

基质 VO_4^{3-} 与掺杂离子 Pr^{3+} 荧光强度比的新型高灵敏度光学测温研究*

严涌飏¹⁾²⁾ 李霜^{1)2)†} 丁双双¹⁾²⁾ 张冰雪¹⁾²⁾ 孙浩¹⁾ 鞠泉浩¹⁾ 姚露¹⁾

1) (长春理工大学物理学院, 长春 130022)

2) (长春理工大学, 国际纳米光子学与生物光子学联合研究中心, 吉林省纳米光子学与生物光子学重点实验室, 长春 130022)

(2024 年 1 月 3 日收到; 2024 年 1 月 27 日收到修改稿)

目前, 光学测温技术在传感、治疗、诊断和成像等领域取得了重大突破. 但是, 基于传统热耦合能级荧光强度比测温的灵敏度较低, 限制了其进一步的发展. 本文基于基质与掺杂离子间不同的温度依赖行为, 提出了一种新型的具有高灵敏度的测温方案. 首先, 采用固相法成功合成了 $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉. 然后, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜和荧光分光光度计对样品的结构与发光特性进行表征. XRD 结果表明 Pr^{3+} 成功掺入 YVO_4 基质. SEM 结果表明样品为长方体形状微米晶颗粒, 平均颗粒大小约为 $2.1\ \mu\text{m}$. 在 $320\ \text{nm}$ 激发下, $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 主要呈现出在 $440\ \text{nm}$ 附近的蓝光发射和 $606\ \text{nm}$ 的红光发射, 发光峰不存在明显的重叠. 基于 VO_4^{3-} 与 Pr^{3+} 的发光对温度的不同响应, 实现了新的荧光强度比测温方案. 测温范围为 $303\text{--}353\ \text{K}$, 最大绝对灵敏度和相对灵敏度分别为 $0.651\ \text{K}^{-1}$ 和 $3.112 \times 10^{-2}\ \text{K}^{-1}@353\ \text{K}$, 远高于传统的热耦合能级测温方案. 这为设计具有优异温度灵敏度和信号可辨别性的自参考光学测温材料提供了一种有前景的途径.

关键词: 发光特性, 光学测温, 荧光强度比, 温度灵敏度

PACS: 78.55.-m, 33.50.-j, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.73.20240012

1 引言

近年来, 基于稀土发光材料的荧光强度比测温技术因其具有非接触、快响应以及抗电磁干扰等优点受到广泛关注^[1-7], 其在生物细胞温度检测方面具有重要的应用价值. 基于荧光强度比 (FIR) 的光学测温方法需要两个发射峰信号有明显的分离且随温度变化有明显不同的变化趋势. 此外, 为了获得较好的测温性能, 需要较高的绝对灵敏度和相对灵敏度.

目前, 基于稀土离子热耦合能级的荧光强度比测温方案已相当成熟^[8-10]. 一般来说, 热耦合能级是指两个相邻的能级, 它们之间的能级差在

$200\text{--}2000\ \text{cm}^{-1}$ 之间^[11]. 在该方案中, 较小的能级差有利于提升绝对灵敏度, 但是不利于相对灵敏度的提升, 并且会导致两个监测峰的重叠; 而较大的能级差有利于相对灵敏度的提升和信号的区分, 但会导致低温解耦和较低的绝对灵敏度. 由此可知, 热耦合能级的能级差阻碍了灵敏度的提升, 亟需寻找新的荧光强度比测温方案来提高灵敏度.

基质与掺杂离子的发光通常有着不同的温度依赖特性, 可为光学测温的发展提供一种新的策略. 在众多基质中, 钒酸盐具有良好的热稳定性、较低的声子能量、很强的光吸收并且与稀土离子之间存在高效的能量传递, 是一种很好的稀土掺杂基质^[12]. 此外, 钒酸盐基质存在着自激活蓝色 ($400\text{--}600\ \text{nm}$) 发光现象, 与掺杂离子相比, 其发光表现

* 国家自然科学基金 (批准号: 62174015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lishuang_317@126.com

出明显不同的温度依赖关系^[13-15]. 考虑到发射峰需要分离, 可以在钒酸盐基质中引入发射峰在 600 nm 以上的红色发光稀土离子 (Pr^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} 等), 利用二者发光的不同温度响应, 实现新的荧光强度比测温方案. 相对于热耦合能级测温方案, 该方案的灵敏度不受限于两个发光能级的能级差, 具有很大的提升潜力.

本课题组曾研究过 Pr^{3+} 掺杂 YVO_4 体系基于 Pr^{3+} 的热耦合能级 ($^3\text{P}_0$ 和 $^3\text{P}_1$) 和非热耦合能级 ($^3\text{P}_0$ 和 $^1\text{D}_2$) 的测温方案^[16]. 在此基础上, 本文探索了基于基质 YVO_4 和掺杂离子 Pr^{3+} 的双模式测温方案, 拓展了非热耦合能级测温方案. 首先采用固相法制备了 $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉, 研究 $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的发光机理与 Pr^{3+} 掺杂浓度对样品发光的影响. 然后研究了 $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 发光随温度的变化规律, 构建 VO_4^{3-} 与 Pr^{3+} 的荧光强度比关系式, 考查灵敏度的大小.

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相法制备了不同掺杂浓度 $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0\%, 0.1\%, 0.3\%, 0.5\%, 1.0\%$ 和 1.5%) 荧光粉. 所需原材料为偏钒酸铵 (NH_4VO_3 , 99%)、氧化钇 (Y_2O_3 , 99.9%) 和氧化镨 (Pr_6O_{11} , 99.9%). 按照化学计量比称取定量原材料, 并放入玛瑙研钵中充分研磨. 将研磨后的粉末移入刚玉坩埚, 置于马弗炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 900°C 进行预烧, 并保温 2 h. 待冷却后取出并二次研磨, 然后放入马弗炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 1200°C

进行二次煅烧, 并保温 3 h. 待自然冷却后取出, 得到最终产物.

2.2 性能表征

采用日本理学公司生产的 D2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成样品的结构进行测试, 辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 管电压为 36 kV, 管电流为 20 mA, 扫描方式为连续扫描, 扫描范围为 20° — 80° , 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$. 采用日本高新公司生产 JSM-6010LA 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌与尺寸进行表征, 工作电压为 12 kV. 采用日本岛津公司的 RF-5301pc 型荧光分光光度计测试样品的荧光光谱, 激发光源为 150 W 的氙灯. 采用自搭建的变温光谱测试装置测量样品的变温光谱, 加热装置为 C-MAG HP4 型号的温度控制加热平台.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

不同掺杂浓度的 $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0\%$ — 1.5%) 样品的 XRD 图谱及 YVO_4 的标准卡片如图 1(a) 所示. 所有样品的衍射峰峰位都与标准卡片 (JCPDS#17-341) 的一致, 没有观察到其他杂峰, 表明 Pr^{3+} 成功掺入 YVO_4 晶格中. 较强的衍射峰和较窄的半高宽表明 $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 具有良好的结晶度. 样品的晶粒尺寸可由谢乐公式计算得到^[17]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

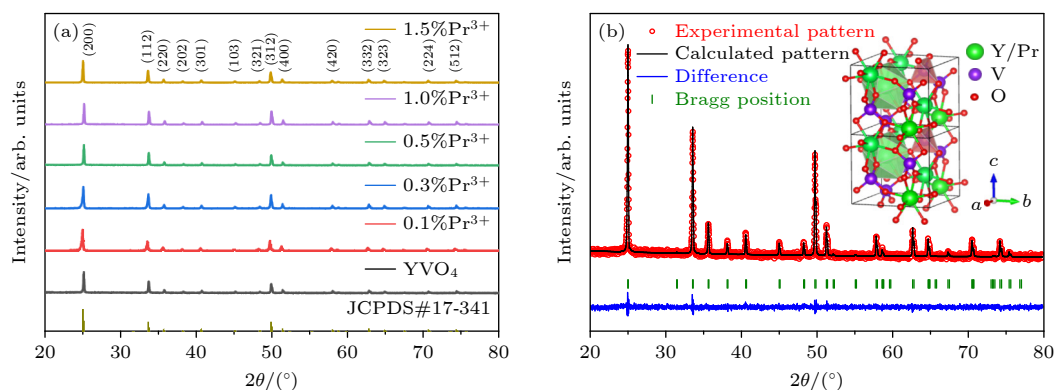


图 1 (a) $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0\%$ — 1.5%) 样品的 XRD 图谱及 YVO_4 的标准卡片; (b) $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ 样品的 XRD Rietveld 精修图谱, 内插图样品的晶体结构

Fig. 1. (a) XRD patterns of $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0\%$ — 1.5%) samples, compared with the standard data of YVO_4 reference pattern (JCPDS#17-341); (b) XRD Rietveld refinement pattern of $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ sample, the inset shows the crystal structure of the sample.

表 1 YVO₄:0.5%Pr³⁺样品在 XRD Rietveld 精修后的相关参数
Table 1. Corresponding parameters of XRD Rietveld refinement for YVO₄:0.5%Pr³⁺ sample.

相结构	空间群	晶胞参数	体积/Å ³	质量因子
四方相	<i>I41/amd</i>	$a = b = 7.125 \text{ \AA}$	319.63	$R_p = 4.60$
		$c = 6.296 \text{ \AA}$		$R_{wp} = 5.84$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$R_e = 3.01$
				$\chi^2 = 3.76$

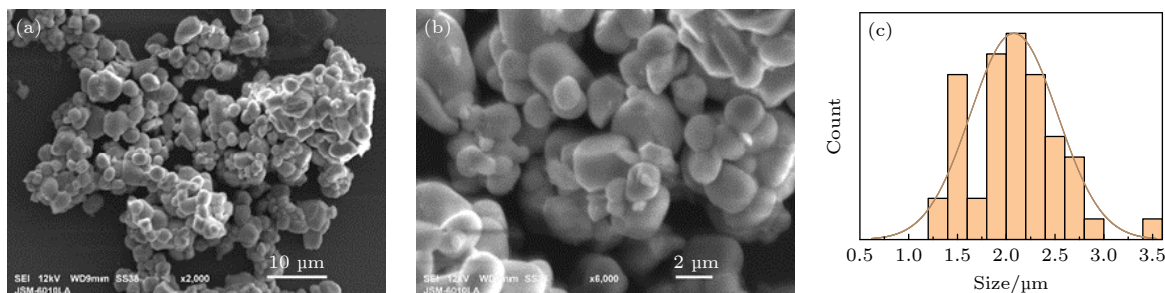


图 2 YVO₄:0.5%Pr³⁺样品在不同放大倍数下的 SEM 图 (a), (b) 和粒径分布图 (c)

Fig. 2. SEM images under different magnifications (a), (b) and particle size distribution of YVO₄:0.5%Pr³⁺ sample (c).

式中, D 是晶粒尺寸; K 是形状因子, 一般为 0.896; λ 为 XRD 辐射源的波长, 本实验所用辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$; β 为衍射峰的半高宽; θ 为布拉格衍射角. 对于不同掺杂浓度的 YVO₄: x Pr³⁺ ($x = 0\% - 1.5\%$) 样品, 选取 XRD 衍射峰最强的晶面 (200) 计算, 得到结果为垂直于 (200) 晶面方向单晶颗粒的平均晶粒尺寸为 49.5—52.9 nm.

通过 Fullprof 软件对样品进行 Rietveld 精修, 图 1(b) 和表 1 分别为 YVO₄:0.5%Pr³⁺样品的 XRD 精修图与精修后的相关参数. 精修结果表明, 样品具有四方相晶体结构, 空间群为 *I41/amd*, YVO₄ 晶格中的钒原子被 4 个氧原子包围, 组成 VO₄ 四面体, 归属于 T_d 点群; 钇原子被 8 个氧原子包围, 组成 YO₈ 十二面体, 归属于无对称中心的 D_{2d} 点群, 晶体结构如图 1(b) 内插图所示. 样品的晶胞参数 $a = b = 7.125 \text{ \AA}$, $c = 6.296 \text{ \AA}$, $V = 319.63 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. 质量因子 R_p , R_{wp} 和 R_{exp} 都小于 10%, χ^2 小于 4, 表明精修结果具有较高的可靠性.

图 2 为 YVO₄:0.5%Pr³⁺样品在不同放大倍数下的 SEM 图和粒径分布图. 由图 2(a), (b) 可知, 样品为大小不均匀的表面光滑的长方体形状多晶颗粒. 通过 Image J 软件计算得到样品的粒径分布, 如图 2(c) 所示, 样品的平均粒径大小为 2.1 μm , 属于微米晶颗粒. 此处粒径大小与利用谢乐公式计算得到的晶粒尺寸 ($\sim 50 \text{ nm}$) 相差很大, 这是因为

根据谢乐公式计算得到的是某个晶面的单晶晶粒尺寸, 而 SEM 中观察到的颗粒是许多单晶颗粒堆积而成的多晶大颗粒.

3.2 发光特性

图 3(a) 为 YVO₄:0.5%Pr³⁺荧光粉在 606 nm 监测下的激发光谱与 320 nm 激发下的发射光谱. 由激发光谱可知, 最强激发峰是一个位于 320 nm 附近的宽峰, 归属于 VO₄³⁻ 的电荷迁移跃迁, 对应的能级跃迁如图 3(b) 所示. 此外, 在 457, 482 和 497 nm 处还有几个比较强的尖峰, 分别归属于 Pr³⁺ 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 跃迁. 由发射光谱可知, 在 340—580 nm 有一段很宽的蓝光发射带, 归属于 VO₄³⁻ 的电荷迁移跃迁. 此外, 在 596, 606 和 618 nm 处有 3 个尖峰, 分别归属于 Pr³⁺ 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁.

不同掺杂浓度的 YVO₄: x Pr³⁺ ($x = 0.1\% - 1.5\%$) 荧光粉在 320 nm 激发下的发射光谱如图 4(a) 所示. 当掺杂浓度为 0.1% 时, 发射光谱呈现 YVO₄ 基质的蓝色发光和 Pr³⁺ 的红色特征发光. 掺杂浓度为 0.3% 时, Pr³⁺ 的特征发光增强, 当掺杂浓度为 0.5% 时, Pr³⁺ 的特征发光峰强度最大. 随着掺杂浓度继续增加, Pr³⁺ 的发光强度反而减弱, 这是由于浓度淬灭效应导致的. 因此, 本实验中 Pr³⁺ 在 YVO₄ 中的最佳掺杂浓度为 0.5%.

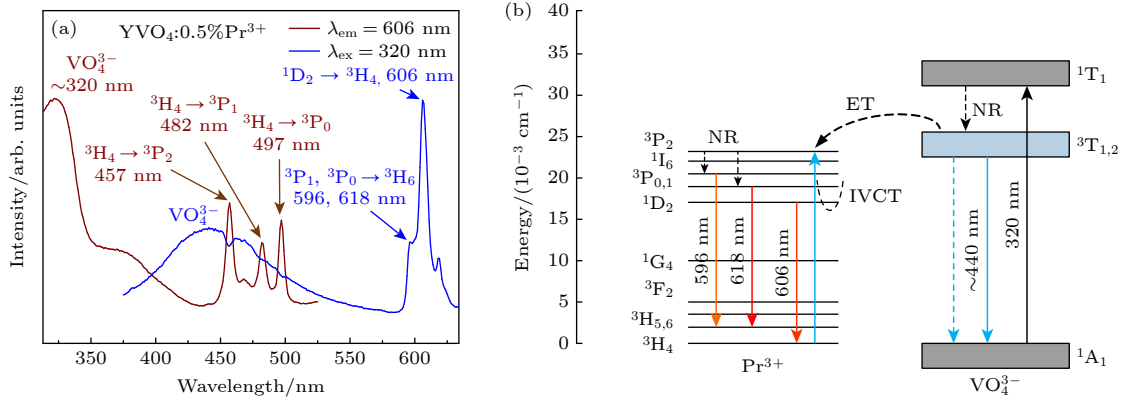


图 3 (a) $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ 在 606 nm 监测下的激发光谱与 320 nm 激发下的发射光谱; (b) $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的能级跃迁图
Fig. 3. (a) Excitation ($\lambda_{em} = 606$ nm) and emission ($\lambda_{ex} = 320$ nm) spectra of $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$; (b) the level transition diagram of $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$.

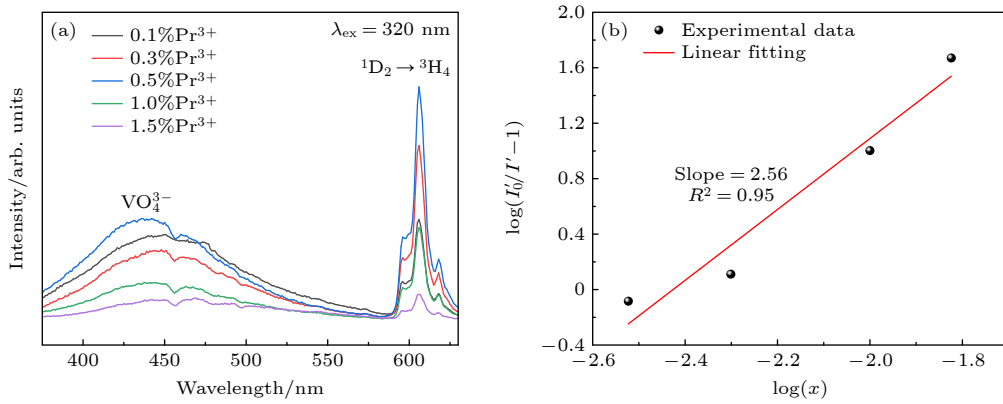


图 4 (a) 不同掺杂浓度的 $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0.1\% - 1.5\%$) 在 320 nm 激发下的发射光谱; (b) $\log(I_0/I' - 1)$ 对 $\log(x)$ 的线性拟合图 ($x \geq 0.3\%$)
Fig. 4. (a) Emission spectra of $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0.1\% - 1.5\%$) with different doping concentrations under 320 nm excitation; (b) linear fit of $\log(I_0/I' - 1)$ to $\log(x)$ ($x \geq 0.3\%$).

最佳掺杂浓度 x_{opt} 即临界浓度 x_c , 在该浓度下非辐射能量传递概率等于辐射跃迁概率, 此时的能量传递的距离即 Pr^{3+} 浓度淬灭时的临界距离 R_c 为^[18]

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

其中, V 为单位晶胞体积, x_c 为 Pr^{3+} 的临界浓度, N 为单个晶胞中可被激活离子占据的阳离子格位数. 在本实验中, $V = 319.63 \text{ \AA}^3$, $N = 4$, x_c 为 0.5%, 计算可得本实验中 Pr^{3+} 浓度淬灭的临界距离 R_c 约为 31.25 $\text{\AA}$.

浓度淬灭主要是由于非辐射能量传递概率大于辐射跃迁概率引起的. 引起浓度淬灭的主要原因有辐射再吸收、交换相互作用和电多极相互作用. 发生辐射再吸收的条件是激发光谱和发射光谱有广泛重叠. 本实验中, 激发光谱和发射光谱不存在

广泛重叠, 可以排除辐射再吸收. 交换相互作用发生的条件是激活离子的临界距离小于 5 $\text{\AA}$, 本实验中 Pr^{3+} 的临界距离 R_c 约为 31.25 $\text{\AA}$, 远大于 5 $\text{\AA}$, 也可以排除. 故本实验中 Pr^{3+} 发光的浓度淬灭类型最可能是电多极相互作用.

电多级相互作用类型包括电偶极-偶极、电偶极-四极、电四极-四极相互作用, 可用积分发光强度与浓度的关系式计算获得^[19]:

$$\frac{I/x}{I_0/x_0} = \frac{I'}{I'_0} = \frac{1}{1 + \beta(x/x_c)^{s/3}}, \quad (3)$$

式中, x 为 Pr^{3+} 的掺杂浓度, x_0 为不存在能量传递时的掺杂浓度; I , I_0 分别对应掺杂浓度为 x , x_0 时的积分发光强度; $I' = I/x$, $I'_0 = I_0/x_0$; β 是一个常数; s 是电多极指数, 当 $s = 6, 8, 10$ 时分别对应电偶极-偶极、电偶极-四极、电四极-四极相互作用. 对 (3) 式两边取对数得

$$\log \left(\frac{I'_0}{I'} - 1 \right) = \frac{s}{3} \log(x) + C. \quad (4)$$

在本实验中, 最小掺杂浓度可认为 x_0 , 用来计算 I'_0 . 图 4(b) 是 $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的 $\log(I'_0/I' - 1)$ 对 $\log(x)$ 的线性拟合图. 可知其斜率为 2.56, 故 s 值为 7.68, 接近 8. 所以本实验中 $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉浓度淬灭的主要机制为电偶极-四极相互作用.

3.3 光学测温性能

图 5(a) 为 $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉在 320 nm 的紫外光源激发下, 在 303—353 K 温度范围内的变温光谱. 显然, 样品的发射峰峰位与室温情况下的一致. 但是随着温度的升高, 大多数发射峰的程度均逐渐降低, 这是由于热淬灭导致的.

产生热淬灭的非辐射跃迁通常有许多可能的原因, 如交叉弛豫、多声子弛豫以及价间电荷迁移态. 对于 Pr^{3+} 掺杂钒酸盐体系, 价间电荷迁移态的理论解释最为人们所认可 [20]. Pr^{3+} 由于受到价间电荷迁移态的影响, 其发光会随着温度的升高产生明显的热淬灭行为. 图 5(b) 为 Pr^{3+} 发光热淬灭的位形坐标图, 说明价间电荷迁移态是如何影响 Pr^{3+} 的发光热淬灭. 首先, 基态 $^1\text{A}_1$ 上的电子受激发跃迁到激发态 $^1\text{T}_1$, $^1\text{T}_1$ 激发态不稳定, 电子通过无辐射弛豫过程跃迁到 $^3\text{T}_{1,2}$ 能级. $^3\text{T}_{1,2}$ 能级上的大部分电子直接跃迁回 VO_4^{3-} 的基态 $^1\text{A}_1$, 产生宽带发射; 另一部分克服能量势垒 E_1 跃迁到价间电荷迁移态, 并通过其与基态的交叉点无辐射弛豫回基态; 还有一部分通过能量传递过程跃迁到 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_1$ 能级. $^3\text{P}_1$ 能级上的部分电子向下跃迁到 $^3\text{H}_6$ 能级, 释放出红光光子; 其他电子由于热激发, 克服 E_3 的能

量势垒进入价间电荷迁移态, 然后无辐射弛豫到 $^1\text{D}_2$ 能级, 导致 $^3\text{P}_1$ 能级产生明显的发光淬灭. $^1\text{D}_2$ 能级上的电子跃迁到价间电荷迁移态所需要克服的能量势垒 E_2 较大, 在室温下难以发生. 此外, 由于 VO_4^{3-} 的 $^3\text{T}_{1,2}$ 能级与 $^3\text{P}_1$ 能级存在着能量传递过程, 价间电荷迁移态会间接淬灭 $^3\text{T}_{1,2}$ 能级的发光, 即发射光谱中 VO_4^{3-} 的宽带发射中凹陷处所对应的部分. 随着温度的上升, $^1\text{D}_2$ 能级上的电子也逐渐容易受热激发克服 E_2 的能量势垒, 从而导致 $^1\text{D}_2$ 能级产生明显的发光热淬灭.

由于 VO_4^{3-} 与 Pr^{3+} 的发光表现出明显不同的温度依赖行为, 可以根据二者不同的温度响应进行 FIR 测温. 根据 Struck 和 Fonger 理论, 发光强度 I_T 随温度 T 的变化关系可用如下公式表示 [21,22]:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp[-E/(k_B T)]}, \quad (5)$$

式中, I_0 是初始发光强度; A 是指前常数; k_B 玻尔兹曼常数; T 是绝对温度; E 是热淬灭激活能, 代表发光峰热淬灭行为的强弱. 根据 (5) 式, 可以得到 VO_4^{3-} 与 Pr^{3+} 的 FIR 随温度的变化关系:

$$\begin{aligned} \text{FIR} &= \frac{I_{440}}{I_{606}} = \frac{\frac{I_{01}}{1 + A_1 \exp[-E_1/(k_B T)]}}{\frac{I_{02}}{1 + A_2 \exp[-E_2/(k_B T)]}} \\ &\approx B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + C, \end{aligned} \quad (6)$$

其中, B 是常数, E_1 和 E_2 分别是 440 nm 和 606 nm 处发光峰的热淬灭激活能, ΔE 是二者热淬灭激活能之差. 根据公式拟合实验数据, 得到 FIR 与温度的变化关系, 如图 6(a) 所示. 可以看出 ΔE 为

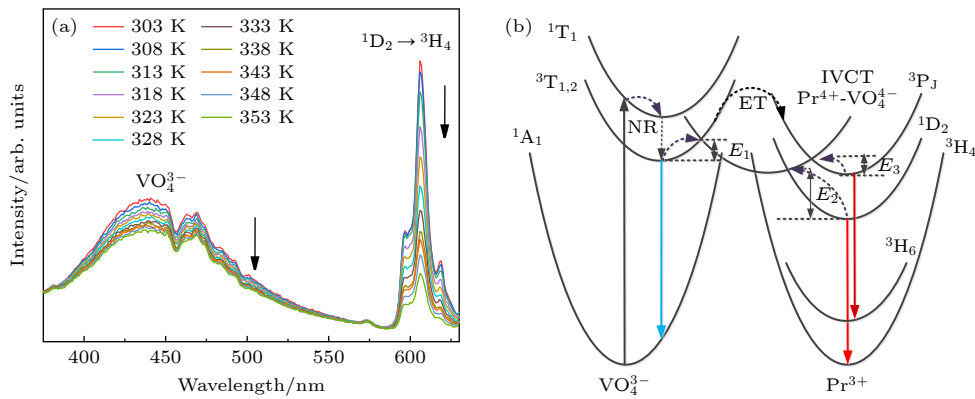


图 5 (a) $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ 在 303—353 K 温度范围内的变温光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm); (b) Pr^{3+} 发光热淬灭的位形坐标图

Fig. 5. (a) Temperature-dependent spectra of $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ in the temperature range of 303–353 K ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm); (b) the configuration diagram of thermal quenching of Pr^{3+} luminescence.

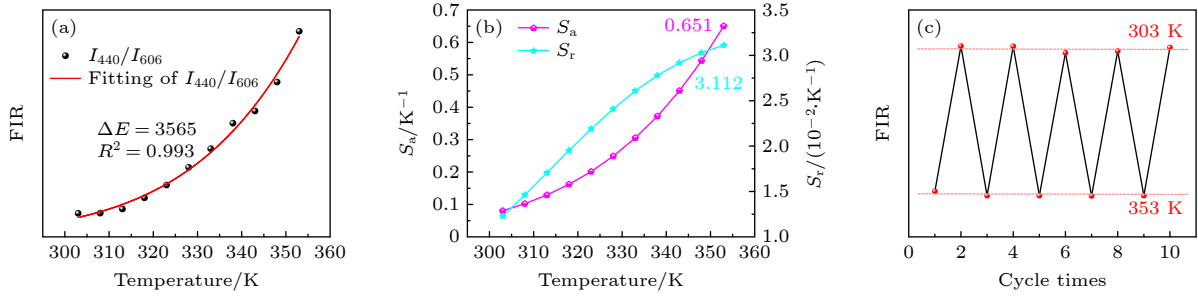


图 6 (a) $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ 的 FIR(I_{440}/I_{606}) 随温度的变化; (b) 绝对灵敏度 S_a 和相对灵敏度 S_r 随温度的变化; (c) 连续 5 个循环的 FIR 变化

Fig. 6. (a) FIR (I_{440}/I_{606}) of $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ versus temperature; (b) temperature dependence of absolute sensitivity S_a and relative sensitivity S_r ; (c) variation of the FIR value in 5 consecutive cycles.

表 2 基于 FIR 测温荧光粉的灵敏度

Table 2. Sensitivities of phosphors based on FIR thermometry.

Strategies	Materials	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	S_a/K^{-1}	$S_r/(10^{-2} \text{K}^{-1})$	Temperature range/K	Ref.
TCLs	$\text{YVO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$	345	0.0102	1.070	303—573	[23]
	$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	980	0.2974	1.174	293—573	[24]
	$\text{Bi}_2\text{WO}_6:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	980	0.0025	0.144	298—573	[25]
		380	0.0054	1.120		
	$\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	808	0.0112	1.284	297—443	[26]
Dual-mode	$\text{SrMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$	449	0.0452	0.98	298—498	[6]
	$\text{GdVO}_4:0.5\%\text{Sm}^{3+}$	310	—	1.6	300—480	[13]
	$\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$	320	0.6510	3.112	303—353	This work

3565 cm^{-1} , 远大于热耦合能级的最大能级差 2000 cm^{-1} . R^2 为 0.993, 表明该 FIR 公式的拟合度非常好.

绝对灵敏度 S_a 和相对灵敏度 S_r 是衡量测温好坏的重要参数, 可用如下公式表示:

$$S_a = \left| \frac{\partial \text{FIR}}{\partial T} \right| = B \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \times \frac{\Delta E}{k_B T^2}, \quad (7)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{\text{FIR}} \frac{\partial \text{FIR}}{\partial T} \right| = \frac{B \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right)}{B \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) + C} \frac{\Delta E}{k_B T^2} \times 100\%. \quad (8)$$

图 6(b) 为 S_a 和 S_r 随温度的变化. 可以看出, S_a 和 S_r 的最大值分别为在 353 K 时的 0.651 K^{-1} 和 $3.112 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. 如表 2 所列, 本工作的温度灵敏度相较之前报道的基于热耦合能级方案以及其他的基质与掺杂离子双模式测温方案都要高得多 [6,13,23–26]. 图 6(c) 为样品连续 5 个循环的 FIR 变化, 表明该测温方式具有良好的可逆性和可重复性.

对于 $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉测温材料, 一方面, 由于 Pr^{3+} 表现的热淬灭行为比 VO_4^{3-} 明显得多, 使得 VO_4^{3-} 与 Pr^{3+} 的热淬灭激活能相差较大, 可以实现较高的温度灵敏度; 另一方面, 由于 Pr^{3+} 显著的热淬灭行为, 其发光在较高温度下会完全淬灭, 无法再利用荧光强度比进行测温, 这使得测温范围被局限在 303—353 K. 尽管如此, 该测温范围包括了生物细胞活动可以达到的最高温度, 可用于生物细胞相关的温度检测. 并且考虑到其具有较高的温度灵敏度, 可认为该荧光粉在生物细胞测温领域是一种非常具有潜力的光学测温材料.

4 结 论

采用高温固相法成功合成了不同浓度的 $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0\%—1.5\%$) 荧光粉. XRD 结果表明 Pr^{3+} 已成功掺入基质晶格中, 样品的晶粒尺寸为 49.50—52.88 nm 左右. 晶体结构归属于四方晶系, 空间群为 $I41/amd$. SEM 结果表明样品为长方体形状微米晶颗粒, 平均颗粒大小约为 $2.1 \mu\text{m}$.

在 320 nm 的紫外光激发下, 样品主要呈现出 440 nm 附近的宽带蓝光发射和 606 nm 的窄带红光发射, 分别归属于 VO_4^{3-} 的电荷迁移跃迁和 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁. 研究了不同浓度对 $\text{YVO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的发光影响, Pr^{3+} 掺杂浓度为 0.5% 时发光最强, 更高的掺杂浓度会引起浓度淬灭, 产生浓度淬灭的原因是电偶极-四极相互作用. $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ 的变温光谱的发光峰位与室温下的一致, 但是随温度的升高, 存在明显的热淬灭行为. 此外, VO_4^{3-} 与 Pr^{3+} 的发光表现出明显不同的热淬灭行为, 被用于设计荧光强度比测温. 测温范围为 303—353 K, 最大绝对灵敏度和相对灵敏度分别为 0.651 K^{-1} 和 $3.112 \times 10^{-2}\text{ K}^{-1}@353\text{ K}$, 远高于传统的热耦合能级测温方案. 这为探索具有高灵敏度的光学测温材料提供了参考价值.

参考文献

- [1] Wang Y Z, Sun Y S, Xia Z G 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 178
- [2] Kesarwani V, Rai V K 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 113102
- [3] Shi X Y, Chen Y Q, Li G X, Qiang K R, Mao Q A, Pei L, Liu M J, Zhong J S 2023 *Ceram. Int.* **49** 20839
- [4] Kimura K, Morinaga Y, Imada H, Katayama I, Asakawa K, Yoshioka K, Kim Y, Takeda J 2021 *ACS Photonics* **8** 982
- [5] Chen Y Q, Guo H J, Shi Q F, Qiao J W, Cui C E, Huang P, Wang L 2023 *J. Alloys Compd.* **965** 171401
- [6] Li L, Yang P X, Xia W D, Wang Y J, Ling F L, Cao Z M, Jiang S, Xiang G T, Zhou X J, Wang Y 2021 *Ceram. Int.* **47** 769
- [7] Wang C L, Jin Y H, Zhang R T, Yao Q, Hu Y H 2022 *J. Alloys Compd.* **894** 162494
- [8] Xu W, Zhao L, Shang F K, Zheng L J, Zhang Z G 2022 *J. Lumin.* **249** 119042
- [9] Li Z J, Dong J N, Wang Q, Chen N Q, Cui W L, He Y B, Chen B L, Zhao D 2023 *J. Lumin.* **263** 120070
- [10] Wu H, Chen H R, Xie X Y, Xu L P, Li Q Q, Kong X G, Chang Y L 2023 *Chin. J. Lumin.* **44** 1335 (in Chinese) [吴晗, 陈浩然, 解小雨, 涂浪平, 李齐清, 孔祥贵, 常钰磊 2023 *发光学报* **44** 1335]
- [11] Zhou L, Du P, Li W, Luo L, Xing G 2020 *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** 9989
- [12] Duan Y M, Sun Y L, Zhu H Y, Li Z H, Zhang L, Zhang G 2021 *Opt. Laser Technol.* **144** 107429
- [13] Wang Y T, Wang Y, Qu Z, Zhou S S 2019 *J. Rare-Earths* **37** 426 (in Chinese) [王玉婷, 王妍, 曲征, 周少帅 2019 *中国稀土学报* **37** 426]
- [14] Zhou H T, Guo N, Liang Q M, Ding Y, Pan Y, Song Y Y, Ouyang R Z, Miao Y Q, Shao B Q 2019 *Ceram. Int.* **45** 16651
- [15] Kolesnikov I E, Mamonova D V, Kurochkin M A, Kolesnikov E Y, Lähderanta E 2021 *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 1959
- [16] Zhou H, Gao W H, Cai P C, Zhang B Q, Li S 2020 *Solid State Sci.* **104** 106283
- [17] Tian X Y, Wen J, Wang S M, Hu J L, Li J, Peng H X 2016 *Mater. Res. Bull.* **77** 279
- [18] Blasse G 1968 *Phys. Lett. A* **28** 444
- [19] Van Uitert L G 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 1048
- [20] Boutinaud P, Pinel E, Oubaha M, Mahiou R, Cavalli E, Bettinelli M 2006 *Opt. Mater.* **28** 9
- [21] Struck C W, Fonger W H 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 4515
- [22] Lü Z C, Li Y, Quan G Y, Zheng Q H, Zhou W W, Zhao W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 117801 (in Chinese) [吕兆承, 李营, 全桂英, 郑庆华, 周薇薇, 赵旺 2017 *物理学报* **66** 117801]
- [23] Tang H X, Wang C W, Song M L, Wang C H, Yu C X 2023 *J. Rare-Earths* **1** (in Chinese) [唐红霞, 王昌文, 宋美霖, 王春红, 于长兴 2023 *中国稀土学报* **1**]
- [24] Liao J H, Xie Y, Chen M Y, Li L K, Wei S 2022 *J. Rare-Earths* **40** 602 (in Chinese) [缪菊红, 谢颖, 陈铭源, 李林珂, 韦松 2022 *中国稀土学报* **40** 602]
- [25] Arepati X, Wang L X, Li Q, Bai Y F, Munire M 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 060701 (in Chinese) [夏克尔阿·热帕提, 王林香, 李晴, 柏云凤, 买买提·穆妮热 2023 *物理学报* **72** 060701]
- [26] Jia C Y, Yang X, Wang Z G, Chai R P, Pang Q, Zhang X Y, Gao D L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 224210 (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** 224210]

Novel high-sensitivity optical thermometry based on fluorescence intensity ratio of VO_4^{3-} to Pr^{3+} *

Yan Yong-Biao¹⁾²⁾ Li Shuang^{1)2)†} Ding Shuang-Shuang¹⁾²⁾
Zhang Bing-Xue¹⁾²⁾ Sun Hao¹⁾ Ju Quan-Hao¹⁾ Yao Lu¹⁾

1) (School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (Nanophotonics and Biophotonics Key Laboratory of Jilin Province, International Joint Research Center for Nanophotonics and Biophotonics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(Received 3 January 2024; revised manuscript received 27 January 2024)

Abstract

It is noteworthy that since 2010, the number of published and cited scientific papers on optical thermometry has increased exponentially. Optical thermometry technology is about to make a significant process in sensing, therapy, diagnosis, and imaging. The current research mainly focuses on optical thermometry that is developing towards high-sensitivity thermometry. In this work, a new thermometry strategy is proposed based on the different temperature-dependent behaviors between the host ions and the doped ions. Firstly, $\text{YVO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0\% - 1.5\%$) phosphors are successfully synthesized by the solid-state method. Then, the structure and luminescence properties of the samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and fluorescence spectrophotometer. The XRD results show that Pr^{3+} ions are successfully incorporated into the YVO_4 host, and the sample has a tetragonal phase crystal structure with space group $I4_1/amd$. The SEM results show that the samples are rectangular-shaped micron particles with smooth surfaces, and the average grain size is about 2.1 μm . Under the excitation of 320 nm, the sample mainly exhibits broadband blue emission around 440 nm and red emission at 606 nm, which are attributed to the charge transfer transition of VO_4^{3-} and the $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transition of Pr^{3+} , respectively. The relationship between the luminescence of the sample and the concentration of Pr^{3+} is studied. It is found that the optimal doping concentration of Pr^{3+} is 0.5%, and a higher doping concentration will cause concentration to be quenched. The reason for quenching concentration is the electric dipole-quadrupole interaction. The luminescence peak position of the temperature-dependent spectrum of $\text{YVO}_4:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ is consistent with that at room temperature. As the temperature increases, the total luminescence intensity gradually decreases, which is caused by thermal quenching, and the mechanism of thermal quenching is analyzed. Since the temperature-dependent behaviors of luminescence of VO_4^{3-} and Pr^{3+} are significantly different from each other, a new fluorescence intensity ratio thermometry strategy is realized. Temperatures range is 303–353 K, and the maximum absolute sensitivity and relative sensitivity are 0.651 K^{-1} and $3.112 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ at 353 K, respectively, much higher than the traditional thermally coupled level thermometry strategy. In addition, there is no obvious overlap between the emission peaks of VO_4^{3-} and Pr^{3+} , which provides a good discrimination capability for signal detection. The above results show that this work provides a promising path for designing self-reference optical thermometry materials with excellent temperature sensitivity and signal discrimination.

Keywords: luminescence properties, optical thermometry, fluorescence intensity ratio, temperature sensitivity

PACS: 78.55.-m, 33.50.-j, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.73.20240012

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62174015).

† Corresponding author. E-mail: lishuang_317@126.com

基质与掺杂离子 Pr^{3+} 荧光强度比的新型高灵敏度光学测温研究

严涌彪 李霜 丁双双 张冰雪 孙浩 鞠泉浩 姚露

Novel high-sensitivity optical thermometry based on fluorescence intensity ratio of Pr^{3+}

Yan Yong-Biao Li Shuang Ding Shuang-Shuang Zhang Bing-Xue Sun Hao Ju Quan-Hao Yao Lu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 097801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240012

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240012>

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

分子离子, 和态的不透明度

Molecular opacities of $A^2\Pi_u$ and states of nitrogen cation

物理学报. 2022, 71(19): 193101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220734>

MgO衬底上 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 台阶边沿型约瑟夫森结的制备及特性

Fabrication and characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ step-edge Josephson junctions on MgO substrate for high-temperature superconducting quantum interference devices

物理学报. 2021, 70(3): 037401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201291>

反应量子波包动力学研究

Quantum dynamics studies of the reaction

物理学报. 2022, 71(22): 228201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221155>

基于新 CH_2O 势能面的 反应量子波包动力学

Wave packet quantum dynamics of reaction based on new CH_2O surface

物理学报. 2020, 69(8): 083401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200132>

N掺杂对 $-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜日盲紫外探测器性能的影响

Effect of N-doping on performance of $-\text{Ga}_2\text{O}_3$ thin film solar-blind ultraviolet detector

物理学报. 2021, 70(17): 178503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210434>

利用双色激光场下阈上电离谱鉴别 两种不同分子构型

Identifying two different configurations of the by the direct above-threshold ionization spectrum in two-color laser field

物理学报. 2020, 69(7): 073201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200013>