



深能级氧空位助力超强反热猝灭发光

梁宇森, 孙聆东*, 董浩, 严纯华*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: sun@pku.edu.cn; yan@pku.edu.cn

Deep-defect oxygen vacancy enables unparalleled luminescence anti-thermal quenching

Yusen Liang, Ling-Dong Sun*, Hao Dong & Chun-Hua Yan*

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding authors, E-mail: sun@pku.edu.cn; yan@pku.edu.cn

doi: [10.1360/CSB-2025-5620](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5620)

发光二极管、激光器及光学传感器等发光器件运行时均伴随着热量产生, 导致器件的温度升高. 升温会加剧发光材料晶格振动, 提高声子能量, 使激发态能量以多声子辅助的非辐射弛豫方式耗散, 造成发光强度急剧下降, 这一现象被称为发光热猝灭(luminescence thermal quenching)^[1]. 热猝灭问题严重制约了发光器件在高温下的工作稳定性与使用寿命. 为提高发光器件工作的稳定性, 发展具有零热猝灭甚至反热猝灭特性的发光材料至关重要.

热猝灭的主要原因是非辐射弛豫, 若能有效降低非辐射弛豫概率, 或引入温度依赖的能量补偿机制, 则可实现零热猝灭发光, 甚至进一步利用升温来提高发光强度, 即实现反热猝灭发光(luminescence anti-thermal quenching). 目前, 已有多种策略被用于提升发光材料的热稳定性. 例如, 利用具有负热膨胀特性的基质, 如正交相Yb₂W₃O₁₂^[2]和Sc₂(MoO₄)₃^[3]等, 在温度升高时晶胞收缩, 敏化离子与发光离子间的距离缩短, 从而增强能量传递效率, 补偿了热猝灭引起的能量损失. 还可利用核壳结构纳米颗粒, 核层与壳层分别为热膨胀系数相反的基质, 升高温度时提高晶格应力, 抑制多声子非辐射弛豫, 同样可实现发光增强^[4]. 此外, 在晶体内部引入特定缺陷, 可构建能量存储和释放通道. 温度升高时, 缺陷可将捕获的能量释放并传递至发光中心, 亦可补偿热猝灭损耗, 实现零热猝灭乃至反热猝灭发光^[5]. 然而, 这些策略大多依赖于特定的基质体系, 目前可供选择的反热猝灭发光材料种类仍十分有限, 能够稳定工作的温度不高, 限制了其广泛应用.

近期, 南京工业大学黄岭教授团队与合作者在 *Angewandte Chemie International Edition* 上报道了一类具有优异反热猝灭发光性能的稀土掺杂磷酸钐(ScPO₄)材料^[6]. 该工作在ScPO₄基质中首次发现并证实了一种深能级氧空位(V_O)的能级与Er³⁺的发光能级匹配. 深能级 V_O 在常温下可捕获并存储能量, 并在高温下将能量释放并回传至发光中心Er³⁺, 从而补偿热猝灭造成的能量损失, 实现显著的反热猝灭发光效应. 正磷酸盐基质通常具备由P-O键构成的致密刚性框架, 因而熔点高, 热稳定性优异, 是理想的发光基质. 然而, 传统正磷酸盐中缺陷能级较浅, 与发光中心的近红外或可见光发射能级的间隙较大, 难以有效用于反热猝灭发光. 在该工作中, 研究者发现ScPO₄晶格中存在一种深能级的氧空位 V_O . 在基质的禁带内形成三个缺陷能级(图1(a)). 其中最低的能级与Er³⁺的绿光(⁴S_{3/2})和红光(⁴F_{9/2})能级匹配, 为 $V_O \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量回传提供基础. 根据Kröger-Vink方程, V_O 的浓度与退火气氛中氧气分压的平方根成反比, 这意味着可通过改变退火条件精确调控 V_O 的浓度, 进而调节其发光温度依赖特性.

他们首先测量了ScPO₄:Er在不同波长(490、524、653、980 nm)激发下, 其下迁移发光(1532 nm, ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2})的热稳定性. 在293~843 K的温度区间内, 发光强度随温度升高持续增加, 这表明多种激发路径均能借助 $V_O \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量回传实现反热猝灭发光. 同样, 在980和1532 nm激发下, 其上转换发光(对应²H_{11/2}/⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}、⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}的绿光和红光)在298~1073 K范围内均显著增强, 最高增强倍数超过160倍(图1

引用格式: 梁宇森, 孙聆东, 董浩, 等. 深能级氧空位助力超强反热猝灭发光. 科学通报, 2025, 70: 5759–5761

Liang Y, Sun L-D, Dong H, et al. Deep-defect oxygen vacancy enables unparalleled luminescence anti-thermal quenching (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 5759–5761, doi: [10.1360/CSB-2025-5620](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5620)

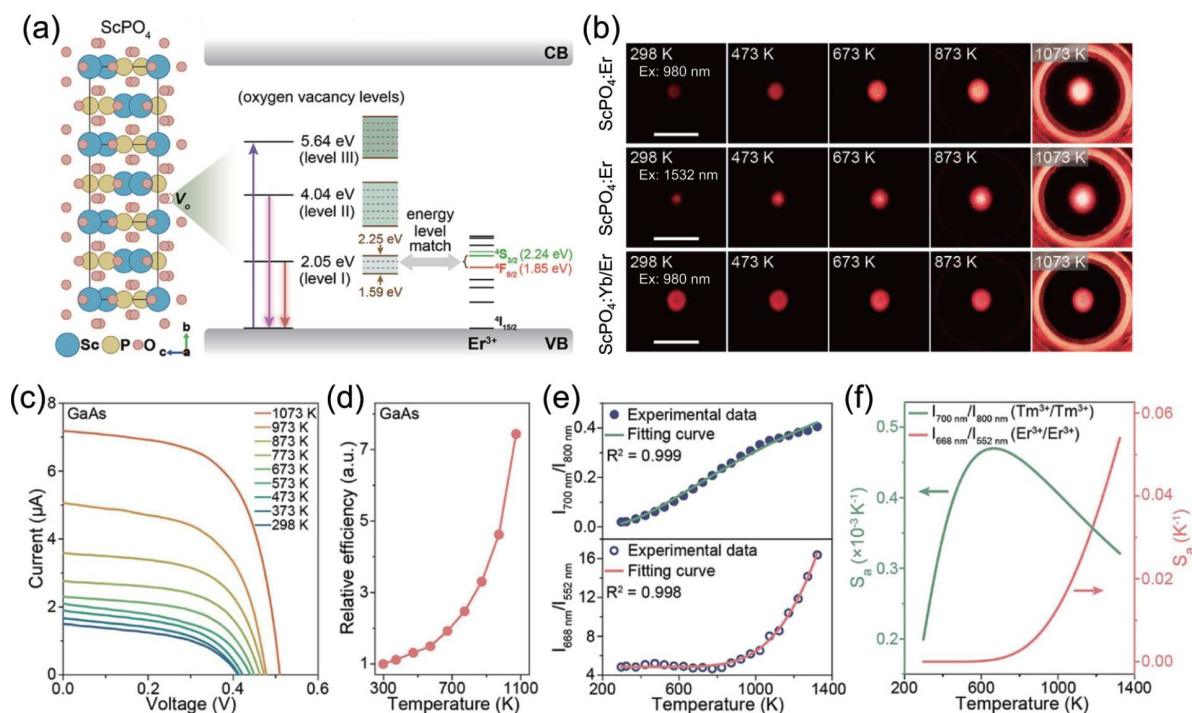


图 1 超强反热猝灭发光的稀土掺杂磷酸钪^[6]. (a) 由深能级氧空位介导的反热猝灭发光机理; (b) 不同掺杂离子/激发波长下发光强度随温度的变化; (c, d) 热光伏器件性能的温度依赖特性: I - V 曲线(c)、相对能量转换效率(d); (e, f) 双模态光学温度计测温的(e)机理及(f)灵敏度随温度变化曲线

Figure 1 Rare-earth-doped ScPO_4 with super-strong anti-thermal quenching luminescence^[6]. (a) Mechanism of the anti-thermal quenching luminescence mediated by deep-defect oxygen vacancies. (b) Temperature dependence of luminescence for different dopants and excitation wavelengths. (c, d) Temperature-dependent performance of the thermophotovoltaic device: (c) I - V curves, and (d) relative energy conversion efficiency. (e, f) Performance: (e) operational principle of the dual-mode optical thermometer, and (f) calculated temperature-dependent sensitivity

(b)). 为进一步提高激发光的吸收效率, 引入了 Yb^{3+} 作为敏化离子(掺杂浓度8 mol%). 得益于 Yb^{3+} 更大的吸收截面和高达81%的 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递效率, $\text{ScPO}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ 在室温下的上转换发光强度达到 Er^{3+} 单掺杂样品的122倍, 且同样表现出优异的反热猝灭发光特性, 尽管高温下最大增强倍数降至12倍.

为明确 V_{O} 的关键作用, 通过调控退火气氛获得不同 V_{O} 浓度的样品. 结果表明, 低 V_{O} 浓度样品在室温下具有更高的发光强度, 但其反热猝灭发光增强幅度较小; 而高 V_{O} 浓度样品则表现出更显著的温度增强, 这直接证实了 V_{O} 在反热猝灭过程中的核心功能. 此外, 通过速率方程模型对各能级的布居过程进行模拟, 他们发现温度低于573 K时发光强度基本保持稳定, 而当温度超过573 K后, 发光强度开始显著上升. 这一结果与实验观测相符, 表明573 K是热猝灭效应与 $V_{\text{O}} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递补偿达到平衡的临界点. 值得注意的是, 这种反热猝灭效应还可通过能量传递至其他稀土发光离子(如 Tm^{3+} 、 Nd^{3+}). 在 $\text{ScPO}_4:\text{Er}/\text{Tm}$ 和 $\text{ScPO}_4:\text{Er}/\text{Nd}$ 体系中, 它们的发光能级 $^3\text{F}_{2,3}^4\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$ 、 $^4\text{F}_{7/2}^4\text{F}_{5/2}(\text{Nd}^{3+})$ 与 $^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ 接近, 通过 Er^{3+} 敏化, 在298~1073 K范围内同样实现了 Tm^{3+} 和

Nd^{3+} 特征上转换发光增强, 证明了该策略的可扩展性.

基于 ScPO_4 基质材料出色的反热猝灭性能, 研究者进一步探究了其应用潜力. 在热光伏器件中, 将 $\text{ScPO}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ 与GaAs光伏电池集成, 由于GaAs自身对980 nm激发光几乎无吸收, 器件的输出电流主要来源于材料上转换产生的可见光(图1(c)). 随着温度升高, $\text{ScPO}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ 上转换发光强度显著增加, 器件在1073 K时的能量转换效率达到室温下的7.4倍(图1(d)). 同时, 材料对温度的高敏感性使其可用于构建高性能光学温度计. 在 $\text{ScPO}_4:\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$ 化合物中, Tm^{3+} 的700与800 nm发射强度比率在298~1323 K范围内变化灵敏, 在665 K时绝对灵敏度达到 $4.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; 而 Er^{3+} 的668与552 nm发射强度比率在800~1323 K范围表现出更高的灵敏度, 在1323 K时可达 $5.4 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ (图1(e, f)). 利用 Tm^{3+} 在低温区、 Er^{3+} 在高温区的灵敏度优势, 作者构建了一种双模式光学温度计, 实现了从室温至1323 K超宽范围内的灵敏测温, 为高温工业过程, 如催化、冶金等的原位温度监测提供了新工具.

综上所述, 黄岭教授团队与合作者发现 ScPO_4 基质中深能级缺陷的氧空位可作为高效的能量存储和回传中心, 其与 Er^{3+} 发光能级完美匹配使得材料在高温下能够通过 $V_{\text{O}} \rightarrow \text{Er}^{3+}$

能量转移补偿热猝灭损耗, 实现显著的反热猝灭发光, 工作温度高达1323 K. 该效应在不同激发波长及多种离子共掺体系(如Yb/Er、Er/Tm、Er/Nd)中均得到验证, 展现出良好的普

适性与可调性. 这种高性能的反热猝灭材料在热光伏转换与超宽温区光学测温方面展现出重要应用潜力, 为开发新一代高温稳定发光材料与器件提供了新思路.

参考文献

- 1 Qin X, Liu X, Huang W, et al. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects. *Chem Rev*, 2017, 117: 4488–4527
- 2 Zou H, Yang X, Chen B, et al. Thermal enhancement of upconversion by negative lattice expansion in orthorhombic $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17255–17259
- 3 Liao J, Wang M, Lin F, et al. Thermally boosted upconversion and downshifting luminescence in $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Yb/Er}$ with two-dimensional negative thermal expansion. *Nat Commun*, 2022, 13: 2090
- 4 Wang Y, Rui J, Song H, et al. Antithermal quenching upconversion luminescence via suppressed multiphonon relaxation in positive/negative thermal expansion core/shell $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Ho@ScF}_3$ nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 6530–6535
- 5 Kim Y H, Arunkumar P, Kim B Y, et al. A zero-thermal-quenching phosphor. *Nat Mater*, 2017, 16: 543–550
- 6 Song H, Wang H, Zhou J, et al. A novel oxygen vacancy in $\text{ScPO}_4\text{:Er}$ for luminescence anti-thermal quenching. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202510707