

# Pr<sup>3+</sup>共掺杂调控的 Li<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>NbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>荧光粉 上/下转换双模式光学测温研究\*

贾朝阳<sup>1)</sup> 杨雪<sup>1)</sup> 王志刚<sup>1)</sup> 柴瑞鹏<sup>1)</sup> 庞庆<sup>1)</sup> 张翔宇<sup>2)</sup> 高当丽<sup>1)†</sup>

1) (西安建筑科技大学理学院, 西安 710055)

2) (长安大学理学院, 西安 710064)

(2023 年 7 月 19 日收到; 2023 年 8 月 13 日收到修改稿)

光热传感对于智能穿戴设备的开发至关重要. 然而, 设计合成具有合适多波长发射的发光材料, 并在单一材料体系中利用多组探针构建宽温度范围的高灵敏温度传感器是一个巨大挑战. 本研究采用高温固相法成功制备了 Li<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>NbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>单掺及双掺荧光粉. 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、荧光光谱仪以及自制的加热装置对其结构、形貌及激发波长和温度依赖的荧光特性进行了表征. 详细研究了 Er<sup>3+</sup>单掺与 Pr<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>共掺样品的上/下转换荧光及 Er<sup>3+</sup>的双模荧光温度传感特性. 结果表明: Pr<sup>3+</sup>掺杂优化了 Li<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>NbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>荧光粉中源自于 Er<sup>3+</sup>离子热耦合能级的双模光学测温性能. 本研究为温度探测提供了材料基础和光学测温技术.

**关键词:** 铈酸盐, 上/下转换, 多波长, 温度探测

**PACS:** 33.50.-j, 42.70.-a, 61.72.U-, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.72.20231170

## 1 引言

近年来, 稀土发光材料荧光强度比 (FIR) 技术因其响应时间短、灵敏度和可靠性高等优势作为光学测温技术受到极大关注. 该技术是基于荧光材料的两个发射峰的荧光强度比来实现的一种无损非接触式温度测量技术, 有效地避免了外界环境干扰和实验条件对测温性能的影响, 具有高的测温精确度, 从而受到科学家和工程师的青睐<sup>[1-3]</sup>. 其中, 荧光材料的测温灵敏度和发射波长是评价测温技术的关键参数. 一方面, 灵敏度是测温精准程度的量度, 它受到晶体形貌、尺寸、激活中心以及敏化剂的浓度等因素影响, 但具体的作用机理尚不明确, 只能通过构建合适的对照组来探究各种因素对灵

敏度的影响规律<sup>[4-7]</sup>. 另一方面, 目前针对 FIR 技术的探究主要集中在可见光波段, 限制了实际环境温度场探测的应用<sup>[8-10]</sup>. 最近, Yu 等<sup>[11]</sup>在紫外 B 波段开发出多个热耦合激发态的单离子 (Gd<sup>3+</sup>) 温度计. 该温度计将玻尔兹曼测温的概念扩展到两个以上的激发能级, 使测温范围选择性拓宽至低温、室温以及高温, 并保持了高的相对灵敏度和精确度. 这项工作不仅解决了在可见光波段 FIR 技术的瓶颈问题, 也为宽温度范围测温提供了解决策略. 除此之外, 采用多种激发波长的多重 FIR 测温技术进行多重校准也是解决实际温度场探测的一种简单有效策略.

稀土离子 (Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 和 Ho<sup>3+</sup>) 具有丰富的能级和优异的发光性能被广泛应用于 FIR 光学测温, 其中, 基于合适的热耦合能级差

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11604253, 51672208)、陕西省重点科技创新团队项目 (批准号: 2022TD-34) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 300102120101) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gaodangli@163.com

( $\Delta E$  约为  $800\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Er}^{3+}$  在不同基质中均表现出高效的绿色双峰发射和敏感 FIR 效应<sup>[1,12-15]</sup>.  $\text{Er}^{3+}$  激活的上转换发光材料, 已取得一系列进展. 但上转换发光效率依然是制约各种应用的关键因素. 基于光学荧光强度比值的 FIR 测温灵敏度也与荧光强度的绝对值相关, 荧光绝对值越大, 信噪比越高, 测温灵敏度就越高. 目前, 许多增强  $\text{Er}^{3+}$  上转换发光策略被报道, 例如, 引入敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  离子<sup>[4,16-19]</sup>、改变晶格结构或者掺杂碱金属离子<sup>[20-24]</sup>. 除此之外, 掺杂  $\text{Ln}^{3+}$  来改变  $\text{Er}^{3+}$  荧光能级电子布居路径以减少无辐射弛豫也被报道<sup>[25-27]</sup>. 总之, 提高  $\text{Er}^{3+}$  的热耦合能级 ( $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$ ) 的发射强度是改善  $\text{Er}^{3+}$  掺杂体系测温灵敏度的关键.

基于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  热耦合能级, 在 808 或 980 nm 激光激发下,  $\text{Er}^{3+}$  掺杂荧光材料的上转换 FIR 测温应用已被广泛研究<sup>[4,13,28-30]</sup>. 然而, 依然不能实现 FIR 在宽温度范围的准确测温. 为了校准测温材料的精确度, 多模测温如通过紫外和近红外激发的 FIR 测温是实现宽范围温度测量的一种可行解决方案, 但目前在紫外激发下的下转换光学测温研究甚少<sup>[31-33]</sup>. 对于  $\text{Er}^{3+}$  掺杂的铌酸盐基质中实现上/下转换双模光学测温研究几乎没有报道.

本文通过高温固相法合成了一系列光学测温材料. 研究了  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂对  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉上/下转换双模荧光性能的影响规律. 并详细研究了  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂和未掺杂对  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光的温度依赖特性. 研究结果表明,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  两种荧光粉都表现出源自于  $\text{Er}^{3+}$  离子热耦合能级的上/下转换双模式荧光的温度依赖关系, 基于此探究了其双模荧光的 FIR 测温性能. 相比于未掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  的  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉,  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉的 FIR 测温性能进一步得到改善, 表明其在光学测温领域的应用潜力.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

采用传统高温固态反应法制备了系列  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  掺杂的  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$  微纳晶体荧光材料, 包括  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:0.5\%\text{Pr}^{3+}, 0.5\%\text{Er}^{3+}$  荧光粉. 所用

原材料为  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99%),  $\text{LiCO}_3$  (99.99%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99.9%) 以及  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99.9%). 首先, 将原材料严格按照化学计量比称取并混合均匀, 在玛瑙研钵中研磨 1 h. 然后将研磨好的粉末放置在箱式电阻炉中  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 8 h. 待自然冷却后研磨煅烧后的粉末, 以待后续表征.

### 2.2 性能表征

采用 D/Max 2400 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成样品的晶体结构进行表征. 采用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Gemini 500) 对合成样品的形貌和尺寸进行表征. 使用 75 W 氙灯和 R928P 光电倍增管的 Horiba PTI 荧光光谱仪测量光致发光发射 (PL) 谱和激发 (PLE) 谱. 采用功率可调的 808 nm (0—2 W) 和 980 nm (0—5 W) 近红外激光作为泵浦源, 研究上转换发光的泵浦过程. 利用自搭建的变温光谱测试系统测量 23— $200\text{ }^\circ\text{C}$  范围内不同激发波长的变温发射谱.

## 3 实验结果与分析

### 3.1 物相分析

图 1(a) 给出了  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Ln}^{3+}$  系列样品的 XRD 衍射图谱, 可以看出, 对于不同稀土离子掺杂的  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$  晶体, 所有衍射峰位置与标准卡 PDF# 85-2456 衍射峰位置匹配良好. 微量稀土离子及少量  $\text{K}^+$  掺杂未引起晶体结构的明显改变. 上述结果表明:  $\text{Ln}^{3+}$  和  $\text{K}^+$  均成功掺杂至  $\text{LiNbO}_3$  晶格结构中. 如图 1(b) 所示, 在  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$  晶体结构中,  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{Li}^+/\text{K}^+$  离子分别被 6 个氧原子配位形成  $[\text{NbO}_6]$  和  $[\text{LiO}_6]/[\text{KO}_6]$  八面体六配位结构, 这些八面体通过共享氧原子形成稳定的层状立体结构, 其中  $[\text{KO}_6]$  八面体的引入为发光中心  $\text{Er}^{3+}$  离子提供丰富的晶体场环境.

图 2 为  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  荧光粉的 SEM 图像和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉的能量色散 X 射线 (EDX) 元素谱. 从图 2(a) 和图 2(b) 可以观察到两个样品形貌近似为立方晶粒, 晶粒大小平均为  $2\text{ }\mu\text{m}$ . 表明  $\text{Pr}^{3+}$  的掺杂对荧光粉的形貌及尺寸没有显著影响. 同时, 图 2(c) 的  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉的 EDX 元素谱确认了 Nb 和 O 元素的均匀分布. Li/K 和 Er 分别由于较小的原子量和微小的掺杂量在元素分布图上没有清晰显示.

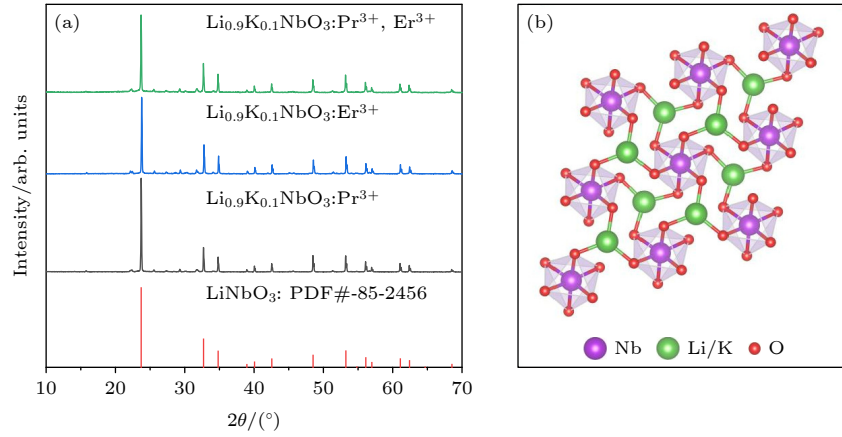


图 1 (a)  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Ln}^{3+}$  系列样品的 XRD 图; (b)  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$  的晶体结构图

Fig. 1. (a) XRD patterns of a series of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Ln}^{3+}$  samples; (b) crystal structure of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ .

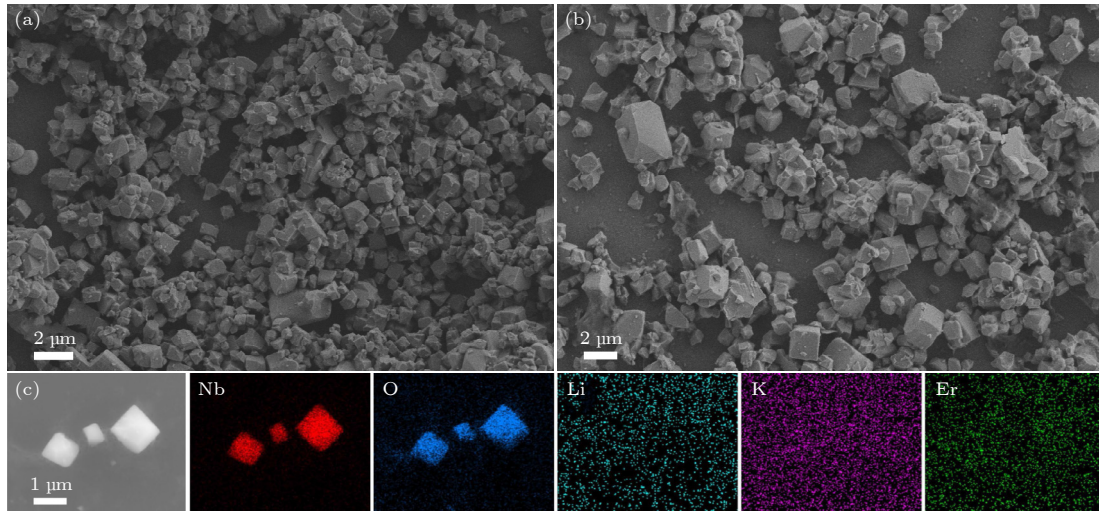


图 2  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Ln}^{3+}$  样品的 SEM 图片及 EDX 元素谱 (a)  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  的 SEM 图片; (b)  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的 SEM 图片; (c)  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  荧光粉的 EDX 元素分布图谱

Fig. 2. SEM images and element mappings of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Ln}^{3+}$  phosphors: (a) SEM image of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$ ; (b) SEM image of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ; (c) EDX elemental distribution spectra of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  phosphors.

### 3.2 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂对 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$ 荧光性能的影响

图 3 展示了  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  单掺样品及  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  共掺样品的上、下转换荧光特性. 当激发波长为 380 nm 时,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  荧光粉呈现出  $\text{Er}^{3+}$  的强绿色荧光发射, 其发射可归因于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (529 nm) 和  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (554 nm) 能级跃迁, 并伴有较弱的源自于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (675 nm) 能级跃迁的红色荧光发射. 在  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  共掺的  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$  样品中, 在紫外 380 nm 激发下, 除了展现出和  $\text{Er}^{3+}$  单掺样品相同的源自于  $\text{Er}^{3+}$  的绿光和红光发射外, 还展现出与  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$  单掺样品相一致的发射峰 (约 620 nm 红色发射), 由此

可见其弱红色发射主要源自于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  能级跃迁. 当用 280 nm 紫外光直接把电子从价带激发到导带时, 则可以观察到源自于  $\text{Er}^{3+}$  的绿色和  $\text{Pr}^{3+}$  的红色荧光发射, 没有明显的  $\text{Er}^{3+}$  红色荧光发射, 见图 3(a) 所示. 图 3(b) 为在  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  共掺杂荧光粉中分别监控 554 nm 和 620 nm 荧光发射的激发谱, 结果表明红色荧光发射和绿色荧光发射分别源自于  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的特征跃迁,  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间没有发生明显的能量传递.

图 3(c) 和图 3(d) 展示了  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  两种荧光粉在 808 nm/980 nm 激光激发下的上转换发射谱. 两个样品均表现出  $\text{Er}^{3+}$  的特征跃迁, 得到源自于  $\text{Er}^{3+}$  绿色荧光发射 (529 nm 和 554 nm) 和红色荧光发射



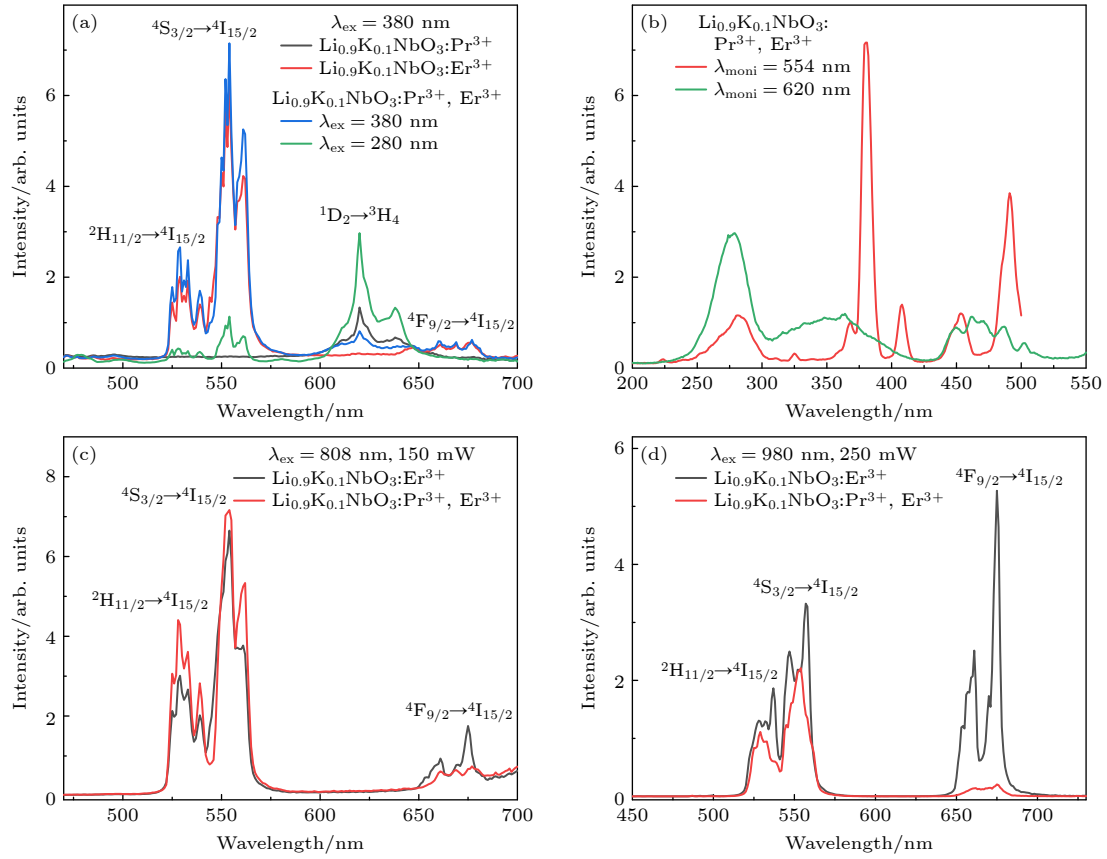


图 3 不同波长激发下,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Ln}^{3+}$  的上/下转换发射谱比较 (a)  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  单掺样品及  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  共掺样品的发射谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}/380 \text{ nm}$ ); (b)  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  共掺样品的激发谱 ( $\lambda_{\text{moni}} = 554 \text{ nm}/620 \text{ nm}$ );  $\text{Er}^{3+}$  单掺及  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  共掺样品在 (c)  $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$ , (d)  $980 \text{ nm}$  激光激发下的上转换发射谱

Fig. 3. Comparison of up-conversion and down-conversion emission spectra of rare earth doped  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Ln}^{3+}$  under different excitation wavelengths: (a) Emission spectra of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  single-doped samples and  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  co-doped samples ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}/380 \text{ nm}$ ); (b) excitation spectra of  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  co-doped samples ( $\lambda_{\text{moni}} = 554 \text{ nm}/620 \text{ nm}$ ); (c), (d) up-conversion emission spectra of  $\text{Er}^{3+}$  single doped and  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  co-doped samples under 808 and 980 nm excitations.

(675 nm), 没有观察到明显的源自于  $\text{Pr}^{3+}$  的发射. 与单掺杂  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  样品相比,  $\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  共掺的铌酸盐荧光粉分别在 380 nm 和 808 nm 激发下的下、上转换光谱中,  $\text{Er}^{3+}$  的双峰绿色荧光发射增强 (图 3(a) 和图 3(c)). 有趣的是, 在 980 nm 激发下,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  样品展示了比源自于  $\text{Er}^{3+}$ :  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (529 nm) 和  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (554 nm) 跃迁更强的红色双峰荧光发射 ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (675 nm)) (图 3(d)). 在上转换过程中,  $\text{Pr}^{3+}$  共掺杂的样品未观察到明显的  $\text{Pr}^{3+}$  发射, 但  $\text{Pr}^{3+}$  的掺杂调控了  $\text{Er}^{3+}$  局域晶格环境的对称性和无辐射弛豫概率, 从而调控了绿色荧光强度和红绿荧光比率 (图 3(c) 和图 3(d)). 结合  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂效应和激发波长, 可以有效地调控荧光能级布居途径使得在激发过程中电子更有效布居在  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级上, 导致红色荧光发射减弱和获得高的绿红荧光强度

比率 (图 3(c) 和图 3(d)). 考虑到 FIR 测温应用,  $\text{Pr}^{3+}$  共掺增强了  $\text{Er}^{3+}$  热耦合能级  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  的荧光信号 (图 3(c)), 这将有利于改善  $\text{Er}^{3+}$  热耦合能级的测温性能. 以上结果表明  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂可以有效地增强  $\text{Er}^{3+}$  上/下转换热耦合能级  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  的电子布居数, 从而增加荧光材料的信号分辨率, 对光学测温有着重大的影响.

### 3.3 上转换荧光机理

图 4 对比展示了  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  荧光粉在 808 nm/980 nm 激光激发下的上转换发射谱. 所有的上转换发射谱均展示了源自于  $\text{Er}^{3+}$  离子的绿色荧光发射 ( $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) 以及红色荧光发射 ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), 且这些发射峰强度均随着激发功率的增加而增加. 在上转换发射谱中未观察到明显的源自于  $\text{Pr}^{3+}$  的荧光发射,

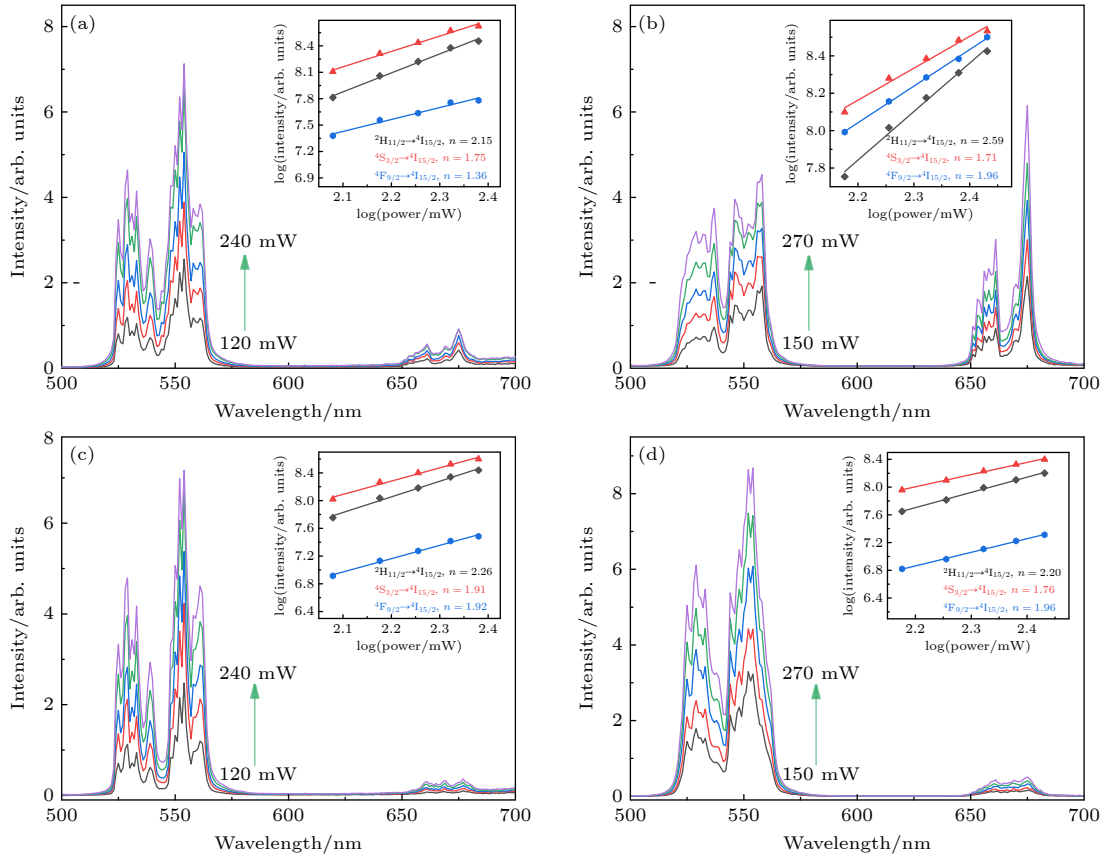


图 4 激发功率依赖的  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  荧光粉的发射谱, 其中内插图为对应发光强度与入射激光的功率关系 (a), (b)  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉的发射谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$  和  $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ); (c), (d)  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  荧光粉的发射谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$  和  $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ )

Fig. 4. Excitation power-dependent emission spectra of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors, where the insets are the relationships between luminescence intensity and incident laser power: (a), (b) Emission spectra of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  phosphors ( $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ); (c), (d) emission spectra of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors ( $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ).

间接说明没有  $\text{Er}^{3+}$  到  $\text{Pr}^{3+}$  的能量传递. 众所周知, 上转换荧光强度与激发光功率之间的关系遵循  $I \propto P^n$  [34]. 其中  $I$  为荧光发射强度,  $P$  为激发光功率,  $n$  表示每一个上转换过程中所吸收的光子数. 图 4 内插图中  $\text{Er}^{3+}$  的绿色和红色发射峰积分强度与激发光功率的双对数拟合斜率值均约等于 2, 证明了  $\text{Er}^{3+}$  的红色和绿色荧光能级布居均为双光子过程. 然而, 当  $\text{Pr}^{3+}$  共掺杂到  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  中时, 实现了对荧光能级布居途径的调控. 对比图 4(a)—(d), 不难发现, 当 980 nm 激光激发  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  样品时, 图 4(b) 红绿荧光强度比率明显不同于图 4(a)、图 4(c) 和图 4(d). 考虑到  $\text{Pr}^{3+}$  共掺后, 红色荧光能级布居数目减小, 而绿色荧光能级布居数目相比红色荧光能级布居数目明显增多, 这说明红色荧光能级布居不是由绿色荧光能级无辐射弛豫至红色荧光能级的. 考虑以上实

验结果, 可推测出红色和绿色荧光能级电子布居途径不同.

### 3.4 光学测温性能

图 5(a)—(c) 展示了  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  样品的上/下转换荧光的温度依赖关系. 显然, 在不同波长 (380, 808, 980 nm) 激发下光谱轮廓独立于温度. 但随着温度的升高, 源自于  $\text{Er}^{3+}$  的热耦合能级 ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) 的绿色双峰荧光 (峰在 529 和 554 nm) 显示了明显不同的热猝灭趋势. 具体情况表现为: 双峰荧光强度均随着温度升高而减小, 但源自于较高能级的 529 nm 处荧光在温度梯度下猝灭效应较弱, 而源自于较低能级的 554 nm 处荧光温度猝灭效应较强, 这种现象源于热耦合能级的玻尔兹曼统计分布效应. 根据玻尔兹曼分布, 两个热耦合能级的荧光强度比  $R_{\text{FIR}}$  遵循

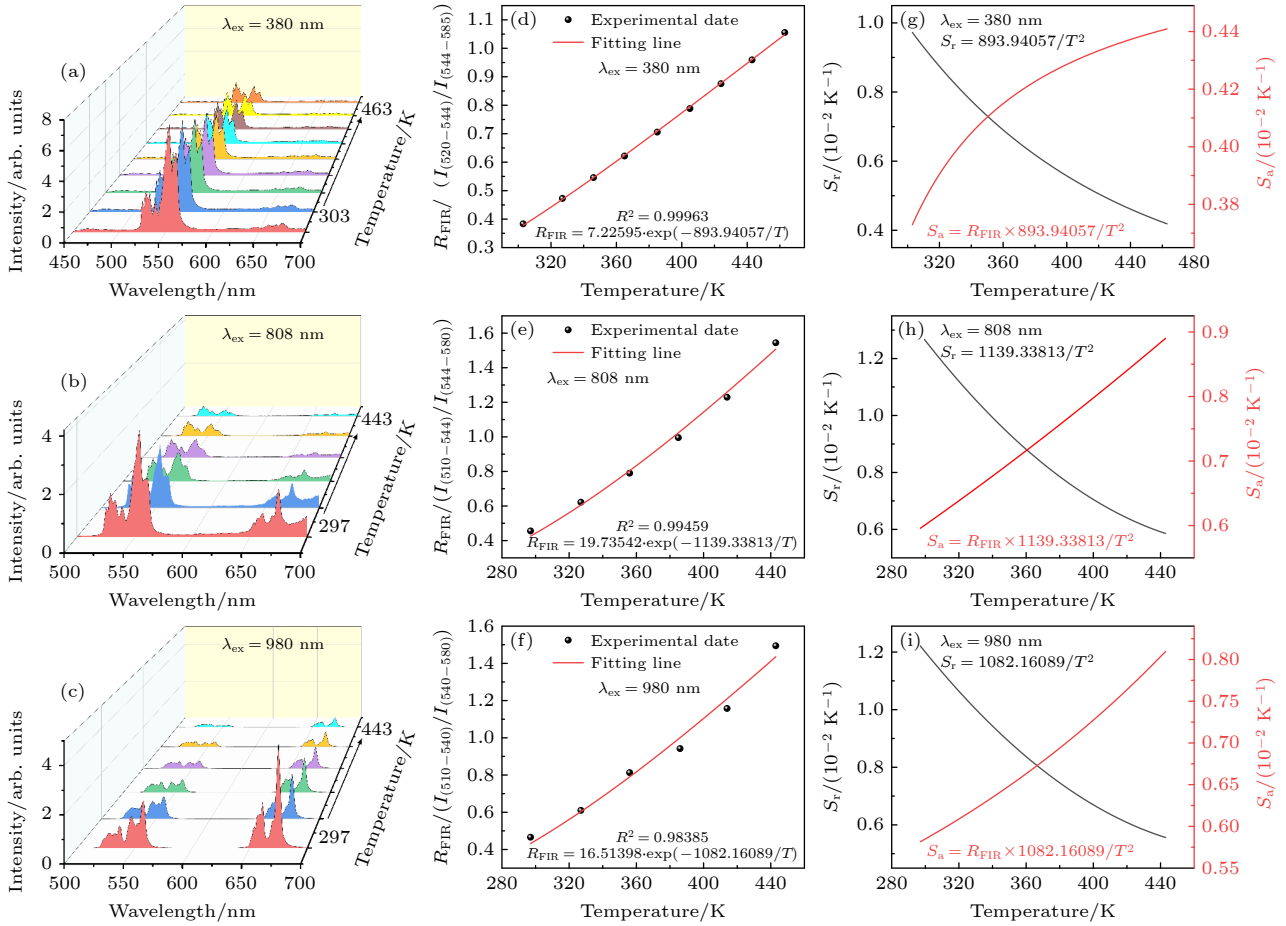


图 5  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉的上、下转换测温性能 (a)–(c) 分别在 380, 808, 980 nm 激发下的发射谱; (d)–(f) 相应于图 (a)–(c) 中的上/下转换发射谱的双峰绿色 FIR 与温度的关系; (g)–(i) 相应于图 (d)–(f) 中双峰荧光强度比率测温的灵敏度曲线

Fig. 5. Up/down-conversion temperature measurement performance of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  phosphor: (a)–(c) The emission spectra excited at 380, 808 and 980 nm, respectively; (d)–(f) the relationship between the bimodal green FIR and temperature corresponding to the up/down-conversion emission spectra in panel (a)–(c); (g)–(i) the sensitivity curves of temperature measurement of bimodal FIR corresponding to panel (d)–(f).

以下公式 [35]:

$$R_{\text{FIR}} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right), \quad (1)$$

其中  $A$  为系数,  $K_B$  为玻尔兹曼常数,  $\Delta E$  为两个能级之间的能量差. 基于 (1) 式可知测温材料的 FIR 值与温度具有确定的函数关系, 在一定温度范围内 FIR 值变化越明显, 测温性能越优异, 因此可以利用 FIR 技术来准确地测量温度. 图 5(d)–(f) 给出了  $(^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$  和  $(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$  热耦合能级 FIR 的温度依赖关系, 通过指数函数拟合得出相应的函数关系, 随着温度的升高, FIR 值逐渐增大. 图 5(d)–(f) 证实了不同激发波长激发同一材料时表现出不同的光学测温特性, 这种多波长激发的设计为高灵敏度的多重校准提供了一种有效策略. 此外, 本文研究发现, 与下转换 380 nm

激发相比, 在相同的温度梯度下, 上转换模式的 FIR 值变化较大, 测温性能更优异, 这主要是因为碱金属离子 K<sup>+</sup> 掺杂减少了稀土离子的无辐射跃迁, 增强了  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发射强度, 提高了信噪比, 更有利于提高温度探测的性能 [16].

灵敏度作为光学测温性能的重要参数, 它直接反映光学测温性能. 相对灵敏度  $S_r$  是指将温度变化 1 K 时荧光强度比值相对其自身的变化率, 而绝对灵敏度  $S_a$  为在变温过程中荧光强度比值的绝对变化率, 其公式定义如下 [35]:

$$S_r = \left| \frac{1}{R_{\text{FIR}}} \frac{\partial R_{\text{FIR}}}{\partial T} \right|, \quad (2)$$

$$S_a = \left| \frac{\partial R_{\text{FIR}}}{\partial T} \right| = R_{\text{FIR}} \times S_r. \quad (3)$$

根据 (2) 式和 (3) 式, 绝对灵敏度和相对灵敏度与

温度  $T$  的拟合曲线如图 5(g)–(i) 所示, 显然,  $S_a$  和  $S_r$  在紫外和两种 NIR 激光激发下具有极高的拟合度, 其中  $S_r$  值随温度升高呈下降趋势,  $S_r$  最大值分别为  $0.97 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (380 nm),  $1.286 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (808 nm) 和  $1.221 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (980 nm); 同时,  $S_a$  值随温度升高而升高, 且  $S_a$  最大值分别为  $0.44 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (380 nm),  $0.89 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (808 nm) 和  $0.81 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (980 nm). 通过本文的光学测温材料与先前报道关于  $\text{Er}^{3+}$  光学测温材料 (表 1) 的  $S_a$  和  $S_r$  值 [36–38] 进行比较,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉的多波长光学测温具有优异的相对灵敏度和绝对灵敏度. 基于多波长条件的光学测温表现出具有超灵敏度和多重校准性, 表明该荧光粉在光学测温方面有很大的应用前景.

灵敏度作为光学测温的重要指标, 如何提高其灵敏度成为目前的主要问题. 其中, 离子共掺杂是一种常见的提高非接触式光学温度计灵敏度的一种有效途径. 为了进一步优化  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  荧光粉的光学测温性能, 进一步考察了  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  共掺  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$  荧光粉的测温性能. 图 6(a)–(c) 展示了  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  荧光粉的温度依赖特性. 结果表明: 随着温度的升高, 不同波长激发下的  $\text{Er}^{3+}$  热耦合能级  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  处的发射强度温度猝灭效应较弱, 而  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  处的发射强度温度猝灭效应较明显, 其主要原因与  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  测温材料相似. 图 6(d)–(f) 为优化后的  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  荧光粉的  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$  热耦合能级 FIR 的温度依赖关系. 与  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  相比,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  的 FIR 数据在测量温度范围区域内仍能保持良好的指数函

数关系, 并且 FIR 值变化明显, 可以用来作为光学测温材料.

通常  $S_r$  具有普适性, 可以用来衡量不同发光材料的温度探测能力; 但考虑到光信号相对发射强度的影响,  $S_a$  更适用于衡量相同基质发光材料下 FIR 技术的测温材料, 尤其是基于相同热耦合能级的测温材料 [25]. 因此对于优化后的  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  材料与  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  材料测温性能的优劣主要参考  $S_a$  值.

图 6(g)–(i) 为不同波长激发下的绝对灵敏度和相对灵敏度与温度  $T$  的关系, 显然, 在不同波长激发下的  $S_a$  和  $S_r$  具有极高的拟合度, 随温度变化的趋势与  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  材料相似, 其中  $S_r$  最大值分别为  $1.12 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (380 nm),  $1.284 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (808 nm) 和  $1.106 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (980 nm), 具有较大的相对灵敏度;  $S_a$  最大值分别为  $0.54 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (380 nm),  $1.12 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (808 nm) 和  $0.83 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (980 nm). 与  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  相比,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  的绝对灵敏度都有所提升, 说明  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂提高了  $\text{Er}^{3+}$  的热耦合能级的测温性能, 表明该荧光材料具有作为温度传感材料的潜力. 表 2 列举了其他稀土离子作为辅助剂调控  $\text{Er}^{3+}$  掺杂测温材料的  $S_r$  与  $S_a$  [39–42], 对比表中数据, 不难发现我们优化后的测温材料性能优异并且可以通过上/下转换双模式进行测温 and 校准.

以上结果表明, 在  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  测温材料中掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  离子可以提高  $\text{Er}^{3+}$  热耦合能级的上/下转换双模式的光学测温性能, 且灵敏度优于其他荧光测温材料, 因此有望成为多重校准光学测温的候选材料.

表 1 基于 FIR 技术下不同基质中掺杂  $\text{Er}^{3+}$  的温度传感材料光学参数

Table 1. Optical parameters of temperature sensing materials doped with  $\text{Er}^{3+}$  in different substrates based on FIR technology.

Materials	Wavelength/nm	$S_{r-\text{Max}}/(10^{-2} \text{ K}^{-1})$	$S_{a-\text{Max}}/(10^{-2} \text{ K}^{-1})$	References
$\text{SrSnO}_3:\text{Er}$	975 nm	0.997(294 K)	0.791(368 K)	[30]
$\text{BaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Er}$	980 nm	0.959(300 K)	0.996(483 K)	[36]
$\text{La}_2\text{CaZnO}_5:\text{Er}$	378 nm	1.454(300 K)	—	[31]
$\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Er}$	379 nm	—	0.34(463 K)	[32]
$\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3:\text{Er}$	376 nm	1.21(300 K)	0.312(473 K)	[33]
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Er}$	980 nm	1.16(293 K)	0.527(493 K)	[37]
(K, Na) $\text{NbO}_3:\text{Er}$	980 nm	0.96(303 K)	0.28(433 K)	[38]
	375 nm	16.17(80 K)	0.37(280 K)	
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9:\text{Er}$	808 nm	1.4(303 K)	0.62(573 K)	[13]
	980 nm	1.38(303 K)	0.61(573 K)	
$\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}$	380 nm	0.97(303 K)	0.44(463 K)	This work
	808 nm	1.286(297 K)	0.89(443 K)	
	980 nm	1.221(297 K)	0.81(443 K)	



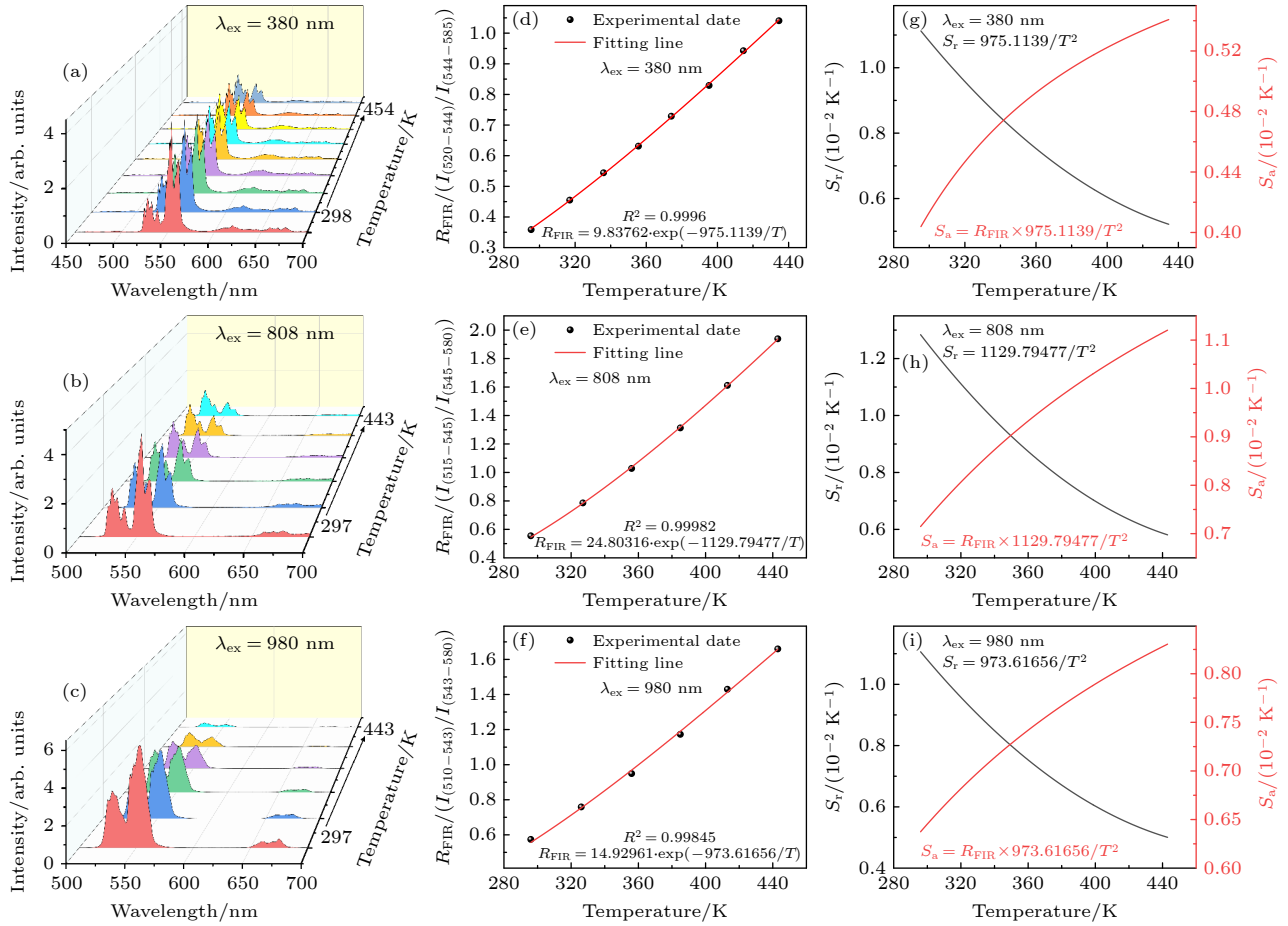


图 6  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  荧光粉的上/下转换双模式光学测温性能 (a)–(c) 分别在 380, 808, 980 nm 激发下的发射谱; (d)–(f) 相应于图 (a)–(c) 中的上/下转换发射谱的双峰绿色 FIR 与温度的关系; (g)–(i) 相应于图 (d)–(f) 中双峰 FIR 测温的灵敏度曲线

Fig. 6. Up/down-conversion temperature measurement performance of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphor: (a)–(c) The emission spectra excited at 380, 808, and 980 nm, respectively; (d)–(f) the relationship between the bimodal green FIR and temperature corresponding to the up/down-conversion emission spectra in panel (a)–(c); (g)–(i) the sensitivity curves of temperature measurement of bimodal FIR corresponding to panel (d)–(f).

表 2 基于 FIR 技术下不同基质中掺杂  $\text{Er}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$  的温度传感材料光学参数

Table 2. Optical parameters of temperature sensing materials doped with  $\text{Er}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$  in different substrates based on FIR technology.

Materials	Wavelength/nm	$S_{T\text{-Max}}/(10^{-2} \text{ K}^{-1})$	$S_{a\text{-Max}}/(10^{-2} \text{ K}^{-1})$	References
$\text{La}_2\text{MgGeO}_6:\text{Bi}, \text{Er}$	980 nm	1.23(293 K)	0.94(473 K)	[39]
$\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$	980 nm	1.35(300 K)	0.456(608 K)	[40]
$\text{NaLuF}_4:\text{Er}, \text{Tm}$	1532 nm	1.265(293 K)	0.4(519 K)	[41]
$\text{BiVO}_4:\text{Er}, \text{Tm}$	980 nm	1.1(293 K)	0.7(473 K)	[42]
	1550 nm	1.1(293 K)	0.56(453 K)	
$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}, \text{Tm}$	808 nm	0.395(298 K)	—	[29]
$\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}, \text{Gd}$	980 nm	1.1(303 K)	0.97(513 K)	[25]
$\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}, \text{La}$		1.1(303 K)	0.95(513 K)	
$\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}, \text{Y}$		1.11(303 K)	0.91(513 K)	
$\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}, \text{Er}$	380 nm	1.12(296 K)	0.54(434 K)	This work
	808 nm	1.284(296 K)	1.12(443 K)	
	980 nm	1.106(296 K)	0.83(443 K)	



### 3.5 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的上/下转换荧光机理图

基于上/下转换光谱学分析, 提出的  $\text{Er}^{3+}$  的上/下转换发光机理如图 7 所示. 简述如下: 在紫外 380 nm (280 nm) 激发下, 电子被有效的激发至  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{G}_{11/2}$  能级 (导带), 在声子能辅助下无辐射弛豫至  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2}$  与  $^4\text{S}_{3/2}$  能级, 并跃迁至基态  $^4\text{I}_{15/2}$  能级, 实现了  $\text{Er}^{3+}$  的下转换绿色发光. 由于低效的红色荧光能级布居 (通过  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$  无辐射弛豫到  $^4\text{F}_{9/2}$ ), 导致了  $\text{Er}^{3+}$  的弱红色荧光发射. 在 808 nm 激发下处于  $\text{Er}^{3+}$  的基态能级  $^4\text{I}_{15/2}$  通过吸收一个光子到达  $^4\text{I}_{9/2}$  能级, 接着再吸收同样的光子能量到  $^2\text{H}_{9/2}$  或  $^4\text{F}_{7/2}$  能级, 然后, 快速无辐射弛豫至绿色荧光能级  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$  导致双峰绿色发射. 在  $\text{Er}^{3+}$  单掺样品中, 在 980 nm 激发下,  $\text{Er}^{3+}$  的基态能级  $^4\text{I}_{15/2}$  吸收一个光子到达  $^4\text{I}_{11/2}$ , 接着吸收同样的光子能量从  $^4\text{I}_{11/2}$  到  $^2\text{H}_{11/2}$  或从  $^4\text{I}_{13/2}$  到  $^4\text{F}_{9/2}$ , 导致了可以相比较的红色和绿色荧光发射. 而共掺  $\text{Pr}^{3+}$  后 (图 7), 一个  $\text{Pr}^{3+}$  和一个  $\text{Er}^{3+}$  各吸收一个 980 nm 光子, 接着,  $\text{Pr}^{3+}$  将能量传递给  $\text{Er}^{3+}$  离子, 使激发态  $\text{Er}^{3+}$  到达绿色荧光能级, 抑制了红色荧光能级的布居, 从而增加了绿色荧光能级的布居.

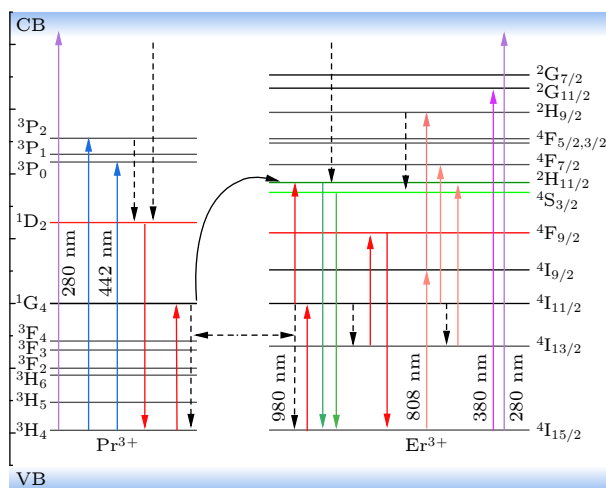


图 7 源自于  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$  荧光粉的上/下转换荧光机理图, 其中, VB 表示价带, CB 表示导带

Fig. 7. Proposed mechanism of up/down-conversion fluorescence of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$  phosphors. Therein, VB and CB represent valence band and conduction band, respectively.

我们知道,  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2}$  与  $^4\text{S}_{3/2}$  属于热耦合能级, 依据玻尔兹曼统计分布原理, 随温度上升, 室

温下主要占据  $^4\text{S}_{3/2}$  低能级的电子倾向占据  $^2\text{H}_{11/2}$ , 导致  $^2\text{H}_{11/2}$  与  $^4\text{S}_{3/2}$  能级之间的荧光强度比率发生规律性变化, 为光学测温应用提供了可能.

## 4 结 论

本文通过传统高温固相法合成了  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  荧光粉, 首先研究了多种波长激发下  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂对  $\text{Er}^{3+}$  热耦合能级  $^2\text{H}_{11/2}$  与  $^4\text{S}_{3/2}$  的影响; 其次对  $\text{Er}^{3+}$  的绿色上转换发光的过程进行了探究; 最后对  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  荧光粉的上/下转换双模式光学测温性能进行了研究. 结果表明两种材料都具有良好的光学测温性能, 其中  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂可以优化  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$  测温材料的测温性能. 这种新型的双模光学测温材料为探索其他测温材料的应用提供了思路.

## 参考文献

- [1] Abbas M T, Khan N Z, Mao J, Qiu L, Wei X, Chen Y, Khan S A 2022 *Mater. Today Chem.* **24** 100903
- [2] Hua Y B, Yu J S 2021 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** 5105
- [3] Wang X F, Liu Q, Bu Y Y, Liu C S, Liu T, Yan X H 2015 *RSC Adv.* **5** 86219
- [4] Chen Y H, Chen J, Tong Y, Zhang W N, Peng X S, Guo H, Huang D X 2021 *J. Rare Earths* **39** 1512
- [5] Tian Y, Tian B N, Cui C, Huang P, Wang L, Chen B J 2015 *RSC Adv.* **5** 14123
- [6] Zhang J, Chen J J, Jin C 2020 *J. Alloys Compd.* **846** 156397
- [7] León-Luis S F, Rodríguez-Mendoza U R, Martín I R, Lalla E, Lavín V 2013 *Sens. Actuators, B* **176** 1167
- [8] Alencar M A, Maciel G S, de Araújo C B, Patra A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4753
- [9] Suo H, Guo C F, Li T 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 2914
- [10] Zheng W, Sun B Y, Li Y M, Lei T, Wang R, Wu J Z 2020 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8** 9578
- [11] Yu D C, Li H Y, Zhang D W, Zhang Q Y, Meijerink A, Suta M 2021 *Light-Sci. Appl.* **10** 236
- [12] Singh A K, Singh S K, Gupta B K, Prakash R, Rai S B 2013 *Dalton Trans.* **42** 1065
- [13] Zhao C L, Gao Y, Zhou D C, Zhu F M, Chen J Y, Qiu J B 2023 *J. Alloys Compd.* **944** 169134
- [14] Wang Z Y, Zhang F H, Datsenko O I, Golovynskyi S, Sun Z H, Li B K, Wu H L 2023 *J. Alloys Compd.* **946** 169350
- [15] Arepati X, Wang L X, Li Q, Bai Y F, Munire M 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 060701 (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** 060701]
- [16] Chen J, Guo J J, Chen Y H, Peng X S, Ashraf G A, Guo H 2021 *J. Lumin.* **238** 118294
- [17] Gao D L, Zhao D, Pan Y, Chai R P, Pang Q, Zhang X Y, Chen W 2021 *Ceram. Int.* **47** 32000
- [18] Li T, Guo C F, Zhou S H, Duan C K, Yin M 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 2812

- [19] Wu Y F, Suo H, He D, Guo C F 2018 *Mater. Res. Bull.* **106** 14
- [20] Li X F, Guan L L, Li Y, Sun H Q, Zhang Q W, Hao X H 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 15685
- [21] Gao D L, Gao F, Wu J L, Kuang Q Q, Xing C, Chen W 2022 *Appl. Surf. Sci.* **587** 152820
- [22] Jilili S, Aierken P, Wang Q L, Tuerxun A, Wang L, Sidike A 2022 *Ceram. Int.* **48** 15755
- [23] Maurya A, Bahadur A, Dwivedi A, Choudhary A K, Yadav T P, Vishwakarma P K, Rai S B 2018 *J. Phys. Chem. Solids* **119** 228
- [24] Gao D L, Gao J, Zhao D, Pang Q, Xiao G Q, Wang L L, Ma K W 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 17318
- [25] Tan S Y, Wang X S, Zhao Y, Li Y X, Yao X 2023 *J. Lumin.* **257** 119747
- [26] Lu H Y, Lu Y, Zhu J, Li J X, Wang J Y, Zou H 2023 *Phys. Status Solidi RRL* **17** 2200379
- [27] Kolesnikov I E, Mamonova D V, Kurochkin M A, Medvedev V A, Bai G X, Ivanova T Y, Kolesnikov E Y 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 15349
- [28] Liu Y, Bai G X, Pan E, Hua Y J, Chen L, Xu S Q 2020 *J. Alloys Compd.* **822** 153449
- [29] Rakov N, Maciel G S 2014 *Dalton Trans.* **43** 16025
- [30] Cortés-Adasme E, Vega M, Martín I R, Llanos J 2017 *RSC Adv.* **7** 46796
- [31] Girisha H R, Lavanya D R, Daruka P B, Sharma S C, Nagabhushana H 2022 *Opt. Mater.* **134** 113053
- [32] Raju G S R, Pavitra E, Rao G M, Jeon T J, Jeon S W, Huh Y S, Han Y K 2018 *J. Alloys Compd.* **756** 82
- [33] Sahu M K, Jayasimhadri M, Haranath D 2022 *Solid State Sci.* **131** 106956
- [34] Fu J, Zhou L Y, Chen Y L, Lin J H, Ye R G, Lei L, Shen Y, Deng D G, Xu S 2023 *J. Am. Ceram. Soc.* **106** 1333
- [35] Zhu Y, Li X F, Guo Z Z, Sun H Q, Zhang Q W, Hao X H 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 3205
- [36] Banwal A, Bokolia R 2022 *Ceram. Int.* **48** 2230
- [37] Fan Y, Xiao Q, Yin X M, Lv L, Wu X Y, Dong X Y, Xing M M, Tian Y, Luo X X 2022 *Solid State Sci.* **132** 106966
- [38] Liu Q, Pan E, Deng H, Liu F C 2023 *Ceram. Int.* **49** 14981
- [39] Chen Y L, Lin J H, Fu J, Ye R G, Lei L, Shen Y, Deng D G, Xu S Q 2022 *J. Lumin.* **252** 119404
- [40] Yin X M, Xiao Q, Lü L, Wu X Y, Dong X Y, Fan Y, Zhou N, Luo X X 2023 *Spectrochim. Acta, Part A* **291** 122324
- [41] Zhou W, Yang J, Jin X L, Peng Y, Luo J 2022 *J. Lumin.* **252** 119275
- [42] Liu Y W, Meng L S, Wang H, Jiao J X, Xing M M, Peng Y, Luo X X, Tian Y 2021 *Dalton Trans.* **50** 960

# Dual-mode up/down-conversion optical thermometry of $\text{Pr}^{3+}$ -regulated $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$ phosphors<sup>\*</sup>

Jia Chao-Yang<sup>1)</sup> Yang Xue<sup>1)</sup> Wang Zhi-Gang<sup>1)</sup> Chai Rui-Peng<sup>1)</sup>  
Pang Qing<sup>1)</sup> Zhang Xiang-Yu<sup>2)</sup> Gao Dang-Li<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> (College of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

<sup>2)</sup> (College of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

( Received 19 July 2023; revised manuscript received 13 August 2023 )

## Abstract

Photothermal sensing is crucial in developing smart wearable devices. However, designing and synthesizing luminescent materials with suitable multi-wavelength emission and constructing multiple sets of probes in a single material system is a huge challenge for constructing sensitive temperature sensors with a wide temperature range. In this paper,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  single-doped and double-doped  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$  phosphors are successfully prepared by high temperature solid phase method, and their structures, morphologies, excitation wavelengths and temperature-dependent fluorescence properties are characterized by XRD, SEM, fluorescence spectrometer and self-made heating device. Firstly, the photoluminescences of the synthesized series of samples are investigated. The results show that comparing with the single-doped  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  sample, the up/down-conversion spectra of  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  co-doped phosphors under 808 nm/380 nm excitation show that the green fluorescence emission of  $\text{Er}^{3+}$  is enhanced. In addition, under 980 nm excitation,  $\text{Pr}^{3+}$  can effectively regulate the fluorescence energy level population pathway, so that the electrons are more effectively arranged in the  $^2\text{H}_{11/2}$  and  $^4\text{S}_{3/2}$  energy levels in the excitation process. The red emission is weakened and the green emission is enhanced, which improves the signal resolution of the fluorescent material and has a significant influence on the optical temperature measurement. Secondly, the up-conversion fluorescence property of  $\text{Er}^{3+}$  under 808 nm/980 nm laser excitation in  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  and  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+},\text{Er}^{3+}$  phosphors are investigated. The results show that the red and green fluorescence emissions of  $\text{Er}^{3+}$  are two-photon processes. Finally, the up/down-conversion dual-mode temperature sensing properties of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  and  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+},\text{Er}^{3+}$  phosphors are investigated. It is found that both materials have good optical temperature measurement performances. The  $\text{Pr}^{3+}$  doping optimizes the dual-mode optical temperature measurement performances of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  phosphors derived from the thermal coupling energy level of  $\text{Er}^{3+}$  ions. In addition, the up/down-conversion fluorescence mechanism of  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+}$  and  $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3\text{:Er}^{3+},\text{Pr}^{3+}$  phosphors are proposed, and the enhanced green fluorescence by  $\text{Pr}^{3+}$  co-doping is attributed to the energy transfer from  $\text{Pr}^{3+}$  ions to  $\text{Er}^{3+}$  ions, leading to the increase of green fluorescence level population and the decrease of red fluorescence level population of the  $\text{Er}^{3+}$  ions. This new dual-mode optical temperature measurement material provides a material basis and optical temperature measurement technology for exploring other temperature measurement materials.

**Keywords:** niobate, up/down-conversion, multi-wavelength, temperature detection

**PACS:** 33.50.-j, 42.70.-a, 61.72.U-, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.72.20231170

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604253, 51672208), the Key Science and Technology Innovation Team of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022TD-34), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 300102120101).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: gaodangli@163.com

Pr<sup>3+</sup>共掺杂调控的Li<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>NbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>荧光粉上/下转换双模式光学测温研究

贾朝阳 杨雪 王志刚 柴瑞鹏 庞庆 张翔宇 高当丽

Dual-mode up/down-conversion optical thermometry of Pr<sup>3+</sup>-regulated Li<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>NbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphors

Jia Chao-Yang Yang Xue Wang Zhi-Gang Chai Rui-Peng Pang Qing Zhang Xiang-Yu Gao Dang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 243301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231170

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231170>

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

试验优化设计Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>荧光粉及红光上转换发光性质研究

Experimental optimal design of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub> phosphor and red upconversion luminescence properties

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

基于有机吡啶盐晶体的太赫兹频率上转换探测

Terahertz wave up-conversion detection based on organic nonlinear optical crystals

物理学报. 2021, 70(5): 050701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201908>

半导体上转换单光子探测技术研究进展

Research progress of semiconductor up-conversion single photon detection technology

物理学报. 2018, 67(22): 221401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180618>

试验优化设计GdTaO<sub>4</sub>: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 GdTaO<sub>4</sub>: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>

多波长发光二极管光源雷达系统与近地面低层大气气溶胶探测

Multi-wavelength light-emitting diode light source radar system and near-ground atmospheric aerosol detection

物理学报. 2018, 67(18): 184208 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180721>

基于自发参量下转换源二阶激发过程产生四光子超纠缠态

Generation of four-photon hyperentangled state using spontaneous parametric down-conversion source with the second-order term

物理学报. 2018, 67(6): 060302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172230>