

Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺钨酸钙多晶材料的上转换发光及 荧光温度特性*

郑龙江¹⁾ 李雅新^{1)†} 刘海龙¹⁾ 徐伟²⁾ 张治国²⁾

1) (燕山大学, 河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 秦皇岛 066004)

2) (哈尔滨工业大学, 凝聚态科学与技术研究所, 哈尔滨 150001)

(2013年8月27日收到; 2013年9月23日收到修改稿)

采用高温固相法制备了 Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺 CaWO₄ 多晶材料. 980 nm 二极管激光器激发下, 在可见区获得了 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$, $^3F_2, ^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁产生的上转换荧光. 讨论了 Yb³⁺ 离子浓度的变化对 Tm³⁺ 的上转换发光强度的影响, 同时根据荧光强度比的方法研究了 689 和 705 nm 红色上转换荧光在 313—773 K 范围内的温度特性. 结果表明: 基于 Tm³⁺, Yb³⁺ 共掺 CaWO₄ 多晶材料的红色上转换荧光可以实现温度监测, 其测温的最大灵敏度值为 $5.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 相应的测量温度为 458 K.

关键词: 上转换发光, Tm³⁺, 钨酸钙, 荧光温度传感

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

DOI: 10.7498/aps.62.240701

1 引言

在科学研究和日常生活中, 许多物质的变化过程都与温度呈现一定的对应关系, 因此, 温度作为可直接测量的物理量是一个重要的指示信号, 精确的温度测量有着重要的意义^[1]. 传统上, 人们一般用热敏电阻、热电偶、敏感半导体等材料制成的温度传感器来测量温度, 但是在一些特殊场合, 如高速运行、大电流、强磁场及易燃易爆等场合, 由于电信号及传输方面的局限性, 就无法通过电信号来测定温度^[2,3]. 基于掺杂稀土离子的发光材料, 通过探索发光强度与温度的对应关系来实现非接触测温的光学温度传感器近些年来引起了广泛的兴趣^[4-7]. 作为一种光学测温方法, 由于测量的是来自同种稀土离子的两个热耦合能级发射的荧光强度的比值与温度的关系, 因此不受抽运光源的波动和光信号传输过程中损失的影响, 进而能够达到精确的温度测量^[8,9].

稀土辐射的荧光强度不仅与温度有关, 基质材料的选择对其也存在非常重要的影响^[10]. 掺杂不同基质稀土离子的荧光强度存在很大差别. CaWO₄ 作为一种基质材料, 具有较高的折射率和较低的声子能量, 同时具备良好的物理和化学稳定性, 使其在上转换发光材料中具有很大的应用潜力^[11].

Tm³⁺ 可以在 980 nm 激光器抽运下, 通过 Yb³⁺ 的敏化作用产生强烈的上转换蓝光而引起人们的广泛关注^[12]. 在之前的研究中, 由于其较低的荧光强度, 来自 Tm³⁺: $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ 跃迁产生的红色上转换荧光很难被探测到, 使得研究人员忽视了这部分的上转换研究. 并且, 从稀土离子能级图可推断, 3F_2 与 3F_3 的能级间距约为 420 cm^{-1} , 理论上, 利用 $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ 跃迁产生的红色上转换荧光可以实现荧光测温. 然而据我们所知, 目前并没有相关的研究报告.

为解决以上问题, 本文制备了 Yb³⁺, Tm³⁺ 共掺 CaWO₄ 多晶材料, 在 980 nm 二极管激光器的激发下研究了 Tm³⁺ 的上转换荧光, 讨论了 Yb³⁺

* 国家自然科学基金(批准号: 61007005)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liyaxin520520@126.com

掺杂浓度对 Tm^{3+} 荧光的影响, 并在 313—773 K 温度范围内对样品的上转换荧光的测温特性进行了研究.

2 实验部分

2.1 样品的制备

实验所需的样品按照下面的配比进行制备: $(99.9-x)/2\text{CaO}(99.9-x)/2\text{WO}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3-0.35\text{Tm}_2\text{O}_3$ ($x = 0.5 \text{ mol}\%$, $1.5 \text{ mol}\%$, $2.5 \text{ mol}\%$, $3.5 \text{ mol}\%$, $4.5 \text{ mol}\%$), 所用原料均为分析纯. 根据以上比例精确称取 5 组 10 g 混合原料放在玛瑙研钵中充分研磨, 研磨均匀后压成直径为 13 mm 的片. 将 5 个样片平铺在氧化铝磁舟中放入高温箱式炉 (KSY-60-16) 内进行烧结: 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度由室温升至 800°C , 保温 3 h, 然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 1250°C , 保温 3 h, 最后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至室温, 取出 5 组样品得到 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 CaWO_4 多晶, 然后分别标记为 1, 2, 3, 4, 5 号.

2.2 测试过程

样品的晶体结构及其变化用 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max-2500 型, Cu 靶) 进行表征. 样品的荧光检测采用光栅光谱仪 (Zolix-SBP300), 激发光源采用 980 nm 二极管激光器的近红外光, 从波长 450—750 nm 范围内对样品进行荧光检测. 所有测量均在室温下进行. 为了研究样品的上转换发光与温度的依赖关系, 将样品放在一个自制的小型加热炉里的石英管中进行加热. 样品从 313 K 被加热到 773 K, 温度是由精度为 $\pm 1.5 \text{ K}$ 的热电偶进行检测. 在 980 nm 二极管激光器的激发下, 样品的上转换荧光信号通过石英透镜耦合到光栅光谱仪 (Zolix-SBP300) 里, 由 CR131 光电倍增管接收放大, 经数据采集卡采集完数据, 然后将数据输入计算机中.

3 结果与讨论

3.1 样品的 XRD 表征

图 1 是 $\text{CaWO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的 X 射线衍射谱, 与纯 CaWO_4 样品的 X 射线衍射谱符合得很好, 并且与标准的白钨矿的衍射卡片 (PDF#85-0443) 匹配

良好, 并未发现其他的衍射峰. 由此可知, 我们成功地制备了 $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺 CaWO_4 多晶.

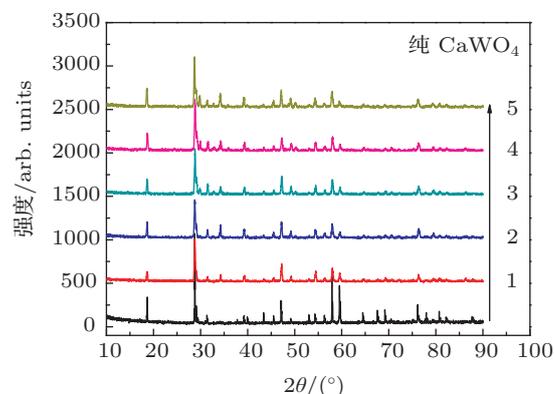


图 1 $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺钨酸钙 XRD 图

3.2 上转换光谱和机制分析

图 2 给出了室温条件下在 980 nm 抽运激光激发下测得的样品的上转换荧光光谱. 从图中可以观察到样品在可见光区域有 4 个荧光带, 分别是中心波长为 477 nm 的蓝色荧光带和中心波长为 649, 689 和 705 nm 的红色荧光带. 其分别对应于 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的跃迁.

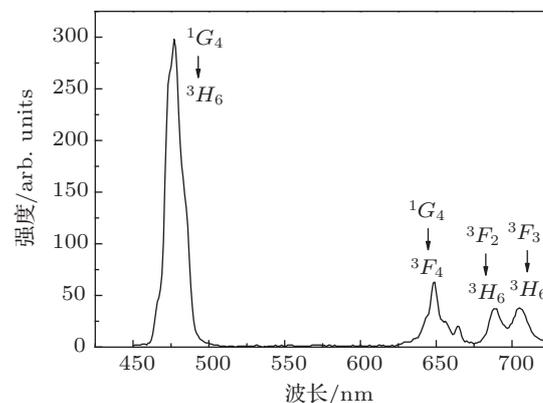


图 2 980 nm 激光激发下 $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺钨酸钙上转换荧光光谱

图 3 为 Yb^{3+} 浓度对 $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺 CaWO_4 样品的上转换发光强度的影响. 从图中可以看出, 随着 Yb^{3+} 浓度的增加, 上转换蓝光 (477 nm) 和红光 (649, 689 和 705 nm) 的变化趋势相似. 两种光的强度都是先随着 Yb^{3+} 浓度的增加而增大, 当 Yb^{3+} 摩尔百分比为 3% 时, 强度都达到最大. 随着 Yb^{3+} 浓度的继续增大, 两种光的强度都逐渐减小, 出现了浓度猝灭现象. 出现这种现象的原因是 Tm^{3+} 和

Yb^{3+} 之间存在着能量传递和能量反传递. 当 Yb^{3+} 摩尔百分比在 1%—3% 变化时, 随 Yb^{3+} 浓度增大, Yb^{3+} 向 Tm^{3+} 能量传递是主要的能量传递方式, 因此上转换发光强度增大. 但是当 Yb^{3+} 摩尔百分比大于 3% 时, 会出现 Tm^{3+} 向 Yb^{3+} 反向能量传递, 并且 Yb^{3+} 间也会发生交叉弛豫, 因此 Tm^{3+} 上转换发光强度呈减小趋势 [13].

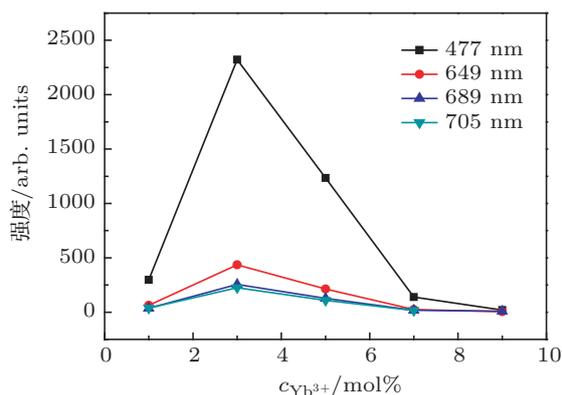


图 3 Yb^{3+} 浓度对样品上转换发光强度的影响

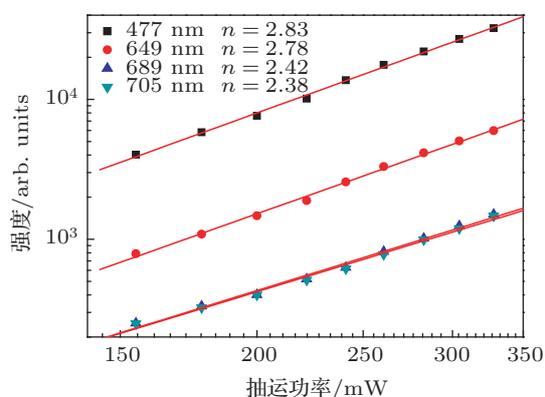


图 4 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺钨酸钙发光强度与抽运功率的双对数曲线

为了更好地了解 Tm^{3+} 的上转换机制, 我们对 Tm^{3+} 的蓝光和红光波段的上转换发射强度与激光器的激发功率之间的关系进行了研究. 在非饱和状态下, 某激发态能级向低能级跃迁产生的荧光强度 I 与抽运功率 P 满足下列关系式: $I \propto P^n$, I 是荧光强度, P 是抽运激光功率, n 为每发射一个可见光子所吸收的激发光子的数目 [14], \propto 表示正比于. 样品的双对数 $\lg I - \lg P$ 曲线如图 4 所示. 从图中可以看出, 拟合得出的 n 值分别为 2.83, 2.78, 2.42, 2.38. 表明样品的上转换蓝光和红光 4 个发射带的产生是

基于 3 光子和双光子的吸收过程.

为了进一步说明 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 CaWO_4 中的能量传递和上转换发光机制, 图 5 给出了 Tm^{3+} , Yb^{3+} 的能级结构. 由于 Yb^{3+} 对 980 nm 的激光有强烈吸收, 所以当 Yb^{3+} 与 Tm^{3+} 共掺时, Yb^{3+} 可以将能量传递给 Tm^{3+} , 起到敏化剂的作用, 从而增强 Tm^{3+} 的上转换发光. 具体的上转换过程如下: 在 980 nm 激光器的抽运下, 首先 Yb^{3+} 吸收一个 980 nm 的光子发生 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 的跃迁, 处于激发态的 Yb^{3+} 将能量转移给基态 Tm^{3+} 的 3H_6 能级使其跃迁至 3H_5 能级. 由于 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级和 Tm^{3+} 的 3H_5 能级能量并不完全匹配, 所以 Yb^{3+} 向 Tm^{3+} 的能量传递过程需要在声子的辅助下完成. 处于 3H_5 能级的 Tm^{3+} 非辐射弛豫到 3F_4 能级, 而在 3F_4 能级的 Tm^{3+} 可以继续从 Yb^{3+} 获得能量跃迁至更高的 $^3F_{2,3}$, 这时 $^3F_{2,3}$ 上的离子一部分完成 $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁, 发出 689 和 705 nm 的红光, 此为 2 光子吸收过程. 另一部分 $^3F_{2,3}$ 上的 Tm^{3+} 也可以非辐射弛豫到低的能级 3H_4 . 此外在 3H_4 能级的 Tm^{3+} 也能继续从 Yb^{3+} 获得能量从而被激发到更高的 1G_4 能级, 这样通过吸收 3 个光子后 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 蓝色跃迁 (477 nm) 和 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 红色跃迁 (749 nm) 就产生了. 但是对于 689 和 705 nm 的红光, 根据双对数曲线拟合得到的 2.42 和 2.38, 我们认为这部分的上转换机制应该来自两部分, 一部分是前面所说的两光子过程, 而另外一部分为 3 光子过程, 即通过 3 次能量传递跃迁到 1G_4 上的离子非辐射弛豫到 $^3F_{2,3}$ 能级, 完成 $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁.

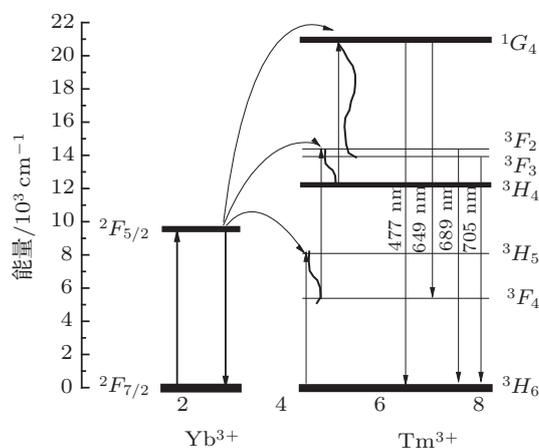


图 5 Tm^{3+} , Yb^{3+} 简化能级图及上转换机制

3.3 上转换温度特性的分析

根据发射光谱可知, Tm^{3+} 的 3F_2 与 3F_3 能级间距较小, 理论上基于荧光强度比的方法利用 689 和 705 nm 红色上转换荧光可实现温度测量. 为了了解有关光学温度传感器的特性, 我们研究了 980 nm 二极管激光器抽运下, 在 313—773 K 温度范围内下来自 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 CaWO_4 样品中 Tm^{3+} 的两个邻近红色发光带随温度变化的荧光谱, 如图 6 所示, 相应激光功率为 330 mW. 从图中很明显地观察到, 随着温度的升高, 荧光强度大幅度增强, 但是发射峰的位置并没有改变. 相比较 313 K 温度下的 689 和 705 nm 的荧光强度, 773 K 温度测得的荧光强度分别增强了 14 和 12 倍. 这是因为当样品温度升高时, 低能级 3H_4 上的 Tm^{3+} 借助于热激发跃迁至高能级 ${}^3F_{2,3}$, 使能级 ${}^3F_{2,3}$ 上的粒子数增加, 即导致了 I_{689} 和 I_{705} 增强 [15]. 并且由于温度的升高, 低能级 3F_3 上的 Tm^{3+} 热布居到高能级 3F_2 , 从而使 689 与 705 nm 处的荧光强度比随着温度的升高是增加的. 因此, 3F_2 与 3F_3 这两个热耦合能级对可以被用在利用荧光强度比技术的光学测温装置中, 实现非接触式的温度测量.

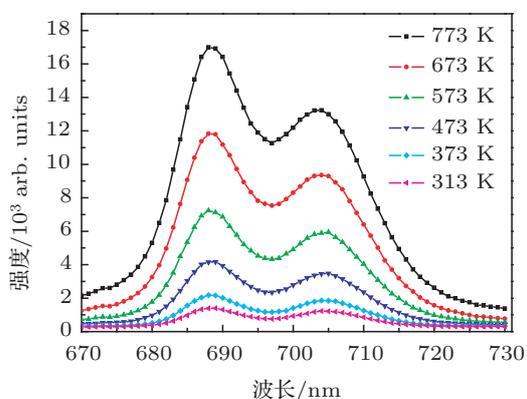


图 6 不同温度下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺钨酸钙样品的红色荧光谱

在准热平衡下, 稀土离子两个能级上的粒子数服从玻尔兹曼分布, 粒子从某激发态跃迁发出的上转换荧光强度与对应能级的粒子数成正比, 两个能级的荧光强度比可描述为

$$R = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

N_i 为 i 能级上的粒子数, I_{ij} 和 W_{ij} 分别为粒子从 i 能级跃迁到 j 能级的荧光强度和角频率. g_i 为简并度, σ_{ij} 为发射截面积, ΔE 为能级差, k_B 为玻尔兹

曼常数, T 为热力学温度 [14]. 但是荧光带之间的交叠将使得荧光强度比偏离 (1) 式中玻尔兹曼分布规律. 针对该问题, Wade 等 [16] 将 (1) 式进行了优化, 如 (2) 式所示:

$$R = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + B, \quad (2)$$

其中 $A = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}}$ 定义为指数前因子, B 是一个常数定义为补偿因子.

图 7 中的实验数据利用上面公式进行拟合后得到了荧光强度比 R 与温度 T 的关系曲线. 从图中可以观察到, 拟合曲线与实验数据符合得很好, 拟合得到的数据 $A = 0.9, B = 0.9, \Delta E/k_B = 917$.

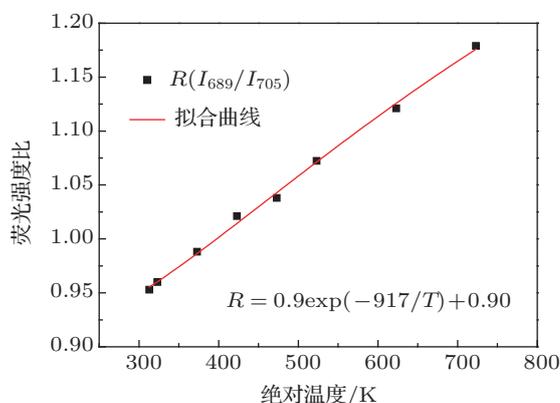


图 7 Tm^{3+} 红色波段 689 与 705 nm 处荧光强度比与温度的变化关系

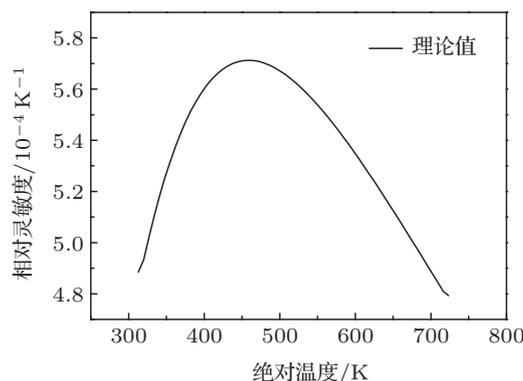


图 8 样品从 313—773 K 的温度灵敏值变化

对于光学测温装置, 定义荧光强度比随着温度的变化为灵敏度, $S_a = \Delta E/k_B T^2$. 在实际应用中知道灵敏度随温度变化是很重要的, 出于这个目的, 相对灵敏度定义为

$$S_r = R \cdot \Delta E/k_B T^2, \quad (3)$$

利用 (3) 式得到样品的 S_r 与温度 T 的拟合曲线如图 8, 从图中可以看出随着温度的升高, S_r 呈现先增大后减小的趋势, 在 458 K 时得到 S_r 最大值为 $5.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. 相对之前文献中的数据 [16] 可以得知, Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 CaWO_4 多晶材料可以在中高温实现较为精确的温度测量.

4 结论

采用高温固相法制备 5 组改变 Yb^{3+} 浓度的 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 CaWO_4 多晶材料. 得到如下结论:

1) 在 980 nm 二极管激光器激发下, 可见区域获得了 477 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 649 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_4$), 689 nm ($^3F_2 \rightarrow ^3H_6$) 和 705 nm ($^3F_3 \rightarrow ^3H_6$) 的上转换荧光;

2) 随着 Yb^{3+} 浓度的增加样品的上转换荧光的强度增强, 当 Yb^{3+} 物质的量分数为 3% 时荧光强度最大, 随后出现浓度猝灭现象;

3) 根据上转换发光强度随抽运功率的变化曲线得出样品的上转换蓝光是基于 3 光子的吸收过程, 上转换红光同时存在 2 光子和 3 光子的吸收过程, 其中以 2 光子吸收过程为主;

4) 研究了样品的 689 nm 和 705 nm 红色上转换荧光在 313—773 K 范围内的温度特性, 温度为 458 K 时 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 CaWO_4 多晶材料测温的最大灵敏度值为 $5.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

由此可见, 基于荧光强度比的方法 Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 CaWO_4 多晶材料在光学温度传感器方面具有很大的应用前景.

-
- [1] Bao Y L, Zhao Z, Fu Y J 2010 *Opt. Fiber Electr. Cable* **13** 3 (in Chinese) [包玉龙, 赵志, 傅永军 2010 光纤与电缆及其应用技术 **13** 3]
- [2] Yang Z P, Du H Y, Sun J Y 2009 *Spectra Scope and Spectral Analysis* **29** 29 (in Chinese) [杨志萍, 杜海燕, 孙家跃 2009 光谱学与光谱分析 **29** 29]
- [3] Xu W, Chen J M, Wang P 2007 *Opt. Lett.* **37** 205
- [4] Xiao S G, Yang X L, Ding J W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6858 (in Chinese) [肖思国, 阳效良, 丁建文 2009 物理学报 **58** 6858]
- [5] Xu W, Li C R, Cao B S, Dong B 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127804
- [6] Ye Y X, Hu X Y, Yan Z Y, Liu E Z, Fan J, Zhang D K, Miao H, Shang Y B, Yang J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 087803
- [7] Li C R, Xu W, Dong B, Li S F, Ding J H, Cheng Y Q, Yin H T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047801
- [8] Li C R, Ming C G, Li S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6605 (in Chinese) [李成仁, 明成国, 李淑凤 2008 物理学报 **57** 6605]
- [9] Zheng L J, Gao X Y, Xu W 2012 *Chin. J. Luminesc.* **9** 945 (in Chinese) [郑龙江, 高晓阳, 徐伟 2012 发光学报 **9** 945]
- [10] Ding Q L, Xiao S G, Zhang X H, Xia Y Q, Liu Z W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5140 (in Chinese) [丁庆磊, 肖思国, 张向华, 夏艳琴, 刘政威 2006 物理学报 **55** 5140]
- [11] Xu W, Zhang Z G, Cao W W 2012 *Opt. Lett.* **37** 4865
- [12] Yang Z M, Zhang Q Y, Liu Y H, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2013 (in Chinese) [杨中民, 张勤远, 刘粤慧, 姜中宏 2005 物理学报 **54** 2013]
- [13] Lian X S, Sheng H, Liu Z M 1999 *Spectra Scope and Spectral Analysis* **24** 23 (in Chinese) [连锡山, 盛慧, 刘占梅 1999 光谱学与光谱分析 **24** 23]
- [14] Xu W, Zhang Z G, Cao W W 2010 *Opt. Lett.* **37** 4867
- [15] Xu W, Gao X Y, Zheng L J, Zhang Z G, Cao W W 2012 *Sensors and Actuators B: Chemical* **173** 250
- [16] Wade S A, Collins S F, Baxter G W 2003 *Appl. Phys.* **94** 4744

Up-conversion luminescence and temperature characteristics of Tm^{3+} , Yb^{3+} co-doped CaWO_4 polycrystal material*

Zheng Long-Jiang¹⁾ Li Ya-Xin^{1)†} Liu Hai-Long¹⁾ Xu Wei²⁾ Zhang Zhi-Guo²⁾

1) (Key Laboratory of Measurement Technology and Instrumentation of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

2) (Laboratory of Sono-and Photo-Heranostic Technologies, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 27 August 2013; revised manuscript received 23 September 2013)

Abstract

Tm^{3+} , Yb^{3+} co-doped CaWO_4 polycrystals are synthesized via the high temperature solid state method. Under excitation of a 980 nm laser, the up-conversion fluorescences based on the transitions $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$, $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ and $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ in the visible light region are successfully obtained. The effect of the concentration change of Yb^{3+} on the luminous intensity of Tm^{3+} is discussed. Meanwhile, the temperature properties of the red up-conversion fluorescences centered at 689 nm and 705 nm are studied in a temperature range between 313 and 773 K according to the fluorescence intensity ratio method. It is found that the temperature can be monitored by detecting the red up-conversion fluorescences of Tm^{3+} , Yb^{3+} co-doped CaWO_4 polycrystals. The maximal sensitivity of temperature measurement can be achieved to be $5.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ at 458 K.

Keywords: up-conversion fluorescence, Tm^{3+} , CaWO_4 , fluorescence intensity ratio

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

DOI: 10.7498/aps.62.240701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61007005).

† Corresponding author. E-mail: liyaxin520520@126.com