

基于 $\text{LiYF}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}$) 和 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ 双晶相玻璃陶瓷的荧光强度比温度传感特性

李心悦¹, 童宇正¹, 林继栋², 王少雄², 李世晨³, 陈大钦¹

(1. 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州 310018; 2. 福建师范大学物理与能源学院, 福州 350117;
3. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用熔融急冷法在母体玻璃中原位析出四方 LiYF_4 和立方 ZnAl_2O_4 两种纳米晶。结构和光谱表征表明 Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) 随玻璃原位晶化进入 LiYF_4 晶相, 而 Cr^{3+} 进入 ZnAl_2O_4 晶相中, 因此发光中心 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 实现空间隔离, 有效抑制其能量传递, 从而同时得到 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 的高效发光。此外, 利用 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 发光对温度的不同响应, 实现 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 的荧光强度比温度传感。在 377 nm 波长激发下, Tb^{3+} 和 Cr^{3+} 同时被有效激发, 并且 $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 和 $\text{Cr}^{3+}: ^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 能级跃迁强度比呈现出强烈的温度依赖特性, 测温相对灵敏度在 570 K 时达到最大值 $0.80\% \cdot \text{K}^{-1}$; 在 364 nm 波长激发下, Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 和 Cr^{3+} 离子的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 能级跃迁强度比随温度变化而剧烈变化, 测温相对灵敏度在 573 K 时达到最大值 $0.86\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。因此, 双晶相玻璃陶瓷可有效隔离 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 等不同发光中心, 同时实现高效发光, 有利于荧光强度比光学测温, 同时也拓展了玻璃陶瓷材料的应用。

关键词: 双晶相玻璃陶瓷; 荧光强度比; 光学温度传感; 纳米晶

中图分类号: O482.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0966-09

网络出版时间: 2022-03-21



Optical Thermometry Based on Fluorescence Intensity Ratio in Dual-Phases Glass Ceramics Containing $\text{LiYF}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}$) and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ Nanocrystals

LI Xinyue¹, TONG Yuzheng¹, LIN Jidong², WANG Shaoxiong², LI Shichen³, CHEN Daqin¹

(1. College of Materials & Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Dual-phases glass ceramics (GCs) containing $\text{LiYF}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ nanocrystals (NCs) were fabricated by a conventional melt-quenching method. The structural and spectrographic characterizations indicate that Ln^{3+} can be doped into LiYF_4 lattice and Cr^{3+} can be introduced into ZnAl_2O_4 lattice, respectively. In this regard, the luminescent centers are physically separated through a spatial isolation strategy, getting rid of adverse energy transfer processes. The dual-modal luminescence of Ln^{3+} and Cr^{3+} can be thus attained simultaneously. Also, optical thermometry based on the fluorescence intensity ratio (FIR) of $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ is performed. Under irradiation upon 377 nm, the FIR value for $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ and $\text{Cr}^{3+}: ^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ transitions varies acutely, with a maximal relative sensitivity of $0.80\% \cdot \text{K}^{-1}$ at 570 K. The FIR-based optical thermometry for $\text{Dy}^{3+}: ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ and $\text{Cr}^{3+}: ^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ transitions is carried out, with a maximal relative sensitivity of $0.86\% \cdot \text{K}^{-1}$ at 573 K. As a consequence, the dual-phases GCs can be an ideal medium for the spatial isolation of luminescent centers, suppressing an adverse energy transfer process and realizing an efficient dual-mode luminescence. This is beneficial to the application of FIR-based optical thermometry for GC materials.

Keywords: dual-phases glass ceramics; fluorescence intensity ratio; optical thermometry; nanocrystal

收稿日期: 2021-11-30。 修订日期: 2021-12-20。

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY22E020008); 国家自然科学基金(51802064, 51972060); 福建省自然科学基金(2020J02017)。

第一作者: 李心悦(1990—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 李世晨(1975—), 男, 硕士, 高级工程师;

陈大钦(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-30. Revised date: 2021-12-20.

First author: LI Xinyue (1990—), female, Ph. D., associate Professor.

E-mail: lixy@hdu.edu.cn

Correspondent author: LI Shichen(1975—), male, Master, Senior Engineer;

CHEN Daqin (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: quantumli73@gmail.com; dqchen@fjnu.edu.cn

温度是表示物体冷热程度的物理量。随着科技进步和社会发展, 对温度测量的响应速度和精确度均提出了更高更复杂的要求, 传统的接触式测温技术无法满足诸多特殊环境的测温需求, 如等离子体、微小电子元器件、射频或微波加热、化学反应、风洞、腐蚀环境等。新型光学温度传感是利用发光材料的某些光学特性, 如发光强度、发光峰值波长或半高宽、荧光强度比、荧光寿命等随温度单调变化的特性来测温^[1-10], 这种测温方式无需接触、响应速度快、灵敏度高、稳定性好, 可满足复杂环境的测温需求。其中, 荧光强度比测温技术是通过测量对温度响应不同的 2 个发射峰的比值, 它不受激发光功率波动、荧光损失等非温度因素影响, 被认为是最具应用潜力的光学测温技术^[11-15]。近年来, 基于稀土离子热耦合能级的荧光强度比测温技术被广泛研究, 如 Er^{3+} 的 ${}^2H_{1/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 能级、 Pr^{3+} 的 ${}^3P_0$ 和 ${}^3P_1$ 能级、 Nd^{3+} 的 ${}^4F_{7/2}$ 、 ${}^4F_{5/2}$ 和 ${}^4F_{3/2}$ 能级、 Dy^{3+} 的 ${}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2}$ 能级等^[16-19]。然而, 基于稀土离子热耦合能级的荧光强度比测温技术常常局限于热耦合能级的能级差 ΔE , 即当能级差 ΔE 较大时, 易发生“失耦”现象; 当能级差 ΔE 较小时, 测温灵敏度也较小, 并且光谱易重叠致使测量误差增大。此外, 由于稀土离子的能级对晶体场不敏感, 无法通过调节热耦合能级的能级差来打破这种局限。在这种情况下, 科研人员把关注的目光投向了不同发光中心的荧光强度比测温技术, 它不受限于发光中心的跃迁能级差, 有望成为更灵活的测温方式。王元生等研究了基于 Tb^{3+} 和 Pr^{3+} 的荧光强度比, 测温灵敏度可达 $2.05\% \cdot \text{K}^{-1}$ ^[20]。Wang 等利用 Bi^{3+} 和 Eu^{3+} 的荧光强度比的温度特性进行测温, 最大相对灵敏度可达 $1.17\% \cdot \text{K}^{-1}$ ^[21]。因此, 基于不同发光中心的荧光强度比测温是一条切实可行的技术路线^[22-23]。

众所周知, 镧系离子(Ln^{3+} , 如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等)和过渡族金属离子(TM, 如 Cr^{3+} 、 Mn^{4+} 等)是 2 类高效的发光中心, 然而它们却具有完全不同的温度依赖发光特性。TM 离子, 电子构型为 $3d^n$, $3d$ 轨道上的电子裸露在外, 其能级跃迁受晶体场影响较大; 并且由于激发态与基态能级存在交叉点, 电子受晶格振动影响, 极易从激发态无辐射跃迁至基态, 发生热猝灭^[23]。另一方面, Ln^{3+} , 电子构型为 $4f^n$, 受外层 $5s^2$ 和 $5p^6$ 电子的屏蔽作用, 其能级跃迁受晶体场影响较小; 并且激发态与基态能级无交叉点, 不易发生热猝灭^[23]。因此, 利用 TM 离子与 Ln^{3+} 的能级跃迁对温度的不同响应, Ln^{3+}/TM 的荧光强度比

随温度单调变化, 可用于荧光强度比测温, 有望取得较好的测温灵敏度。

此外, 用于光学温度传感的发光基质材料也至关重要。低声子能量的氟化物有利于 Ln^{3+} 的发光, 而强晶体场强度的氧化物则有利于 TM 离子的发光。遗憾的是, 当发光中心 Ln^{3+} 和 TM 离子同时处于同一基质材料中时, 很难同时实现 Ln^{3+} 和 TM 离子的高效发光。这是因为, Ln^{3+} 和 TM 离子丰富的能级和匹配的能级差导致能量传递, 致使发光猝灭。因此, 寻找可同时实现 Ln^{3+} 和 TM 的双模高效发光的光学温度传感材料仍然是一个艰巨的挑战。玻璃陶瓷是一种在母体玻璃中析出纳米晶颗粒的复合材料, 它既能保留玻璃易制备和物理化学性质稳定的特性, 又具有可比拟单晶的优异发光性能, 因而在光学测温领域具有无可比拟的优势^[24-28]。其关键在于控制特定晶相在玻璃基体中的析出和发光中心进入到晶相中。因此, 通过玻璃原位晶化策略在同一母体玻璃中析出有利于 Ln^{3+} 发光的氟化物和有利于 TM 离子发光的强晶体场氧化物纳米晶, 并且 Ln^{3+} 和 TM 离子分别进入氟化物和氧化物晶相中, 从而同时实现 Ln^{3+} 和 TM 离子的高效发光, 并用于荧光强度比测温的技术路线是切实可行的^[29-30]。

本工作拟以双晶相玻璃陶瓷材料为载体, 采用物理隔离策略, 通过控制玻璃组分在母体玻璃中先后析出四方 $\text{LiYF}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}$) 氟化物和立方 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ 氧化物 2 种纳米晶, 在空间上隔离 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} , 抑制发光中心间的不利能量传递, 实现 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 的同时高效发光。利用 Ln^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁与 Cr^{3+} 的 $3d-3d$ 跃迁的不同温度依赖关系, 实现 Ln^{3+} 与 Cr^{3+} 的荧光强度比光学温度传感。

1 实验

1.1 样品制备

采用熔融急冷法及后续热处理过程制备双晶相玻璃陶瓷。在充分考虑玻璃相与析晶相结构、大小、分布等各方面因素影响及经多次试验后, 双晶相玻璃陶瓷的最优前驱玻璃组分为 $40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}-10\text{LiF}-9\text{YF}_3-1\text{LnF}_3-10\text{ZnO}-4.9\text{Ga}_2\text{O}_3-0.1\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。按化学计量比称量原料, 研磨 1 h 使其混合均匀, 将磨好的原料放入 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 的马弗炉中熔融, 保温 1 h。将玻璃熔体倒至已预热 $300\ ^\circ\text{C}$ 的铜板上, 用另一块铜板压制成型, 得到透明玻璃。为了充分去除玻璃中的应力, 将透明玻璃放入马弗炉中 $400\ ^\circ\text{C}$ 保温 10 h, 得到前驱玻璃样品, 记为 PG。随后, 将

PG 样品放入马弗炉中 600 °C 和 725 °C 分别保温 2 h, 得到玻璃陶瓷样品, 记为 GC600 和 GC725。

1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(MiniFlex 600 型, Rigaku)对 PG 和 GC 样品进行物相分析, 其中 Cu 靶 K_{α} 线的波长为 0.154 2 nm, 衍射角扫描范围为 10°~80°。采用透射电子显微镜(FEI Talos F200X 型)对 GC725 样品进行形貌表征。采用荧光光谱仪(Edinburgh FS5 型)测量和记录双晶相玻璃陶瓷样品的激发和发射光谱以及荧光衰减曲线, 激发光源分别为 150 W 氙灯和微秒灯。在测量变温发射光谱时, 将玻璃陶瓷样品装载在由热电偶(OMRON E5CC-800 型)进行加热的铜板上, 温度范围为 300~580 K。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

图 1 给出了双晶相玻璃陶瓷 PG 和 GC 样品的 XRD 谱。前驱玻璃 PG 样品表现为宽化的无定形衍射峰, 表明此时 PG 样品仍处于非晶态。而经 600 °C 热处理后, GC600 样品的衍射峰在非晶的基础上叠加了晶体的衍射峰。经比对, 该衍射峰与立方 ZnAl_2O_4 的标准卡片(JCPDS 05-0669)完全一致, 表明在玻璃基体中成功析出了立方 ZnAl_2O_4 纳米晶。当升高热处理温度至 700 °C 时, GC700 样品在原有基础上出现四方 LiYF_4 的衍射峰(JCPDS 17-0874), 表明母体玻璃中已同时析出四方 LiYF_4 和立方 ZnAl_2O_4 两种纳米晶。由于 Eu^{3+} (离子半径 $r=1.20$ Å, 配位数 CN=8)、 Tb^{3+} ($r=1.18$ Å, CN=8)、 Dy^{3+} ($r=1.17$ Å, CN=8) 和 Y^{3+} ($r=1.16$ Å, CN=8) 具有相似的离子半径

和化学性质, $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 将进入 LiYF_4 晶格中并取代 Y^{3+} 的格位, 且 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 的掺杂并未引起 LiYF_4 晶相的改变。同理, Cr^{3+} ($r=0.61$ Å, CN=6) 离子将进入 ZnAl_2O_4 晶格中并占据 Al^{3+} ($r=0.53$ Å, CN=6) 离子的格位, Cr^{3+} 的掺杂并未引起 ZnAl_2O_4 晶相的改变。图 2 为双晶相玻璃陶瓷的形貌结构。由图 2a 的扫描透射电子显微镜(STEM) 照片可以看出, 数量众多的纳米晶颗粒均匀分布于玻璃基体中; 图 2b 的高分辨透射电子显微镜(HRTEM) 照片可以看到清晰的晶格条纹, 其晶面间距为 0.243 0 nm 和 0.301 1 nm, 分别与 ZnAl_2O_4 的(311)面和 LiYF_4 的(112)面吻合。以上结构和形貌表征结果表明, 通过原位晶化策略, 可在母体玻璃中成功析出四方 LiYF_4 和立方 ZnAl_2O_4 两种纳米晶。

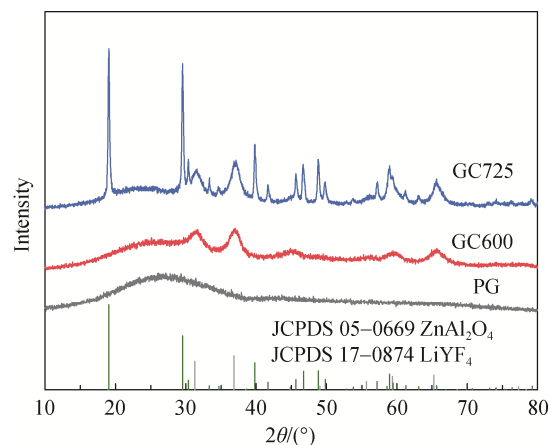


图 1 PG、GC600 和 GC725 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of PG, GC600 and GC725 samples

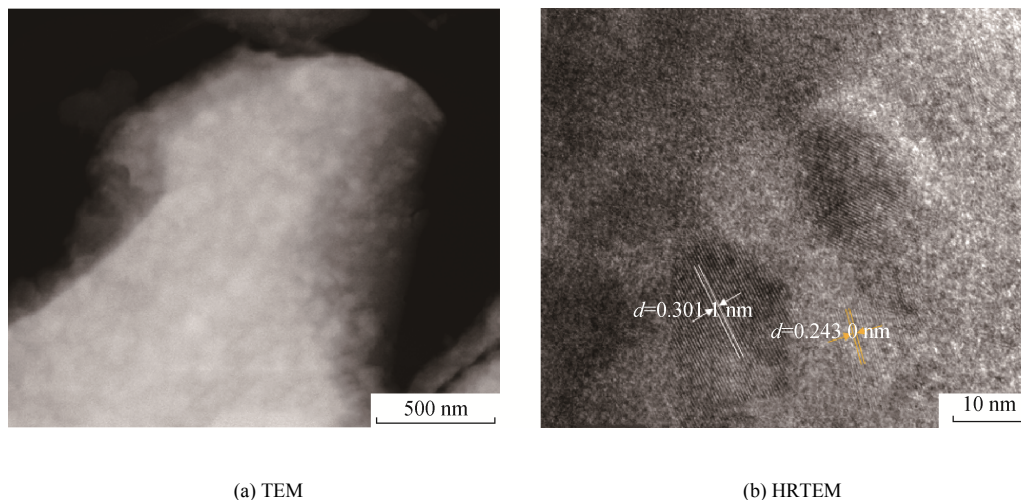


图 2 GC725 样品的(a) TEM 和(b) HRTEM 照片
Fig. 2 (a) TEM and (b) HRTEM images of GC725 sample

2.2 玻璃晶化和离子占位

为进一步揭示玻璃原位晶化和离子占位的微观结构演变过程, 掺入 Cr^{3+} 和 Eu^{3+} 作为荧光探针, 得到 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺杂双晶相玻璃陶瓷, 其激发和发射光谱以及荧光衰减曲线如图 3 所示。图 3a 为 Eu^{3+} 的激发和发射光谱。监测 Eu^{3+} 在 613 nm 处的发射峰, 可以得到中心波长位于 316、362、381、393、414 nm 和 464 nm 的激发峰, 它们分别源自于基态 $^7F_0$ 至激发态 $^5H_6$ 、 $^5D_4$ 、 $^5L_7$ 、 $^5L_6$ 、 $^5D_3$ 和 $^5D_2$ 能级的跃迁。在 393 nm 波长激发下, PG 和 GC 样品均出现了 Eu^{3+} 的特征发射峰, 即 592、612、652 nm 和 699 nm 分别对应于 $^5D_0$ 到 $^7F_1$ 、 $^7F_2$ 、 $^7F_3$ 和 $^7F_4$ 能级的跃迁。对于 GC600 和 GC725 样品而言, 在 Eu^{3+} 的 699 nm 发射峰的位置叠加了 Cr^{3+} 的 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 跃迁, 这是由于 393 nm 的激发波长也可有效激发 Cr^{3+} , 而

不是存在 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递。值得注意的是, 相比于 PG 和 GC625 样品, GC725 样品的发射峰均出现了明显的 Stark 劈裂(如 612 nm 处的发射峰劈裂为 610、613、620 和 624 nm), 并且发射强度增大。这是因为, 对于 PG 和 GC625 样品而言, 发光中心 Eu^{3+} 仍处于玻璃中, 其局域环境为无序结构, 光谱宽化且发射强度低; 而对于 GC725 样品而言, Eu^{3+} 随着 LiYF_4 纳米晶的析晶进入晶格中, 其局域环境为有序结构, 光谱出现 Stark 劈裂且强度增大。此外, 在 393 nm 波长激发下, 测量 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的荧光衰减曲线, 如图 3b 所示。通过单指数拟合, 可以得到 PG、GC600 和 GC725 样品的寿命分别为 1.37、3.21 ms 和 5.28 ms, 表明在原位晶化过程中 Eu^{3+} 的局域环境已发生改变。值得注意的是, 对于 GC600 样品而言, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ 晶相已从母体

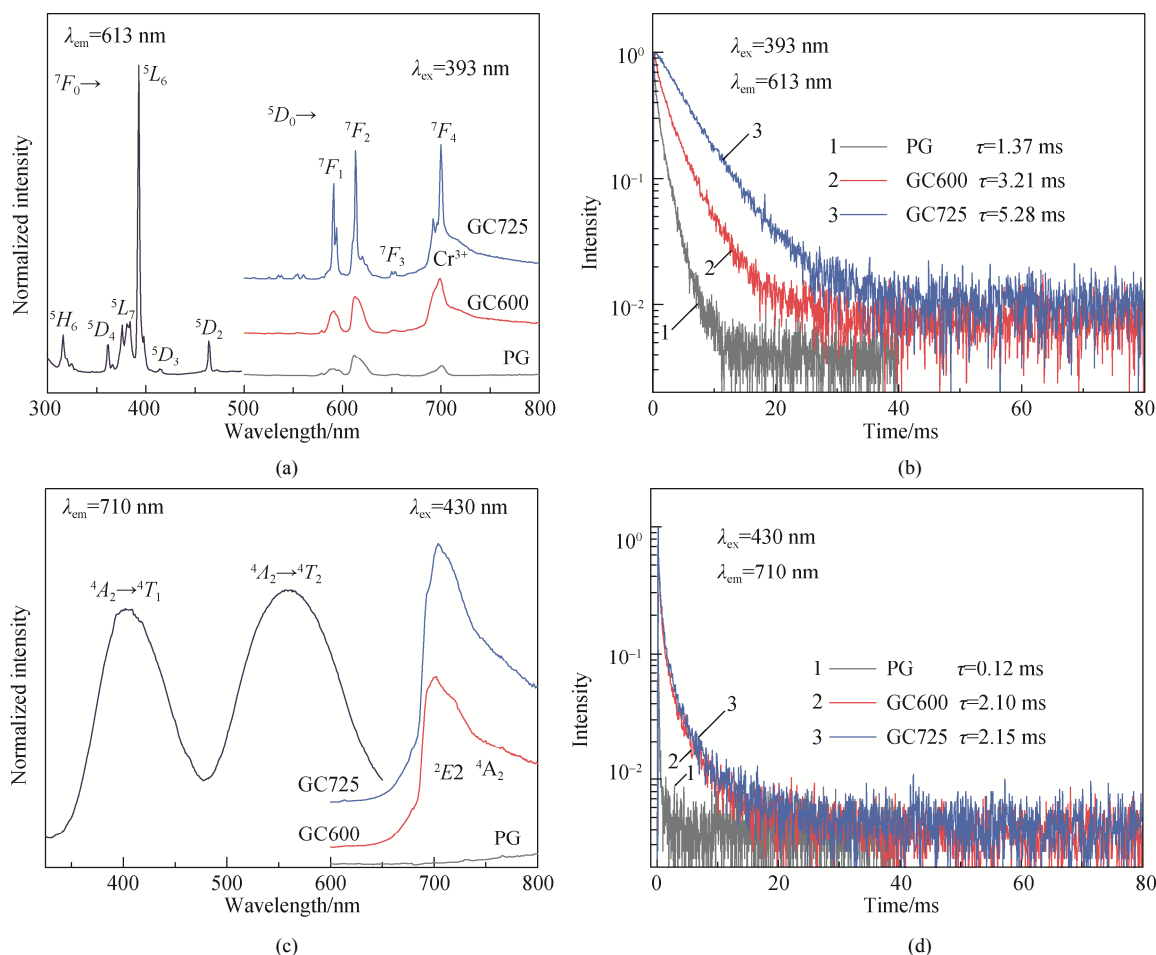


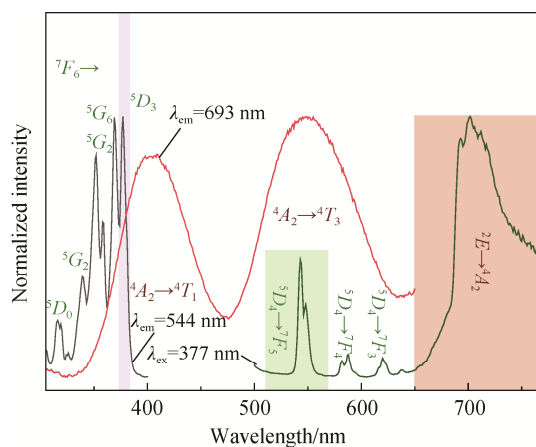
图 3 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺双晶相玻璃陶瓷的双模发光。(a) GC725 样品在监测 613 nm 波长的激发光谱和在 393 nm 波长激发下 PG 和 GC 样品的发射光谱;(b) Eu^{3+} 离子的荧光衰减曲线 (激发波长为 393 nm, 发射波长为 613 nm);(c) GC725 样品在监测 710 nm 波长的激发光谱和在 430 nm 波长激发下 PG 和 GC 样品的发射光谱;(d) Cr^{3+} 离子的荧光衰减曲线 (激发波长为 430 nm, 发射波长为 710 nm)

Fig. 3 Dual modal luminescence of Eu^{3+} and Cr^{3+} doped dual-phases GCs. (a) Excitation spectrum of GC725 monitoring at 613 nm and emission spectra excited by 393 nm of PG and GC samples; (b) Under irradiation at 393 nm, decay curves of Eu^{3+} monitoring at 613 nm; (c) Excitation spectrum of GC725 monitoring at 710 nm and emission spectra excited by 430 nm of PG and GC samples; (d) Under irradiation at 430 nm, decay curves of Cr^{3+} monitoring at 710 nm

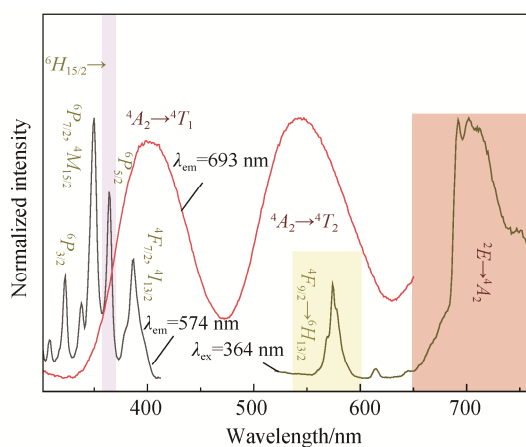
玻璃中析出, 而 Eu^{3+} 仍处于非晶态的玻璃中, 但经 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后 Eu^{3+} 开始准备向晶体的有序状态排列, 因此其光谱虽仍表现为无序态导致的宽化, 但发光强度相较于 PG 样品有所增强, 荧光寿命也有所增长。以上结果均表明 Eu^{3+} 随玻璃原位晶化进入 LiYF_4 晶格中, 而不是 ZnAl_2O_4 晶相。图 3c 为 Cr^{3+} 的激发和发射光谱。为了避免与 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 发射峰($\sim 699\text{ nm}$)重叠, 监测 Cr^{3+} 在 710 nm 处的发射峰, 可以观测到 Cr^{3+} 的 2 个宽的特征激发波包, 其中心波长位于 405 nm 和 558 nm , 分别源自于 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 的能级跃迁。值得注意的是, 激发光谱中并未观测到明显的 Eu^{3+} 的特征激发峰, 表明并不存在 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递。在 430 nm 波长激发下, 可以清楚地观测到 GC 样品在 $650\sim 800\text{ nm}$ 波段的发射峰, 来源于处于八面体结构中的 Cr^{3+} 的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁^[31]。相比于 PG 样品, GC 样品的发射强度大大增强, 表明 Cr^{3+} 的局域环境从玻璃的无序态变为晶体的有序态。在 430 nm 波长激发下, 测量了 Cr^{3+} 在 710 nm 处的荧光衰减曲线, 如图 3d 所示。 Cr^{3+} 的荧光寿命可通过式(1)拟合得到^[32]:

$$\tau = \frac{\int I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (1)$$

其中: $I(t)$ 为 t 时刻的发射强度。可以发现, 随着玻璃原位晶化过程, Cr^{3+} 的荧光寿命由 0.12 ms (PG) 增长为 2.10 ms (GC600) 和 2.15 ms (GC725), 为毫秒量级, 表明 Cr^{3+} 已进入 ZnAl_2O_4 晶相中, 而不是 LiYF_4 晶相。以上结果表明, 发光中心随玻璃原位晶化进入晶相的晶格中, 且 Cr^{3+} 和 Eu^{3+} 分别进入 ZnAl_2O_4 、 LiYF_4 晶格, 实现发光中心的空间隔离。



(a)



(b)

图 5 (a) Tb^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺双晶相玻璃陶瓷的激发和发射光谱; (b) Dy^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺双晶相玻璃陶瓷的激发和发射光谱
Fig. 5 Excitation and emission spectra of (a) Tb^{3+} and Cr^{3+} doped dual-phases GCs and (b) Dy^{3+} and Cr^{3+} doped dual-phases GCs

图 4 给出了玻璃原位晶化和掺杂离子(以 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 为例)占位的示意图。PG 样品为非晶态, 掺杂 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 均分布于玻璃中。经 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后, Cr^{3+} 随 ZnAl_2O_4 纳米晶晶化析出, 并占据纳米晶中 Al^{3+} 的格位, 此时 Eu^{3+} 仍位于玻璃中。随后, 经 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后, Eu^{3+} 与 Li^+ 、 Y^{3+} 、 F^- 一同析出, 形成 LiYF_4 : Eu^{3+} 纳米晶。因此, 可在母体玻璃中先后析出 ZnAl_2O_4 和 LiYF_4 两种纳米晶, 且作为发光中心的 Cr^{3+} 和 Eu^{3+} 分别进入 ZnAl_2O_4 和 LiYF_4 晶相中, 可有效抑制能量传递, 同时实现 Cr^{3+} 和 Eu^{3+} 的高效双模发光。

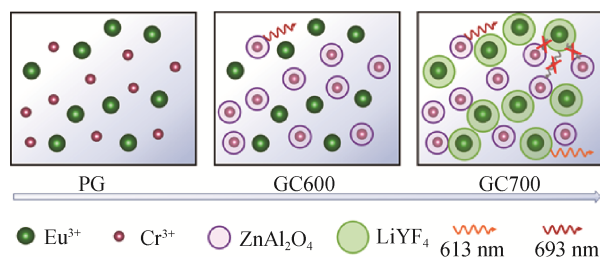


图 4 玻璃原位晶化的演化过程及掺杂 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 分布
Fig. 4 Evolution of glass crystallization and selective dopants distribution of Eu^{3+} and Cr^{3+}

2.3 温度特性

为了研究 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺双晶相玻璃陶瓷在光学温度传感方面的应用, 制备了一系列 LiYF_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) 和 ZnAl_2O_4 : Cr^{3+} 双晶相玻璃陶瓷。如图 3a 所示, 由于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 能级跃迁与 Cr^{3+} 的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 能级跃迁在 $\sim 699\text{ nm}$ 处光谱重叠严重, 因此 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺双晶相玻璃陶瓷并不适用于荧光强度比测温。图 5 给出了 Tb^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Dy^{3+} 、 Cr^{3+} 共掺双晶相玻璃陶瓷在室温下的激发和发射光谱。如图 5a 所示, 在 377 nm 波长激发下, 双

晶相玻璃陶瓷的发射光谱同时出现 $\text{Tb}^{3+} ({}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{5,4,3})$ 和 $\text{Cr}^{3+} ({}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2)$ 的发射峰。当监测 Tb^{3+} 位于 544 nm 的发射峰时, 只出现了 Tb^{3+} 的特征激发峰; 当监测 Cr^{3+} 位于 693 nm 的发射峰时, 只出现 Cr^{3+} 的 2 个激发宽峰, 这表明在双晶相玻璃陶瓷中并不存在 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递。同理, 如图 5b 所示, 在 364 nm 波长激发下, 同时出现 $\text{Dy}^{3+} ({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2})$ 和 $\text{Cr}^{3+} ({}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2)$ 离子的发射峰。由激发光谱可知, 364 nm 的激发光可同时将 Dy^{3+} 和 Cr^{3+} 分别激发至 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 和 ${}^4\text{T}_1$ 能级, 并不存在 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递。

图 6 为双晶相玻璃陶瓷中 $\text{Tb}^{3+} (\text{Dy}^{3+})$ 、 Cr^{3+} 的能级图及发光的能级跃迁过程。在 377 nm 波长激发下, Tb^{3+} 由基态被激发至 ${}^5\text{D}_3$ 能级, 后无辐射弛豫至 ${}^5\text{D}_4$ 能级, 并由 ${}^5\text{D}_4$ 能级辐射跃迁至 ${}^7\text{F}_6$ 、 ${}^7\text{F}_5$ 和 ${}^7\text{F}_5$ 能级, 产生峰值位于 544、587 和 620 nm 的发射

峰。由于 Cr^{3+} 为宽带激发, Cr^{3+} 也可被 377 nm 波长激发光激发至 ${}^4\text{T}_1$ 能级, 产生 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的能级跃迁。值得注意的是, 由于 Cr^{3+} 随玻璃晶化进入 ZnAl_2O_4 晶格, 而 Tb^{3+} 进入 LiYF_4 晶格, 两者在空间上被隔离, 因而 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递被有效抑制。同理, 在 364 nm 波长激发下, Dy^{3+} 从基态被激发至 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 能级, 经无辐射弛豫至 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 并由 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级辐射跃迁至 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 能级, 产生中心波长为 574 nm 的发射峰。 Cr^{3+} 也可被 364 nm 波长激发光激发至 ${}^4\text{T}_1$ 能级, 产生 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的能级跃迁。由于 Dy^{3+} 和 Cr^{3+} 在玻璃原位晶化中分别进入不同晶格中, $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递被有效抑制。因此, 可在双晶相玻璃陶瓷中同时激发 $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 和 Cr^{3+} , 并且利用这 2 种发光中心的发射峰对温度的不同响应, 实现荧光强度比测温。

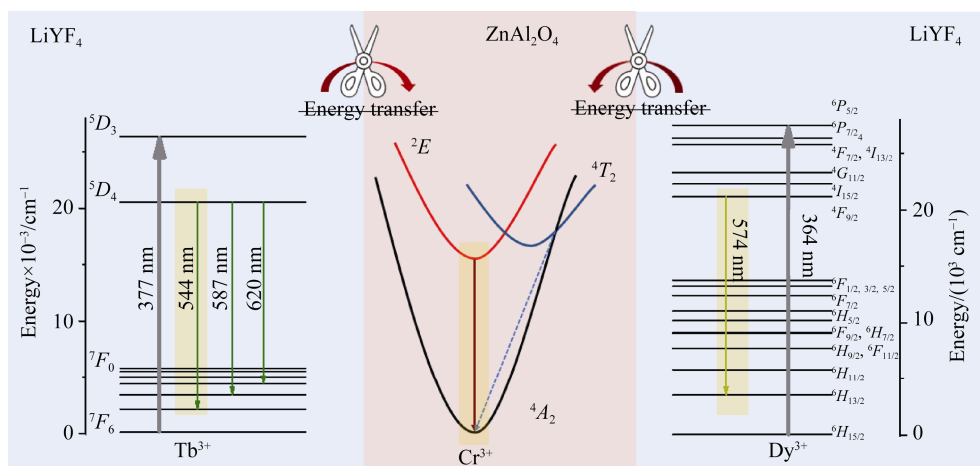


图 6 双晶相玻璃陶瓷中 $\text{LiYF}_4: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln}=\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+})$ 和 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ 的能级和跃迁示意

Fig. 6 Schematic diagram of energy levels of $\text{Ln}^{3+} (\text{Ln}=\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+})$ in tetragonal LiYF_4 NCs and configuration coordination of Cr^{3+} in octahedral sites of cubic ZnAl_2O_4 NCs and possible luminescence routes

Tb^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺双晶相玻璃陶瓷的荧光强度比温度依赖关系如图 7 所示。图 7a 为在 377 nm 波长激发下, $\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 和 $\text{Cr}^{3+}: {}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 在 300~580 K 温度范围内的归一化发射光谱。随温度升高, $\text{Cr}^{3+}: {}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的发射强度相对于 $\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 逐渐降低, 其强度随温度变化如图 7b 所示。因此, $\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 和 $\text{Cr}^{3+}: {}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的荧光强度 I_f 比随温度升高而增大, 其变化趋势可由公式(2)拟合得到:

$$I_f = 144.3 \times e^{\frac{3798.6}{T}} + 0.08 \quad (2)$$

灵敏度是衡量发光材料测温性能的重要参数。灵敏度可分为绝对灵敏度 S_a 和相对灵敏度 S_r 。绝对灵敏度 S_a 是指温度变化 1 K 时荧光强度比的变化,

单位为 K^{-1} 。相对灵敏度定义 S_r 为温度变化 1 K 时荧光强度比相对于自身的变化百分比, 单位为 $\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。基于荧光强度比测温技术的灵敏度可由下列公式 得到:

$$S_a = \left| \frac{dI_f}{dT} \right| \quad (3)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{I_f} \frac{dI_f}{dT} \right| \quad (4)$$

一般来说, 在评估不同方式的光学测温材料性能时, 相对灵敏度 S_r 更为通用。图 7d 为 Tb^{3+} 和 Cr^{3+} 荧光强度比光学温度传感的灵敏度曲线, 其相对灵敏度在 570 K 时达到最大值 $0.80\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。

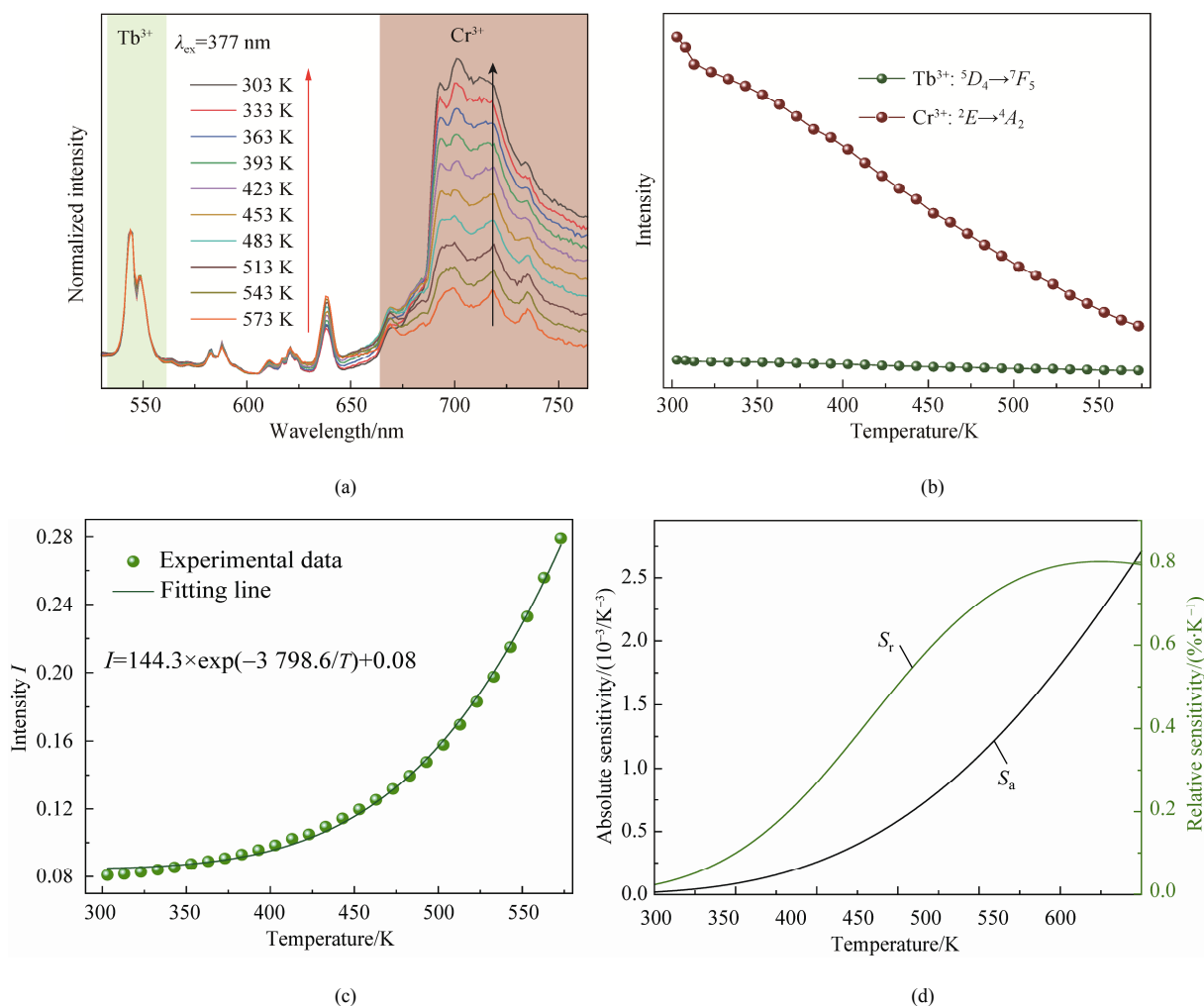


图7 (a)在377 nm波长激发下,不同温度下双晶相玻璃陶瓷的归一化发射光谱;(b) Tb^{3+} : $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 和 Cr^{3+} : $^2E \rightarrow ^4A_2$ 能级跃迁强度;(c) FIR 和(d)灵敏度曲线

Fig. 7 (a) Under excitation at 377 nm, normalized emission spectra of dual-phases GCs as a function of temperature; (b) The emission intensities of Tb^{3+} : $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ and Cr^{3+} : $^2E \rightarrow ^4A_2$; (c) FIR and (d) sensitivity curves

图8为364 nm波长激发下, Dy^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺双晶相玻璃陶瓷的荧光强度比的温度特性。相比于 Dy^{3+} : $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁, Cr^{3+} : $^2E \rightarrow ^4A_2$ 的发射强度随温度升高急剧下降。 Dy^{3+} 和 Cr^{3+} 的荧光强度比随温度升高而下降,其温度特性可由公式(5)拟合得到:

$$I_f = 304.3 \times e^{\frac{4183.6}{T}} + 0.10 \quad (5)$$

进一步可得到绝对灵敏度和相对灵敏度曲线,相对灵敏度在573 K时达到最大值 $0.86\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。

这是因为, Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 为 $4f-4f$ 跃迁,且 Tb^{3+} 的 $^5D_4$ 能级与相邻下能级 $^7F_0$ 的能级差($\sim 14\,650 \text{ cm}^{-1}$)以及 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2}$ 能级与相邻下能级 $^6F_{1/2}$ 的能级差($\sim 6\,830 \text{ cm}^{-1}$)均较大,不易发生热猝灭;而 Cr^{3+} 为 $3d-3d$ 跃迁,由于激发态 $^4T_2$ 与基态 $^4A_2$ 能级存在交叉点,随温度升高,电子逐渐从 ^2E 能级布居至 $^4T_2$

能级,受晶格振动影响,极易发生热猝灭。在这种情况下, Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 对温度响应的差异越大,越有利于提升其测温灵敏度。因此,未来可继续调整和优化玻璃组分,在保留玻璃相物理化学性质稳定的同时,尽可能提高析晶相的占比,优化发光中心浓度,更有利于发光,从而达到改善灵敏度或者是调整最大探测灵敏度出现的温度范围以适应不同的需求的目的。以上结果表明,利用 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 发光的不同温度依赖关系来实现 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 荧光强度比光学温度传感是切实可行的。

3 结论

通过玻璃原位晶化策略,在母体玻璃中析出立方 ZnAl_2O_4 : Cr^{3+} 和四方 LiYF_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+}) 纳米晶,发光中心 Cr^{3+} 和 Ln^{3+} 被空间隔离,有

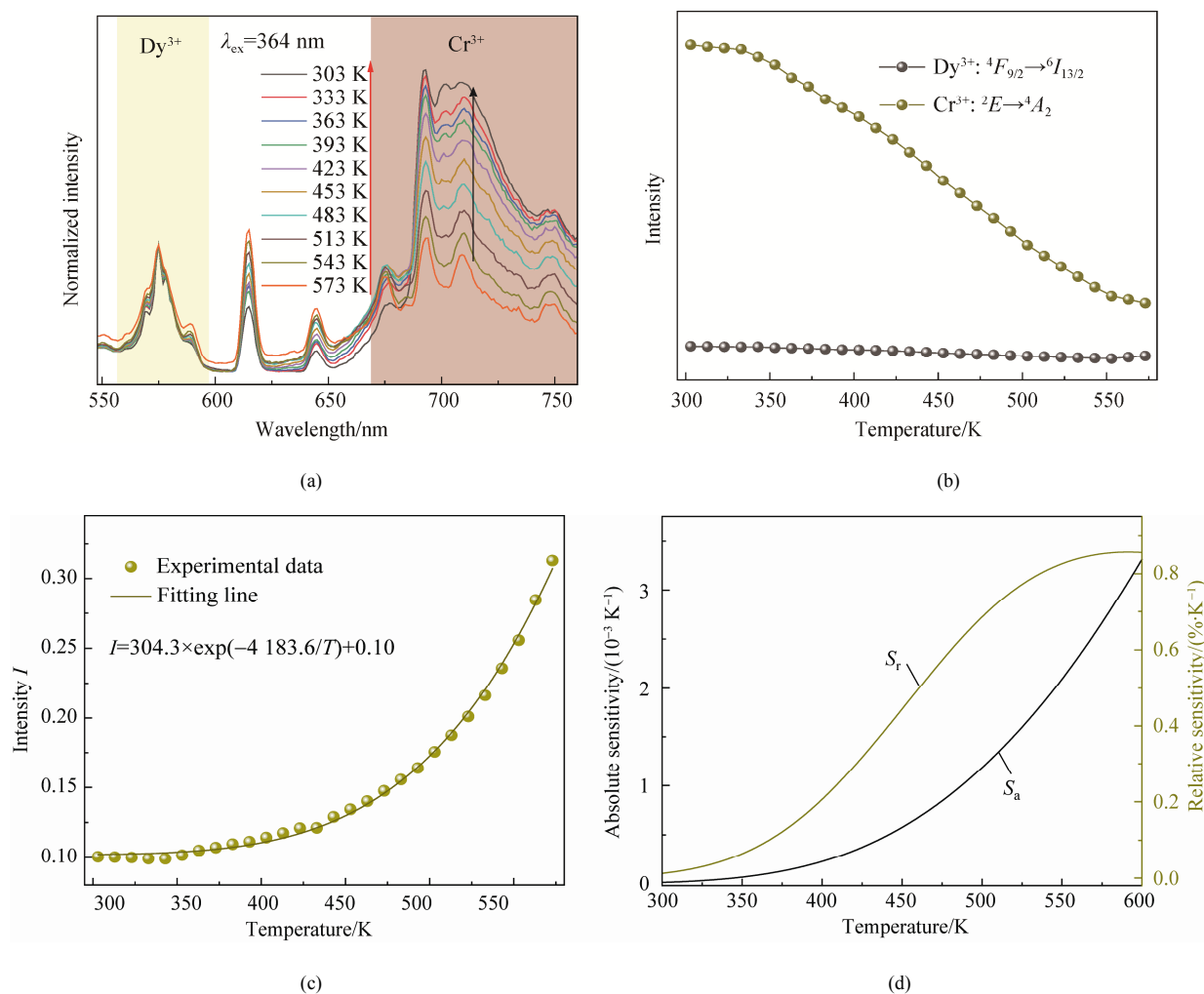


图 8 (a) 在 364 nm 波长激发下, 不同温度下的双晶相玻璃陶瓷的归一化发射光谱; (b) $\text{Dy}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6I_{13/2}$ 和 $\text{Cr}^{3+}: {}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 能级跃迁强度; (c) FIR 和 (d) 灵敏度曲线

Fig. 8 (a) Under excitation at 364 nm, normalized emission spectra of dual-phases GCs as a function of temperature; (b) The emission intensities of $\text{Dy}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6I_{13/2}$ and $\text{Cr}^{3+}: {}^2E \rightarrow {}^4A_2$; (c) FIR and (d) sensitivity curves

效抑制其能量传递, 实现双晶相玻璃陶瓷的双模高效发光。此外, 利用 Ln^{3+} 与 Cr^{3+} 对温度的不同发光特性, 实现荧光强度比光学温度传感。在 376 nm 波长激发下, 可实现 Tb^{3+} 与 Cr^{3+} 的同时高效激发, 且其 $\text{Tb}^{3+}: {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 与 $\text{Cr}^{3+}: {}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的能级跃迁强度比呈现剧烈的温度依赖关系, 其相对灵敏度最大可达 $0.80\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 364 nm 波长激发下, 双晶相玻璃陶瓷中的 Dy^{3+} 和 Cr^{3+} 被同时高效激发, 其 $\text{Dy}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6I_{13/2}$ 和 $\text{Cr}^{3+}: {}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 能级跃迁可用于荧光强度比测温, 其最大相对灵敏度为 $0.86\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。因此, 基于空间隔离的双晶相玻璃原位晶化策略是同时实现 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 高效发光的有力保障, 为其应用于光学温度传感奠定了坚实基础。

参考文献:

[1] VETRONE F, NACCACHE R, ZAMARRON A, et al. Temperature

sensing using fluorescent nanothermometers[J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3254–3258.

[2] WANG X D, WOLFBEIS O S, MEIER R J. Luminescent probes and sensors for temperature[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(19): 7834–7869.

[3] WANF X F, LIU Q, BU Y Y, et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors[J]. RSC Adv, 2015, 5(105): 86219–86236.

[4] FISCHER L H, HARMS G S, WOLFBEIS O S. Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry[J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(20): 4546–4551.

[5] ZHONG J S, CHEN D Q, PENG Y Z, et al. A review on nanostructured glass ceramics for promising application in optical thermometry[J]. J Alloys Compd, 2018, 763: 34–48.

[6] WANG X F, LIU Q, BU Y Y, et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors[J]. RSC Adv, 2015, 5(105): 86219–86236.

[7] ROCHA J, BRITE C D S, CARLOS L D. Lanthanide organic framework luminescent thermometers[J]. Chem A Eur J, 2016, 22(42): 14782–14795.

[8] WANG S P, WESTCOTT S, CHEN W. Nanoparticle luminescence

- thermometry[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(43): 11203–11209.
- [9] CHAMBERS M D, CLARKE D R. Doped oxides for high-temperature luminescence and lifetime thermometry[J]. Annu Rev Mater Res, 2009, 39: 325–359.
- [10] DRAMICANIN M D. Sensing temperature *via* downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts: a review[J]. Methods Appl Fluores, 2016, 4(4): 042001.
- [11] 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(8): 4743–4756.
- [12] VLASKIN V A, JANSSEN N, VAN RIJSSEL J, et al. Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals[J]. Nano Lett, 2010, 10(9): 3670–3674.
- [13] LEON-LUIS S F, RODRIGUEZ-MENDOZA U R, HARO-GONZALEZ P, et al. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er^{3+} luminescence in optical temperature sensors[J]. Sensors Actuat B Chem, 2012, 174: 176–186.
- [14] WANG C X, LIN H H, XU Z Z, et al. Tunable carbon-dot-based dual-emission fluorescent nanohybrids for ratiometric optical thermometry in living cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(10): 6621–6628.
- [15] CAI P, QIN L, CHEN C, et al. Optical thermometry based on vibration sidebands in $\text{Y}_2\text{MgTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ double perovskite[J]. Inorg Chem, 2018, 57(6): 3073–3081.
- [16] ZHOU S S, DENG K M, WEI X T, et al. Upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ for temperature sensing[J]. Opt Commun, 2013, 291: 138–142.
- [17] ZHANG Q, LUO H H, ZHU Z L, et al. Reversible luminescence modulation and temperature-sensing properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{K}_0.5\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102: 6018–6026.
- [18] TIAN X N, WEI X T, CHEN Y H, et al. Temperature sensor based on ladder-level assisted thermal coupling and thermal-enhanced luminescence in $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ [J]. Opt Express, 2014, 22(24): 30333–30345.
- [19] CAO Z M, ZHOU S S, JIANG G C, et al. Temperature dependent luminescence of Dy^{3+} doped BaYF_5 nanoparticles for optical thermometry[J]. Curr Appl Phys, 2014, 14(8): 1067–1071.
- [20] GAO Y, HUANG F, LIN H, et al. A novel optical thermometry strategy based on diverse thermal response from two intervalence charge transfer states[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(18): 3139–3145.
- [21] WANG Y, GUO N, SHAO B Q, et al. Adjustable photoluminescence of Bi^{3+} and Eu^{3+} in solid solution constructed by isostructural end components through composition and excitation-driven strategy[J]. Chem Eng J, 2021, 421: 127735.
- [22] ZHOU S S, WEI X T, LI X Y, et al. Temperature sensing based on the cooperation of Eu^{3+} and Nd^{3+} in Y_2O_3 nanoparticles[J]. Sensors Actuat B Chem, 2017, 246: 352–357.
- [23] WANG Q, LIAO M, LIN Q M, et al. A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials[J]. J Alloys Compd, 2021, 850: 156744.
- [24] LI X Y, YANG L Y, ZHU Y W, et al. Upconversion of transparent glass ceramics containing $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanocrystals for optical thermometry[J]. RSC Adv, 2019, 9(14): 7984–7954.
- [25] CAO J K, LI X M, WANG Z X, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior of self-crystallized $\text{K}_3\text{YF}_6:\text{Er}^{3+}$ glass ceramics[J]. Sensor Actuat B Chem, 2016, 224: 507–513.
- [26] HU F F, CAO J K, WEI X T, et al. Luminescence properties of Er^{3+} -doped transparent NaYb_2F_7 glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion[J]. J Mater Chem C, 2016, 4(42): 9976–9985.
- [27] CHEN D Q, WAN Z Y, ZHOU Y, et al. Cr^{3+} -doped gallium-based transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(15): 4211–4216.
- [28] WADHWA A, WANG C J, WANG C H, et al. Multi-phase glass-ceramics containing $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanocrystals for optical temperature sensing[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(5): 2472–2481.
- [29] LI X Y, CHEN Y L, YANG T, et al. Dual-phase glass ceramics for dual-modal optical thermometry through a spatial isolation strategy[J]. Dalton Trans, 2021, 50: 16223–16232.
- [30] CHEN D Q, WAN Z Y, LIU S. Highly sensitive dual-phase nanoglass-ceramics self-calibrated optical thermometer[J]. Anal Chem, 2016, 88(7): 4099–4106.
- [31] PENG C, LI G G, GENG D L, et al. Fabrication and luminescence properties of one-dimensional ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{A}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Cr}, \text{Eu}, \text{Tb}$) microfibers by electrospinning method[J]. Mater Res Bull, 2012, 47: 3592–3599.
- [32] GLAIS E, PELLERIN M, CASTAING V, et al. Luminescence properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ nanophosphors for thermometry applications[J]. RSC Adv, 2018, 8(73): 41767–41774.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



李心悦, 杭州电子科技大学材料与环境工程学院副教授, 硕士研究生导师。先后主持国家自然科学基金青年项目、浙江省自然科学基金等。长期从事发光玻璃陶瓷材料与器件研究, 以第一和通讯作者在 *Laser Photonics Rev.*, *J. Mater. Chem. C* 和 *Sensors Actuat. B Chem* 等期刊上发表 SCI 论文 14 篇, 授权中国发明专利 1 项。



陈大钦, 福建师范大学物理与能源学院教授, 博士研究生导师。中国稀土学会光电材料与器件专业委员会委员, 中国硅酸盐学会特种玻璃分会理事和发光学报青年编委。先后主持国家重点研发计划专项课题、国家自然科学基金、福建省杰出青年科学基金和浙江省杰出青年科学基金等 10 余项。长期从事光电材料与器件研发, 以第一和通讯作者在 *Chem. Soc. Rev.*, *JACS*, *ACS Energy Lett.*, *Nano. Energy*, *Laser Photonics Rev.*, *ACS Catal* 和 *Small* 等期刊上发表 IF>6 的 SCI 论文 80 多篇, 论文他引>14000 次, 引用>100 次论文 20 余篇, H 因子为 70, ESI 热点/高被引论文 20 多篇, 授权中国发明专利 20 多项, 撰写专章 3 篇, 译著《材料科学与工程导论》专著 1 部。