

1550 nm 激发层状 BiOCl:Er³⁺ 上转换发光及温度传感特性

彭跃红^{1,2}, 任韦舟¹, 邱建备¹, 韩 缙¹, 杨正文¹, 宋志国¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 楚雄师范学院 物理与电子科学学院, 楚雄 675000)

摘要: 由于热耦合能级(TCLs)差的影响, 传统稀土上转换(UC)光学温度传感技术的灵敏度受到了极大限制, 探索超灵敏温度特性上转换发光材料具有重要的理论和技术价值。本工作研究了 1550 nm 激光激发下 Er³⁺单掺 BiOCl 的上转换发光及温度传感性能。在近红外激发下, BiOCl:Er³⁺展现出强烈的 670 nm 红光发射、弱的 525 和 542 nm 绿光发射、微弱的 406 nm 紫光发射以及 983 nm 近红外发光。该上转换材料体系的红绿光发射表现出强烈的温度依赖性, 在 300~563 K 温度范围内, ⁴F_{9/2}/⁴S_{3/2} 非热耦合能级绝对灵敏度(S_A)达到 95.3×10⁻³ K⁻¹, 是 ²H_{11/2}/⁴S_{3/2} 热耦合能级的 22 倍; 同时相对灵敏度(S_R)达到了 1.19% K⁻¹。1550 nm 激发下 BiOCl:Er³⁺的强烈红色上转换发光和高灵敏温度传感特性在显示及光学温度传感方面具有良好的应用前景。

关键词: 上转换发光; 温度传感; BiOCl; 1550 nm 激发层

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Upconversion Luminescence and Temperature Sensing Properties of Layered BiOCl: Er³⁺ under 1550 nm Excitation

PENG Yuehong^{1,2}, REN Weizhou¹, QIU Jianbei¹, HAN Jin¹, YANG Zhengwen¹, SONG Zhiguo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. School of Physics and Electrical Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China)

Abstract: The sensitivity of optical temperature sensing based on the conventional rare-earth ion doped upconversion (UC) materials is limited by the energy gap between thermally coupled levels (TCLs) of rare-earth ions. Therefore, it is of great theoretical and technical interest to explore UC luminescent materials for optical temperature sensing with ultra-sensitive temperature characteristic. In this work, the UC luminescence properties and temperature sensing characteristics were studied for Er³⁺ single-doped BiOCl excited by 1550 nm laser. Under near-infrared (NIR) excitation, BiOCl:Er³⁺ exhibits strong red emission at 670 nm, weak green emissions at 525 and 542 nm, extremely weak violet emission at 406 nm, and near-infrared emission at 983 nm. Red and green emissions of the UC system exhibit strong temperature dependence, and in the temperature range of 300–563 K, the maximum absolute sensitivity (S_A) obtained by employing the non-thermally coupled levels (NTCLs, ⁴F_{9/2}/⁴S_{3/2}) is 95.3×10⁻³ K⁻¹, which is 21 times more than that obtained by employing the thermally coupled levels (TCLs, ²H_{11/2}/⁴S_{3/2}), and the maximum relative sensitivity (S_R) is as high as 1.19% K⁻¹. The results show that the intense red UC luminescence and temperature sensing with ultra-high

收稿日期: 2019-09-06; 收到修改稿日期: 2019-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(11874186); 云南省应用基础研究计划项目(2017FB079); 云南省中青年学术与技术带头人后备人才项目(2015HB013); 云南省教育厅科研基金(2018JS452)

National Natural Science Foundation of China (11874186); Applied Basic Research Program of Yunnan Province (2017FB079); Reserve Talents Project of Yunnan Province (2015HB013); Scientific Research Foundation of the Education Department of Yunnan Province (2018JS452)

作者简介: 彭跃红(1983–), 男, 博士研究生. E-mail: pyh@cxtc.edu.cn

PENG Yuehong (1983–), male, PhD candidate. E-mail: pyh@cxtc.edu.cn

通讯作者: 宋志国, 教授. E-mail: songzg@kmust.edu.cn

SONG Zhiguo, professor. E-mail: songzg@kmust.edu.cn

sensitivity in BiOCl:Er³⁺ under 1550 nm excitation may have potential application prospect in display and optical temperature sensing.

Key words: upconversion luminescence; temperature sensing; BiOCl; 1550 nm excitation

近年来, 基于稀土上转换(UC)荧光强度比技术的光学温度传感具有快速响应、空间分辨率高和可用于远程测量等优点, 在电化学、强电磁、生物体内和热剧烈环境领域受到广泛关注^[1-4]。温度灵敏度是该项技术的主要性能指标, 传统的荧光强度比技术主要基于稀土离子的热耦合能级(TCLs), 如 Er³⁺:²H_{11/2}/⁴S_{3/2}^[5]、Tm³⁺:³F_{2,3}/³H₄^[6]和 Ho³⁺:⁵F₃/³K₈^[7], 其能级差(ΔE)较小(200~2000 cm⁻¹), 导致温度灵敏度偏低, 这成为限制光学温度传感应用的主要障碍^[2]。

相比之下, 非热耦合能级(NTCLs)的 ΔE 大于 2000 cm⁻¹, 粒子在 NTCLs 的布居并不遵守玻尔兹曼分布, 理论上其荧光强度比技术的温度灵敏度不受限制, 可以成为提高光学温度传感灵敏度的有效途径^[2-3]。例如, Er³⁺ 的红光能级(⁴F_{9/2})和绿光能级(²H_{11/2}/⁴S_{3/2})属于 NTCLs, 但在一些材料体系中, 其荧光强度比也具有显著的温度响应^[2, 8-10]。Zhang 等^[8]报道了 Y₂WO₆:Yb³⁺-Er³⁺ 体系, 在 303~563 K 范围内, ⁴F_{9/2} 和 ²H_{11/2} 能级的荧光强度比的最大绝对灵敏度(S_A)和相对灵敏度(S_R)分别为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $1.2\% \text{ K}^{-1}$; Wang 等^[10]报道了在 Ba₂In₂O₅:Yb³⁺/Er³⁺ 体系中, ⁴F_{9/2} 和 ²H_{11/2} 能级的荧光强度比在 303~573 K 范围内, 最大 S_A 达 0.48 K^{-1} , 远远高于其他文献报道的 TCLs 的 S_A ^[5, 8, 11-12]。上述结果表明, NTCLs 温度传感技术的研究有望成为提高温度灵敏度的有效方法。

目前, 用于温度传感的稀土离子上转换发光主要是使用 980 nm 激光作为激发源, 其他光源激发的上转换发光鲜有报道。另外, 与传统稀土荧光基质材料不同, BiOCl 是一类具有强烈各向异性的层状结构半导体基质材料。其带隙宽度为 3.4~3.6 eV, 晶体结构由[Bi₂O₂]层和 Cl 层组成二维晶胞层; 晶胞层之间通过 Cl 原子间的范德华力连接构成层状晶体^[13]。本课题组曾首次报道了 Er³⁺ 掺杂 BiOCl 独特的光子雪崩效应及一系列新型的发光现象^[14-17]。近年来, 由于其优异的发光性质和各向异性引发的新型发光现象, 稀土掺杂 BiOCl 发光材料的研究备受关注^[13, 18-19]。Du 等^[20]曾报道了基于 980 nm 激发 BiOCl 上转换的温度传感特性。然而, 到目前为止, 基于 1550 nm 激发的 Er³⁺ 单掺 BiOCl 的上转换及温度传感特性却未见报道。

本工作采用固相法合成了不同 Er³⁺ 浓度掺杂的 BiOCl 微米晶, 系统研究了其在 1550 nm 激发下的

上转换发光性质, 对发展高灵敏温度传感性能的上转换发光材料具有重要意义。

1 实验方法

1.1 样品制备

样品 Bi_{1-x}Er_xOCl ($x=1\%, 2\%, 3\%, 4\%, 5\%$, 摩尔百分比)采用传统固相法合成。按化学计量比准确称量 Bi₂O₃ (99.99%)、Er₂O₃ (99.99%)和 NH₄Cl (分析纯)原料。将原料在研钵中充分研磨混合后转移至氧化铝坩埚中, 然后放置在电阻炉中 500 °C 烧结 3 h。待自然冷却后, 即得到 Er³⁺ 掺杂的 BiOCl 样品。

1.2 样品表征

采用德国 Bruker 公司生产的 D8advance 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)测定样品物相(辐射源为 Cu 靶, K α 射线($\lambda=0.15406 \text{ nm}$)); 采用日本 Hitachi 公司生产的 SU8020 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌; 采用英国 Edinburg 公司生产的 FLS980 荧光分光光度计测试荧光光谱和荧光衰减曲线; 采用日本 Hitachi 公司生产的配有恒温加热控制装置的 F-7000 荧光分光光度计测试变温光谱, 采用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪测试傅立叶变换红外光谱(FT-IR); 采用德国 Bruker 公司生产的 A300 型电子顺磁共振波谱仪测试电子顺磁共振(EPR)谱。

2 结果与讨论

2.1 BiOCl 的晶体结构和物相分析

图 1(a)为不同 Er³⁺ 浓度掺杂的 BiOCl 样品的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 样品所有衍射峰均对应于 BiOCl 的标准卡片(JCPDS 06-0249), 这说明合成的样品均为四方相的 BiOCl。由于 Er³⁺ 的半径小于 Bi³⁺ 的半径, 当 Er³⁺ 以替代 Bi³⁺ 的方式进入 BiOCl 晶格时会导致晶格收缩, 掺入量越多, 其畸变越大, 导致衍射峰向大角度方向移动^[19-20], 如图 1(b)所示。通过 SEM 进一步表征 BiOCl:Er³⁺ 荧光粉的形貌和尺寸, 如图 1(c)所示, 通过高温固相法制备的样品呈典型片状结构, 厚度约为 200~350 nm。形成这种片状结构归因于 BiOCl 的晶体结构(图 1(d))。

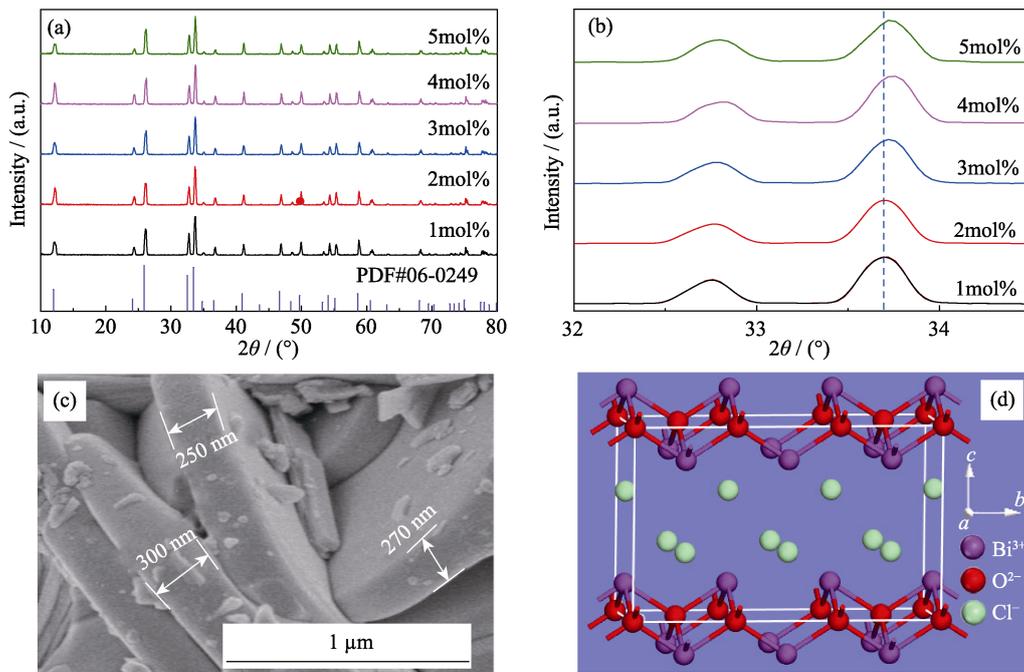


图 1 不同浓度 Er³⁺ 掺杂 BiOCl 的 XRD 图谱(a), Er³⁺ 浓度对主衍射峰的影响(b), BiOCl:Er³⁺ 的 SEM 照片(c)和 BiOCl 的晶体结构模型(d)

Fig. 1 XRD patterns of BiOCl with different Er³⁺ concentrations (a), effect of Er³⁺ concentration on the main diffraction peak near $2\theta = 32^\circ\text{--}34.5^\circ$ (b), SEM image of BiOCl:Er³⁺ (c), and the structure model of BiOCl crystal (d)

[Cl-Bi-O-Bi-Cl]原子层通过 Cl 原子间弱的范德华力沿着 c 轴方向堆垛在一起, 而[Bi₂O₂]层之间的 Bi 和 Cl 原子通过强的共价键连接, 这种强烈的各向异性使 BiOCl 倾向形成片层结构。

2.2 上转换发光

从图 2 可以看到, 在 1550 nm 激发下, BiOCl:Er³⁺ 样品显示明亮的黄色: 强烈的 670 nm 红光发射、较弱的 542 和 525 nm 绿光发射、微弱的 406 nm 紫光发射以及 983 nm 近红外发射。发光强度在 Er³⁺ 摩尔浓度为 4% 时达到最大, 之后发生浓度淬灭效应, 发光减弱。另外一方面, 红绿比($I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$)随 Er³⁺ 掺杂浓度增加(<4%) 改变不大(如图 2(b) 所示)。这可能是由于在 BiOCl 这种层状材料中, Er³⁺ 之间的交叉弛豫($^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{I}_{11/2}$) 弱所致; 因此, 低掺杂量时, $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ 随 Er³⁺ 浓度增加变化不明显; 当 Er³⁺ 掺杂摩尔浓度过高(>4%) 时发生浓度猝灭, 交叉弛豫增强, 导致 $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ 明显增强。

为研究 1550 nm 激发下 Er³⁺ 掺杂 BiOCl 的上转换发光机制, 给出样品的发光强度与激光功率对数图(图 3(a))。发光强度与功率的关系近似表示为^[21]:

$$I \propto P^n \quad (1)$$

其中 I 表示发光强度, P 表示激发功率, n 表示发射一个光子所吸收的近红外光子数。从图 3(a) 中拟合曲

线可知, 低功率下, 绿光和红光近似三光子过程; 随着功率增加, 由于能级饱和效应, 绿光发射的 n 值分别从 2.7 和 3.0 变到 1.9, 红光发射的 n 值从 2.2 变到 1.6。由于 406 nm 发射相对较弱, 没有提供其对数曲线。高功率下 n 值偏离理论值, 这是由于随着功率增加, $^4\text{I}_{13/2}$ 中间态能级的 Er³⁺ 向上能级的上转换过程相对于向下能级的线性衰减占主导作用, 导致 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级达到饱和, 从而引起上转换发光强度对泵浦功率的依赖关系偏离 $I \propto P^n$, 此时, n 不再代表要发射一个相应的上转换光子而需要的激光光子数, 而是随泵浦功率的增加而下降^[21-23]。

根据以上关系, 可以推测 1550 nm 激发下 BiOCl:Er³⁺ 的上转换发光机制, 如图 3(b) 所示。1550 nm 激发下, 处于基态的粒子分别通过连续的三光子和四光子吸收布居到绿光发射 $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ 态和紫光发射 $^2\text{H}_{9/2}$ 态。而红光发射 $^4\text{F}_{9/2}$ 态由 $^4\text{I}_{11/2}$ 上的粒子通过激发态吸收布居, 其中 $^4\text{I}_{11/2}$ 中间态通过处在 $^4\text{I}_{9/2}$ 粒子无辐射弛豫布居。结果, 产生强烈的红光($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)、弱的绿光($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 和紫光($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 发射。另外, 观察到 983 nm 近红外发射($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)。

2.3 温度传感性能

图 4(a) 是 1550 nm 激发下 BiOCl:4mol%Er³⁺ 的归

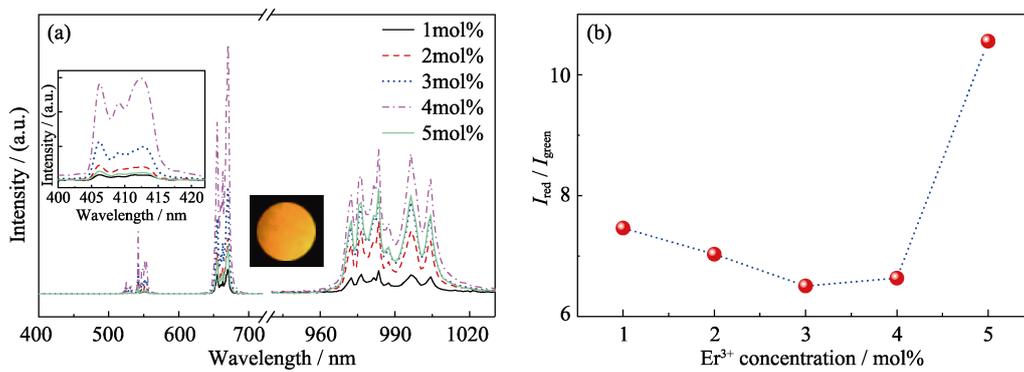


图 2 1550 nm 激发下 BiOCl:xEr³⁺ (x=1mol%, 2mol%, 3mol%, 4mol%, 5mol%) 的上转换光谱图(a)和 I_{red}/I_{green} 与 Er³⁺ 浓度的关系图(b)

Fig. 2 UC spectra (a) of BiOCl with different Er³⁺ concentrations (from 1mol% to 5mol%) under 1550 nm excitation and the dependence of I_{red}/I_{green} on Er³⁺ concentrations (b)

Insets in (a) are the enlarged spectra in the violet region and photograph of BiOCl:4mol%Er³⁺

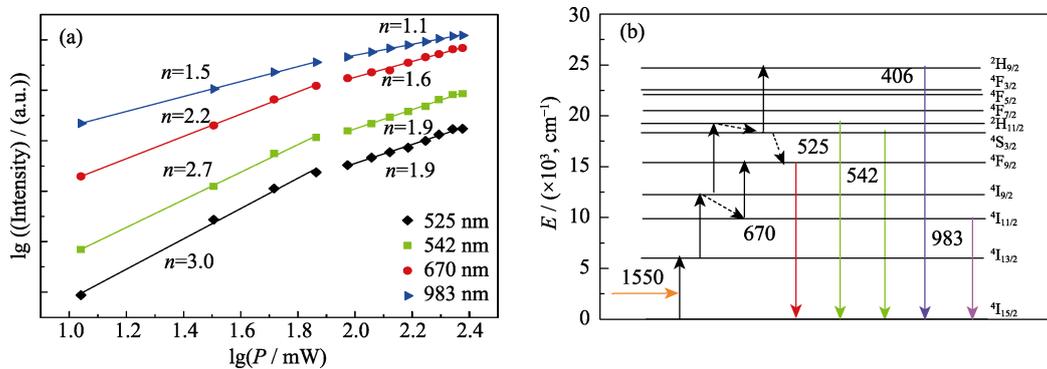


图 3 上转换发射与功率的关系(a)和 Er³⁺ 的能级图以及 1550 nm 激发下 BiOCl:Er³⁺ 可能的上转换机制(b)

Fig. 3 Dependence of the UC emission on power (a), energy-level diagram of Er³⁺ and possible up-conversion mechanism of BiOCl:Er³⁺ under 1550 nm excitation (b)

Solid lines show absorption and emission, while dashed lines represent nonradiative relaxation

一化变温光谱。图 4(b)为红绿光发射的相对强度随温度的变化关系(3 个发射带在 300 K 时的积分强度看作 1)。红绿光发射强度随温度升高都呈减小趋势,表现出典型的热猝灭行为; 670 nm 发射随温度的变化规律和 525 nm 的相似。这表明 ⁴F_{9/2}/⁴S_{3/2} 与 ²H_{11/2}/⁴S_{3/2} 一样可用于温度传感。另外, I_{red}/I_{green} 随温度升高单调增加(图 4(c))。表明发光颜色变化可以成为温度的一种有效指示; 且两个发射峰相差 128 nm, 信号甄别度比 TCLs 高, 更有利于在实际中的应用。

图 5 为非热耦合能级和热耦合能级的荧光强度比随温度的变化规律。对于拟合非热耦合能级温度传感的荧光强度比数据, 目前主要采用指数形式^[9]、多项式^[10]和线性函数^[8]三种方式; 而对于热耦合能级荧光强度比的温度响应, 由于其服从玻尔兹曼分布, 须采用指数形式拟合。不管哪种拟合方式, 都能很好拟合非热耦合能级的荧光强度比数据。相比而言, 采用指数拟合和多项式拟合得到的结果非常相近; 而直线拟合得到的绝对灵敏度为一个常数, 是一个平均值。从图 4(b)可以看出, 670 和 525 nm 发

射的温度响应趋势一致, 为了更好地与热耦合能级的温度灵敏度比较, 采用指数形式拟合 I₆₇₀/I₅₄₂ 数据。如图 5(a)所示, 670 和 542 nm 的荧光强度比可以按照指数形式拟合^[16]:

$$I_{670} / I_{542} = 188.52 \exp(-1070.58 / T) \quad (2)$$

其中, I₆₇₀ 和 I₅₄₂ 分别表示 670 和 542 nm 发射峰的积分强度, T 为绝对温度。从图中可以看出, I₆₇₀/I₅₄₂ 表现出显著的温度依赖性, 随着温度升高单调增加。

图 5(b)是 525 和 542 nm 的荧光强度比随温度的变化规律。525 和 542 nm 对应于 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 能级, 为热耦合能级, 其荧光强度比服从玻尔兹曼分布^[11]:

$$I_{525} / I_{542} = C \exp(-\Delta E / K_B T) \quad (3)$$

其中, I₅₂₅ 表示 525 nm 发射峰的积分强度, ΔE 表示 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 的能级差, C 为常数。按照式(3), I₅₂₅/I₅₄₂ 实验数据可以按照下式拟合:

$$I_{525} / I_{542} = 8.12 \exp(-1037.97 / T) \quad (4)$$

由式(4)得到 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 之间的能级差为 720 cm⁻¹, 和真实值(700~800 cm⁻¹)吻合。温度循环测量表明,

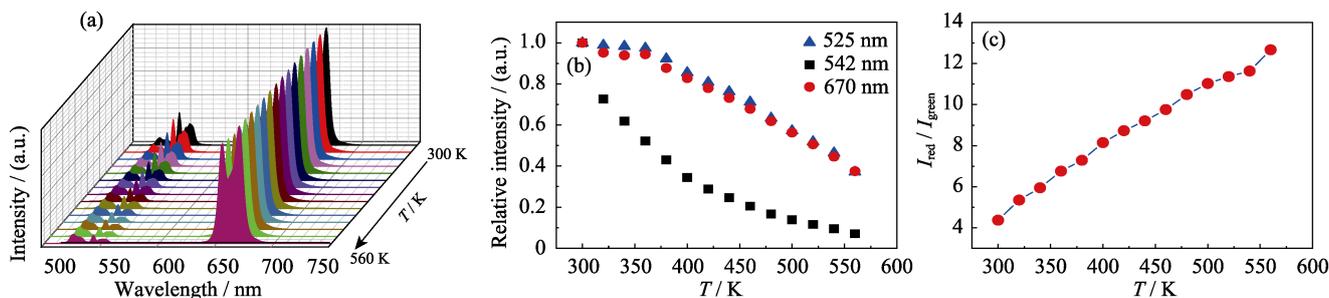


图 4 1550 nm 激发下 BiOCl:4mol%Er³⁺在不同温度的归一化上转换光谱(a), 525、542 和 670 nm 发射的相对强度和温度的关系(b), 以及温度对 $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ 的影响(c)

Fig. 4 Normalized up-conversion emission spectra of BiOCl:4mol%Er³⁺ under 1550 nm excitation at various temperatures (300–560 K) (a), relative intensities of 525, 542 and 670 nm emissions as a function of temperature (b), and the dependence of $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ on temperature (c)

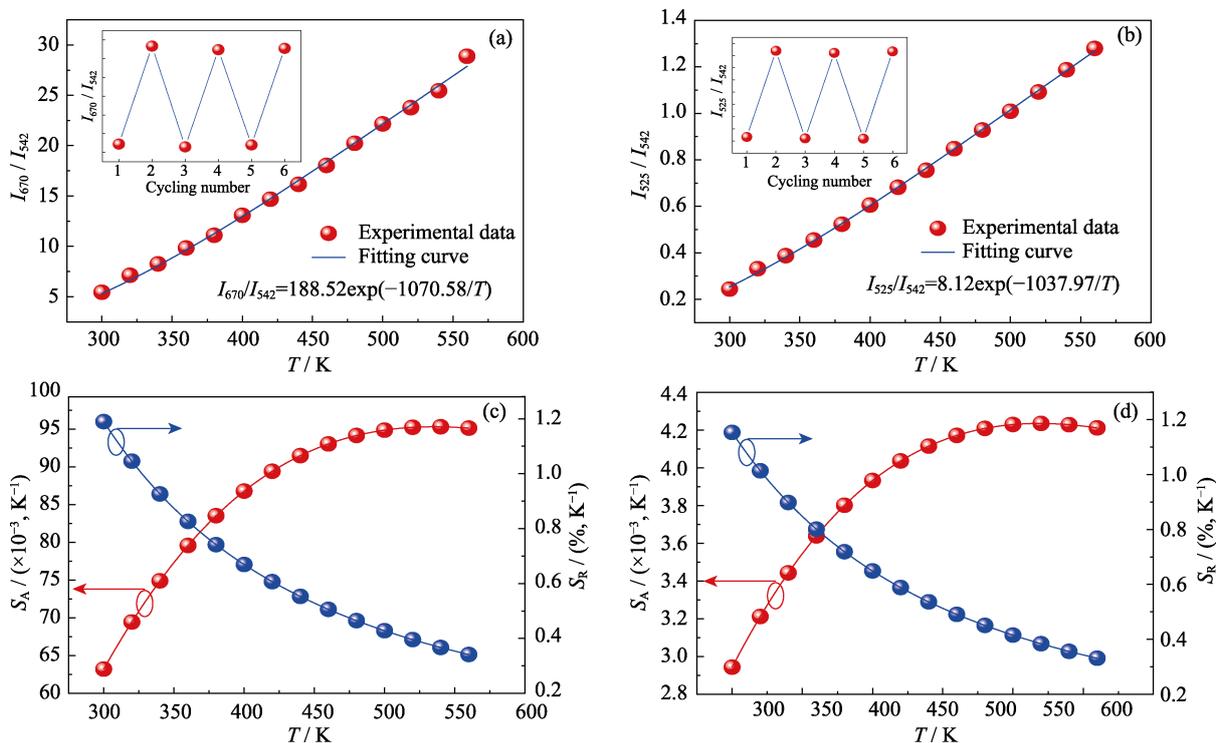


图 5 荧光强度比、绝对灵敏度(S_A)和相对灵敏度(S_R)与温度的关系

Fig. 5 Dependence of the fluorescence intensity ratio, the absolute sensitivity (S_A) and the relative sensitivity (S_R) on temperature

(a, c) I_{670}/I_{542} ; (b, d) I_{525}/I_{542}

Insets in (a) and (b) show temperature-induced switching of I_{670}/I_{542} and I_{525}/I_{542} (alternating between 300 and 560 K), respectively

对于两种机制, I_{670}/I_{542} 和 I_{525}/I_{542} 的温度检测都具有良好的可重复性(图 5 插图)。

为了比较该体系热耦合能级和非热耦合能级的温度灵敏度, 图 5(c)和(d)描绘了其灵敏度与温度的函数关系。 S_A 和 S_R 可以按照下式计算^[24-25]:

$$S_A = dR / dT \quad (5)$$

$$S_R = 1 / R(dR / dT) \quad (6)$$

其中, R 表示荧光强度比。把式(2)和(4)分别代入式(5)和(6), 可得到热耦合能级和非热耦合能级的灵敏度。如图 5(c)和(d)所示, 随着温度升高, 两者的 S_A

均表现出开始连续增大而后趋于饱和, 而 S_R 均单调减小。在 300–560 K 范围内, I_{670}/I_{542} 的 S_A 和 S_R 最大值分别为 $95.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $1.19\% \text{ K}^{-1}$; I_{525}/I_{542} 的 S_A 和 S_R 最大值分别为 $4.23 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和 $1.15\% \text{ K}^{-1}$ 。相比 I_{525}/I_{542} , 基于 I_{670}/I_{542} 温度传感不仅保持了很高的相对灵敏度, 而且显著提高绝对灵敏度达 21 倍。

表 1 比较了文献报道的几种 Er³⁺掺杂上转换材料的温度传感特性。从表 1 中可以看出, 1550 nm 激发的 BiOCl:Er³⁺上转换体系具有优良的非热耦合能级温度传感性能。

表 1 Er³⁺ 掺杂的几种上转换材料的最大温度灵敏度
Table 1 Maximum temperature sensitivity for several Er³⁺ doped UC materials

UC materials	R	Temperature range/K	S _A /(×10 ⁻³ , K ⁻¹)	S _R /(%, K ⁻¹)	Reference
NaYF ₄ :Er ³⁺ /Yb ³⁺ /Li ⁺	I ₅₂₃ /I ₅₄₇	300–453	5.9	1.46	[11]
KMnF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	I _{red} /I _{green}	303–390	11.3	5.7	[2]
YWO ₆ :0.1Yb ³⁺ /0.02Er ³⁺	I ₅₂₄ /I ₆₇₅	303–563	2.2	1.2	[8]
Ba ₂ In ₂ O ₅ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	I ₆₅₈ /I ₅₄₉	303–563	480	—	[10]
BiOCl:Er ³⁺	I ₅₂₅ /I ₅₄₂	300–560	4.23	1.15	This work
BiOCl:Er ³⁺	I ₆₇₀ /I ₅₄₂	300–560	95.3	1.19	This work

通常情况下, 由于 ⁴S_{3/2} 和 ⁴F_{9/2} 的能级差为 3050 cm⁻¹, 粒子在 ⁴S_{3/2} 和 ⁴F_{9/2} 能级很难实现热布居, 理论上难以实现非热耦合能级光学温度传感。可以推测 1550 nm 激发下 BiOCl:Er³⁺ 优良的非热耦合能级温度传感特性可能与 BiOCl 的层状晶体结构有关。BiOCl 为层状结构, 层间以较弱的范德华力连接, 晶体最外层的结合力相对较弱; 与此同时, Bi–O 键长较长, 结合能低, 容易形成 Bi 或氧空位等缺陷^[26–27]。因此, BiOCl 在高温制备过程中易导致样品表面形成大量的缺陷, 而缺陷会增强 ⁴S_{3/2} 和 ⁴F_{9/2} 能级之间的无辐射振动弛豫过程, 从而有助于实现粒子在 ⁴S_{3/2}/⁴F_{9/2} 能级的热布局^[28]。样品的 FT-IR 和 EPR 谱(图 6)证实 BiOCl:Er³⁺ 样品表面存在着高声子能量基团和氧空位, 如 3450 和 1632 cm⁻¹ 的 NH₄⁺ 和 –OH 基团^[26]; 在磁场为 3512 G 处存在较强的氧空位特征峰。因此, 对 BiOCl:Er³⁺ 材料体系, 非热耦合能级温度传感特性很可能与这种层状结构容易形成表面缺陷有关。

另外, 其高灵敏非热耦合能级温度传感特性与上转换发光性质有关。1550 nm 激发下, BiOCl:Er³⁺ 以红光发射为主, 展现出很高的 I₆₇₀/I₅₄₂, 在同一温度下远远高于 I₅₂₅/I₅₄₂, 如图 5(a)和 5(b)所示。根据式(2)、(4)和(5), I₆₇₀/I₅₄₂ 和 I₅₂₅/I₅₄₂ 的 S_A 可以分别表示为 R×(1070.58/T²)和 R×(1037.97/T²), 表明 R 越大, S_A 越高。因此, 相比 I₅₂₅/I₅₄₂, I₆₇₀/I₅₄₂ 具有更高的 S_A。为了进一步证明荧光强度比 R 和灵敏度的关系, 分析掺杂浓度对灵敏度的影响。如表 2 所示, 相比 BiOCl:4mol%Er³⁺ 样品, 虽然 BiOCl:5mol%Er³⁺ 的非热耦合能级 S_R 减小, 然而 BiOCl:5mol%Er³⁺ 的

I_{red}/I_{green} 相比 BiOCl:4mol%Er³⁺ 样品显著增大(图 2(b)), 导致其 S_A 显著增加至 126.2×10⁻³ K⁻¹。因此, 1550 nm 激发下的上转换发光性质导致 BiOCl:Er³⁺ 具有高灵敏非热耦合能级光学温度传感性能。根据上述结果, 可以预计, 在未来工作中如果进一步构建红绿光能级热耦合通道提高 S_R, 1550 nm 激发的 Er³⁺ 掺杂 BiOCl 有可能发展成为一类新型高效的光学温度传感体系。

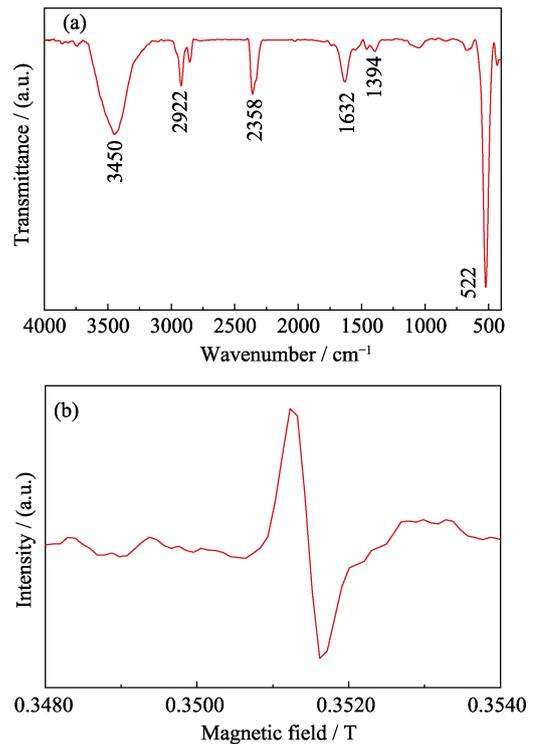


图 6 BiOCl:Er³⁺ 粉末的 FT-IR(a)和 EPR(b)图谱
Fig. 6 FT-IR (a) and EPR (b) spectra for BiOCl:Er³⁺ powders

表 2 不同浓度 Er³⁺ 掺杂 BiOCl 的最大温度灵敏度
Table 2 Maximum temperature sensitivity for BiOCl with different Er³⁺ concentrations

Er ³⁺ concentration	R	S _A /(×10 ⁻³ , K ⁻¹)	S _R /(%, K ⁻¹)
4mol%	I ₆₇₀ /I ₅₄₂ =188.52exp(-1070.58/T)	95.3	1.19
5mol%	I ₆₇₀ /I ₅₄₂ =231.85exp(-994.74/T)	126.2	1.11

3 结论

研究了 Er^{3+} 掺杂 BiOCl 在 1550 nm 激发下的上转换发光及温度传感特性。1550 nm 激发下, 样品可以观测到 Er^{3+} 离子的 406、525、542、670 和 983 nm 发射。其中红光和绿光发射为一个三光子过程, 983 nm 发射为两光子过程。该上转换体系还具有优良的非热耦合能级光学温度传感性能, 其 S_A 达 $95.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 是 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$ TCLs 的 22 倍, 这与 1550 nm 激发下的上转换性质有关, 还可能与 BiOCl 的层状结构有关。研究结果对探索高灵敏温度传感性能的上转换发光材料具有重要的指导意义。

参考文献

[1] DONG BIN, CAO BAO-SHENG, HE YANG-YANG, *et al.* Temperature sensing and *in vivo* imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides. *Advanced Materials*, 2012, **24** (15): 1987–1993.

[2] CUI XIANG-SHUI, CHENG YAO, LIN HANG, *et al.* Towards ultra-high sensitive colorimetric nanothermometry: constructing thermal coupling channel for electronically independent levels. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, **256**: 498–503.

[3] GAO YAN, HUANG FENG, LIN HANG, *et al.* A novel optical thermometry strategy based on diverse thermal response from two intervalence charge transfer states. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(18): 3139–3145.

[4] SILVA A F, ELAN F, FALCAO-FILHO E L, *et al.* Thermal sensitivity of frequency upconversion in $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$: $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(5): 1240–1246.

[5] JIANG SHA, ZENG PENG, LIAO LI-QING, *et al.* Optical thermometry based on upconverted luminescence in transparent glass ceramics containing NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **617**: 538–541.

[6] TONG LI-LI, LI XIANG-PING, HUA RUI-NIAN, *et al.* Optical temperature sensing properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped NaLuF_4 crystals. *Current Applied Physics*, 2017, **17**(7): 999–1004.

[7] PANDEY A, RAI V K. Improved luminescence and temperature sensing performance of Ho^{3+} - Yb^{3+} - Zn^{2+} : Y_2O_3 phosphor. *Dalton Trans.*, 2013, **42**(30): 11005–11011.

[8] ZHANG JIA, JI BAO-WEI, CHEN GUI-BIN, *et al.* Upconversion luminescence and discussion of sensitivity improvement for optical temperature sensing application. *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**(9): 5038–5047.

[9] ZHANG JIA, CHEN GUI-BIN, ZHAI ZHANG-YIN, *et al.* Optical temperature sensing using upconversion luminescence in rare-earth ions doped $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **771**: 838–846.

[10] WANG ZHI-YING, JIAO HUAN, FU ZUO-LING. Investigation on the up-conversion luminescence and temperature sensing properties based on non-thermally coupled levels of rare earth ions doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ phosphor. *Journal of Luminescence*, 2019, **206**: 273–277.

[11] DUBEY A, SONI A K, KUMARI A, *et al.* Enhanced green upconversion emission in NaYF_4 : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$ phosphors for optical thermometry. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **693**: 194–200.

[12] DU PENG, HUANG XIAO-YONG, YU J S. Yb^{3+} concentration

dependent upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped Gd_2MoO_6 nanocrystals prepared by a facile citric-assisted Sol-Gel method. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, **4**(12): 1987–1995.

[13] NIU SI-YING, ZHANG RUO-YU, ZHOU XIAN-JU, *et al.* The enhanced photocatalytic activity of Yb^{3+} - $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped 3D BiOCl flower. *Dyes and Pigments*, 2018, **149**: 462–469.

[14] LI YONG-JIN, SONG ZHI-GUO, LI CHEN, *et al.* High multi-photon visible upconversion emissions of Er^{3+} singly doped BiOCl microcrystals: a photon avalanche of Er^{3+} induced by 980 nm excitation. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(23): 231104.

[15] LI YONG-JIN, HU RUI, ZHANG XIANG-ZHOU, *et al.* Emergence of photoluminescence enhancement of Eu^{3+} doped BiOCl single-crystalline nanosheets at reduced vertical dimensions. *Nanoscale*, 2018, **10**(10): 4865–4871.

[16] LI YONG-JIN, SONG ZHI-GUO, YAO LU, *et al.* Morphology/dimensionality induced tunable upconversion luminescence of BiOCl : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nano/microcrystals: intense single-band red emission and underlying mechanisms. *CrystEngComm*, 2018, **20**(20): 2850–2860.

[17] LIU TONG, SONG YA-PAI, WANG SHA-SHA, *et al.* Two distinct simultaneous NIR looping behaviours of Er^{3+} singly doped BiOBr : The underlying nature of the Er^{3+} ion photon avalanche emission induced by a layered structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **779**: 440–449.

[18] WU WEI-WEI, CHEN DA-QIN, ZHOU YANG, *et al.* Near-single-band red upconversion luminescence in Yb/Er : BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) nanoplatelets. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **682**: 275–283.

[19] HUANG XIAO-YONG, LI BIN, GUO HENG. Synthesis, photoluminescence, cathodoluminescence, and thermal properties of novel Tb^{3+} -doped BiOCl green-emitting phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **695**: 2773–2780.

[20] DU PENG, LUO LAI-HUI, YU J S. Tunable color upconversion emissions in erbium(III)-doped BiOCl microplates for simultaneous thermometry and optical heating. *Microchimica Acta*, 2017, **184**(8): 2661–2669.

[21] ZHANG GONG, SONG FENG, MING CHENG-GUO, *et al.* Photoluminescence properties and pump-saturation effect of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 2012, **132**(3): 774–779.

[22] LIN HAO, XU DE-KANG, LI AN-MING, *et al.* Enhanced red upconversion emission and its mechanism in Yb^{3+} - Er^{3+} codoped α - NaLuF_4 nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 2017, **41**(3): 1193–1201.

[23] POLLNAU M, GAMELIN D R, LUTHI S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Physical Review B*, 2000, **61**(5): 3337–3346.

[24] PANDEY A, RAI V K, KUMAR V, *et al.* Upconversion based temperature sensing ability of Er^{3+} - Yb^{3+} codoped SrWO_4 : an optical heating phosphor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **209**: 352–358.

[25] CHEN DA-QIN, XU MIN, HUANG PING. Core@shell upconverting nanoarchitectures for luminescent sensing of temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **231**: 576–583.

[26] LIU QUN, LI YONG-JIN, SONG ZHI-GUO, *et al.* Effect of Zn^{2+} dopant on photon avalanche upconversion behavior of BiOCl : Er^{3+} crystals. *Journal of Rare Earths*, 2015, **33**(10): 1098–1103.

[27] GUO YANG-YANG, LI JIAN-YONG, SUN JIAN. Oxygen vacancy-assisted enhancement of photoluminescence performance of Eu^{3+} and La^{3+} -codoped BiOCl ultrathin nanosheets. *Journal of Luminescence*, 2019, **208**: 267–272.

[28] YIN XIU-MEI, WANG HONG, XING MING-MING, *et al.* High color purity red emission of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Yb^{3+} , Er^{3+} under 1550 and 980 nm excitation. *Journal of Luminescence*, 2017, **182**: 183–188.