

引用格式: 李敬远, 刘欣, 刘胜杰. 双钙钛矿型上转换发光材料 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的制备及其温度传感性能研究[J]. 中国材料进展, 2024, 43(12): 1118-1124.

LI J Y, LIU X, LIU S J. Preparation and Temperature Sensing Performance Study of $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Up-Conversion Umnescent Materials with Double Perovskite Structure[J]. Materials China, 2024, 43(12): 1118-1124.

双钙钛矿型上转换发光材料 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的制备及其温度传感性能研究

李敬远¹, 刘欣¹, 刘胜杰²

(1. 中国人民解放军第一二〇五工厂, 北京 100088)

(2. 中国人民解放军第 32022 部队, 湖北 武汉 430079)

摘 要: 双钙钛矿结构化合物因具有声子能量低、易于稀土离子掺杂、物理化学性质稳定等优势而受到广泛关注。为获得新型温敏上转换材料, 通过高温固相法合成了一系列双钙钛矿结构上转换发光材料 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 。此外, 采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)和荧光光谱仪(PL)分别对其成分、结构和发光性能进行了系统表征。结果表明制备的上转换发光材料均为双钙钛矿结构, 在 980 nm 激光激发下, 样品可发出明亮的绿光。当 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂物质的量的比分别为 0.05 和 0.25 时, 样品上转换发光强度最大。同时, 通过测量变功率的上转换发光光谱, 详细讨论了样品中所涉及的上转换发光机理。基于荧光强度比(FIR)技术还研究了样品在 303~573 K 范围内的温度传感性能, 当温度为 483 K 时, 取得的最大绝对灵敏度为 $9.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。所有结果表明, $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转换发光材料具有较高的灵敏度, 在温度传感领域具有广阔的应用前景。

关键词: 上转换; 双钙钛矿结构; 荧光强度比; 稀土掺杂; 温度传感

中图分类号: TQ422 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)12-1118-07

Preparation and Temperature Sensing Performance Study of $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Up-Conversion Umnescent Materials with Double Perovskite Structure

LI Jingyuan¹, LIU Xin¹, LIU Shengjie²

(1. The 1205 Plant of PLA, Beijing 100088, China)

(2. The Unit 32022 of PLA, Wuhan 430079, China)

Abstract: Double perovskite compounds have attracted wide attention due to the advantages of low phonon energy, easy doping with rare earth ions, and stable physicochemical properties. To obtain novel temperature-sensitive up-conversion materials, a series of up-conversion luminescent materials $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ with double perovskite structure were synthesized by high-temperature solid-phase method in this paper. In addition, the composition, structure and luminescence properties were systematically characterized by X-ray powder diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and fluorescence spectrometer (PL), respectively. The results show that the prepared up-conversion luminescent materials are all double perovskite structure, and the samples emit bright green light under 980 nm laser excitation, and the up-conversion luminescence intensity of the samples is maximized when the ratio of amounts of Er^{3+} and Yb^{3+} are 0.05 and 0.25, respectively. Meanwhile, the up-conversion luminescence mechanism involved in the samples is discussed in detail by measuring the up-conversion luminescence spectra of variable power. The temperature sensing performance of the samples in the range of 303 to 573 K was also investigated based on the fluorescence intensity ratio (FIR) technique, and a maximum absolute sensitivity of $9.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ was obtained when the temperature was 483 K. All the results indicate that $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ up-conversion luminescent material has high sensitivity and has a promising application in the field of temperature sensing.

收稿日期: 2023-06-30 修回日期: 2023-10-31

基金项目: 中国人民解放军陆军后勤保障部科研项目(CIJ18J18)

第一作者: 李敬远, 男, 1988 年生, 工程师,

Email: li18811045598@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202306030

Key words: up-conversion; double perovskite structure; fluorescence intensity ratio; rare earth doping; temperature sensing

1 前言

近年来, 基于荧光强度比(fluorescence intensity ratio, FIR)技术的光学测温方式因具有响应快、灵敏度高、背景干扰少等优势受到了国内外学者的广泛关注^[1-3]。与其他温度测量方法相比, FIR 非接触式测温技术因为不受测量条件的影响, 在具有极端恶劣服役环境的领域如发电站、煤矿、炼油厂等具有潜在的应用前景^[4, 5]。FIR 技术测温需通过一对热耦合能级(能级差在 $200 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$)才能实现, 处于热耦合能级上的粒子符合玻尔兹曼分布定律且对温度响应快。因此, 要想实现 FIR 技术测温, 必须确保所选择的发光材料具有良好的热耦合能级、较低的声子能量和较高的稳定性, 才能使它具有更高的灵敏度和更广泛的测温范围^[6-10]。

Er^{3+} 作为一种主要的上转换激发剂, 它的特点是拥有丰富的能级, 并且拥有一对差值较低的热耦合能级($^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$), 这使得它成为 FIR 温度传感的首选稀土离子。此外, Er^{3+} 能级寿命较长, 物理化学性质稳定, 并且发射带较窄。这些特点使得 Er^{3+} 被广泛用作 FIR 温度传感的激活剂^[11]。 Yb^{3+} 在 980 nm 附近有较大的吸收截面, 为了增强 Er^{3+} 对 980 nm 激光的吸收, Yb^{3+} 常作为敏化剂与 Er^{3+} 进行共掺来增强材料上转换发光效率^[12, 13]。众所周知, 上转换发光材料由基质、激活剂离子、敏化剂离子组成, 而基质对材料发光性能起决定性作用, 因此得到高灵敏度温度传感材料的关键是寻找合适的基质。氟化物体系的基质材料因具有透光范围宽、声子能量低、光学透明性好等优点在上转换发光领域被广泛研究^[14-18]。

作为一种重要的氟化物, K_3InF_6 除具有氟化物体系的优势外, 还具备双钙钛矿结构化合物易于稀土离子掺杂、化学稳定性高和多种可调变晶体格位等优点^[19, 20], 进行 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 稀土离子掺杂有望使它成为新的、性能优异的上转换发光材料, 并在温度传感领域展现出良好的应用前景。

本文首次采用高温固相法合成了一系列 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂 K_3InF_6 的新型双钙钛矿结构上转换发光材料。利用 X 射线粉末衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD)、场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)和荧光光谱仪(fluorescence spectrometer, PL)对其成分、结构和发光性能进行了系统表征。在 980 nm 激光激发下讨论了 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 掺杂物质的量的比对其上转换发光性能的影响, 此外, 基于 FIR 技术还研究了所制备的上转换发光材料的温度传感性能。

2 实验

2.1 样品制备

本文利用高温固相法制成了一系列 $\text{K}_3\text{InF}_6:x\text{Er}^{3+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.10$) 和 $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 上转换发光材料。按化学计量比称取 K_2CO_3 (99.9%), In_2O_3 (99.9%), Er_2O_3 (99.9%), Yb_2O_3 (99.9%) 和 NH_4HF_2 (99.9%) 等反应物原料(以上试剂均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 然后将它们放置在研钵内, 经过 15 min 的精细研磨得到混合均匀的原料, 随后将经过精细研磨的原料放置进坩埚内, 并将坩埚置于 900 °C 的马弗炉中, 高温反应 3 h 后以 5 °C/min 的速率降至室温, 再次研磨得到目标样品。

2.2 测试与表征

XRD 分析均在德国布鲁克公司的 D8Advance XRD 6000 型粉晶 X 射线衍射仪上完成, 设定参数为: Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围(2θ) $10^\circ \sim 70^\circ$ 。连续扫描步宽 0.02° , 步频 0.05° , 扫描速度 $24 (^\circ)/\text{min}$ 。使用 Gemini SEM300 对样品的微观形貌进行表征。上转发射光谱在日本 Hitachi F4700 型荧光光谱仪上采集, 外接一个 980 nm 功率可调红外激光器作为激发光源。温度传感系统由加热元件(TCB1402C)、隔热箱和荧光光谱仪(Hitachi F4700)组成, 用于研究样品发光强度随温度的变化。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌

K_3InF_6 的晶体结构图如图 1 所示, K_3InF_6 属于立方晶系, 空间群为 $Fm-3m$, 其中 K 原子有 2 种配位环境,

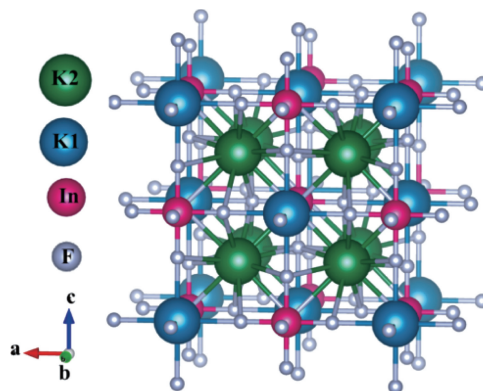


图 1 K_3InF_6 晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure diagram of K_3InF_6

分别与 6 个 F 原子和 12 个 F 原子配位, K1 占据 4b 位点形成 [KF6] 八面体结构, K2 分布在 8c 位点上, 形成 [KF12] 十二配位多面体结构, 而 In 原子只有一种配位环境, 即与 6 个 F 原子配位形成八面体结构。另外, Yb^{3+} 半径为 0.868 \AA (CN=6), Er^{3+} 半径为 0.89 \AA (CN=6), In^{3+} 半径为 0.8 \AA (CN=6), 而 K^{+} 半径分别为 1.52 \AA (CN=6) 和 1.78 \AA (CN=12), 从电价和离子半径的角度考虑, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 与 In^{3+} 价态相同, 半径相近, 因此 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 更倾向于占据 In^{3+} 的格位, 以确保结构的稳定性^[21]。

图 2a 和 2b 分别为 $\text{K}_3\text{InF}_6:x\text{Er}^{3+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.10$) 和 $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 的 XRD 图谱,

选择立方相 K_3InF_6 (JCPDF No. 72-1763) 标准卡片进行对比。如图所示, 所有样品的衍射峰均与 K_3InF_6 物相的标准卡片对应, 表明所制备的样品均为立方相的双钙钛矿结构化合物, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的掺杂未产生杂相, 不影响其晶体结构, 此外样品衍射峰尖锐, 表明样品结晶度好。

图 3a 和 3b 分别显示了 $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的 SEM 照片和元素面扫描分布照片。由 SEM 照片可知, 样品尺寸大小约为 $2 \mu\text{m}$, 形貌呈立方体颗粒, 这是样品为立方相的本征反映。此外, 根据元素面扫描分布照片可知, K, F, In, Er 和 Yb 5 种元素均在样品颗粒中分布均匀, 而 Er, Yb 元素的面扫描分布照片颜色比较淡, 这是因为这 2 种稀土离子具有较低的掺杂量。

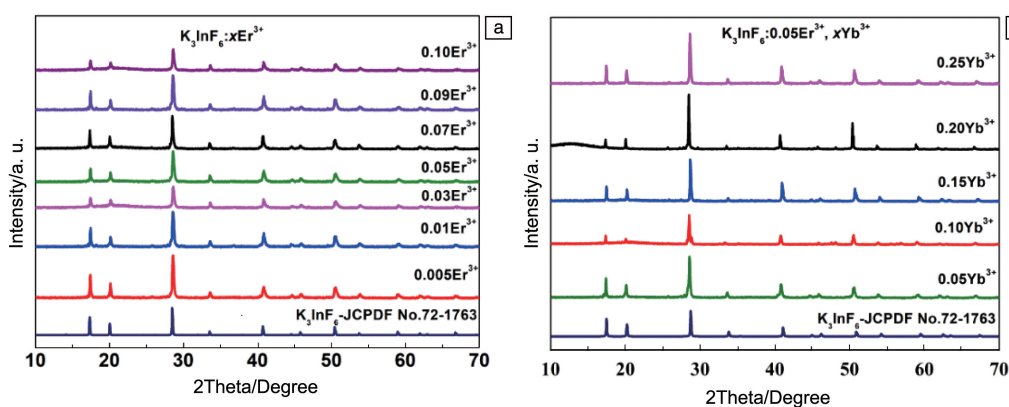


图 2 $\text{K}_3\text{InF}_6:x\text{Er}^{3+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.10$) (a) 和 $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) (b) 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of $\text{K}_3\text{InF}_6:x\text{Er}^{3+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.10$) (a) and $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) (b)

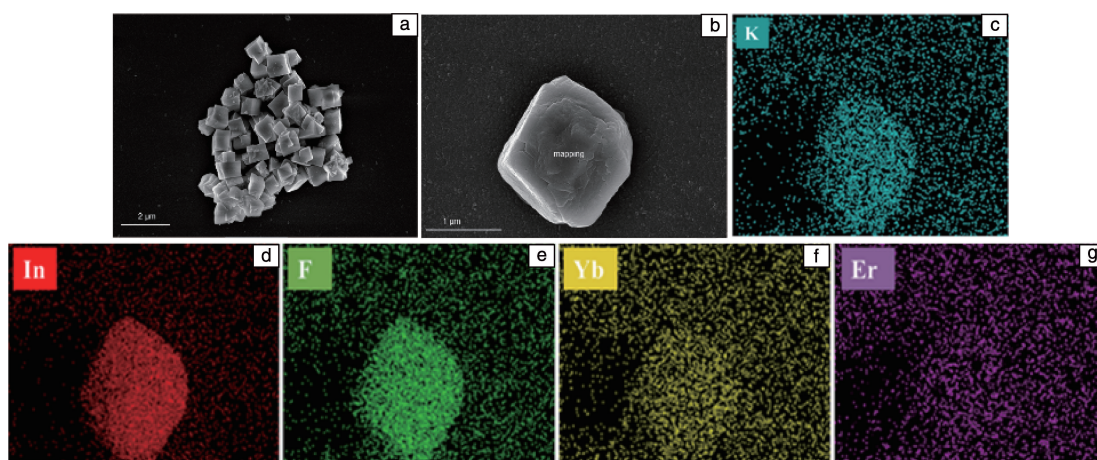


图 3 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的 SEM 照片 (a) 和元素面扫描分布照片 (b~g)

Fig. 3 SEM image (a) and elemental surface scan distribution images (b~g) of $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

3.2 发光性能

为了得到性能优良的上转换发光材料, 对 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的最佳掺杂比进行了探究。在 980 nm 激发下, 不同

Er^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂比材料的上转换发射光谱结果如图 4 所示。由图 4a 和 4b 可知, 其上转换发光分为两个部分, 一个是在绿光区, 主发射峰 (548 nm) 对应于 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能

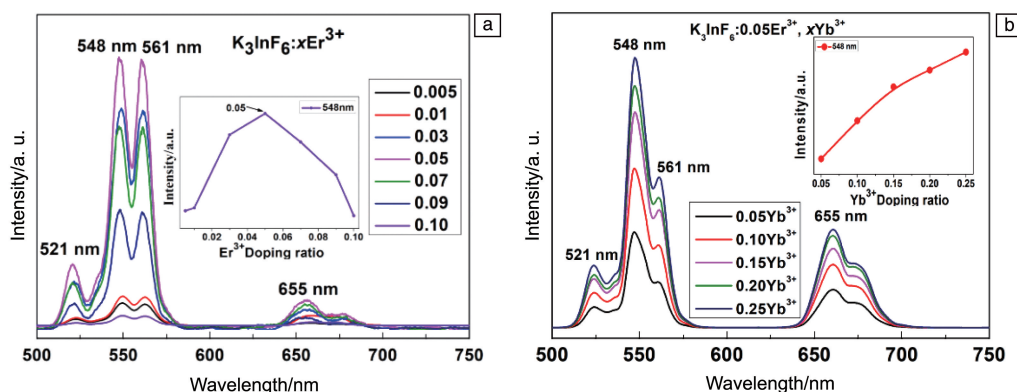


图 4 在 980 nm 激发下 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{xEr}^{3+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.10$) (a) 和 $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, \text{xYb}^{3+}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) (b) 的发射光谱, 内插图分别为在 548 nm 处样品上转换发光强度随 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂比的变化图

Fig. 4 Spectra of $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{xEr}^{3+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.10$) (a) and $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, \text{xYb}^{3+}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) under 980 nm laser excitation (b), the internal inset plots are the change of up-conversion luminous intensity with Er^{3+} and Yb^{3+} doping ratios at 548 nm, respectively

级跃迁; 另一部分在红光区, 主发射峰(655 nm)对应于 Er^{3+} 的 $^4\text{F}_{2/9} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁。由于绿光区的发光比红光区的发光更强, 所以整个样本呈现出绿色。图 4a 中插图表示在 548 nm 处, Er^{3+} 物质的量的比与 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}$ 发光强度的比值。样品的荧光强度随着掺杂比例的增加呈现先增强后减弱的变化趋势, 在 Er^{3+} 物质的量的比为 0.05 时, 发光强度取得最大值。图 4b 内插图显示了 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品在 548 nm 处发射峰强度随 Yb^{3+} 掺杂比的变化。当固定 Er^{3+} 物质的量的比为 0.05, Yb^{3+} 物质的量的比由 0.05 增加至 0.25 时, 样品发射峰强度逐渐增大, 由此确定了在 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转换发光材料中 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的最佳掺杂比例分别为 0.05 和 0.25。

3.3 发光机理

图 5a 是 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品在不同泵浦功率下的上转换发射光谱图。在激发功率为 118~452 mW, 样品发光强度(I)随激发功率(P)升高而增强。根据上转换发光强度与激发功率的关系 $I \propto P^n$, 发光强度与激发功率可通过双对数曲线拟合出线性关系^[22], 其斜率即为上转换过程对应的光子数(n)。如图 5b 所示, $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品发射出 521 和 548 nm 的绿光以及 655 nm 的红光的斜率分别为 1.81, 2.08 和 1.64, 说明样品的绿光(521, 548 nm)和红光(655 nm)发射都是双光子吸收过程。图 5c 展示了 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品在 980 nm 激光激发下的上转换发光机理图。在 980 nm 激光激发下, Yb^{3+} 通过基态吸收并将能量传递给相邻的 Er^{3+} 。 Er^{3+} 可吸收能量并使电子由基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁至 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级处, 同时, 激发态能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 也可吸收能量使电子分别到达 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级处。处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级处的电子可通过两种无辐射跃迁的方式分别到达 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级处, 在该两能级处的电子跃

迁回到基态时, 可发射出 521 和 548 nm 的绿光。而处于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级处的电子返回到基态时, 发射出 655 nm 的红光。此外, Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级差小于 2000 cm^{-1} , 表明它们具有良好的热耦合性, 并且粒子布居遵循玻尔兹曼分布, 从而使得它们能够更快地达到热平衡^[23], 因此 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 具有良好的光学温度传感性能, 可以应用于温度传感领域。为了更直观地了解 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品在 980 nm 激光激发下的整体发光颜色。基于 $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, 0.25\text{Yb}^{3+}$ 样品的上转换发射光谱, 绘制了色度图(CIE 1931), 如图 5d 所示。 $\text{K}_3\text{InF}_6:0.05\text{Er}^{3+}, 0.25\text{Yb}^{3+}$ 样品在绿色区域发光, 色坐标为 (0.2729, 0.6992), 而且 CIE 1931 图上标记的计算位置与样品的实际发光颜色相符。

3.4 温度传感性能

图 6a 为 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 样品在 303~573 K 温度范围内的上转换发射光谱图。由图可知, 随温度升高, 样品各发射带的位置和峰形均未发生变化, 在 548, 561 和 655 nm 处的上转换发光强度随温度升高均呈现上升趋势, 而 521 nm 处的上转换发光强度则先增后减。由图 6b 可知, 521 nm 处的绿光发射强度随温度升高先增大后减小, 在 423 K 处达到最大值, 而 548 nm 处的发光强度随温度升高不断减小。此外当温度大于 483 K 时, 521 nm 处的上转换发光强度明显高于 548 nm 处。521 和 548 nm 的上转换发光归因于 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级向基态的跃迁, 这是一对热耦合能级, 电子数布居服从玻尔兹曼分布定律, 根据该定律, 随着温度的升高, 热耦合能级中处于相对较高能级的电子数量会增加, 处于较低能级的电子数量会减少, 这解释了高温下 521 nm 处的发光强度高于 548 nm 处的原因。2 个热耦合能级($^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$)的粒子

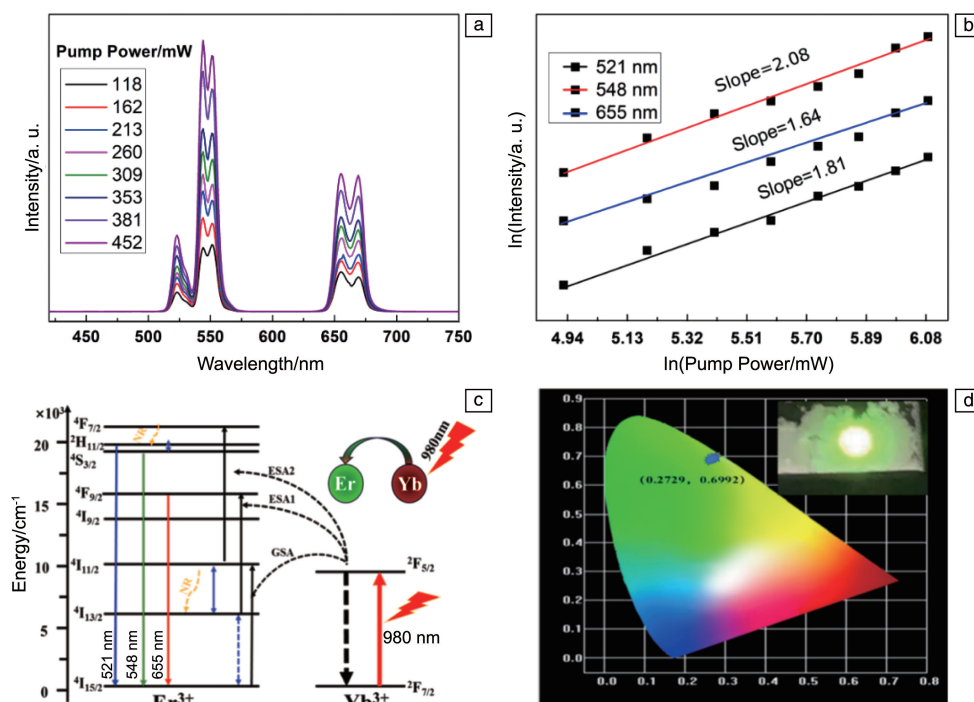


图 5 $K_3InF_6:Er^{3+}, Yb^{3+}$ 的上转换发射光谱与激发泵功率的关系 (a); $K_3InF_6:Er^{3+}, Yb^{3+}$ 在 521, 548 和 655 nm 处的上转换发射强度与泵浦功率的双对数关系图 (b); Er^{3+}/Yb^{3+} 的能级图和上转换发光机理 (c); $K_3InF_6:Er^{3+}, Yb^{3+}$ 的 CIE 色坐标图 (d)

Fig. 5 Up-conversion emission spectra of the $K_3InF_6:Er^{3+}, Yb^{3+}$ as a function of excitation pump power (a); the log-log diagrams of up-conversion emission intensity vs. pump power for $K_3InF_6:Er^{3+}, Yb^{3+}$ at 521, 548 and 655 nm (b); energy level diagram of Er^{3+}/Yb^{3+} and up-conversion mechanism (c); CIE coordinates of $K_3InF_6:Er^{3+}, Yb^{3+}$ (d)

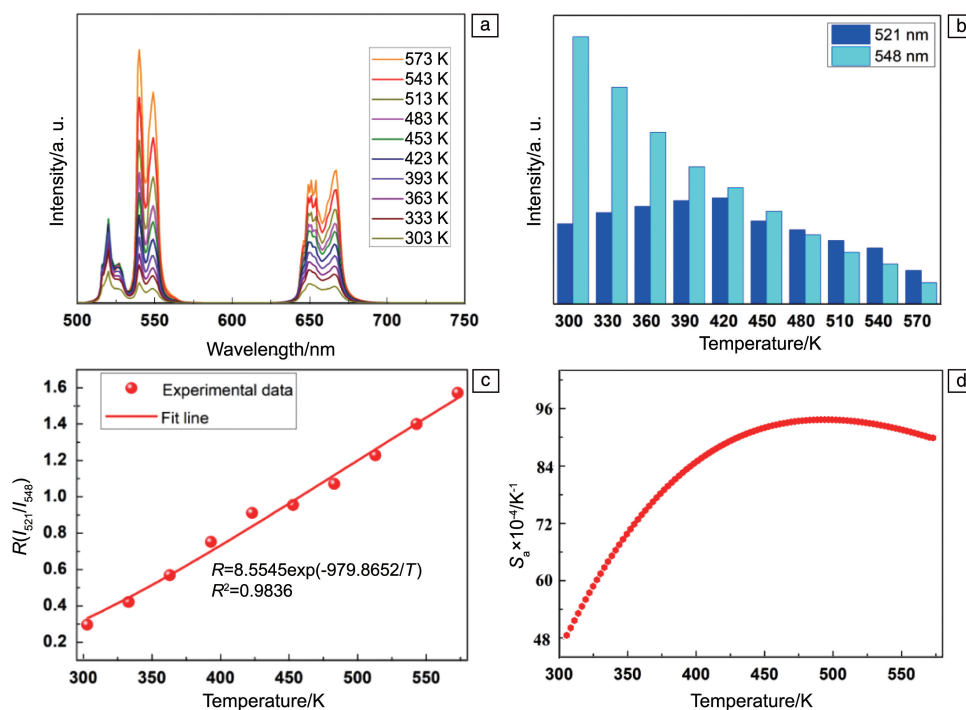


图 6 $K_3InF_6:Er^{3+}, Yb^{3+}$ 样品在 303~573 K 范围内的温度上转换发射光谱 (a); 在 521 和 548 nm 处, 发光强度随温度的变化关系 (b); 荧光强度比随温度变化关系 (c); 在 303~573 K 温度范围内的绝对灵敏度 (d)

Fig. 6 Temperature dependent up-conversion emission spectra in the range from 303 to 573 K (a); variation of luminescence intensity with temperature at 521 and 548 nm (b); variation of fluorescence intensity ratio with temperature (c); absolute sensitivity in the temperature range from 303 to 573 K (d) of $K_3InF_6:Er^{3+}, Yb^{3+}$ samples

布居过程满足玻尔兹曼分布规律, 所以采用 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级发射强度的比值来探究温度传感性能, 如式(1)所示^[24]:

$$\text{FIR} = \frac{I_{\text{H}}}{I_{\text{S}}} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_{\text{B}}T}\right) \quad (1)$$

其中, I_{H} 和 I_{S} 分别为高热耦合能级($^2\text{H}_{11/2}$)和低热耦合能级($^4\text{S}_{3/2}$)的发射荧光强度, ΔE 为 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级间隙, K_{B} 、 T 和 A 分别代表玻尔兹曼常数、绝对温度和常数。根据式(1)可拟合两个热耦合能级的 FIR 与温度的关系, 拟合曲线如图 6c 所示。随着温度从 303 增加到 573 K, 521 和 548 nm 的荧光强度呈线性增加。

在实际测温应用中, 温度传感器的绝对灵敏度是温度测量的重要参数, 在 FIR 型测温技术中, 绝对灵敏度 S_{a} 用式(2)进行计算^[25]:

$$S_{\text{a}} = \frac{d(\text{FIR})}{dT} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_{\text{B}}T}\right) \times \left(\frac{\Delta E}{K_{\text{B}}T^2}\right) \quad (2)$$

计算结果如图 6d 所示, 可以看出, 绝对灵敏度变化曲线先升后降, 在温度为 483 K 时绝对灵敏度达到最大值 $9.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。表 1 总结了一些典型的上转换发光材料的绝对灵敏度值, 并将它们与 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转换发光材料进行了比较, 由表 1 可知, $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转换发光材料的绝对灵敏度值处于较高水平, 表明 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转换发光材料在光学测温领域具有较高的应用价值。

表 1 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂上转换荧光温度传感特性参数

Table 1 Temperature sensing characteristics of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped up-conversion phosphors

Materials	Temperature range/K	Absolute sensitivity/ ($\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)	Ref.
$\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$	293~573	41	[26]
$\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Er}, \text{Yb}$	303~703	53	[27]
$\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	93~673	29	[28]
$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	303~573	68	[5]
$\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6:\text{Yb}^{3+}$	280~440	56	[29]
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	290~573	80	[30]
$\text{LuVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	100~500	67	[31]
$\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	303~573	95	This work

4 结 论

(1) 利用高温固相合成方法, 首次合成了具有双钙钛矿结构的 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光粉。X 射线衍射结果表明所有样品均为纯相立方晶系的双钙钛矿化合物。

(2) 根据发光强度和掺杂比例的关系, 确定了 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的最佳掺杂物质的量的比分别为 0.25 和 0.05。在 980 nm 的激光照射下, 该材料在 521 和 548 nm 激光激发下有较强的绿色发光, 在 655 nm 激光激发下有较弱的红色发光, 分别源自 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级的电子跃迁。

(3) 通过上转换荧光的强度与功率的关系, 进一步确认了 $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 发射的红、绿光均为双光子吸收过程。

(4) 此外, 基于荧光强度比技术在 303~573 K 温度范围内探究了合成样品的温度传感性能, 该样品在温度为 483 K 时取得的最大绝对灵敏度为 $9.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。所有结果表明, $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转换发光材料具有较高的温度传感性能, 在温度传感领域具有良好的应用前景。

参考文献 References

- [1] 周慧丽, 吴锋, 张志宏, 等. 发光学报[J], 2022, 43(2): 192-200.
ZHOU H L, WU F, ZHANG Z H, *et al.* Chinese Journal of Luminescence[J], 2022, 43(2): 192-200.
- [2] 尚云飞, 夏欣欣, 郝树伟, 等. 实验技术与管理[J], 2022, 39(12): 143-147.
SHANG Y F, XIA X X, HAO S W, *et al.* Experimental Technology and Management[J], 2022, 39(12): 143-147.
- [3] 缪菊红, 谢颖, 陈铭源. 中国稀土学报[J], 2022, 40(4): 602-608.
MIAO J H, XIE Y, CHEN M Y. Journal of Rare Earths[J], 2022, 40(4): 602-608.
- [4] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Journal of Applied Physics[J], 2003, 94(8): 4743-4756.
- [5] 金叶, 李坤, 罗旭, 等. 发光学报[J], 2021, 42(1): 91-97.
JIN Y, LI K, LUO X, *et al.* Chinese Journal of Luminescence[J], 2021, 42(1): 91-97.
- [6] 王洁琼, 杨森, 曹子君, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2014, 43(10): 2316-2320.
WANG J Q, YANG S, CAO Z J, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2014, 43(10): 2316-2320.
- [7] LI Y M, LI Y M, WANG R, *et al.* Mikrochimica Acta[J], 2018, 185(3): 197.
- [8] 张志宏, 周慧丽, 吴锋, 等. 发光学报[J], 2021, 42(12): 1872-1881.
ZHANG Z H, ZHOU H L, WU F, *et al.* Chinese Journal of Luminescence[J], 2021, 42(12): 1872-1881.
- [9] 简荣华, 庞涛. 中国稀土学报[J], 2018, 36(5): 533-540.
JIAN R H, PANG T. Journal of Rare Earths[J], 2018, 36(5): 533-540.
- [10] 彭跃红, 任韦舟, 邱建备, 等. 无机材料学报[J], 2020, 35(8): 902-908.

- PENG Y H, REN W Z, QIU J B, *et al.* Journal of Inorganic Materials [J], 2020, 35(8): 902–908.
- [11] 李敬远. 人工晶体学报[J], 2023, 52(2): 327–333.
- LI J Y. Journal of Synthetic Crystals[J], 2023, 52(2): 327–333.
- [12] 马春林, 周越, 马晨宇, 等. 人工晶体学报[J], 2021, 50(1): 138–142.
- MA C L, ZHOU Y, MA C Y, *et al.* Journal of Synthetic Crystals[J], 2021, 50(1): 138–142.
- [13] LIU S B, LIU S F, ZHOU M, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(59): 36935–36948.
- [14] 康春杨, 左显维, 韩根亮, 等. 功能材料[J], 2022, 53(9): 9091–9097.
- KANG C Y, ZUO X W, HAN G L, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2022, 53(9): 9091–9097.
- [15] 高伟, 孙泽煜, 邢宇, 等. 陕西师范大学学报(自然科学版)[J], 2022, 50(1): 67–74.
- GAO W, SUN Z Y, XING Y, *et al.* Journal of Shaanxi Normal University(Natural Science Edition)[J], 2022, 50(1): 67–74.
- [16] 李艳红, 臧国风, 马晶, 等. 发光学报[J], 2013, 34(8): 982–987.
- LI Y H, ZANG G F, MA J, *et al.* Chinese Journal of Luminescence [J], 2013, 34(8): 982–987.
- [17] ZHANG Z H, YU X C, XUE X Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 930: 167357.
- [18] WU S B, ZHAN S P, CHENG S B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 925: 166555.
- [19] JEEVARAJ M, SUDHAHAR S, NALLAMUTHU N, *et al.* Physica B: Condensed Matter[J], 2023, 653: 414679.
- [20] 普海琦, 万婧, 张茜, 等. 云南大学学报(自然科学版)[J], 2023, 45(1): 142–149.
- PU H Q, WAN J, ZHANG Q, *et al.* Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition)[J], 2023, 45(1): 142–149.
- [21] 彭皓, 杨方, 杜慧, 等. 分析化学[J], 2021, 49(7): 1106–1120.
- PENG H, YANG F, DU H, *et al.* Analytical Chemistry[J], 2021, 49(7): 1106–1120.
- [22] TONG Y, ZHANG W N, WEI R F, *et al.* Ceramics International[J], 2021, 47(2): 2600–2606.
- [23] 李晓晓, 李蕴乾, 汪欣, 等. 中国光学[J], 2019, 12(3): 596–605.
- LI X X, LI Y Q, WANG X, *et al.* Chinese Optics[J], 2019, 12(3): 596–605.
- [24] 刘国锋, 付作岭. 发光学报[J], 2017, 38(2): 133–138.
- LIU G F, FU Z L. Chinese Journal of Luminescence[J], 2017, 38(2): 133–138.
- [25] 钱佳赞, 万伟建, 钱丹蕾, 等. 湖州师范学院学报[J], 2017, 39(8): 15–21.
- QIAN J Y, WAN W J, QIAN D L, *et al.* Journal of Huzhou Normal University[J], 2017, 39(8): 15–21.
- [26] QI Y S, LI S, MIN Q H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 742: 497–503.
- [27] DU P, HUANG X Y, JAE S Y. Inorganic Chemistry Frontiers[J], 2017, 12: 1–4.
- [28] DU P, LUO L H, JAE S Y. RSC Advances[J], 2016, 6: 94539–94546.
- [29] WANG C, JIN M K, TANG J J, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2023, 263: 120132.
- [30] YANG A M, MI C, YU F, *et al.* Ceramics International[J], 2014, 40(7): 9875–9880.
- [31] WU J, CHENG X R, JIANG F C, *et al.* Physica B: Condensed Matter [J], 2019, 561: 97–102.

(编辑 费蒙飞)