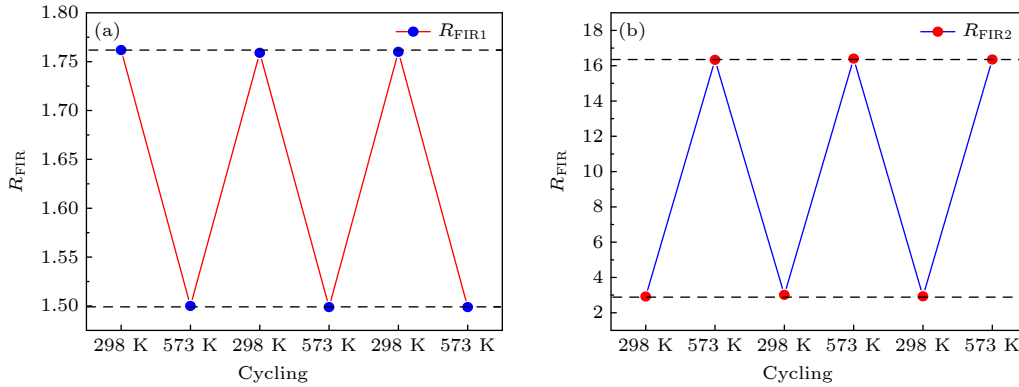


图 11 298 和 573 K 下 R_{FIR1} (a) 以及 R_{FIR2} (b) 稳定性测试

Fig. 11. Stability test of R_{FIR1} (a) and R_{FIR2} (b) at 298 and 573 K .

表 2 不同基质材料中 Tm^{3+} 温度传感性能

Table 2. Temperature sensing performance of Tm^{3+} in various host materials.

Host material	Energy level	Temperature range/K	Relative temperature measurement sensitivity/ K^{-1}	Ref.
$SiO_2@Tm^{3+}:NaYbF_4$	${}^3F_{2,3}, {}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	100—700	Max = 0.00054@298 K	[18]
$Tm^{3+}, Yb^{3+}:LuYO_3$	${}^3F_2, {}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$	223—723	Max = 0.00461@516.3 K	[15]
$Tm^{3+}, Yb^{3+}:LiNbO_3$	${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	80—260	Max = 0.0125@80 K	[19]
$Tm^{3+}, Yb^{3+}:Bi_{3.84}W_{0.16}O_{6.24}$	${}^3H_{4(1)}, {}^3H_{4(2)} \rightarrow {}^3H_6$	323—573	Max = 0.00068@323 K	
$Li^+, Tm^{3+}, Yb^{3+}:Bi_{3.84}W_{0.16}O_{6.24}$	${}^3H_{4(1)}, {}^3H_{4(2)} \rightarrow {}^3H_6$	323—573	Max = 0.00103@323 K	[20]
$Mg^{2+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}:Bi_{3.84}W_{0.16}O_{6.24}$	${}^3H_{4(1)}, {}^3H_{4(2)} \rightarrow {}^3H_6$	323—573	Max = 0.00070@323 K	
$Tm^{3+}, Yb^{3+}:Bi_2WO_6$	${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$	298—573	Max = 0.00144@298 K	
	${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$	313	0.0013 K^{-1}	
	${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$	323	0.0012 K^{-1}	This work
	${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6, {}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$	298—573	Max = 0.0378@298 K	
	${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6, G_4 \rightarrow {}^3F_4$	313	0.0343 K^{-1}	
	${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6, {}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$	323	0.0322 K^{-1}	

温度范围, 材料的相对测温灵敏度越高, 测温的精准度越好, 越有利于实现在该温度范围内肿瘤生物组织的高精度测温和治疗.

图 11 给出了不同时间段内重复测量样品在 298

和 573 K 温度下荧光强度比的稳定性. R_{FIR1} 是 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ 样品热耦合能级对 ${}^3F_3/{}^3F_2$ 分别在 298 和 573 K 的荧光强度比, R_{FIR2} 是 1% Tm^{3+} , 6% $Yb^{3+}:Bi_2WO_6$ 样品非热耦合能级对 ${}^3F_3/$

1G_4 分别在 298 和 573 K 的荧光强度比. 从图 11 可以看出, 不同时间循环测温, 在同一温度下, 重复测量样品获得的 298 和 573 K 的热耦合能级荧光强度比 R_{FIR1} 和非热耦合能级荧光强度比 R_{FIR2} 基本不变, 表明所制备的样品在 298—573 K 温度范围内有良好的发光稳定性, 适合做测温材料.

表 2 展示了不同基质材料的 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺上转换材料的温度传感性能. 与其他基质材料相比, 都是在 Tm^{3+} 掺杂的情况下, 980 nm 激发下, 本工作制备的 1% Tm^{3+} , 6% $\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品, 利用 Tm^{3+} 非热耦合能级对 $^3F_3/{}^1G_4$ 荧光强度比表征温度, 在 298 K 下获得的最大相对测温灵敏度 S_r 较高, 这表明利用 Tm^{3+} 的非热耦合能级荧光强度比来测温, 能够有效地改善同一材料的测温灵敏度. 尤其是在 313—323 K 范围, 本工作所合成样品在近红外 980 nm 激光激发下的 Tm^{3+} 非热耦合能级表征温度的相对最大测温灵敏度较高, 为 0.0343 K^{-1} , 而 313—323 K (40—50 °C) 是肿瘤细胞凋亡的温度区间, 利用 Tm^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 材料非热耦合能级表征温度有潜在的应用价值, 这个范围内材料在生物组织内的温度传感性质有待于进一步的研究.

4 结 论

通过高温固相法合成了不同浓度的 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺的 Bi_2WO_6 上转换材料. XRD 结果表明, Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 掺入到 Bi_2WO_6 基质, 基本不影响正交晶系 Bi_2WO_6 的晶体结构, 随着 Tm^{3+} , Yb^{3+} 离子掺杂摩尔分数的增加, 主衍射峰 (131) 逐渐向大角度偏移. 在 980 nm 激光激发下, Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂摩尔分数分别是 1% 和 6% 时获得样品中 Tm^{3+} 发射强度最大. 随激发泵浦功率从 100 mW 增至 400 mW, 1% Tm^{3+} , 6% $\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品中 Tm^{3+} 的 4 个发射峰强度均增强. 199—379 mW 激发功率下, 样品光强 I 和激发功率 P^n 呈现线性关系, 计算该范围激发泵浦功率和 Tm^{3+} 发射强度的关系, 得到 Tm^{3+} 的 4 个发射峰均源于双光子吸收. 980 nm 激光激发下 (379 mW), 当温度从 298 K 升高到 573 K 时, 1% Tm^{3+} , 6% $\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品中 Tm^{3+} 的热耦合能级对 (3F_3 , 3F_2) 产生 705 和 685 nm 处发射强度分别增加了 28.4 倍和 31.6 倍. 当温度从 298 K 升高到 573 K 时, 用 Tm^{3+} 热耦合能级 $^3F_3 \rightarrow$

3H_6 和 $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ 对应的 705 nm 和 685 nm 荧光强度比表征温度, 计算得到在 298 K 时, 样品最大绝对测温灵敏度为 0.00254 K^{-1} , 最大相对测温灵敏度为 0.00144 K^{-1} ; 同样初始条件下, 用 Tm^{3+} 非热耦合能级 $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 对应的 705 nm 和 650 nm 荧光强度比表征温度, 计算得到在 573 K 时, 最大绝对测温灵敏度为 0.167 K^{-1} , 298 K 时最大相对测温灵敏度为 0.0378 K^{-1} , 比热耦合能级表征温度最大相对测温灵敏度提高了 26 倍.

参考文献

- [1] Ruiz D, Rosal B, Acebrón M, et al. 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604629
- [2] Zhou H L, Wu F, Zhang Z H, Zhang Y, Ye L H 2022 *Chin. J. Lumin.* **43** 192 (in Chinese) [周慧丽, 吴锋, 张志宏, 张雁, 叶林华 2022 *发光学报* **43** 192]
- [3] Xie Y 2016 *M. S. Thesis* (Shenyang: Liaoning University) (in Chinese) [谢宇 2016 硕士学位论文 (沈阳: 辽宁大学)]
- [4] Wu Z L, Wu H M, Tang L D, Li Y, Guo Y, Yao Z 2017 *Acta Photonica Sin.* **46** 0916003 (in Chinese) [吴中立, 吴红梅, 唐立丹, 李煜, 郭宇, 姚震 2017 *光子学报* **46** 0916003]
- [5] Xing J H, Shang F, Chen G H 2021 *J. Non-Cryst. Solids* **569** 120989
- [6] Saidi K, Dammak M, Soler-Carracedo K, Martín I 2022 *Dalton Trans.* **51** 5108
- [7] Meng M Z, Zhang R, Fa X M, et al. 2022 *CrystEngComm* **24** 1752
- [8] Zhuang Y F, Wang D W, Yang Z P 2022 *Opt. Mater.* **126** 112167
- [9] Zheng T, Runowski M, Stopikowska N, Skwierczyńska M, Lis S, Du P, Luo L H 2021 *J. Alloys Compd.* **890** 161830
- [10] Meng M Z, Zhang R, Fa X M, Yang J H, Ou J 2021 *Chin. J. Lumin.* **42** 1763 (in Chinese) [蒙铭周, 张瑞, 法信蒙, 杨江华, 欧俊 2021 *发光学报* **42** 1763]
- [11] Zheng L J, Li Y X, Liu H L, Xu W, Zhang Z G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 240701 (in Chinese) [郑龙江, 李雅新, 刘海龙, 徐伟, 张志国 2013 *物理学报* **62** 240701]
- [12] Wu Z L, Zhang Y P, Bao D M, Li H Q, Hou X Q, Wang J L 2022 *J. Lumin.* **245** 118766
- [13] Lü H C, Du P, Li W P, Luo L H 2022 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **10** 2450
- [14] Gao Z L, Wang J R, Yu D C, Pun E Y B, Lin H 2022 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2101869
- [15] Zhang Z H, Zhou H L, Wu F, Zhang Y, Ye L H 2021 *Chin. J. Lumin.* **42** 1872 (in Chinese) [张志宏, 周慧丽, 吴锋, 张雁, 叶林华 2021 *发光学报* **42** 1872]
- [16] Wang T W, Zhao S L, Lei R S, Huang L H, Xu S Q 2022 *J. Non-Cryst. Solids* **579** 121379
- [17] Tong X, Zhou X, Tang X Z, Min Y G, Li X L, Wang W G, Qian Y N 2022 *CrystEngComm* **24** 1407
- [18] Wang X F, Liu Q, Bu Y Y, Liu C S, Liu T, Yan X H 2015 *RSC Adv.* **5** 86219
- [19] Liu Z H, Long S W, Zhu Y Z, Wang W J, Wang B 2020 *J. Alloys Compd.* **867** 158986
- [20] Sun Z, Liu G F, Fu Z L, et al. 2018 *Dyes Pigm.* **151** 287

Preparation and temperature sensing properties of Tm^{3+} , Yb^{3+} co-doped Bi_2WO_6 upconversion luminescent materials*

Arepati Xiakeer¹⁾²⁾ Wang Lin-Xiang^{1)2)†} Li Qing²⁾
 Bai Yun-Feng²⁾ Munire Maimaiti¹⁾²⁾

1) (*School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China*)

2) (*Xinjiang Key Laboratory for Luminescence Minerals and Optical Functional Materials, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China*)

(Received 9 November 2022; revised manuscript received 3 January 2023)

Abstract

Tm^{3+} and Yb^{3+} , with different concentrations, co-doped Bi_2WO_6 up-conversion luminescence materials are prepared by high temperature solid state method. The microstructure, upconversion emission spectra, and optical temperature sensing properties of the synthesized powders are characterized and analyzed. The X-ray diffraction results show that the doping of Tm^{3+} and Yb^{3+} ions has little effect on the orthorhombic structure of Bi_2WO_6 matrix material. Under the 980 nm excitation, the maximum emission intensity of Tm^{3+} ions is obtained when the doping concentration of Tm^{3+} and Yb^{3+} are 1% and 6%, respectively. The intensities of four emission peaks of Tm^{3+} in 1% Tm^{3+} , 6% Yb^{3+} : Bi_2WO_6 sample increase with the excitation pump power increasing from 199 to 400 mW. With the excitation power of 199–400 mW, the sample light intensity I and the excitation power P^n show a linear relationship. The relationship between the excitation pump power and the emission intensity of Tm^{3+} in this range is investigated. The four emission peaks of Tm^{3+} at 478, 650, 685 and 705 nm correspond to the n values of 1.01, 1.34, 1.77 and 1.75, respectively, indicating that the above emission peaks are derived from two-photon absorption. Under 980 nm excitation (power 379 mW), when the temperature increases from 298 to 573 K, the thermal coupling energy levels of Tm^{3+} in 1% Tm^{3+} , 6% Yb^{3+} : Bi_2WO_6 samples produce 705 and 685 nm emission whose intensities are increased by 28.4 times and 31.6 times, respectively. The relationship between the fluorescence intensity ratio of the thermal coupling energy levels (${}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{F}_2$) of Tm^{3+} in the sample and the temperature is fitted. The maximum absolute temperature sensitivity of the sample is 0.00254 K^{-1} at 298 K, and the maximum relative temperature sensitivity is 0.00144 K^{-1} . Under the same conditions, the relationship between the fluorescence intensity ratio of 705 and 650 nm produced by the non-thermal coupling energy level pair (${}^3\text{F}_3$, ${}^1\text{G}_4$) and the temperature is fitted, and the maximum absolute temperature sensitivity is calculated to be 0.167 K^{-1} at 573 K. The maximum relative temperature sensitivity is 0.0378 K^{-1} at 298 K, which is 26 times higher than the relative maximum temperature sensitivity S_r of the thermal coupling level (${}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{F}_2$).

Keywords: upconversion luminescence, thermally coupled energy level, non-thermally coupled energy level, temperature measurement sensitivity

PACS: 07.07.Df, 32.50.+d, 33.20.Kf, 42.70.–a

DOI: 10.7498/aps.72.20222143

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12164048) and the Project of Key Laboratory Of Xinjiang Normal University, China (Grant No. KWFG202204).

† Corresponding author. E-mail: wanglinxiang23@126.com

Tm³⁺, Yb³⁺共掺Bi₂WO₆上转换发光材料的制备及其温度传感性质

阿热帕提·夏克尔 王林香 李晴 柏云凤 穆妮热·买买提

Preparation and temperature sensing properties of Tm³⁺, Yb³⁺ co-doped Bi₂WO₆ upconversion luminescent materials

Arepati Xiakeer Wang Lin-Xiang Li Qing Bai Yun-Feng Munire Maimaiti

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 060701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222143

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222143>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ho³⁺离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of Ho³⁺ ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

热注射法合成用于生物成像的核壳上转换纳米晶

Hot injection synthesis of core-shell upconversion nanoparticles for bioimaging application

物理学报. 2020, 69(14): 147801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200347>

试验优化设计GdTaO₄:RE/Yb(RE=Tm, Er)荧光粉制备及上转换发光特性研究

Preparation and upconversion luminescence properties of GdTaO₄:RE/Yb(RE=Tm, Er) phosphor through experimental optimization design

物理学报. 2022, 71(16): 163301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220474>

构建垂直金纳米棒阵列增强NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺纳米晶体的上转换发光

Building vertical gold nanorod arrays to enhance upconversion luminescence of β-NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals

物理学报. 2020, 69(18): 184213 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200575>

改变激发环境调控Ho³⁺离子的上转换发光特性

Tuning upconversion emissions of Ho³⁺ through changing excitation conditions

物理学报. 2020, 69(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191333>

试验优化设计Er³⁺/Yb³⁺共掺Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁荧光粉及红光上转换发光性质研究

Experimental optimal design of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁ phosphor and red upconversion luminescence properties

物理学报. 2019, 68(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191192>