

甘肃省大学生创新创业训练计划

项目申报表

(创新训练项目)



推荐学校 : 西北师范大学 (盖章)

项目名称 : 新型 Sc(V, P)O₄: Ln₃₊发光材料发光性能的调控与温敏机制研究

所属一级学科名称: 物理学类

项目负责人 : 赵娟

联系电话 : 18893707378

指导教师 : 韩丽丽

联系电话 : 18293192118

申报日期 : 2019年4月25日

甘肃省教育厅 制

项目名称		新型 Sc(V, P)O ₄ : Ln ³⁺ 发光材料发光性能的调控与温敏机制研究					
项目所属一级学科		物理学					
项目实施时间		起始时间： 2019 年 5 月 完成时间： 2020 年 5 月					
项目简介 (100字以内)	无论是在快速发展的科学领域还是在人们的日常生活中，对温度的测量与精度要求可以说是无处不在，荧光温度传感器以其自身独特的优势可以解决目前测温领域面临的问题，而荧光温敏材料是荧光温度传感器的核心组成。本项目欲设计开发一种新型 Sc(V, P)O ₄ : Ln ³⁺ 发光材料，采用软化学制备方法致力于基于稀土离子高灵敏光学跃迁的结构探针设计、光物理现象及荧光温敏特性研究。						
申请人或申请团队		姓名	年级	学号	所在院系/专业	联系电话	E-mail
	主持人	赵娟	2017 级	2017720 10126	物理与电子工程学院物理学	18893707 378	2726919003@qq.com
	成员	王玉江	2018 级	2018710 10125	计算机科学与工程学院计算机科学与技术师范班	17339918 835	19470270@qq.com
		赵阳阳	2017 级	2017720 10130	物理与电子工程学院物理学	13369341 973	1874021394@qq.com
		王欣彤	2017 级	2017720 10118	物理与电子工程学院物理学	18293803 846	956410072@qq.com
		范悦宁	2018 级	2018720 10206	物理与电子工程学院物理学	18394855 506	1821050334@qq.com
指导教师		第一指导教师	姓名	韩丽丽		单位	西北师范大学物电学院
	年龄	32		专业技术职务	副教授		
	主要成果		从事稀土无机发光材料及其功能复合材料的研究，至今主持国家自然科学基金 1 项、甘肃省自然科学基金 1 项、博士后面上项目 1 项、甘肃省高等学校科研项目 1 项，在 Chemical Engineering Journal, Nanoscale 等学术刊物发表论文 30 余篇。指导本科生创新团队“镧光工作室”，学术作品获得 2017 年本科生“挑战杯”甘肃赛区二等奖，个人被评为“优秀指导教师”。				

一、申请理由（包括自身具备的知识条件、自己的特长、兴趣、已有的实践创新成果等）

作为一名大二的物理学本科生，在学习物理学专业课知识的基础上想要进一步探索物理学神秘的世界，同时因为自己对物理学实验有着浓厚的兴趣，想通过实验和理论结合的方式提升自己的专业能力，同时为自己以后的研究生学习奠定一点基础，现已在韩丽丽老师和团队学长学姐的指导和带领下进行过一些荧光材料相关研究的学习，以第5作者身份发表SCI二区论文两篇，在2017-2018学年度学习中获西北师范大学综合三等奖学金、“董守义”杯篮球赛“优秀运动员”称号、西北师范大学“优秀社员”称号、西北师范大学家教服务中心“卓越家教”荣誉称号。

二、项目方案

具体内容包括：

1、项目研究背景（国内外的研究现状及研究意义、项目已有的基础，与本项目有关的研究积累和已取得的成绩，已具备的条件，尚缺少的条件及方法等）

1.1 国内外的研究现状及研究意义

温度是一个基本的热力学状态参数，其测量在工业生产、科学研究、生命医学乃至人们的日常生活中都占据着极其重要的地位。最早期的温度传感器是基于液体或者是金属材料的热胀冷缩原理制成的，这种温度传感器至今仍然保持着非常广泛的应用。后来人们基于塞贝克效应发明了热电偶温度传感器，紧接着出现了半导体温度传感器、电容温度传感器、热噪声温度传感器等新温度传感技术。在科技迅速发展的今天，随着人们在温度的控制和测量上所面临的环境变的更加复杂，在很多情况下，传统温度传感器已经无法满足测量需求，例如，在强腐蚀性、强电磁干扰等严苛环境下的测温，快速移动物体的测温等；同时，一般传统温度传感器由于尺寸的限制，基本上只能满足微米以上尺度范围的温度测量，难以适应当今纳米科技及生物医学领域对测温所提出的新要求。因此，发展能够适应各种严苛环境和突破空间局限，并具有高精度和快速响应的温度传感器具有非常重要的现实意义。

基于温度与荧光材料的荧光强度比或荧光寿命间依赖关系的光学温度传感器具有可靠性高、绝缘性能好、抗干扰能力强、重复性好、响应速度快等诸多优点，有效地实现了接触或非接触、实时监控等情况下的测量需求，是一种有广阔应用前景的测温技术，目前如何进一步提高荧光温度传感器的测量精度和稳定性是拓展其在军事、生命科学等领域广泛应用的重要因素，而作为其核心组成的荧光体的光学温敏特性是决定传感器最终性能优劣的关键，国内在这方面的研究明显滞后于欧美日等发达国家，尤其还存在着一些专利上的壁垒，严重阻碍了我国荧光温敏技术的发展，因此探寻和开发一种有自主知识产权的随温度变化荧光特性敏感的荧光体，具有现实的紧迫性和重要的实际意义。

在众多用于荧光温度传感器的测温材料中，稀土离子和过渡金属离子掺杂的无机荧光材料因其优异的发光性质、无毒或毒性较低、稳定性好等特点，在光学温度传感器的研究中体现出了显著的优越性，目前主要分为单能级荧光强度、荧光峰位移动、荧光寿命以及荧光强度比这几种技术^[8]。荧光强度比（FIR）测温技术，这种设计方案由于是两个发射光强度的比值，具有受到外界干扰小，抗激发功率噪声能力强等特点，

虽然存在着后续电路要求复杂的一些问题，但依然是荧光测温技术的研究焦点，包括单激活中心的热耦合、激活中心与基质的相互作用、多激活中心间的能量转移、多声子作用等多种形态。1990 年，Berthou^[2]等人改进了荧光寿命型和单能级荧光强度型温度传感器，第一次提出了基于 FIR 光温传感的优异性，并第一次报道了稀土离子 Er³⁺掺杂氟化物微晶玻璃的光学测温方式，发现该材料在低温时的温度测量效果比较精确。1994 年，Maurice^[3]等人研究了 Er³⁺离子和 Yb³⁺离子掺杂的石英光纤的光温传感性质，拟合了 Er³⁺离子不同能级发射光的荧光强度比随温度变化的规律，实验结果得出，该材料在 300K 到 800K 温度内的精度和灵敏度都比较高。1999 年，Dos Santos^[4]等人研究了硫化物玻璃 Ga₂S₃:La₂O₃ 掺杂 Er³⁺离子和 Yb³⁺离子的光温传感特性，测量了从室温到 500K 范围内的温度传感数据，测量精度达到了 0.3K。2003 年，Wade^[5]等人系统的探究了 Pr³⁺、Er³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Dy³⁺、Yb³⁺等稀土离子的热耦合能级，评价了这些稀土离子用于荧光温敏材料的可能性。2007 年，Dong 等人研究了 Er³⁺离子和 Yb³⁺离子掺杂的 Al₂O₃ 的光温传感性质，在 295 到 973K 温度范围内，拟合了 523 和 545nm 两波长的发射光荧光强度比，研究了该材料在温度传感器方面的应用潜力。2012 年，Rakov 等人制备出了硅酸钇基荧光温敏材料，发现其在 300 到 600K 温度范围内具有良好的温度敏感性。2013 年，Rai 等人研究了 Eu³⁺、Er³⁺和 Yb³⁺掺杂的 Y₂O₃ 荧光材料的温敏特性。2015 年，Zheng^[6]等人成功制备了 Er³⁺离子和 Yb³⁺离子共掺杂的 β -NaLuF₄ 温敏材料，测量了从 303 到 523K 温度范围内的发射谱，分析了其能量传递机制，并拟合了荧光强度比曲线，结果表明该材料在低温区可以用于高精度的温度传感器。这些研究为荧光温敏材料在温度传感器上的应用提供了大量的实验数据。

稀土钒酸盐 Sc(V, P)O₄ 是一种良好的基质材料。当镧系离子被引入后，处于 VO₄³⁻ 基团激发态的电子很容易与镧系激活离子产生金属离子-金属离子的相互作用，最终产生镧系发光。一些研究发现，在不同的基质中 VO₄³⁻ 基团与不同的镧系离子间的相互作用随温度变化存在显著差异，这种现象为过渡金属有氧酸盐在荧光温敏材料上的应用提供了一种新的可能。最近几年人们已经开始关注这一类基质在荧光温度传感器方面的应用潜力，2016 年 Huang^[8]等制备了一种 Tb³⁺，Pr³⁺掺杂的 NaGd(MoO₄)₂，基于热猝灭激活能荧光强度比研究了其在 303-483K 温度范围内的光学特性变化规律，并通过位型坐标模型对电子跃迁的物理过程进行了详细的描述。2015 年 Savchuk^[9]报道了一种 Ho³⁺，Yb³⁺共掺杂的钨酸盐 KLu(WO₄)₂，研究了其在室温到 673K 范围内的温度分辨能力。2016 年 Mahata 研究了 Ho³⁺，Yb³⁺共掺杂的 YVO₄，结果表明其在 12-300K 温度范围内具有良好的温度分辨能力。这些研究表明过渡金属有氧盐类具有成为高分辨温敏材料的潜力，其自身对外来能量强烈的吸收能力及离子间的相互联系可能发挥了重要的作用。

因此，本项目选择物理化学性能稳定的稀土钒酸盐 Sc(V, P)O₄ 为研究主体，重点探讨基于热耦合荧光强度比和热猝灭激活能荧光强度比的荧光温敏特性，系统的分析这类基质材料的温度分辨能力，并结合目标材料自身的光磁特性，阐述其在医学成像、荧光温度传感器、光动力学治疗及药物输运等方面的功能应用，具有一定的实际和科学意义。

主要参考文献：

- [1] Tanner M G, Dyer S D, Baek Burm, Hadfield R H, Woo Nam S, High-resolution

single-mode fiber-optic distributed Raman sensor for absolute temperature measurement using superconducting nanowire single-photon detectors. [J] Appl. Phys. Lett., 2011, 99: 201110-1~201110-3.

- [2] Berthou H, Jørgensen C K, Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence. [J] Opt. lett., 1990, 15: 1100~1102.
- [3] Maurice E, Baxter G, Monnom G, Thermalization effects between upper levels of green fluorescence in Er-doped silica fibers. [J] Opt. lett., 1994, 19: 990~992.
- [4] Dos Santos P V, Gouveia E A, De Araujo M T, et al. Thermally induced threefold upconversion emission enhancement in nonresonant excited $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass. [J] Appl. Phys. Lett., 1999, 74: 3607~3609.
- [5] 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: 4743~4756.
- [6] Chen S, Sanjana N E, Zheng K, Genome-wide CRISPR screen in a mouse model of tumor growth and metastasis. [J] Cell, 2015, 160: 1246~1260.
- [7] Li T, Guo C F, Zhou S S, Duan C K, Yin M, Highly Sensitive Optical Thermometry of $\text{Yb}^{3+}\text{-}\text{Er}^{3+}$ Codoped $\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2$ Green Upconversion Phosphor. [J] J. Am. Ceram. Soc., 2015, 98: 2812~2816.
- [8] Gao Y, Huang F, Lin H, Zhou J C, Xu J, Wang Y S, A Novel Optical Thermometry Strategy Based on Diverse Thermal Response from Two Intervalence Charge Transfer States. [J] Adv. Funct. Mater., 2016, 26: 3139~3145.
- [9] Savchuk O A, Carvajal J J, Massons J, KLu(WO_4)₂: Ho-Yb Nanoparticles: A Versatile Material for Multiple Thermal Sensing Purposes by Luminescent Thermometry. [J] J. Phys. Chem. C, 2015, 119: 18546~18558.

1.2 项目已有的基础

1.2.1 理论研究基础

该项目以“镧光工作室”本科生创新团队为主要的执行者，团队目前主要从事光转换功能材料的结构解析和光学特性研究。 $\text{Sc}(\text{V}, \text{P})\text{O}_4$ 是一种有潜力应用于照明显示领域的发光材料，目前关于该材料为基质的发光材料我们已经进行了部分研究，主要包括多功能的形态可控的 ScPO_4 基纳米发光材料的制备及发光性能研究，通过合成条件的研究，现已掌握了该类材料形貌尺寸可控的合成手段；另外我们研究了 $\text{ScV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$: Dy^{3+} 纳米/亚微米荧光粉，详细研究了发光和热稳定性的增强效果及紫外光及阴极射线激发下材料的发光颜色可调的性质，评估了这些材料在照明和显示领域中具有潜在的应用价值。以上两部分工作为后续超灵敏跃迁稀土离子掺杂的 $\text{Sc}(\text{V}, \text{P})\text{O}_4$ 发光材料的荧光温敏特性研究奠定了理论与实践基础。

1.2.2 研究人员科学素质基础

该项目指导教师近九年一直从事稀土发光材料的研究，在稀土纳米材料的合成与性能研究方面具有扎实的理论基础。指导的团队经过近两年的自身积累，在人员方面已经具备了该研究方向必需的各专业完整的人才组合；在专业结合方面，拥有材料物理，物理学等紧密结合、相互补充的完整专业链，可以顺利开展和完成本研究方向的相关课题。

1.3 与本项目有关的研究积累和已取得的成绩

申请人在主攻研究方向上有良好的研究基础，并取得了突出的成就，目前已发表 SCI 论文近 30 篇，其中第一作者和通讯作者 10 余篇，一区 2 篇。主持国家自然科学基金、博士后面上项目一项、主持省级、厅级科研项目共 4 项。目前学生团队在稀土发光材料方向已经进行了基础知识的学习以及制备测试等手段的实训，现已取得优秀成绩：目前与该项目相关的创新团队共发表 SCI 一区论文 1 篇，SCI 二区论文 3 篇，西北师范大学学报（自然科学版）1 篇，兰州大学基地物理学报 1 篇；科技论文作品“ ScPO_4 微纳米荧光材料的可控合成、电子结构及其发光特性”在西北师范大学第十一届“挑战杯”大学生课外学术科技作品竞赛中获得“特等奖”，在第十一届“挑战杯”甘肃省大学生课外学术科技作品竞赛获二等奖；团队成员目前主持校级创新能力提升项目 1 项、主持或结项院级项目 3 项。

1.4 已具备的条件，尚缺少的条件及方法

项目依托西北师范大学物理与电子工程学院，所属凝聚态物理研究所，随着近年来平台建设进一步提高和完善，本项目所需的合成、表征与测试设备都基本具备，本课题组所在实验室拥有的与本项目相关的设备有：高通量微波消解/合成/萃取工作站（1 套）、静电纺丝操作箱（1 台）、手套箱（1 台）、不同温区高温箱式炉 5 台（小于 1750 度）、不同温区高温气氛炉 3 台（小于 1800 度）、（真空）干燥箱（5 台），另外还有水热釜、恒温搅拌器等多种小型仪器；表征、测试设备：XRD、吸收/漫反射测试系统、紫外光谱-量子效率测试系统、电化学工作站等；同时学校大型仪器平台拥有高分辨 SEM、TEM、XPS 等一些大型仪器，测试方便，这些条件为本项目的顺利展开提供了有利支撑。目前有关于该材料的制备合成条件均已具备，但有关材料的变温物相及变温荧光测试还需要进一步与外单位进行合作。

2、项目研究目标及主要内容

2.1 研究目标：

- 1) 获得 $\text{ScV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ 微纳米材料的制备条件，并制备出分散性较好的微纳米颗粒。
- 2) 研究反应温度、反应时间、pH、添加剂等对目标产物尺寸、形貌的影响，阐释传统/微波水热条件下 $\text{ScV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ 的生长机理。
- 3) 研究 Dy^{3+} 、 Er^{3+} - Yb^{3+} 、 Ho^{3+} - Yb^{3+} 、 Tm^{3+} - Yb^{3+} 等离子掺杂的 $\text{ScV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ 的发光性能，探讨发光过程中内在的物理过程。
- 4) 研究随温度变化过程中，发光强度的变化规律及温敏特性，并与发光性能对照。

2.2 研究内容：

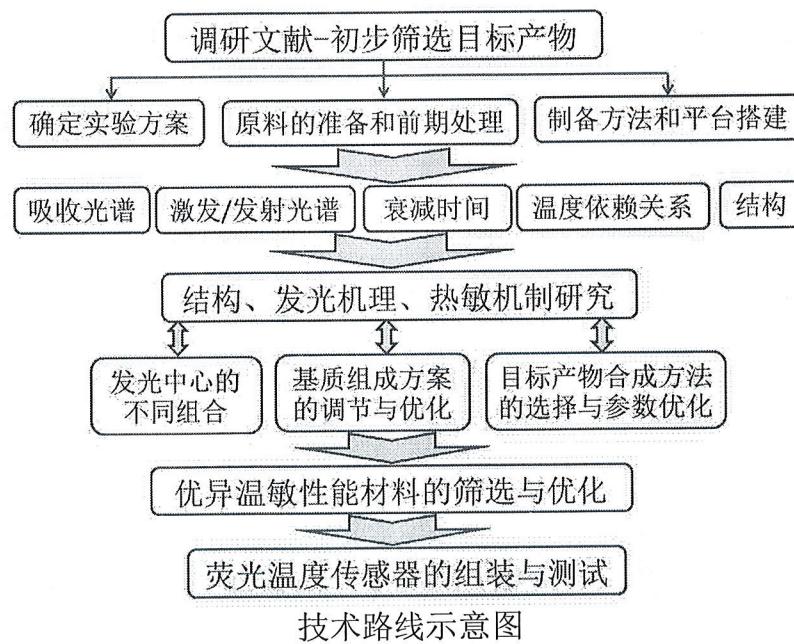
- 1) 制备微纳米尺寸且比表面积较大 $\text{ScV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ 材料是本项目的基本研究内容，通过改变原料浓度、反应时间、反应温度、pH、添加剂等实验参数来观测目标产物晶体结构、形貌及尺寸的变化，研究不同制备条件对纳米材料形成的影响，最终获得单分散 $\text{ScV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ 微纳米颗粒。
- 2) 对上述制备的微纳米材料进行不同稀土离子的掺杂。主要选取发光效率较高的 Dy^{3+} 、 Er^{3+} - Yb^{3+} 、 Ho^{3+} - Yb^{3+} 、 Tm^{3+} - Yb^{3+} 等，利用多光子能量传递实现 980nm 激发下的上转换发射以及 Dy^{3+} 的白光发射。通过 XRD、扫描透射电镜、光致发光、量子产率、衰减时间等测试手段研究其结构、形貌、发光过程中的基本物理过程，通过热猝灭测试研究其热衰退机制，评估其在荧光温敏传感器上的应用潜力。

3、项目创新特色概述

本项目针对目前温度传感器在人们生产、科学研究、军事等方面存在的精度不足、受环境局限等问题，着眼于荧光温度传感器的基础性、创新性探索，解决荧光温度传感器核心组成荧光温敏材料存在的种种功能缺陷及随温度变化过程中多能级电子跃迁的光物理机制不明晰等一系列问题，选择过渡金属有氧酸盐为研究主体，第一次对这一基质群中能够获得微纳米尺寸的材料进行分类与总结，对其合成方法、制备条件、晶体参数、形貌特征、光谱特性及衰减时间进行详细的数据收集，对照理论计算得到的能带结构、电子态密度等微结构信息，本课题的创新点：通过将选定激活中心有目的性的引入预期格位，依据单激活中心热耦合荧光强度比、多激活中心热猝灭激活能、荧光强度比及荧光寿命技术详细分析与总结所筛选和分类的基质材料的荧光温度分辨能力，并结合基质阴离子基团的中心离子与掺杂离子间的相互作用及这种作用与热敏发光间的联系，评价所选基质本身特性在提高荧光温敏能力中的重要性。

4、项目研究技术路线

本项目采用实验与理论相结合的研究思路，通过传统微波水（混合溶剂）热、静电纺丝、溶胶凝胶等软化学法制备目标产物，具体的技术路线图如下：



技术路线示意图

5、研究进度安排

(文献查阅):	2019	年	05	月至	2019	年	07	月
(实验方案设计及理论计算):	2019	年	07	月至	2019	年	08	月
(实验研究):	2019	年	09	月至	2019	年	10	月
(实验数据处理与分析):	2019	年	11	月至	2019	年	12	月
(撰写论文或研究报告):	2020	年	01	月至	2019	年	03	月
(结题和答辩):	2020	年	04	月至	2020	年	05	月
(论文发表):	2020	年	04	月至	2020	年	05	月

6、项目组成员分工

王玉江 材料的合成及数据分析
赵 娟 材料的合成及数据分析
王欣彤 资料的整理与材料的检测
赵阳阳 资料的整理与材料的检测
范悦宁 资料的整理与材料的检测

三、学校提供条件（包括项目开展所需的实验实训情况、配套经费、相关扶持政策等）

项目开展所需的实验平台由物理与电子工程学院凝聚态物理实验室提供，学校通过“创新能力提升计划”项目提供本科生创新能力实训的政策扶持，并支持一定的配套经费。

四、预期成果

在研期间，本项目确保在国内外方向相关的 SCI 学术期刊发表论文 1-2 篇，培养具有硕士研究生意向的本科生 4-6 名，参加挑战杯等学术论文竞赛 1 次。

五、经费预算

总经费（元）	30000	财政拨款（元）	25000	学校拨款（元）	5000
--------	-------	---------	-------	---------	------

注：总经费、财政拨款、学校拨款由学校按照有关规定核定数目进行填写

具体包括：

1、调研、差旅费；

本科生需通过学术网站搜索相关文献预算为 1000 元；学生需乘车至化物所、兰州大学等单位进行测试的交通费预算为 1000 元。该项支出共预算 2000 元。

2、用于项目研发的元器件、软硬件测试、小型硬件购置费等；

在本课题的实验过程需要特定的气氛保护，需购买氮气、氢气气瓶及配套保护设备以及反应釜等小型设备，预算 10000 万元；实验所需高纯度（4N 及以上）常规氧化物、含氧酸盐、卤化物的购置，预算 5000 万元；高纯度（4N 及以上）稀土化合物的购置，包括高纯稀土氧化物、高纯稀土卤化物或硝酸盐，预算 6000 万元；各种有机试剂、气氛管式炉用石英管、高纯气体、热电偶、刚玉坩埚，玛瑙研钵，离心管等等试验耗材，预算 5000 万元。该项支出共预算 26000 元。

3、资料购置、打印、复印、印刷等费用；

用于相关书籍购买，文献、各类申报书打印、复印等费用需 1000 元。

4、学生撰写与项目有关的论文版面费、申请专利费等。

主要用于发表期刊论文支付的版面费、专利的申请费及代理费等需支出 1000 元。

六、导师推荐意见

同意推荐

签名: 魏海豹

2019年4月28日

七、院系推荐意见

同意推荐

院系负责人签名: 魏海豹 学院盖章:



八、学校推荐意见:

同意推荐

学校负责人签名: 刘奎印 学校公章

2019年5月5日

注: 表格栏高不够可增加。