

ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺纳米晶的上转换荧光特性与温度传感研究

李栋宇¹ 黄 贞¹ 全 军¹ 谢木标² 聂仲泉³ 黄传海³ 王玉晓³

¹岭南师范学院物理科学与技术学院, 广东 湛江 524048

²岭南师范学院化学科学与技术学院, 广东 湛江 524048

³哈尔滨工业大学非线性光学信息处理国家重点专业实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 用溶胶-凝胶法制备ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺纳米晶,研究上转换发光强度随着Li⁺掺杂浓度的变化关系。根据荧光强度比测温技术,在303 K~753 K温度区间,研究荧光峰积分强度比和荧光峰峰值比对ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺纳米晶测温性能的影响。当采用525和562 nm处的峰值比时,在440 K获得最大的测温灵敏度为0.0050 K⁻¹。

关键词 材料;上转换发光;荧光强度比;氧化锆;Li⁺增强

中图分类号 O474 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.1206004

Improved Upconversion Luminescence and Temperature Sensing Performance of ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺Nanocrystals

Li Dongyu¹ Huang Zhen¹ Quan Jun¹ Xie Mubiao² Nie Zhongquan³

Huang Chuanhai³ Wang Yuxiao³

¹School of Physics Science & Technology, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China

²School of Chemistry Science & Technology, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China

³State Key Laboratory of Nonlinear Optical Information Processing, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China

Abstract ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺ nanocrystals are synthesized by sol-gel method. Li⁺ ions doped in ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ nanocrystals can greatly enhance the upconversion luminescence intensity of Er³⁺ ions. And the effect of Li⁺ ions on enhancement of upconversion luminescence is discussed. The fluorescence intensity ratio of the green upconversion luminescence bands and that of the green upconversion luminescence peaks are studied as a function of temperature in a range of 303 K~753 K. The maximum sensitivity is approximately 0.0050 K⁻¹ at 440 K by adopting the fluorescence intensity ratio of green upconversion luminescence peaks at 525 and 562 nm. It suggests that ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺ nanocrystals is a suitable probe for optical temperature sensing by the fluorescence intensity ratio technique.

Key words materials; upconversion luminescence; fluorescence intensity ratio; ZrO₂; Li⁺ enhancement

OCIS codes 140.3613; 160.5690; 300.2140

1 引 言

温度是表征物体冷热程度的物理量,在科研、工业生产和医学等领域具有十分重要的地位。随着时代的发展,人们对温度传感器的要求也越来越高,比如测量大型变压器、风力发电机、高速流体,甚至微电路系统、单个细胞等。一般的温度传感器在强电磁场环境下,无法精确测温,横向温度分辨率也较低。利用荧光强度比(FIR)技术测温能有效避免被测温物体周围环境的电磁场干扰,同时由于温度传感元件可以是玻璃、陶瓷等

收稿日期: 2015-04-07; 收到修改稿日期: 2015-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(11404283, 21401165)、广东高校优秀青年创新人才培养计划项目(2013LYM_0053)、广东省自然科学基金(2014A030307028, 2014A030307035)、岭南师范学院自然科学基金(L1106, L1206)

作者简介: 李栋宇(1984—),男,博士,讲师,主要从事上转换荧光材料合成与其应用方面的研究。

E-mail: nanorainbows@163.com

宏观物体外,也可以是微米级粒子,故能实现高的横向温度分辨率,满足一些特定环境的测温要求^[1-3]。荧光强度比测温原理是利用源自某一稀土离子的热耦合能级向低能级跃迁产生的荧光强度进行温度监测。由于采用荧光强度比方法,这种类型的温度传感器不仅解决了抽运光源在对荧光材料激励过程中的扰动所带来的误差,而且解决了荧光信号在传输过程中的损失对测温带来的影响。稀土掺杂纳米晶上转换发光材料由于其独特的光学特性和所用的激发光源是价格低廉的近红外连续半导体激光器(~980 nm)而备受关注。

在利用稀土离子荧光强度比测温的上转换材料中,Er³⁺离子作为激活离子被研究的较多。因为Er³⁺离子的热耦合能级(²H_{11/2}/⁴S_{3/2})的能隙 ΔE 大小比较适中,约700 cm⁻¹,其向基态跃迁发出来的荧光位于绿光范围,方便探测器检测,同时也具有相对较高的荧光量子效率。

Berthou等^[4]首次报道了基于Er³⁺离子掺杂氟化物玻璃的温度传感器原型。Maciel等^[5]报道利用半导体激光器激发Er³⁺离子掺杂含氟玻璃温度传感器,得到测温范围296 K~448 K,但由于基体材料的限制,测温最大值为448 K。尹民教授等^[6]分析了 β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺在160 K~300 K范围内,525与545 nm的荧光强度比与温度的关系,在300 K测温灵敏度达0.012 K⁻¹。Shan等^[7]研究得到 β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺纳米晶的粒径大小与包裹对测温灵敏度没有明显的影响。董斌教授等^[8]制备了Yb³⁺/Er³⁺共掺Al₂O₃纳米粒子,在978 nm半导体激光二极管抽运下研究了Er³⁺离子²H_{11/2}和⁴S_{3/2}能级的上转换绿光与温度(295 K~973 K)之间的关系,在495 K得到的灵敏度约为0.0051 K⁻¹,相应的温度分辨率约为0.3 K。Quintanilla等^[9]发现LiNbO₃:Yb³⁺/Er³⁺粒子在628 K时,灵敏度高达0.014 K⁻¹,在生理温度范围内,灵敏度也达到0.007 K⁻¹,并把其高灵敏度解释为在该基质中Er³⁺离子²H_{11/2}与⁴S_{3/2}能级到基态的自发辐射速率之比值较大。综上所述,各国学者集中于研究氟化物基质和氧化物基质。氟化物基质的截止声子频率较小,有利于减低无辐射弛豫速率,提高中间亚稳态能级的荧光寿命,进而提高上转换荧光效率;但是氟化物基质的热稳定性差,不适合应用于高温传感。氧化物基质具有良好的化学稳定性和热稳定性,但是声子能量相对较高,非辐射弛豫速率较大,因而上转换荧光效率相对较低。ZrO₂由于具有相对较低的声子能量(约470 cm⁻¹)^[11],作为稀土掺杂的基质材料也引起了人们的广泛关注。同时ZrO₂粉体具有优异的耐热、耐腐蚀和可塑性,除大量应用于耐火材料外,还广泛用于制造压电元件、气敏元件、固体电解质电池、陶瓷内燃机引擎和二氧化锆纤维及锆催化剂等。

以ZrO₂为基质材料,研究ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺纳米晶的上转换荧光特性,通过掺入Li⁺离子实现增强其上转换荧光强度,研究采用荧光峰积分强度比和荧光峰峰值比对ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺纳米晶测温性能的影响。

2 实验方法

采用溶胶-凝胶法制备ZrO₂:0.5%Er³⁺/5%Yb³⁺/(0~3%,摩尔分数)Li⁺纳米晶[标记如下:ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/(0~3)Li⁺]。其制作步骤如下,将Zr(NO₃)₄·5H₂O、Yb(NO₃)₃·6H₂O、Er(NO₃)₃·6H₂O、Li₂CO₃按恰当比例溶解于去离子水当中,溶液搅拌至透明,之后加入柠檬酸作为络合剂,柠檬酸摩尔数为阳离子(Zr⁴⁺+Yb³⁺+Li⁺+Er³⁺)摩尔数的3倍,最后加入氨水调节pH值到7左右,在80℃恒温下继续搅拌0.5 h,然后放入真空烘箱,在130℃条件下,烘干20 h,最后放入马沸炉分别在800℃下烧结2 h,自然冷却到室温得到白色粉末样品,将其压成直径和厚度分别约为10 mm和1 mm的薄圆片,方便用于光谱和测温性能测试。

X射线衍射(XRD)谱图由Rigaku D/max- γ B型衍射仪测得,辐射源为Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm),电压为40 kV,电流为50 mA,扫描速度为1°/min。ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺纳米晶上转换发光光谱是由中心波长为976 nm的半导体激光器(北京高科公司,最大输出功率约为3 W)发出的光经透镜组聚焦后打在样品表面,发射的荧光经过另一透镜组聚焦到SPEX1000M光栅光谱仪的入射狭缝,经分光后被光电倍增管接收和放大为电信号,经数据采集卡采集后输入计算机。选择相同的测试条件来测量不同样品的上转换发光,以保证测量荧光光谱的可比性。在进行测温实验中,为了减少抽运光的热效应,打在样品上的功率密度约为3.2 W/cm²。

3 结果与分析

3.1 XRD分析

图1显示的是样品ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺和ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺的XRD数据。两个样品的结晶较好,衍射峰与四方相ZrO₂晶体的标准XRD数据(JCPDS No.81-1544)吻合得很好。这表明Er³⁺、Yb³⁺和Li⁺离子的掺入并没有

改变 ZrO₂ 的晶体结构;同时也没有发现其他杂质的衍射峰,说明掺杂离子已经掺入到基质的晶格中。观察其(011)主衍射峰,发现 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ 的衍射峰强度明显大于 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺,这表明掺入 Li⁺ 离子有利于提高样品的结晶度。由 Scherrer 公式估算样品晶粒的尺寸:

$$D_{hkl} = K\lambda/(\beta \cos \theta), \quad (1)$$

式中 D_{hkl} 为垂直于(hkl)晶面方向的晶粒尺寸, λ 为所用 X 射线的波长, θ 为布拉格角, β 为散射峰的半峰全宽(FWHM), $K=0.89$ 。计算得到不掺 Li⁺ 离子与掺摩尔分数为 2%Li⁺ 离子的 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶颗粒的大小分别约为 18 nm 和 23 nm,可见掺入 Li⁺ 离子后 ZrO₂ 纳米晶的粒径变大。这可能是部分 Li⁺ 离子以间隙离子的形式进入 ZrO₂ 晶格,导致晶格的扩张^[12]。

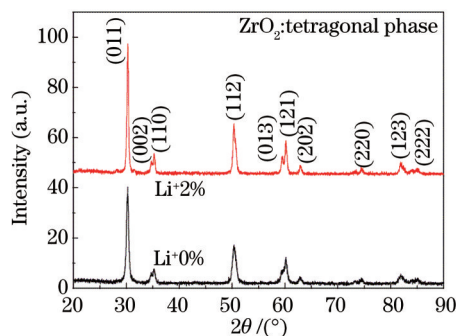


图1 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶和 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ 纳米晶的 XRD 数据
Fig.1 XRD pattern of ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ and ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ NCs

3.2 荧光特性

图 2 表示在 976nm 激光二极管(LD)的激发下,不同 Li⁺ 离子浓度掺杂 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶的上转换荧光光谱。位于 512~575 nm 的绿光来自于 ²H_{11/2}/⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 能级间粒子的跃迁,位于 630~704 nm 波段的红光来自于 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 能级间粒子的跃迁。实验发现随着样品 Li⁺ 离子浓度的增大,绿、红光的强度都是先增大后减小。当 Li⁺ 离子的摩尔分数为 2% 时,绿、红光的强度最大。ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ 纳米晶的绿光积分强度(512~575 nm)和红光积分强度(630~704 nm)相对 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶的分别增强 3.1 倍和 3.0 倍。虽然 Li⁺ 离子掺杂 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶能增强其上转换荧光强度,但是并没有改变上转换荧光的峰位,可见 Li⁺ 离子本身并不发光。Li⁺ 离子增强上转换发光早已报道,文献[13-18]对其机制进行了讨论。

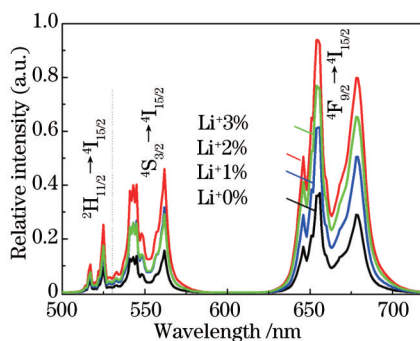


图2 在 976 nm 半导体激光器抽运下 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/(0~3)Li⁺ 纳米晶上转换发光光谱

Fig.2 Upconversion luminescent spectra of ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/(0~3)Li⁺ NCs under a 976 nm LD excitation

3.3 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶的上转换发光机制

为了进一步研究样品的上转换发光机制,分析了荧光强度与激发光功率的关系。在未饱和的上转换发光现象中,从基态抽运到高激发态所需的光子数满足如下条件:

$$I_{up} \propto I_{NIR}^n, \quad (2)$$

式中 I_{up} 表示荧光强度, I_{NIR} 表示抽运光强度, n 表示此过程所需的抽运光子数。

图 3 和图 4 为 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶和 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ 纳米晶发出的绿、红光的积分强度随激发功率的双对数关系图。ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶绿、红光对应的斜率(η_{slope})分别是 1.75 和 1.51,意味着绿、红光都是双光

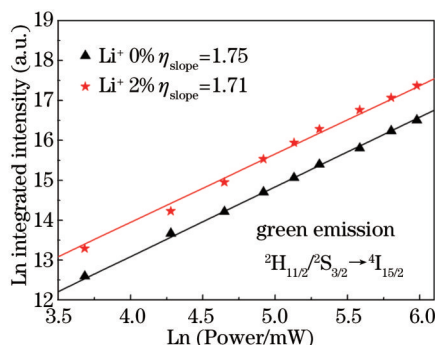


图3 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/(0,2)Li⁺纳米晶绿光积分强度与激发光强的ln-ln关系

Fig.3 Plot of ln-ln for the integral green emission and the excitation power in ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/(0, 2)Li⁺ NCs

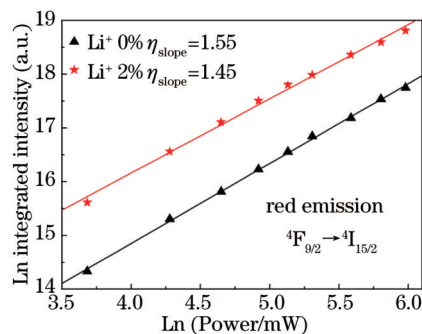


图4 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/(0,2)Li⁺纳米晶红光积分强度与激发光强的ln-ln关系

Fig.4 Plot of ln-ln for the integral red emission and the excitation power in ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/(0, 2)Li⁺ NCs

子过程。绿、红光分别是²H_{11/2}/⁴S_{3/2}能级和⁴F_{9/2}能级向基态⁴I_{15/2}跃迁辐射而出。而ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺纳米晶的绿、红光斜率分别是1.71和1.45,略小于ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺纳米晶的。这主要是由于Er³⁺离子绿、红光对应的中间激发态⁴I_{11/2}和⁴I_{13/2}的向下弛豫跃迁速率与向上跃迁速率两种竞争机制引起。当中间激发能级的向下弛豫速率大于向上跃迁速率时,斜率趋于2,反之趋于1^[19]。因此,掺入Li⁺离子有利于提高ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺纳米晶绿、红光对应的中间激发能级的向上跃迁速率,增加²H_{11/2}/⁴S_{3/2}能级和⁴F_{9/2}能级的粒子数布局,增强上转换绿、红光强度。

是Er³⁺和Yb³⁺离子的能级图以及其在976 nm LD抽运下的上转换发光过程。如图所示,波长范围为512~528 nm和534~575 nm绿色上转换发光分别是Er³⁺离子²H_{11/2}/⁴S_{3/2}态向基态⁴I_{15/2}辐射跃迁所致,Er³⁺离子²H_{11/2}/⁴S_{3/2}能级主要通过以下几种方式来布居^[20]:

- 1) 基态吸收(GSA): ⁴I_{15/2} + a photo → ⁴I_{11/2}, 激发态吸收(ESA): ⁴I_{11/2} + a photon → ⁴F_{7/2};
- 2) 交叉弛豫(CR): ⁴I_{11/2} + ⁴I_{11/2} → ⁴F_{7/2} + ⁴I_{15/2};
- 3) 能量传递(ET1): ²F_{5/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{15/2}(Er³⁺) → ²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{11/2}(Er³⁺)
ET3: ²F_{5/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{11/2}(Er³⁺) → ²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴F_{7/2}(Er³⁺)

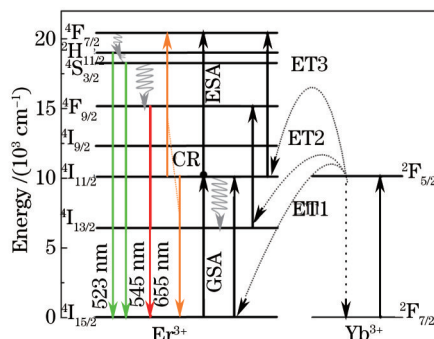


图5 Er³⁺和Yb³⁺离子的能级图以及ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺纳米晶上转换发光机制

Fig.5 Schematic energy level diagram of Er³⁺ and Yb³⁺, showing the possible mechanism for the upconversion emission of ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺ NCs

位于⁴F_{7/2}态的Er³⁺离子迅速无辐射弛豫到²H_{11/2}和⁴S_{3/2}态,然后辐射跃迁返回基态⁴I_{15/2},发出上转换绿光。在ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺纳米晶中,Yb³⁺离子²F_{7/2}基态与激发态²F_{5/2}之间的能隙恰好与~980 nm对应的光子能量符合,同时Yb³⁺离子在~980 nm附近有较大的吸收截面(比Er³⁺离子大一个数量级)^[21]。因此,Er³⁺离子所获得的大部分能量是通过Yb³⁺离子传递而得;此外,Er³⁺离子⁴I_{11/2}态的寿命较短导致CR的概率小。综上所述,ET1和ET3过程是布局²H_{11/2}和⁴S_{3/2}态的主要作用途径。

中心波长为654 nm红光则为Er³⁺离子从⁴F_{9/2}态辐射跃迁至基态⁴I_{15/2}所致,Er³⁺离子布居到⁴F_{9/2}态主要有以下三种方式^[22-23]:

- 1) 无辐射弛豫(NRR): ⁴S_{3/2} → ⁴F_{9/2};

2) NRR: ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$

ET2: ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^4I_{13/2}(Er^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^4F_{9/2}(Er^{3+})$;

3) 反向能量传递(EBT): ${}^4S_{3/2}(Er^{3+}) + {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) \rightarrow {}^4I_{13/2}(Er^{3+}) + {}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$

ET2: ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^4I_{13/2}(Er^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^4F_{9/2}(Er^{3+})$

其中 Er^{3+} 离子向 Yb^{3+} 离子的反向能量传递过程(EBT)中, 大约有 320 cm^{-1} 的能量失配, 这很容易通过基质 ZrO_2 的声子(470 cm^{-1})将其多余能量传递到晶格中。因而, EBT 过程具有高效性, 并会随着 Yb^{3+} 离子浓度的增加而增强^[24]。

3.4 温度传感特性

图 6 给出了 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶在不同温度下的上转换发光光谱, 图中对 525 nm 荧光峰进行归一化处理。随着温度的升高, 峰位并没有发生移动, 但是荧光峰相对强度发生了改变, 波长范围为 512~528 nm 和 534~575 nm 的绿色上转换荧光分别为 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 态向基态 ${}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁所致。升温过程中, 前者荧光峰相对强度明显增强, 而后者反之。

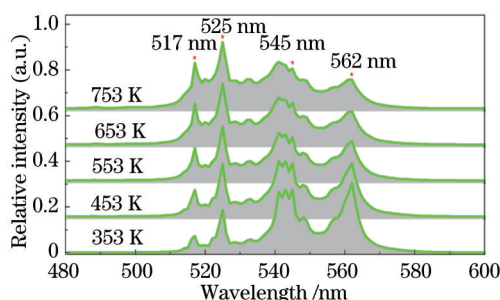


图 6 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶上转换光谱与温度的关系

Fig.6 Temperature dependence of the upconversion luminescence spectra of $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ NCs

由于 Er^{3+} 离子 ${}^2H_{11/2}$ 态和 ${}^4S_{3/2}$ 态之间的能隙为 $\sim 700\text{ cm}^{-1}$, 为热耦合能级, 在一定温度范围内其粒子数布局符合玻尔兹曼分布。 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶的热耦合能级 ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ 的 FIR 可表示为^[25]

$$R = \frac{I_{20}}{I_{10}} = \frac{\omega_{20} A_{20} g_2}{\omega_{10} A_{10} g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3)$$

式中 I_{ij} 表示为从 i 能级向 j 能级跃迁辐射某波长对应的强度, ω_{ij} 表示辐射光对应的角频率, A_{ij} 表示 i 能级到 j 能级的自发辐射跃迁几率, g_i 表示 i 能级的简并度, ΔE_i 表示能级对应能量, k 表示玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。

对荧光强度比求导得到相应测温灵敏度为

$$S = \frac{dR}{dT} = R \left(-\frac{\Delta E}{kT^2} \right). \quad (4)$$

图 7 中的插图给出了 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶在 303 K~753 K 范围的 I_H/I_S (I_H 为 512~528 nm 区间的荧光积分强度, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; I_S 为 534~575 nm 区间的荧光积分强度, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) 与绝对温度倒数的对应关系曲线。当

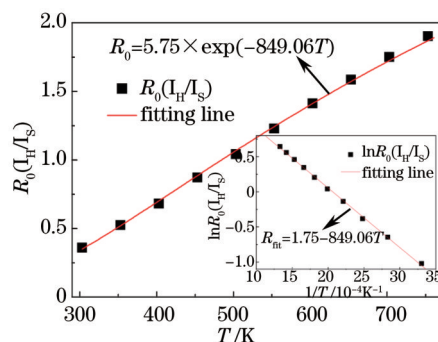


图 7 I_H/I_S 与温度的关系(插图 I_H/I_S 与温度倒数的对应关系曲线)

Fig.7 Plots of I_H/I_S versus T [Inset: plots of $\ln(I_H/I_S)$ versus $1/T$]

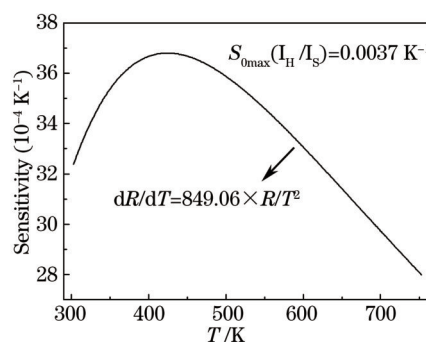


图 8 采用 I_H/I_S 求得 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶的测温灵敏度与温度的对应关系曲线

Fig.8 Sensitivity using I_H/I_S as a function of temperature in $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ NCs

斜率为 849.06 时,拟合曲线与实验结果符合较好,相关系数达 0.9995(用软件 Origin 8.0 拟合)。图 7 表示 303 K~753 K 范围内, I_{517}/I_{545} 与绝对温度的对应关系曲线。当温度从 303 K 升到 753 K, I_{517}/I_{545} 从 0.36 增加到 1.87。通过对实验数据进行线性拟合,可得 C 为 5.75。

根据(4)式算得,在 303 K~753 K 范围内基于 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶的测温灵敏度与绝对温度解析式 $S_0=849.06 \cdot R/T^2$ 。如图 8 所示,采用 I_{517}/I_{545} 方法求得 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶的测温灵敏度在 423 K 时达到最大,约为 $0.0037 K^{-1}$ 。

3.5 不同荧光峰峰值比对测温灵敏度的影响

从图 6 可以看出, $^3H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 态在晶场作用下发生了斯塔克劈裂,向基态跃迁发出成若干荧光峰,分别发射中心波长为 517、525 nm 荧光峰和 545、562 nm 荧光峰;随着温度的升高,545、562 nm 荧光峰相对强度明显减弱,而 517 nm 荧光峰相对强度明显增强。

根据(4)式,当热耦合能级间的能隙较大,即对于 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶来说两个上转换绿光峰之间的波长间隔较大时,在一定程度上能够提高测温的灵敏度。为此,进一步研究了热耦合能级 $^3H_{11/2}/^4S_{3/2}$ 向基态跃迁所发出不同荧光峰的峰值比对测温灵敏度的影响。

图 9 为 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶不同荧光峰峰值比与绝对温度的对应关系曲线(I_{517} 表示波长为 517 nm 的荧光强度,其他雷同)。根据拟合得到不同荧光峰峰值比与绝对温度的函数关系,求得在 303 K~753 K 范围内,不同

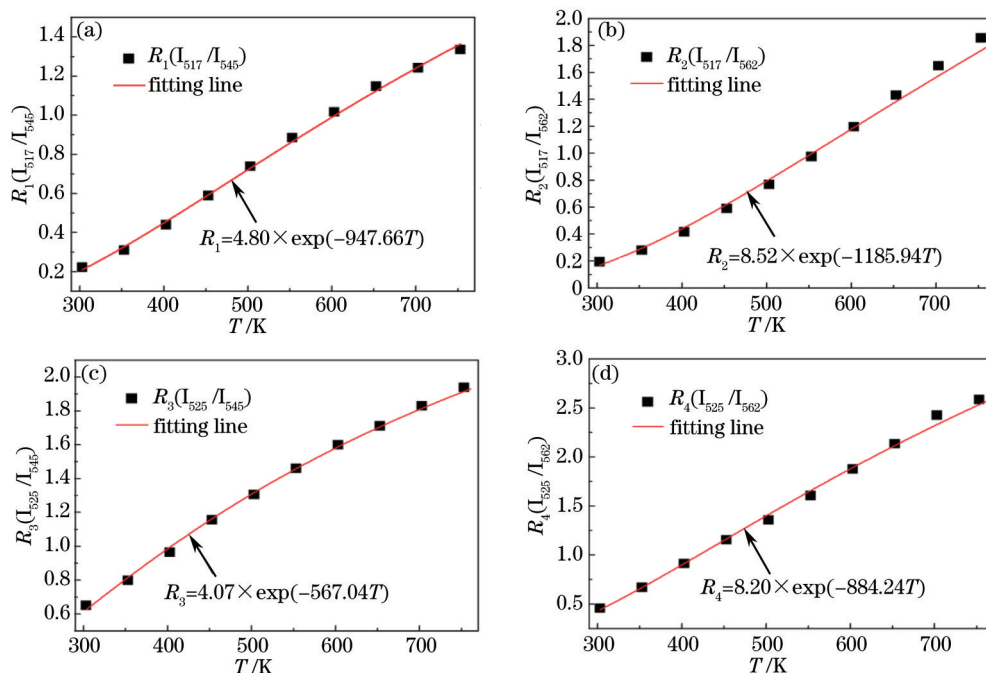


图 9 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 与温度的对应关系曲线

Fig.9 Different intensities of emission peaks as a function of temperature in $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ NCs

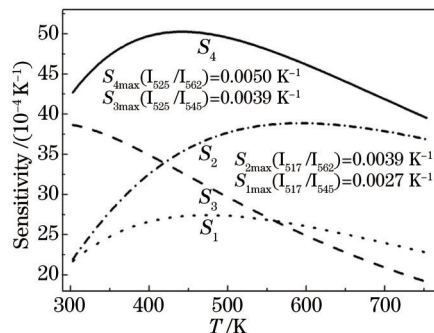


图 10 采用不同荧光峰峰值比求得 $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ 纳米晶的测温灵敏度与绝对温度的对应关系曲线

Fig.10 Sensitivity using the different intensities of emission peaks as a function of temperature in $ZrO_2:Er^{3+}/Yb^{3+}/2Li^+$ NCs

荧光峰峰值比对应的测温灵敏度与绝对温度的曲线,如图 10 所示。采用发光中心分别为 525 nm 与 562 nm 的荧光峰值比来测温,能获得相对最大的测温灵敏度,为 0.0050 K⁻¹(440 K);采用发光中心分别为 517 nm 与 562 nm 的荧光峰值比来测温,也获得较大的测温灵敏度为 0.0039 K⁻¹(593 K),均大于采用 I₄ 与 I₅ 荧光积分强度比对应的测温灵敏度。虽然采用荧光峰峰值比来测温会由于不用荧光峰重叠而引起一定的误差,但相关系数接近 1,表明拟合结果还是可靠的。表 1 是 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ 纳米晶与 Er³⁺ 离子掺杂其上转换材料的测温性能比较,结果表明 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ 纳米晶作为温敏材料具有较宽的测温范围和较大的测温灵敏度。

表 1 基于 FIR 技术的 Er³⁺ 离子掺杂上转换材料的测温范围及最大测温灵敏度

Table 1 Temperature range and the maximum sensitivity of Er³⁺ doped host matrices applying FIR technique

Rare earth (host)	Temperature range /K	Maximum sensitivity /K ⁻¹	References
Er/Yb: Silicate glass	296~732	0.0033	[26]
Er/Yb: Gd ₂ O ₃	300~900	0.0039	[27]
Er: BZT-BCT	200~443	0.0044	[28]
Er/Mo: Yb ₃ Al ₅ O ₁₂	295~973	0.0048	[29]
Er/Mo: Yb ₂ Ti ₂ O ₇	290~610	0.0074	[30]
Er/Yb/2Li: ZrO ₂	303~753	0.0050	This word

4 结 论

通过溶胶凝胶法制备四方相 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺ 纳米晶。XRD 图表明 Li⁺ 离子是以取代或间隙原子形式进入晶格,并没有影响基质的结构。Li⁺ 离子掺入有效增强了 Er³⁺ 离子的上转换荧光强度,当掺入摩尔分数为 2% 时,上转换绿、红光的积分强度分别增强 3.1 和 3.0 倍。通过分析上转换绿、红光积分强度与激发功率的关系,得出掺入 Li⁺ 离子有利于提高 Er³⁺ 离子绿、红光对应的中间态 ⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2} 的向上跃迁速率,从而提高上转换荧光强度。在 303 K~753 K 范围内,研究 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ 纳米晶测温性能,采用辐射波段积分强度比(512~528 nm 与 534~575 nm 的积分强度比),获得最大的测温灵敏度为 0.0039 K⁻¹;而采用 525 nm 与 562 nm 峰值比,获得最大测温灵敏度为 0.0050 K⁻¹。测量结果表明 ZrO₂:Er³⁺/Yb³⁺/2Li⁺ 纳米晶适合于作为微型、高温的温度传感器件,具有较高的测温灵敏度。

参 考 文 献

- 1 Wade S A, Collins S F, Baxter G W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing[J]. J Appl Phys, 2003, 94(8): 4743-4756.
- 2 Jaque D, Vetrone F. Luminescence nanothermometry[J]. Nanoscale, 2012, 4(15): 4301-4326.
- 3 Cheng Jimeng, Li Weiwei, Zhao Guoying, *et al.*. Temperature characteristics of near-infrared luminescence of Yb-Doped Bismuth-based glasses[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(10): 1015001.
程继萌, 李韦韦, 赵国营, 等. 掺铋铋酸盐玻璃近红外发光的温度特性[J]. 中国激光, 2013, 40(10): 1015001.
- 4 Berthou H, Jørgensen C. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence[J]. Opt Lett, 1990, 15(19): 1100-1102.
- 5 Maciel G, Menezes L D S, Gomes A, *et al.*. Temperature sensor based on frequency upconversion in Er³⁺-doped fluorindate glass[J]. Photonics Technol Lett, IEEE, 1995, 7(12): 1474-1476.
- 6 Zhou S, Deng K, Wei X, *et al.*. Upconversion luminescence of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ for temperature sensing[J]. Opt Commun, 2013, 291: 138-142.
- 7 Shan J, Kong W, Wei R, *et al.*. An investigation of the thermal sensitivity and stability of the β-NaYF₄: Yb, Er upconversion nanophosphors [J]. J Appl Phys, 2010, 107(5): 054901-054905.
- 8 Dong B, Liu D, Wang X, *et al.*. Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er³⁺-Yb³⁺ codoped Al₂O₃ [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(18): 181117.
- 9 Quintanilla M, Cantelar E, Cussó F, *et al.*. Temperature sensing with up-converting submicron-sized LiNbO₃: Er³⁺/Yb³⁺ particles[J]. Appl Phys Express, 2011, 4(3): 022601.
- 10 Cui Xiaoxia, Gao Fei, Hou Chaoqi, *et al.*. Synthesis and optical properties of Neodymium-doped lanthanum fluoride nano-laser materials

- [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0606003.
崔晓霞, 高 飞, 候超奇, 等. 氟化镧掺钕纳米激光材料的制备及光学性能[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0606003.
- 11 Cruz R E D L, Torres L A D, Rojas R A R, *et al.*. Luminescence and visible upconversion in nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(24): 4903–4905.
- 12 Lei R, Wang H, Xu S, *et al.*. Enhancement of the upconversion luminescence in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ powders by codoping with La^{3+} ions[J]. Chin Opt Lett, 2015, 13(2): 021602.
- 13 Guo H, Zhang H, Wei R, *et al.*. Preparation, structural and luminescent properties of $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ for white leds[J]. Opt Express, 2011, 19(S2): A201–A206.
- 14 Chen G, Liu H, Liang H, *et al.*. Upconversion emission enhancement in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanocrystals by tridoping with Li^+ ions [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(31): 12030–12036.
- 15 Liu L, Wang Y, Bai Y, *et al.*. Effects of alkali metal ions on upconversion photoluminescence intensity of Er^{3+} -doped Y_2O_3 nanocrystals [J]. Appl Phys B, 2013, 110(1): 111–115.
- 16 Cates E L, Wilkinson A P, Kim J H. Delineating mechanisms of upconversion enhancement by Li^+ codoping in $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(23): 12772–12778.
- 17 Li D, Wang Y, Zhang X, *et al.*. Effect of Li^+ ions on enhancement of near-infrared upconversion emission in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals [J]. J Appl Phys, 2012, 112(9): 094701.
- 18 Bai Y, Wang Y, Peng G, *et al.*. Enhance upconversion photoluminescence intensity by doping Li^+ in Ho^{3+} and Yb^{3+} codoped Y_2O_3 nanocrystals [J]. J Alloys Compd, 2009, 478(1–2): 676–678.
- 19 Suyver J, Aebischer A, Revilla S G, *et al.*. Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence[J]. Phys Rev B, 2005, 71(12): 125123.
- 20 Yang Kuisheng, Sun Hao, Liang Hailian, *et al.*. Investigation on the preparation and fluorescence properties of oxy-fluoride glass co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} [J]. Chinese J Lasers, 2005, 32(2): 274–276.
杨魁胜, 孙 浩, 梁海莲, 等. Yb^{3+} 和 Er^{3+} 双掺氟氧玻璃的制备与荧光特性的研究[J]. 中国激光, 2005, 32(2): 274–276.
- 21 Liu Fangchao. Near-infrared spectroscopic properties and Judd-Ofelt theory analysis of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped fluoride particles[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1006002.
刘芳超. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟化物颗粒的红外光谱特性及Judd-Ofelt理论分析[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1006002.
- 22 Pei Jianfeng, Wu Qinglong, De Gejihu. Synthesis and up-conversion luminescence properties of $\text{CaF}_2:\text{xYb}^{3+}, \text{yEr}^{3+}$ nanoparticles[J]. Chin J Lumin, 2014, 35(4): 448–453.
裴建峰, 吴青龙, 德格吉呼. $\text{CaF}_2:\text{xYb}^{3+}, \text{yEr}^{3+}$ 纳米颗粒的合成及其上转换发光性质[J]. 发光学报, 2014, 35(4): 448–453.
- 23 Yu Fangda, Chen Huan, Zhao Dan, *et al.*. Multicolor upconversion luminescence from core-shell structured nanoparticles[J]. Chin J Lumin, 2014, 35(2): 165–171.
于放达, 陈 欢, 赵 丹, 等. 利用核壳结构实现纳米颗粒的多色上转换发光[J]. 发光学报, 2014, 35(2): 165–171.
- 24 Chen G, Somesfalean G, Liu Y, *et al.*. Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals[J]. Phys Rev B, 2007, 75(19): 195204.
- 25 Shinn M D, Sibley W A, Drexhage M G, *et al.*. Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass[J]. Phy Rev B, 1983, 27(11): 6635–6648.
- 26 Li C, Dong B, Li S, *et al.*. $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped silicate glass for optical temperature sensor[J]. Chem Phys Lett, 2007, 443(4): 426–429.
- 27 Singh S K, Kumar K, Rai S B. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped Gd_2O_3 nano-phosphor for optical thermometry[J]. Sensors Actuat A-Phys, 2009, 149(1): 16–20.
- 28 Du P, Luo L, Li W, *et al.*. Optical temperature sensor based on upconversion emission in Er-doped ferroelectric $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramic[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(15): 152902.
- 29 Dong B, Cao B, He Y, *et al.*. Temperature sensing and in vivo imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides[J]. Adv Mater, 2012, 24(15): 1987–1993.
- 30 Cao B S, He Y Y, Feng Z Q, *et al.*. Optical temperature sensing behavior of enhanced green upconversion emissions from Er-Mo:Yb₂Ti₂O₇ nanophosphor[J]. Sensor Actuat B Chem, 2011, 159(1): 8–11.