

AgYb(MoO₄)₂: Er³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ 稀土 发光材料的水热合成及其温度传感性能^①

叶瑞, 胡珊珊, 杨骏

西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 为了提高 Ln³⁺ 离子的发射强度, Yb³⁺ 离子在上转换(up conversion, UC)系统中通常用作敏化剂, 在 980 nm 处有着广泛且强的吸收带. 作为含有 Yb³⁺ 的基体材料, AgYb(MoO₄)₂ 中的离子浓度更高, 因此掺杂离子的发射强度更强, 期待可以获得更好的温度敏感性. 采用 Er³⁺ 掺杂后获得的材料的温度敏感性在 473 K 时达到 0.013 3 K⁻¹, 对比于相同条件下合成的 NaY(MoO₄)₂ 材料, 其温度敏感性更高. 并且 Ho³⁺ 和 Tm³⁺ 的共同掺杂还可以用来进行合成白光发射, 即通过共掺杂 Tm³⁺ 后获得蓝光部分(¹G₄-³H₆), 再通过 Ho³⁺ 的掺杂获得红光(⁵F₅-⁵I₈)和绿光(⁵F₄, ⁵S₂-⁵I₈)部分, 混合这 3 种颜色的光就可以得到白光发射.

关键词: 稀土发光材料; 能量传递; 上转换; 白光; 温度敏感性

中图分类号: O644.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2022)11-0001-09

Hydrothermal Synthesis and Temperature Sensitivity of AgYb(MoO₄)₂:Er³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ Rare Earth Luminescent Materials

YE Rui, HU Shanshan, YANG Jun

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: In order to improve the emission intensity of Ln³⁺ ions, Yb³⁺ ions are usually used as sensitizers in up-conversion (UC) systems with extensive and strong absorption bands at 980 nm. As the matrix material containing Yb³⁺, the ion concentration in AgYb(MoO₄)₂ is higher, so the emission intensity of doped ions is stronger, and it is expected to obtain better temperature sensitivity. In this paper, the temperature sensitivity of the material obtained by doping Er³⁺ reached 0.013 3 K⁻¹ at 473K. Compared with NaY(MoO₄)₂ synthesized under the same conditions, the temperature sensitivity of AgYb(MoO₄)₂ was higher. In addition, the co-doping of Ho³⁺ and Tm³⁺ can also be used for the synthesis of white light emission, that is, the blue part (¹G₄-³H₆) obtained by co-doping Tm³⁺, and the red part (⁵F₅-⁵I₈) and green part (⁵F₄, ⁵S₂-⁵I₈) obtained by doping Ho³⁺. Mixing these three colors of light gives white light emission.

Key words: rare earth luminescent materials; energy transfer; up conversion; white light; temperature sensitivity

① 收稿日期: 2021-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(52172154), 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-msxmX0332).

作者简介: 叶瑞, 硕士研究生, 主要从事无机稀土发光材料的研究.

通信作者: 杨骏, 博士, 教授, 硕士研究生导师.

为了探究稀土上转换(up conversion, UC)发光材料对于温度敏感性材料的适用性,将在红外光区吸收截面大的 Yb^{3+} 引入发光基质材料中^[1-2],与一价的银离子和钼酸盐以及引入的稀土离子组成稀土双钼酸盐基质材料^[3].该材料区别于传统的氟化物,具有高稳定性、结构多元性和较好的光致发光性能^[4-5],被作为功能材料用于固态照明、固态激光以及光学材料的潜在候选材料^[6-8].引入 Yb^{3+} 离子可以进一步扩大激活离子在红外光区域的吸收截面,进而提高发光强度和温度敏感因子^[9-15].可调光源和白光光源已经引起了广泛的关注,近年来,由于其作为纳米荧光粉/固态荧光粉在三维显示、发光二极管及新兴的生物学成像/标记领域中的应用^[15-18],可调光源特别是白光光源已经引起了广泛的关注.稀土离子掺杂中的多色白光发射材料通过非线性 UC 过程展示了其独特之处,与染料和量子点相比,它的优点是低热量、效果好、转换效率高、反 stokes 位移大、发射带窄、光稳定性好^[16-17].在所有稀土离子中, Ho^{3+} 由于具有丰富的能级结构,可以作为活性离子获得红色和绿色 UC 发光, Tm^{3+} 通常在红外激光激励下,可以输出蓝色可见光,其特征吸收峰高,结构高度对称,而 Yb^{3+} 因其特殊的能量结构和较长的激发态衰变寿命^[18]而被当作增感剂来提高荧光效率.因此,有可能实现白色发光.目前还没有有关 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 掺杂 Ho^{3+} , Tm^{3+} 用于白光发射的研究.本研究采用简单的水热法,合成了 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 基质材料以及 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ 荧光粉,其最佳掺杂质量分数为 0.7%.在最佳质量分数的基础上继续探究样品的温度敏感性.使用不同添加剂调节 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 基质的形貌,探究不同形貌样品的荧光性质.通过调节双掺杂 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 的比例得到 UC 白光发射.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:电子天平(TE124S),离心机(TDL-5C),电热鼓风干燥箱(DHG-9245A),磁力加热搅拌器(HJ-6),马弗炉(SXL-1200C).这 5 种仪器的厂家分别是赛多利斯科学仪器有限公司(北京),菲希尔分析仪器有限公司(上海),齐欣科学仪器有限公司(上海),在易晨仪器制造有限公司(金坛),钜晶精密仪器制造有限公司(上海).

实验试剂:稀土(Er, Ho, Tm, Yb)氧化物(广利高新技术材料有限公司),纯度为 99.99%;PVP(阿拉丁公司),分析纯;甘氨酸(成都市科龙化工试剂厂),纯度为 99.0%;L-谷氨酸和尿素(麦克林试剂公司),纯度为 99.5%;钼酸铵(天津市瑞金特化学品有限公司),含量不少于 99%;硝酸银(成都市科隆化学有限公司),属于分析纯.

1.2 水热合成 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ UC 发光材料

采用水热法以合成 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 基质材料为例.将购买得到的硝酸银固体,配置成 1 mol/L 的溶液以方便取用,把相应的稀土氧化物溶解在硝酸溶液中,也配置成 1 mol/L 的溶液.采用先加入阳离子搅拌均匀、然后再加入一定量的阴离子钼酸铵的方式将混合物用 50 mL 的烧杯进行前驱体溶液的均匀混合,混合后将其放入相应的聚四氟乙烯内衬中,再在高压反应釜中进行反应,反应温度为 200 °C,反应时间为 24 h.在反应完成后进行洗涤和干燥.

对于有添加剂参与的反应仅仅需要将添加剂在阳离子之前加入,并且在加入添加剂之后,待添加剂完全溶解再进行下一个步骤,此举是为了保证在加入添加剂的过程中,使反应在一个相对均匀的溶液环境中进行.

2 实验结果与讨论

2.1 结构和形貌

改变加入的钼酸铵的量,分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 mmol,得到不同的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 样品,将其进行 XRD 测试,得到的衍射图样见图 1.当钼酸铵的量为 0.5 mmol 时,对比于标准卡片出现了(112), (204), (116)等一些 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 的主峰,同时也存在很多杂峰.继续增加钼酸铵的用量,当用量达到 1.5 mmol 的时候,此时样品对比于标准卡片是完全吻合的.得到了纯相的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体,此后继续增加钼酸铵的量到 3.0 mmol,得到的样品已经不是 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$.因此在此后的实验中,钼酸铵的用量

都采用 1.5 mmol. 用量太少和过多都会导致无法合成纯相的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 样品.

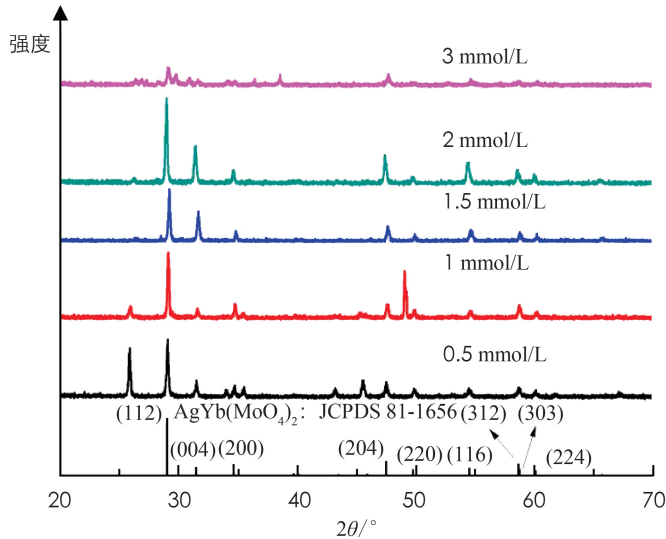


图 1 不同量的钼酸铵辅助下合成的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 样品的 XRD 衍射图谱

相应地, 可以从图 2 中观察到样品形貌的变化, a, b, c 分别对应的是不同钼酸铵用量的样品形貌图, 其中 a 图是钼酸铵用量较少(0.5 mmol)的时候, 此时样品呈现出没有规则形貌的固体颗粒, 且聚集在一起; 当钼酸铵的用量为 1.5 mmol 的时候, 得到的是类似于饼状的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体; 继续增加钼酸铵用量时, 得到的样品表面出现了一些没有规则形貌的固体颗粒. 这与 XRD 结果是相匹配的, 钼酸铵的用量不仅会对样品的纯度造成影响, 还会对其形貌产生影响.

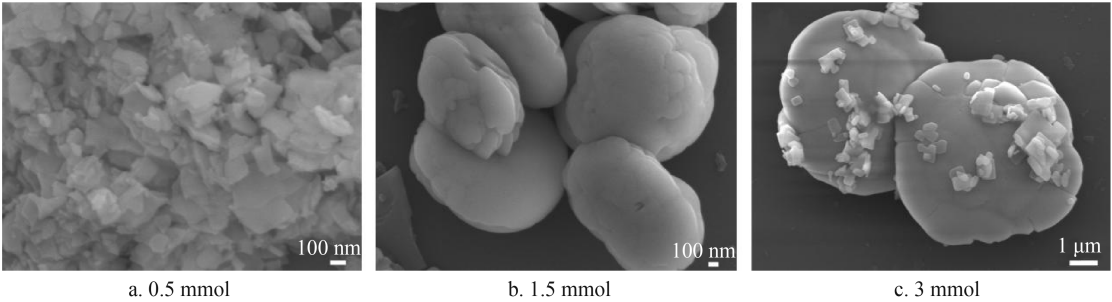


图 2 不同量的钼酸铵辅助下合成的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 样品的 SEM 衍射图样

样品的大小和形貌对发光也有一定的影响, 因此这里采用 PVP、尿素和甘氨酸这 3 种添加剂对样品的形貌进行调控, 得到的样品的 XRD 衍射图样和形貌图见图 3, 样品的形貌都为饼状, 但是随着添加剂种类的改变, 得到的样品尺寸发生了变化. 对比于 XRD 图, 可以得到, 衍射峰从上到下, 峰的位置并没有发生大的改变, 但是强度逐渐变大, 并且半峰宽逐渐变小, 这说明样品的大小发生了改变. 从 SEM 图中可以看出, 在同样的放大倍数下得到的样品的大小呈现从大到小, 减小的趋势. 这也反过来和 XRD 图谱相吻合, 此后将探究在此体系中形貌对上转换发光强度的影响. 不同的添加剂所包含的活性基团不同, 在水热反应的过程中也会对样品形貌的形成产生影响, 影响成核速度和生长速度.

在调节添加剂种类的同时, 紧接着采用相同添加剂的不同用量来调节样品的形貌(图 4), 从 SEM 图中可以看出, 在柠檬酸(citric acid, CA)用量少于等于 0.10 g 时, 得到的形貌都为饼状并且在同一放大倍数下的图片中的饼状颗粒此时是最大的, 继续增加 CA 的用量, 发现得到的饼状颗粒变小, 并且周围出现了很多的长方形规则形貌. 继续增加 CA 的用量, 发现饼状的颗粒逐渐变小, 图 4e 中有些位置出现空洞, 图 4f 中的饼状颗粒变得更小. 而长方形形貌在 CA 的作用下开始占据优势地位, 并且其大小开始改变, 逐渐变大, 从一个形貌慢慢过渡到另外一个形貌. 从 XRD 图中可以看出(004)晶面的位置峰的位置没有改变, 但是强度发生了改变.

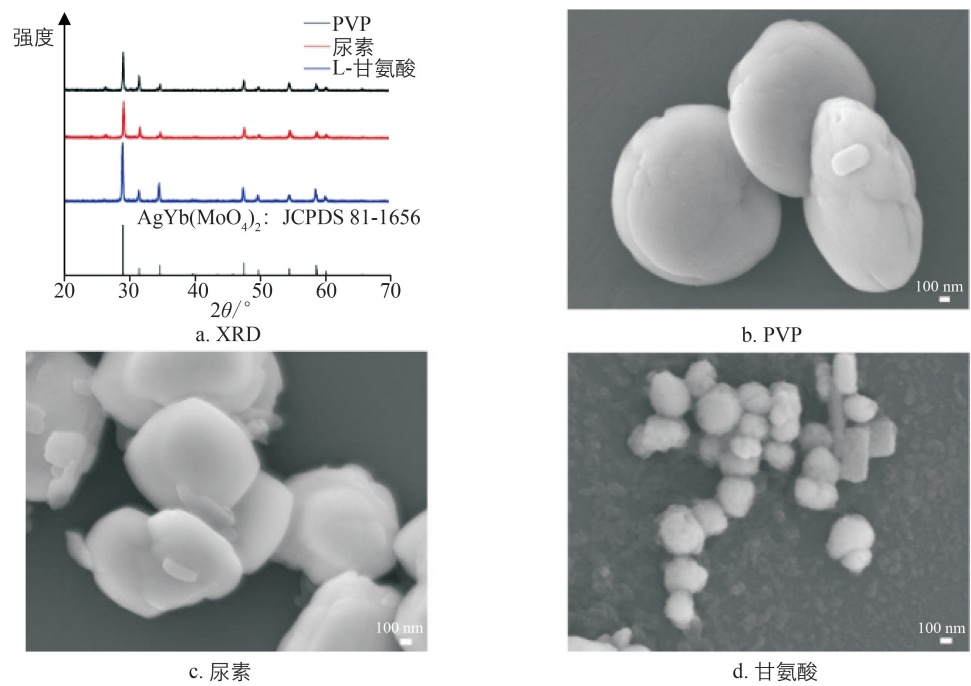


图 3 不同添加剂的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 样品的 XRD 衍射图样和 SEM 衍射图样

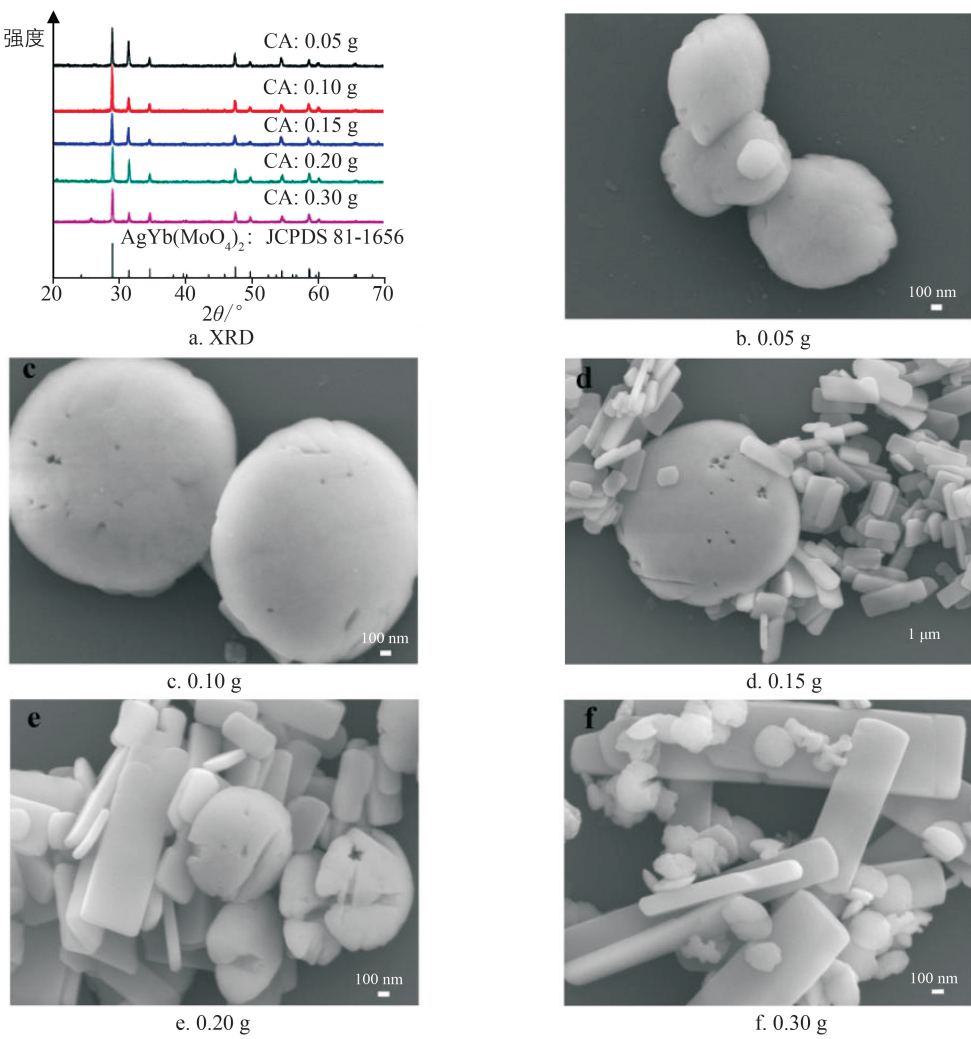


图 4 相同添加剂的不同用量辅助的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 样品的 XRD 衍射图样和 SEM 衍射图样

2.2 UC 发光性质

图 5 是样品在没有任何添加剂的情况下得到的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体, 通过掺杂不同质量分数的 Er^{3+} 得到不同发光强度的发绿光的 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的 UCL 光谱. 在 980 nm 的激光器激发下, 得到了从 250 ~ 700 nm 的发射光谱, 其中相应的发射峰位置, 对应于 Er^{3+} 的特征发射峰. 随着掺杂质量分数的不断增加, 从 0.1% 到 0.7%, 样品的发光强度达到最大, 继续增加样品的掺杂质量分数到 1.1%, 得到的样品的发光强度随着掺杂质量分数的增加逐渐变小, 因为随着掺杂质量分数的增加样品出现了猝灭. 由此得到最佳的掺杂质量分数为 0.7%. 测试得到的样品 XRD 结果和标准卡片相一致, 掺杂 Er^{3+} 后样品发绿光, 证明稀土离子成功掺杂进入了晶格中.

同理, 采用相同的方法进行 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 的掺杂, 使用同一个质量分数梯度, 其中 Ho^{3+} 得到和 Er^{3+} 相同的最佳质量分数为 0.7%, Tm^{3+} 的最佳掺杂质量分数为 1%. 同样采用 980 nm 的激光器进行激发, 得到的发射光谱, 有着不同的峰位置, 这些峰位置对应于 Ho^{3+} (图 6a) 和 Tm^{3+} (图 6b) 的特征发射峰.

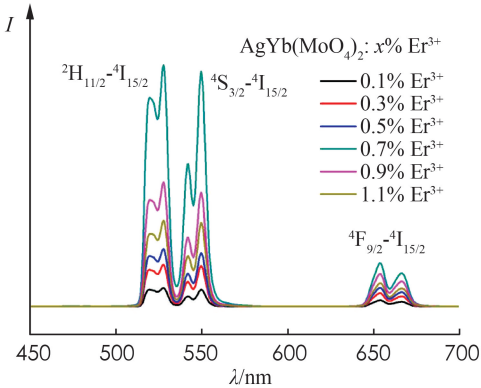


图 5 不同 Er^{3+} 掺杂质量分数的 UCL 光谱

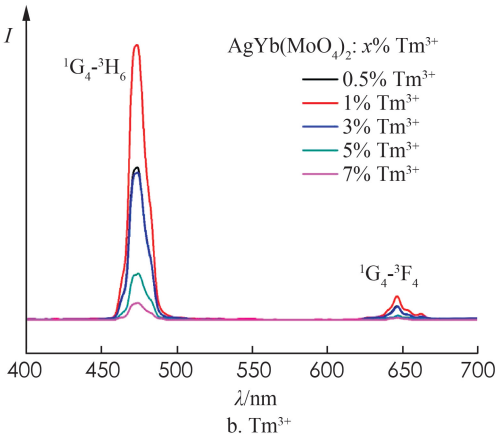
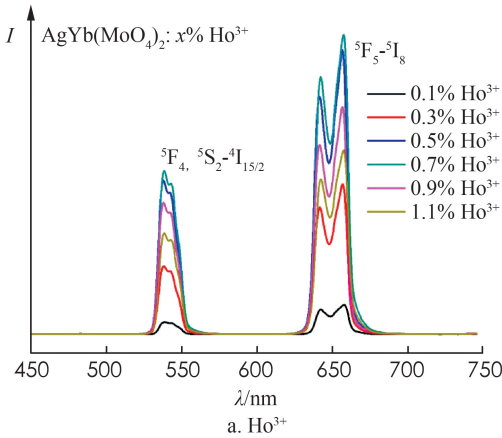


图 6 不同 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 掺杂质量分数的 UCL 光谱

发光强度会受到一些因素的影响, 纳米材料的发光会因为特殊的尺寸效应, 使得发光变得容易猝灭, 通常尺寸越小的样品发光就会越弱. 而微米级的样品也会有尺寸效应, 一般来说, 尺寸越大则样品的发光就越强. 图 7 是通过改变添加剂的种类来调节样品掺杂 Er^{3+} 时候的发光强度, 采用同样的方式进行合成, 只是在加入蒸馏水之后再加入定量的不同添加剂: 甘氨酸、PVP 和尿素进行搅拌, 搅拌至完全澄清后再按照相同的步骤进行各种离子的加入, 装釜, 高温高压反应得到样品 (图 7), 可以观察到样品的发光强度从强到弱依次是: PVP、尿素、甘氨酸. 这样的发光强度变化对应于样品的形貌变化, 由此可见样品的发光强度会受到添加剂种类的影响.

继续探究添加剂对样品发光强度的影响, 采用不同质量但相同种类的添加剂进行反应, 加入添加剂合成样品的过程相同. 图 8 中给出样品在 980 nm 的激光下产生的发光强度变化, 随着添加剂量的改变, 柠檬酸的量从 0.05 g 增加到 0.3 g, 发光强度也随之发生变化, 添加剂的量到 0.1 g 时, 此时的发光强度是最大的, 继续增加添加剂的量, 发光强度不断减弱. 由此可知, 适宜的添加剂的量对样品的发光有促进作用. 对应于形貌可以发现, 当添加量为 0.1 g 时, 对应的样品形貌为扁球形, 继续增加添加剂的量之后, 样品的形貌慢慢由扁球形变成了不同大小的长方形, 此时样品的发光强度也逐渐变小. 说明样品的形貌对于发光强度也会有影响. 球形颗粒形貌有利于样品的发光, 且颗粒的越大发光强度越强.

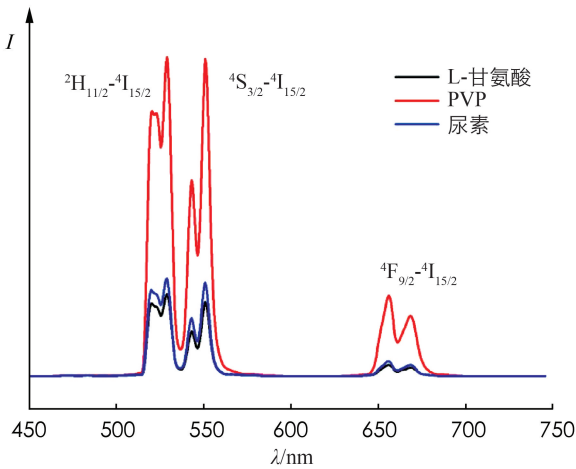


图 7 不同添加剂种类下的 UCL 光谱

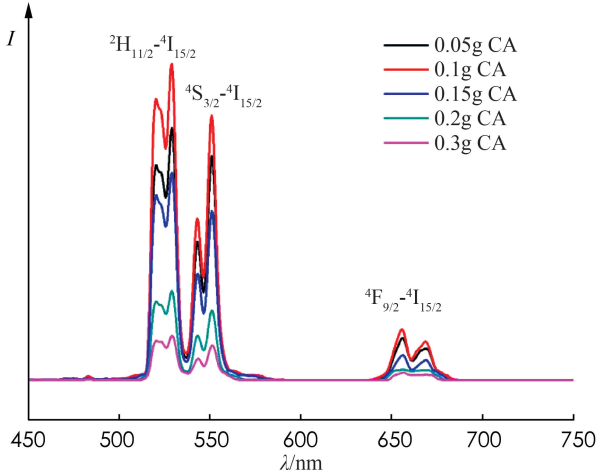


图 8 不同 CIT 添加剂量的 UCL 光谱

2.3 白光发射

如图 9a 所示, 是样品双掺杂之后的 UC 发光图谱, 掺杂 0.7% Ho^{3+} , 1.5% Tm^{3+} 的时候可以同时观察到两种离子的特征发射, 如图 9a 中标出的能级跃迁对应的发射强度说明, 此时样品 650 nm 左右的绿光很强, 属于 Ho^{3+} 的特征发射, 对应的 CIE 色坐标图中的点是 a 点 (0.309 5, 0.351 3), 处在偏绿光的位置. 从前面的研究可以知道样品掺杂 0.7% 的 Ho^{3+} 的时候对应的发光强度是最强的. 因此我们尝试减少 Ho^{3+} 离子的掺杂量, 如图 9b 所示掺杂量变成 0.3% 的时候, Ho^{3+} 离子的特征发射的相对强度变低, 而此时 Tm^{3+} 离子的特征发射增强使得蓝光部分有了提升, 此处虽然 Tm^{3+} 离子的浓度有所降低, 但是通过上面的研究得到 Tm^{3+} 离子的最佳发射是掺杂质量分数为 1% 的时候. 进一步说明蓝光部分的提升. 接着可以在 CIE 色坐标图上观察到通过调节之后坐标位置处于白光区域, 得到了白色发光的样品, 对应的坐标为 (0.3393, 0.342), 非常接近标准的白光坐标 (0.33, 0.33)^[19].

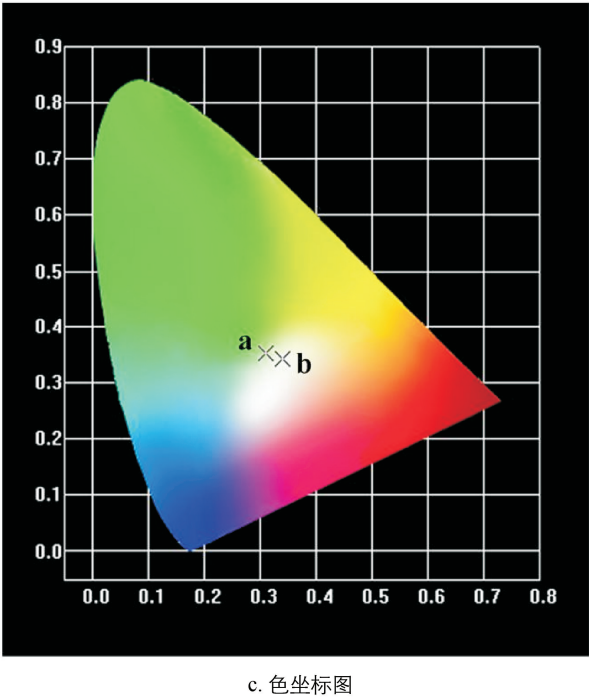
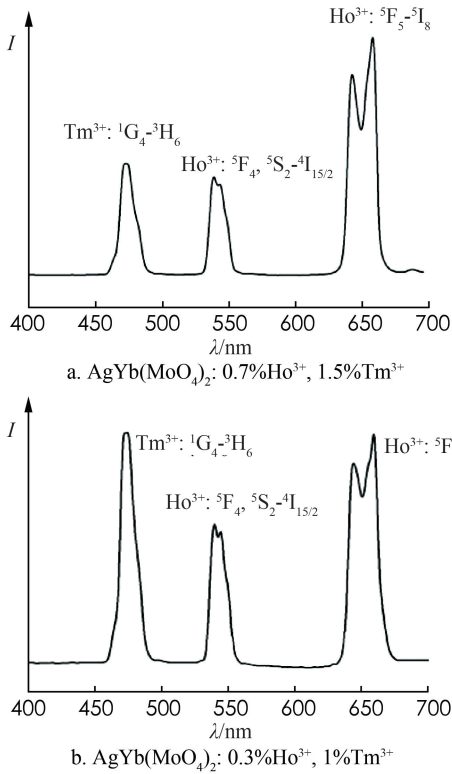


图 9 UCL 光谱和色坐标图

2.4 温度敏感性质

对样品进行温度敏感测试, 使用的样品为发光强度最佳的样品, 掺杂质量分数为 0.7% Er^{3+} . 改变温度范围为 323~573 K, 分别间隔 15 K 测试一个数据点, 由于升温仪器在室温 25 °C 进行一次测试之后, 仅仅只能在 50 °C 的时候取第二次数据, 所以第二次数据点和第一次数据点的温度间隔为 25 K, 其余间隔都为 15 K. 在不同的温度下得到不同强度的 UC 发光图谱. 从图 10 的温度强度图, 可以清楚地观察到随着温度的不断升高, 样品的发光强度有了明显的变化. 其中 Er^{3+} 的特征发射中 $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$ (绿光发射 1) 跃迁对应的发射峰强度呈现出一个先升高后降低的趋势, 而 $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ (绿光发射 2) 跃迁对应的发射峰强度呈现一直减小的趋势, 由于这样的关系存在, 使得其强度比与温度呈现出线性相关, 并且对温度敏感. 位于 650 nm 的 $^2\text{F}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的强度随着温度也有着一定的变化总体呈现出减小的趋势. 拟合荧光强度比和温度之间的关系可以得到一支曲线.

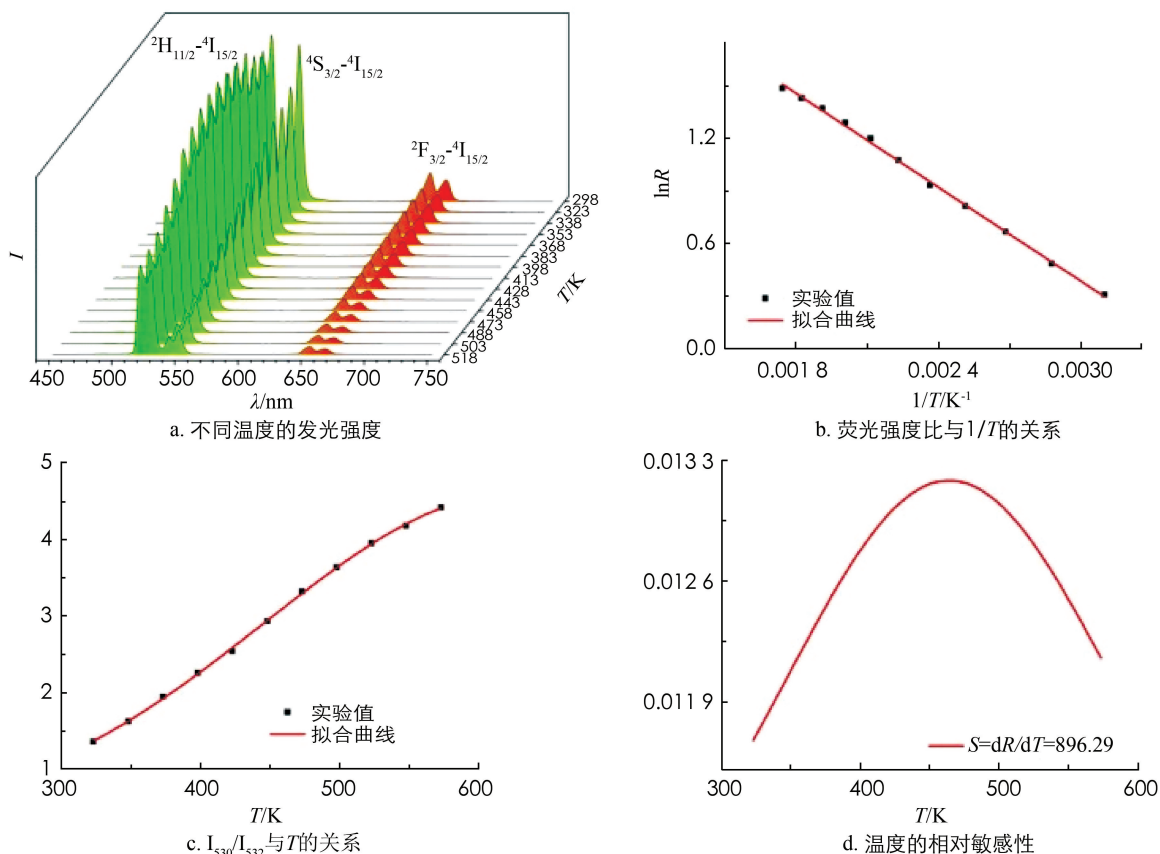


图 10 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2: \text{Er}^{3+}$ 微晶的温度敏感性

为了研究 Er^{3+} 掺杂 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的光学温度传感行为, 图 10 中给出了在 980 nm 激发下, 随着温度从 300 K 增加到 518 K 时的绿色 UC 发射光谱. 可以观察到, 绿色 UC 的发射带位置没有改变, 但两个带的发射强度都对温度有显著的依赖性. 从图中可以看出, $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 的转变强度随着温度的升高而增大又减小, 而 $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 的转变强度随着温度的升高而减小. 这两个波段的 UC 发射强度的变化也可以从两个波段 (I_{330}/I_{552}) 与温度的强度比图中看出, 如 c 图所示. 随着温度的升高, 相对强度比急剧增加. $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级较小的能极差是导致强度比发生变化的主要因素 (大约 800 cm^{-1}), 这使得 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级可以轻松地通过热运动重新分布到 $^4\text{S}_{3/2}$, 这导致了 $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁发射强度的改变. 根据玻尔兹曼分布理论, $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两个热耦合能级的发射强度比 (FIR) 可表示为^[20]:

$$FIR = \frac{I_1}{I_2} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

其中: ΔE 为两个能级之间的能量差, k 是玻尔兹曼常数, C 是常数, T 是绝对温度. 根据这个方程, 绘制 $FIR(I_{330}/I_{552})$ 的对数与绝对温度的反比 ($1/T$) 的图, 以及 $FIR(I_{330}/I_{552})$ 和绝对温度的图 (图 10b 所示). 实

验数据与直线拟合良好,斜率和截距分别为 896.29 和 3.07.为了更好地理解温度传感性能,研究传感灵敏度(S)是很重要的,它可以通过公式来估计^[21]:

$$S = \frac{dR}{dT} = R \left(\frac{-\Delta E}{kT_2} \right) \quad (2)$$

根据(2)式,可以计算 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2: 0.7\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的灵敏度.从灵敏度曲线上看,灵敏度呈先上升再降低的趋势,在温度为 473 K 达到最大值为 0.0133 K^{-1} .大于 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的温度敏感因子 0.0097 K^{-1} ,可以看出 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2: 0.7\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的这种光学温度传感特性与之前报道的其他掺杂稀土的材料,包括氧化物、氟化物和玻璃不同.其温度敏感因子在较高的温度下相对较低,处于适宜温度时候的温度敏感性最高.因此, $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2: 0.7\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉是一种较好的光学传感器材料,温度范围宽,传感器灵敏度高.值得注意的是,根据 FIR 技术,强度比也取决于泵功率.较高的激发功率可能会增加 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两个热耦合能级的强度比,从而产生更高的灵敏度.因此,如果对泵功率进行优化,效果会更好.结果表明, $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 是一种很好的 UC 荧光粉基质. $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2: 0.7\% \text{Er}^{3+}$ 具有良好的化学和物理稳定性以及高发光效率,可广泛应用于显示器件和高灵敏度温度传感器.

3 结论

通过水热法合成了 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 基质材料,在合成过程中不添加任何的添加剂进行辅助,可直接合成 $\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2$ 微晶材料.进一步通过不同类型的添加剂(PVP, L-甘氨酸,尿素),以及不同量的添加剂($0.05 \sim 0.3 \text{ g CIT}$)进行样品形貌的调控,得到了不同形貌的样品,改变添加剂时得到的是类似的椭球形貌的不同大小的样品,而通过改变 CIT 的量,观察到了样品从椭球形貌过渡到片状形貌的演变过程,得出当椭球形形貌占主要地位且椭球最大的时候测得相应的发光强度最强的结论.进一步探究了质量分数主导的发光强度的改变,通过改变 Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} 的质量分数,得到了最优的质量分数.测得最佳的 Er^{3+} 质量分数为 0.7% ,在此基础上继续探究 Er^{3+} 的热耦合能级的温度敏感性,得到的材料在温度敏感性为 0.0133 K^{-1} .在调节 Ho^{3+} , Tm^{3+} 的基础上得到 UC 白光发射,其色坐标为(0.339 3, 0.342),非常接近标准的白光坐标(0.33, 0.33).探究得到的基质材料既能作为一个很好的温度敏感性材料,又能作为一个白光发射的有力备选材料.

参考文献:

- [1] 毛旖旎,杨骏.水热合成 $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的形貌及其上转换发光性能的探究[J].聊城大学学报(自然科学版),2020,33(2): 68-72.
- [2] 刘玉莲,毛旖旎,杨骏.关于 $[\text{CaY}]\text{F}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的水热合成、上转换发光性质及温度传感能力的探究[J].聊城大学学报(自然科学版),2020,33(4): 39-44.
- [3] LI M J, YANG Z W, REN Y T, et al. Reversible Modulated Upconversion Luminescence of $\text{MoO}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Thermochromic Phosphor for Switching Devices[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(10): 6950-6958.
- [4] MAO Y N, JIANG L, XIAN P F, et al. Hydrothermal Synthesis and Tunable Up-Conversion White Luminescence Properties of $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Ho) Crystals[J]. CrystEngComm, 2020, 22(19): 3361-3370.
- [5] 叶瑞,杨骏.水热合成 $\text{Sr}_2\text{LaF}_7: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ce-Tb}, \text{Ce-Dy}$) 荧光材料[J].聊城大学学报(自然科学版),2021,34(4): 37-42.
- [6] 尚芳红,黄玉明,李丽,等.流动注射化学发光法快速测定染料木素[J].西南师范大学学报(自然科学版),2007,32(2): 41-44.
- [7] 夏文鹏,江莉,胡珊珊.镧系离子掺杂的 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2$ 上转换荧光粉的形貌调控及其温敏性研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2020,33(5): 60-65.
- [8] SETLUR A A, RADKOV E V, HENDERSON C S, et al. Energy-Efficient, High-Color-Rendering LED Lamps Using Oxyfluoride and Fluoride Phosphors[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(13): 4076-4082.
- [9] 江莉,杨骏.关于水热合成 $\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 荧光粉的上转换白光研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2021,34(5): 21-26.
- [10] 李雪,程正富,伏春平,等.传感器多孔电极材料原子振动随温度变化规律研究[J].西南师范大学学报(自然科学版),

2021, 46(9): 57-64.

[11] MOROZOV V A, RASKINA M V, LAZORYAK B I, et al. Crystal Structure and Luminescent Properties of $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Sm}$) Red Phosphors [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(24): 7124-7136.

[12] 毛旂旒, 胡珊珊. 基于 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递的荧光粉多色发光性能的研究 [J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(3): 51-56.

[13] 刘玉莲, 毛旂旒, 杨骏. 组装哑铃形纳米粒子为超粒子 [J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(6): 76-81.

[14] 陆娟, 毛旂旒, 杨骏. Cu_{2-x}Se -AIPH 纳米材料的合成及体外抗癌性能研究 [J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2021, 34(1): 55-61.

[15] PAN Y, GUO N, WANG L, et al. Ratiometric Optical Thermometry in Lanthanide-Doped Molybdate Phosphors via Construction of Diverse Charge-Transfer Bands [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2020, 2(10): 3426-3435.

[16] PUSHPENDRA, KUNCHALA R K, KALIA R, et al. Excitation Dependent Visible and NIR Photoluminescence Properties of Er^{3+} , Yb^{3+} Co-Doped $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ Nanomaterials [J]. RSC Advances, 2020, 10(25): 14525-14530.

[17] XU H L, LIU R, ZHANG S Q, et al. Scandium Molybdate Microstructures with Tunable Phase and Morphology: Microwave Synthesis, Theoretical Calculations, and Photoluminescence Properties [J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(4): 2491-2500.

[18] SHI X F, MOLOKEEV M S, WANG X J, et al. Crystal Structure of $\text{NaLuW}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and down/Upconversion Luminescence of the Derived $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}/\text{Ln}$ Phosphors ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(17): 10791-10801.

[19] XING L L, YANG W Q, MA D C, et al. White-Light Manipulation in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -Doped LiNbO_3 Single Crystals through Transition Metal Mn^{2+} Ion Doping [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 714: 1-5.

[20] PERRELLA R V, DE SOUSA FILHO P C. High-Sensitivity Dual UV/NIR-Excited Luminescence Thermometry by Rare Earth Vanadate Nanoparticles [J]. Dalton Transactions (Cambridge, England; 2003), 2020, 49(3): 911-922.

[21] RAN W G, NOH H M, PARK S H, et al. Application of Thermally Coupled Energy Levels in Er^{3+} Doped CdMoO_4 Phosphors: Enhanced Solid-State Lighting and Non-Contact Thermometry [J]. Materials Research Bulletin, 2019, 117: 63-71.

责任编辑 潘春燕