

稀土上转换发光材料的光温传感及其功能化应用的研究进展

范学美, 英伟涛, 贺靖怡, 许世清, 刘世民

(亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 温度是贯穿日常生活、工业生产和科研等领域的重要物理参数之一。因此, 实现准确可靠的温度测量至关重要。目前, 非接触式温度传感测量引起了科研工作者广泛的关注, 稀土上转换发光材料的光温传感研究已成为其中的一个热点。本文重点综述了上转换材料的光学测温机理、稀土上转换发光粉和上转换微晶玻璃在光温传感领域的最新研究进展以及依托于光温传感的其他功能化应用。最后, 基于稀土上转换发光材料在光温传感领域的研究成果和尚且存在的问题, 对上转换材料在光温传感方向的未来发展趋势进行了详细的展望。

关键词: 上转换; 光温传感; 荧光强度比; 发光材料

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1160-12

网络出版时间: 2022-03-22



Research Progress on Optical Temperature Sensing and Functionalization Application of Rare-Earth Ions Doped Upconversion Luminescence Material

FAN Xuemei, YING Weitao, HE Jingyi, XU Shiqing, LIU Shimin

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: It is important to carry out accurate and reliable temperature measurements for daily life, industrial production and scientific work. The non-contact temperature sensing technology has attracted extensive attention, and recent work on the optical temperature sensing of rare-earth ions doped upconversion luminescent materials becomes popular. This review represented the optical temperature measurement mechanism of the upconversion materials, the latest research work of rare-earth element ions doped upconversion phosphors and upconversion glass ceramics in the field of optical temperature sensing and other functional applications based on optical temperature sensing. In addition, the future development trend was also prospected based on the research achievements and existing problems of rare earth upconversion luminescent materials in the field of optical temperature sensing.

Keywords: upconversion; optical temperature sensing; fluorescence intensity ratio; luminescent material

温度是热力学和统计物理中最基本的参数之一, 它不仅时刻影响着我们的日常生活, 而且与科学研究和工业生产有着重要的联系。随着航空航天、生物医学和能源等领域的快速发展, 人们对温度精准测量的需求越来越紧迫。因此, 新的温度测量技术和高灵敏度温度传感材料的开发, 成为了当前的研究热点之一。在众多的测温材料和测温方式中, 基于上转换发光材料光温传感特性的非接触式光学测温显示出了独有的优势。首先, 微纳米尺寸的上

转换发光材料用于温度测量具有较高的空间分辨率。其次, 光学温度传感属于非接触式测温, 不仅非常适合在恶劣的环境中使用, 而且具有响应时间短、灵敏度高的优点。本文结合上转换发光材料的荧光强度比测温机理、稀土掺杂上转换发光材料的光子调控技术以及微晶玻璃的可控析晶, 重点综述了近年来稀土上转换荧光粉和上转换微晶玻璃在温度传感方面的研究进展和成果, 并介绍了依托于光温传感特性的其他功能化应用。最后, 总结了上转

收稿日期: 2021-11-30。 修订日期: 2022-01-03。

基金项目: 国家自然科学基金(52072331)。

第一作者: 范学美(1985—), 女, 博士研究生。

通信作者: 刘世民(1960—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-30. Revised date: 2022-01-03.

First author: FAN Xuemei (1985—), female, Doctoral candidate.

E-mail: fanfanhello@126.com

Correspondent author: LIU Shimin (1960—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lsm@ysu.edu.cn

换发光材料光温传感领域尚存在的一些值得研究的问题, 并对未来发展进行了展望。

1 基于上转换发光材料荧光强度比的测温方法

在一定的温度范围内, 上转换材料的某些荧光特性会随着温度的变化而发生改变。首先, 建立温度与荧光特性之间的关系, 然后通过测量荧光特性即可标定出待测样品或环境的温度, 这也是稀土上转换发光材料实现光温传感的基本原理。常见的荧光特性有发光颜色、荧光强度、荧光强度比以及荧光衰减寿命等, 其中, 荧光强度比测温技术是最受科研人员关注的光学测温技术之一, 它受除温度外其他外界因素影响较小, 几乎不受环境和激发光源的干扰, 测量误差较小。相对其他测温技术来说, 荧光强度比测温方法的灵敏度较高。

基于荧光强度比(FIR)的测温技术是通过测量上转换材料发射光谱中 2 个发射峰的荧光强度, 并利用 2 个发射峰的荧光强度比与温度的关系进行温度标定。1990 年, H. Berthou^[1]等首次利用荧光强度比的测温方法, 在 293~473 K 温度范围内, 将 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的氟化物上转换发光材料应用于温度传感。从发光中心的衡量标准来划分, 荧光强度比测温方式主要有 2 种: 一是单一发光中心发射光谱的荧光强度比。当温度发生改变时, 由于温度猝灭或者能量传递速率等因素的影响, 发光中心离子的不同能级上的粒子数布局重新分布, 从而使发射强度随之改变。利用 2 个能级的荧光强度比即可进行温度标定; 二是不同发光中心的发射光谱的荧光强度比。当温度发生改变时, 不同发光中心离子对温度的响应并不完全一致, 就导致不同温度下, 其荧光强度比发生改变。从能级的衡量标准来划分, 荧光强度比测温技术主要分为基于热耦合能级的荧光强度比测温技术和基于非热耦合能级的荧光强度比测温技术。

在近年稀土上转换发光材料的光温传感研究中, 基于稀土离子热耦合能级的荧光强度比的测温报道是最多的。对于稀土离子来说, 当 2 个能级的能级差大小在 200~2 000 cm^{-1} 范围内时, 这 2 个能级上的粒子数容易在非常短的时间内达到热平衡状态, 该对处于热平衡的能级即为热耦合能级(TCL)。常见的具有热耦合能级的稀土离子主要有: Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级、 Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_4$ 和 $^5\text{S}_2$ 能级、 Tm^{3+} 的

$^3\text{F}_2$ 和 $^3\text{F}_3$ 能级, Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级、 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_1$ 和 $^3\text{P}_0$ 能级等。与热耦合能级不同, 非热耦合能级(NTCL)的能级差较大(大于 2 000 cm^{-1}), 因此不满足 Boltzman 分布。通常在热的作用下不会达到热平衡, 并且会发生由较高能级向较低能级的能量转换。常见的具有非热耦合能级的稀土离子主要有: Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级、 Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$ 和 $^5\text{F}_5$ 能级、 Tm^{3+} 的 $^1\text{G}_4$ 和 $^3\text{F}_2/^3\text{F}_3$ 能级、 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_1/^3\text{P}_0$ 和 $^1\text{D}_2$ 能级等。绝对灵敏度 S_a 和相对灵敏度 S_r 是表征上转换发光材料光温传感性能的 2 个重要指标。其中, 绝对灵敏度 S_a 是指单位温度范围内, 荧光强度比 FIR 值的变化量; 相对灵敏度则是指单位温度范围内, 荧光强度比 FIR 相对于自身变化的百分比。通常情况下, 绝对灵敏度是用于衡量相同基质的上转换材料的光温传感性能, 而相对灵敏度更适用于衡量不同上转换发光材料的光温传感性能。

2 稀土上转换荧光粉的光温传感的研究进展

2.1 光子调控技术

自从 20 世纪 60 年代上转换发光被首次报道以来, 稀土掺杂上转换发光材料因其优异的光学性能受到了广泛的关注。与其他发光材料不同, 稀土离子掺杂的上转换材料具有信噪比高、对生物渗透性深、寿命长等特点, 在温度传感器、固体激光器、彩色显示器以及生物医学等领域均有广阔的应用前景。当前, 上转换发光材料的研究重点在于如何提高其发光性能, 并使其更好的走向实际应用。因此, 开拓多种光子调控方法和技术, 对于上转换发光材料实现多领域的功能化和器件化具有重要的科学意义和技术意义。目前, 实现光子调控的主要方法有: 调控基质和掺杂离子的种类和浓度、调控激发波长和激发功率以及调控温度场等。

2.1.1 基质和掺杂离子的种类和浓度 相关研究表明稀土离子的发光效率在不同基质中差距十分巨大, 由此可见基质材料的选择对于上转换发光尤为重要。另外, 通过在基质中掺杂不同种类的稀土离子, 可以进一步调控发光并获得预期的发射。因此, 选择合适的基质与掺杂稀土离子组合, 将基质原有的能级与稀土元素的特有能级进行合理的搭建, 构建具有光学带隙和光子晶格的光子晶体, 实现吸收红外波段并转换成可见光或近红外波段的发光调控, 这样就有可能创制出一系列新型光控器件, 而且不受电磁场影响^[2-3]。从构建微纳结构光子晶体的

概念出发, Nie 等^[4]通过第一性原理计算研究了不同氟化物基质材料对上转换发光的影响, 并对比了 3 种基质(β -NaYF₄, β -NaGdF₄ 和 β -NaLuF₄)的电子结构和光学性质, 发现 β -NaGdF₄ 是三者中最为优良的上转换基质材料。在基质研究的基础上, Fan 等^[5]进一步构建了 3 种 β -NaGdF₄ 掺杂体系的光子晶体, 模拟计算了不同掺杂体系的结构性质、电子性质及光学性质, 分析对比了 3 种掺杂体系之间各项性质的差异, 从理论模拟角度确定了最合适的掺杂体系为 β -NaGdF₄:Er³⁺/Yb³⁺。

控制掺杂离子的浓度也是一种较易实现的调控手段。由于稀土离子的掺杂浓度一定程度上决定了掺杂离子之间的距离, 这可能会在一定程度上影响其能量传递过程, 进而影响发光, 因此不同的稀土离子浓度最终会影响材料各发光峰的发光强度。Wang^[6]通过合成 Yb³⁺/Er³⁺共掺杂 NaYF₄ 纳米颗粒, 研究了不同 Yb³⁺浓度对上转换发光的调控作用。使用 980 nm 激光器照射时, 当 Yb³⁺的掺杂浓度超过一定量时, 随着继续提高 Yb³⁺的掺杂浓度, 会导致 Er³⁺进一步将能量反向传递给 Yb³⁺, 从而使得红光的强度增强, 而蓝光和绿光的发射强度降低, 这样

就实现了发光颜色的调控。此外, 还可以通过微调发光中心 Er³⁺的掺杂浓度来实现发光调控(图 1)。

2.1.2 激发波长和激发功率 在不同波长的激发源激发下, 同一个稀土掺杂体系的发光性能也存在一定的差异。因此, 可以通过调控激发源的方式来实现调控发光的目的。例如, Yb³⁺/Er³⁺掺杂体系在不同的激发波长下都可以观察到上转换发光现象, 但是相互之间存在着一定的差异, 这主要和上转换机理联系密切。目前, 大部分针对上转换发光特性及其应用的研究是基于单波长激发开展的。与单激光激发相比, 多波长激发在上转换发光方面具有许多独特的优势。例如, 提高上转换发光效率并捕捉到新的上转换发光现象等^[7–12]。Chen 等^[12]采用同轴光学方向的光学设置实现了 980 nm 和 805 nm 双波长共同激发, 实现了对 Pr³⁺掺杂体系的高效激发, 并发现了独特的上转换发光现象。Ying 等^[13]采用 980 nm 和 1 550 nm 双波长激发的策略设计了一系列的高容量防伪光子条码, 该策略主要依托于 Ba₅Zn₄Y₈O₂₁:Er³⁺/Yb³⁺在双波长激发下宽范围的多色发光的特性。基于双波长的协同激发效应, Nie 等^[14–15]提出了一种将双波长应用于上转换光子逻辑门的新颖思路, 开发了多个基本逻辑运算以及两输入–两输出和两输入–三输出的逻辑运算组态(图 2)。该双波长激发策略为未来新型上转换材料的器件化应用提供了崭新的思路。

调整激发功率也是一种有效的调控上转换发光性能的策略。经研究发现, 在一定的功率调控作用下, 由于带隙和光子网格存在而产生的跃迁机制, 引起了光子晶格的改变, 这种效应也称之为功率调制效应^[2–3]。Chen 等^[16]研究了在 980 nm 波长激发下, 激发功率对 NaYbF₄:Yb³⁺/Ho³⁺纳米颗粒的上转换发光的调控作用。随着激光功率密度从 1.25 W/cm² 提高到 46.25 W/cm², 红绿比从 0.37 提高到 5.19, 对应的发光颜色也出现了从绿色到黄色最后到红色的变化。通过微调激发功率的方式就可实现对发光颜色的调控。Nie 等^[17]利用 Pr³⁺掺杂材料独特的多光子特性, 通过操纵激发功率密度的方式实现了上转换发光的宽范围颜色调控。Meng 等^[18]设计了一种核壳结构的 NaYbF₄:Er³⁺@NaYbF₄ 上转换发光材料, 在 0.8–12.9 W/cm² 的低激发功率密度下, 通过不同的发光机制改变发射峰的相对强度, 实现了上转换发光多色调控。基于其低功率密度范围内的功率密度敏感特性, 把该材料集成到商用近红外芯片中, 通过调节外置电流设计了一系列的 NIR-LED。

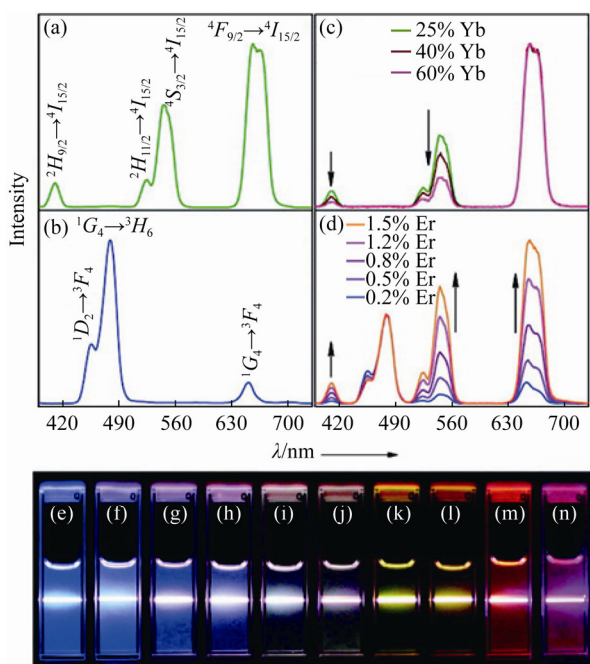


图 1 (a) NaYF₄:Yb/Er (b) NaYF₄:Yb/Tm (c) NaYF₄:Yb/Er 和 (d) NaYF₄:Yb/Tm/Er 颗粒在乙醇溶液中的室温上转换发射光谱(e~n)相应胶体溶液的发光照片^[6]

Fig. 1 Room temperature upconversion emission spectra of (a) NaYF₄:Yb/Er (b) NaYF₄:Yb/Tm (c) NaYF₄:Yb/Er and (d) NaYF₄:Yb/Tm/Er particles in ethanol solutions (e~n) Luminescent photos showing corresponding colloidal solutions^[6]

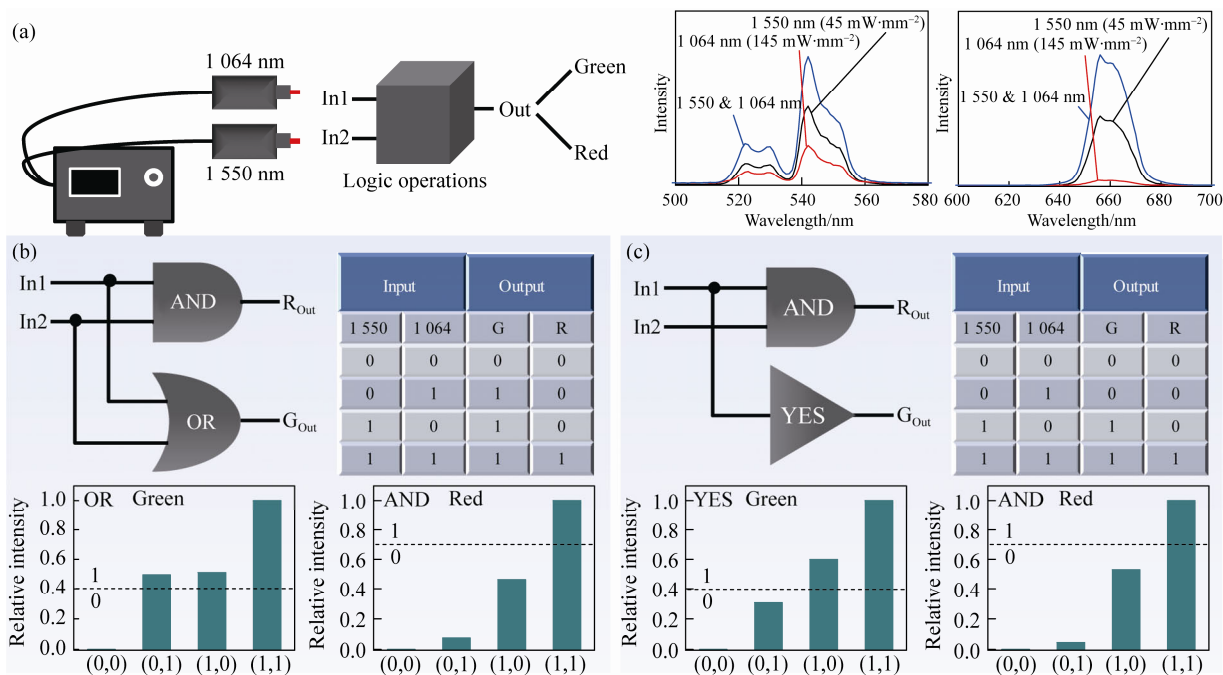


图 2 (a)基于上转换发光系统的逻辑门的示意图。相应的等效电路, 真值表和绿光(G)和红光(R)的相对荧光强度的柱形图: 输入信号为: (b) In1=1 550 (24 mW/mm²), In2=1 064 nm (145 mW/mm²), (c) In1=1 550 (40 mW/mm²), In2=1 064 nm (145 mW/mm²)^[14]

Fig. 2 (a) Schematic representation of the logic gates based on UC luminescence system. The corresponding electronic equivalent circuitry, truth table, and column diagram of relative fluorescence intensities of green (G) and red (R): input signals are: (b) In1=1 550 nm (24 mW/mm²), In2=1 064 nm (145 mW/mm²), (c) In1=1 550 nm (40 mW/mm²), In2=1 064 nm (145 mW/mm²)^[14]

这些研究不仅提高了精确控制上转换体系颜色输出的能力, 并且为上转换材料在光温传感、安全印刷、LED 和光子逻辑门领域的应用提供了技术支撑。

2.1.3 温度 温度作为一种重要的调节手段, 不仅在调控上转换发光特性方面具有独特的优势, 而且有利于深入探索稀土离子中各能级的发射机理以及能级之间的能量转移过程。稀土离子的激发态能级在特定的激发波长下可以实现强烈的发射, 其独特的热或非热耦合能级的温度敏感性提供了操纵电子跃迁的可能性。热致上转换发射调控一般发生在 2 个热耦合能级之间, 能隙较小(200~2 000 cm⁻¹), 难以实现高灵敏度的温度传感和大范围的颜色调控。非热耦合能级源自于 2 个对温度具有不同的依赖行为的激发态, 由于其不受能隙的限制, 可以通过非辐射弛豫过程控制相应能级的发光强度, 进而引起发光颜色的显著变化。

近年来, 多个课题组和科研团队^[19-23]深入研究了 Er³⁺或 Ho³⁺掺杂的上转换荧光粉在不同温度下的上转换发光特性, 并且对 Er³⁺和 Ho³⁺的热或非热耦合能级的温度调控机理提出了新的见解。其中, Mukhutik 等^[19]研究了 Yb³⁺-Er³⁺共掺的 NaGdF₄ 荧

光粉在 110~290 K 和 4~140 K 范围内的变温光谱; Nie 等^[21]研究了 NaYF₄:2%Er³⁺荧光粉在 150~350 K 范围内的变温光谱。2 个团队都在 Er³⁺的变温上转换光谱中发现了一个有趣的现象, 即随着温度的降低, 对应于 ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 的 G2 绿光发光强度逐渐升高, 而对应于 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} 跃迁的 G1 绿光发光强度逐渐降低。当温度低于 150 K 时, G1 绿光发光强度非常弱, 几乎检测不到发射信号(图 3)。这个有趣的现象给了 Nie 等新的启发, 他们对于 ²H_{11/2} 能级的跃迁机制提出了一种新颖的解释。位于 Er³⁺基态能级的电子连续吸收 1 550 nm 或者 980 nm 的光子并到达 ⁴S_{3/2} 能级后, 然后继续通过热化过程到达 ²H_{11/2} 能级。在低温环境下, ⁴S_{3/2} 能级的电子受到抑制, 无法借助声子能量向上跃迁, 所以几乎观测不到 G1 绿光发射。随着温度的升高, 热化过程随之增强, 从 ⁴S_{3/2} 能级到达 ²H_{11/2} 能级的电子增多, 所以 G1 绿光发光强度随着温度的升高而增强。另外, ⁴S_{3/2} 能级的非辐射损失和从 ⁴S_{3/2} 能级到 ⁴F_{9/2} 能级的非辐射弛豫过程也随着温度的增强而增强, 这些过程促使位于 G2 处的绿光发光强度随着温度的增强而降低。

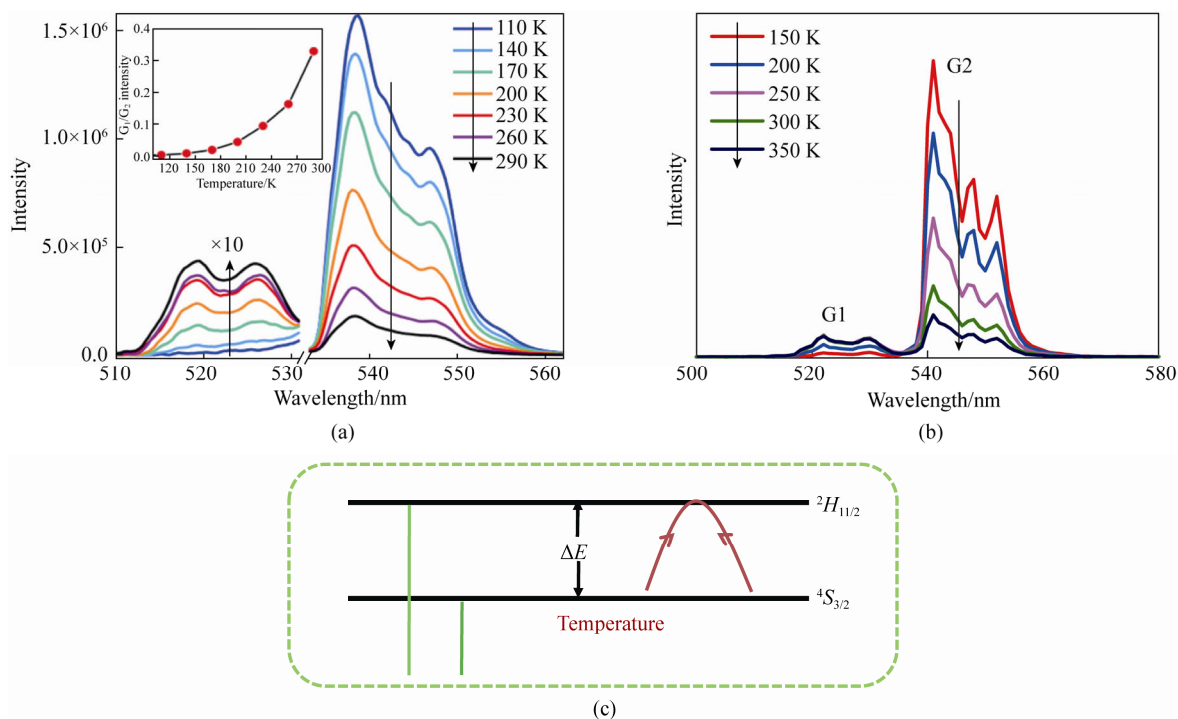


图3 (a) Yb^{3+} - Er^{3+} 共掺的 NaGdF_4 在 110~290 K 温度区间内的上转换发光光谱(b) NaYF_4 :2% Er^{3+} 荧光粉在 150~350 K 范围内的变温光谱(c) Er^{3+} 的 $^2H_{11/2}$ 能级的跃迁机制^[19,21]

Fig. 3 (a) Upconversion specuturm of NaGdF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ under 110–290 K (b) upconversion specuturm of NaYF_4 :2% Er^{3+} under 150–350 K (c) upconversion mechanism of $^2H_{11/2}$ energy level of Er^{3+} ^[19,21]

Ho^{3+} 掺杂的上转换荧光粉在不同温度下的上转换发光特性研究中,研究人员也发现了相似的现象。随着温度的升高,对应与 Ho^{3+} 的 $^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁过程的绿光发射强度显著降低,然而对应于 Ho^{3+} 的 $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 红光发射强度缓慢升高并逐渐趋于保持不变(图4)。随着温度升高,荧光粉的颜色输出也逐渐从绿色到黄色过渡。这种显著的热致变色发光是温度对 Ho^{3+} 的 $^5F_4/^5S_2$ 和 $^5F_5$ 非热耦合能级的调控机制不同引起的。

2.2 上转换荧光粉的低温传感研究进展

低温学是物理学的一个分支,可以引起物质性质的有趣变化,在航空航天、生物工程、红外探测和能源技术中发挥重要作用。低温可以减少热噪声,获得可靠的信号,降低反应速率,捕捉化学研究中反应过程的细节,可用于空间探索设备的模拟要求。另外,超导磁悬浮、深冷技术和综合性物性测量系统 PPMS 等领域的研究均需要低温环境,并且对温度的精确控制要求极高。传统的温度传感器一般需要物理接触和热传递,由于空间分辨率、灵敏度和检测精度的限制,在很多情况下都不适合。近年来,稀土上转换发光材料在非接触式低温传感领域发挥着重要作用,显示出高灵敏度、响应快速、检测方

便等独特优势。它不仅能减小测量条件的影响,而且提高了灵敏度和信号的可分辨性,是低温传感的首选器件。

近 10 年内,基于荧光强度比技术的稀土上转换材料的低温传感灵敏度的典型研究结果如表 1 所示。2015 年, Du 等^[24]研究了基于上转换发射的 $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{Ti}_{0.975}\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.03}\text{O}_3$ 铁电陶瓷的光学温度传感性能。结果表明,该光学温度传感器可在 93~300 K 的温度范围内工作,在 93 K 时的最大灵敏度约为 0.0053 K^{-1} 。2017 年, Chai 等^[25]采用固相反应法合成了一系列的 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 ZnWO_4 荧光粉并研究了其在 83~503 K 范围内的光温传感性能。研究表明, Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 在 ZnWO_4 中的最佳掺杂浓度分别为 1% 和 15%。另外,基于对近红外-绿光发射(I_{757}/I_{540})以及红光-绿光发射($I_{641,665}/I_{540,549}$)的 5 组荧光强度比随温度变化的对比研究,发现 ZnWO_4 :0.01 Ho^{3+} /0.15 Yb^{3+} 荧光粉在 83 K 时绝对灵敏度达到最大值 0.0064 K^{-1} 。

2018 年, Yao 等^[26]分别采用溶剂热法和高温固相法合成了 Er^{3+} 掺杂的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 纳米级与微米级荧光粉。研究了在 980 nm 波长激发下 2 种上转换荧光粉在 30~300 K 温度范围内的光温传感性能,

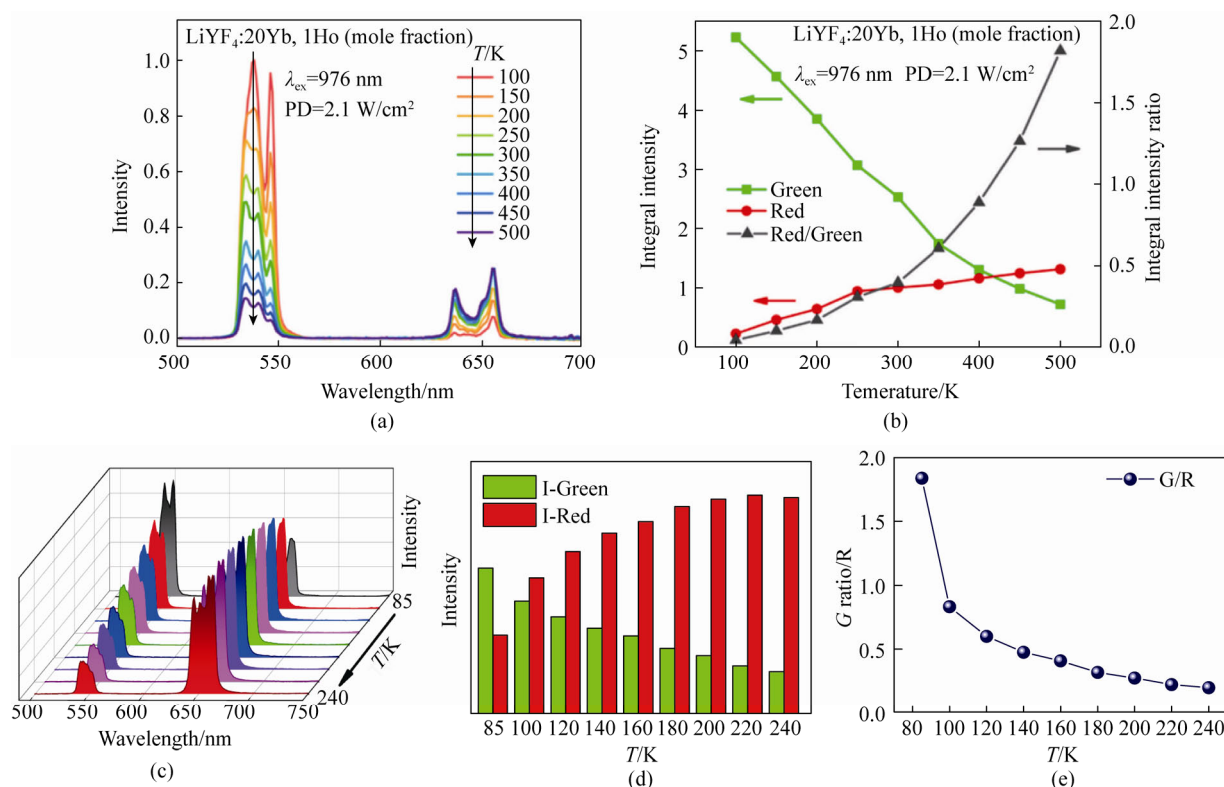


图 4 (a) $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉在 100~500 K 温度区间内的上转换发光光谱 (b) $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的绿光、红光强度和红绿比随温度的变化 (c) $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉在 85~240 K 范围内的变温光谱 (d) 的绿光、红光强度和 (e) 绿红比随温度的变化^[22-23]

Fig. 4 (a) Upconversion luminescence spectra of $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphors in the temperature range from 100 K to 500 K (b) Changes of green and red intensity and red-green ratio of $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphors with temperature (c) $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphors in the temperature range of 85~240 K (d) The intensity of green and red emission and (e) Green/red ratio with temperature in the range of 85~240 K^[22-23]

结果表明溶剂热法合成的纳米级 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ 的灵敏度高于高温固相法制备的微米级 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ 。特别是在 150 K 以下温度下, 纳米级 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ 上转换荧光粉基于 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ 热耦合能级的相对灵敏度明显提高。2019 年, Shang Yunfei 等^[27] 将超低温敏感的 Tm^{3+} 和室温敏感的 Er^{3+} 集成到一个 15 nm 尺度的 $\alpha\text{-NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{CaF}_2@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{CaF}_2$ 核壳结构纳米粒子中, 并将该材料作为双模上转换发光纳米探针, 实现了从 10 K 到 295 K 的宽范围温度检测。与 $\alpha\text{-NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$ 相比, $\alpha\text{-NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{CaF}_2@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 核/壳/壳纳米粒子的近红外发光和绿色上转换发光输出分别增强了 14 倍和 6 倍。该双模温度传感器的最大绝对灵敏度和相对灵敏度分别达到 $0.67\% \text{ K}^{-1}$ 和 $3.06\% \text{ K}^{-1}$ (150 K 时), 显示了同时利用 Tm^{3+} 801/820 nm 荧光强度比和典型的 Er^{3+} 可见光 521/538 nm 荧光强度比实现宽范围低温传感的优势。

Liu Zhen 等^[28] 采用脉冲激光烧蚀法制备了一系列的 $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂 Gd_2O_3 纳米荧光粉颗粒。在

130~280 K 的低温范围内, 研究了 $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂 Gd_2O_3 纳米颗粒在 980 nm 激发下绿光和红光发射的温度依赖性。结果表明, 绿-红发射的荧光强度比对温度变化非常敏感, 其相对灵敏度在 216 K 时达到最大值 $0.804\% \text{ K}^{-1}$ 。2021 年, Mukhuti 等^[19] 研究了 18% Yb^{3+} ~2% Er^{3+} 共掺杂的 NaGdF_4 上转换材料作为温度传感探针分别在 110~290 K 和 4~140 K 范围内的光温传感性能。研究发现基于 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 热耦合强度的荧光强度比, 该荧光粉对 100 K 以上的温度敏感, 其相对灵敏度和绝对灵敏度分别在 290 K 和 140 K 时达到最大值 $1.2\% \text{ K}^{-1}$ 和 0.00517 K^{-1} 。在 4~140 K 的范围内, 基于该荧光粉 G2 绿光和 R (red) 红光发光强度的变化以及感知颜色逼真度的度量, 设计了可实现定量测量灵敏度的线性比色温度计, 其灵敏度最高可达 0.86 K^{-1} 。由此可见, $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 NaGdF_4 微晶上转换荧光粉是一种很有前途的光温传感材料, 可以在超低温 (4 K) 到室温 (290 K) 的很宽的温度范围内实现可靠的测温。

表 1 基于 FIR 技术的不同 Re^{3+} 掺杂上转换荧光粉的低温传感灵敏度

Table 1 Low temperature sensing sensitivity of different Re^{3+} doped upconversion phosphors based on FIR technology				
Sample	T/K	Max S_a/K^{-1}	Max $S_r/(\% \text{K}^{-1})$	Reference
$\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$	150–350	0.054 (350 K)	4.225 (250 K)	[21]
$\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	85–240	0.049 (85 K)	4.600 (85 K)	[23]
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	10–300	0.097 (85 K)		[29]
$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	160–300		1.200 (160 K)	[30]
$\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	125–300		1.200 (125 K)	[31]
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	130–280		0.804 (130 K)	[32]

3 上转换微晶玻璃的光温传感的研究进展

3.1 上转换微晶玻璃的可控析晶

微晶玻璃是一种微晶相颗粒均匀分布于玻璃相基体中的多相复合材料，它是一种类似于陶瓷的玻璃材料，因此又称为玻璃陶瓷^[33–34]。1952 年，康宁公司的 Stookey^[35]无意中将一块光敏玻璃样品进行了长时间的高温加热，发现玻璃中析出了微晶，由此得到了第一块微晶玻璃。随着微晶玻璃的发展，稀土掺杂上转换微晶玻璃作为一类新型的微晶玻璃材料逐渐走入了人们的视野，它不仅拥有玻璃的高物化稳定性和优异的可加工性，又兼具了稀土晶体材料特殊的光功能性，在固体激光器、光通信和三维显示等领域具有潜在的应用前景。

稀土掺杂上转换微晶玻璃的主要制备方法是高温熔融淬火–整体析晶法。首先，采用熔融淬火法制备具有适当化学成分的前驱体玻璃(PG)，然后采用差热分析确定适当温度，在该温度下对前驱体玻璃进行一定时间的热处理，最终得到所需的稀土上转换微晶玻璃(GC)。其中，析晶过程是上转换微晶玻璃形成最为关键的一环，决定了其光学和力学性能。因此，近年来科研工作者对多种体系上转换微晶玻璃的晶化行为进行了深入研究，以实现可控析晶的目的。目前，可观察到的晶化行为可分为成核与生长^[36–38]、自结晶^[39–42]和相分离^[43–44]三大类。Li 等^[38]研究的 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 微晶玻璃具有典型的成核/生长型晶化行为，前驱体玻璃(PG)的 X 射线衍射(XRD)谱和透射电镜照片均呈现出典型的非晶结构(如图 5a 和图 5b)。晶化后， $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 晶体均质从玻璃基体中析出，从 XRD 谱中观察到 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 晶体衍射峰叠加在非晶峰上，并且高分辨率透射电子显微镜照片也进一步证实了其高结晶度的晶体特征(图 5c 和图 5d)。Hu 等^[39]制备的 Tm^{3+} 掺杂的 $\text{Na}_{0.5-x}\text{Yb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ 微晶玻璃具有

典型的自结晶晶化行为，前驱体玻璃样品(PG)的 XRD 谱中在一定宽度的弥散峰上方出现了晶体的弱衍射峰，说明熔融淬火过程中已经产生了结晶相(图 6)。Chen 等^[43]合成的相分离型的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\beta\text{-NaGdF}_4$ 微晶玻璃，从 XRD 谱(图 7a)中只能观察到非晶态扩散峰，但从投射电镜和高分辨透射电镜照片中可以观察到在前驱体玻璃中存在无定形液滴(图 7b，图 7c)，表明前驱体玻璃在熔融淬火后发生相分离。上转换微晶玻璃不同的晶化行为不仅影响了析晶程度，而且也进一步影响了微晶玻璃的上转换发光性能和后续的光温传感研究。因此，深入开展上转换微晶玻璃晶化行为的研究也是非常重要的。

3.2 上转换微晶玻璃的光温传感研究进展

由于稀土上转换微晶玻璃具有较高的软化温度，能够保证较宽的测温范围，并且其上转换发光强度高，因此稀土掺杂上转换微晶玻璃在光温传感领域具有广阔的应用前景。与用于温度传感的上转换荧光粉相比，上转换微晶玻璃具有制备成本低、形状多变、稳定性高等优点，这归因于无机玻璃基体对稀土晶体的有效保护，以及通过控制玻璃成分和结晶条件对稀土晶体的多相结构的保护。目前，稀土离子掺杂的氟氧化物微晶玻璃是最有前途的光学测温介质之一，其中，研究最多的是 Er^{3+} 掺杂的氟氧化物微晶玻璃，主要利用 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 热耦合发射能级的荧光强度比进行光温感测。

Hu 等^[45]采用传统的熔体淬火技术和热处理方法制备了新型 Er^{3+} 掺杂的透明 NaYb_2F_7 微晶玻璃，并研究了其在 300~773 K 温度范围内的光温传感性能。利用 Er^{3+} 的热耦合能级($^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$)的荧光强度比技术，在 300 K 测得其相对灵敏度为 $1.36\% \text{K}^{-1}$ 。Cao Jiangkun 等^[46]采用荧光强度比方法研究了单斜晶 $\text{K}_3\text{LuF}_6:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微晶玻璃的潜在温度传感应用。研究发现，与其他 Er^{3+} 掺杂的典型系统相比， K_3LuF_6 微晶玻璃中的 Er^{3+} 具有较大的能隙和较高的相对灵敏度。在 625 K 时，其相对灵敏度为 $0.376\% \text{K}^{-1}$ ，

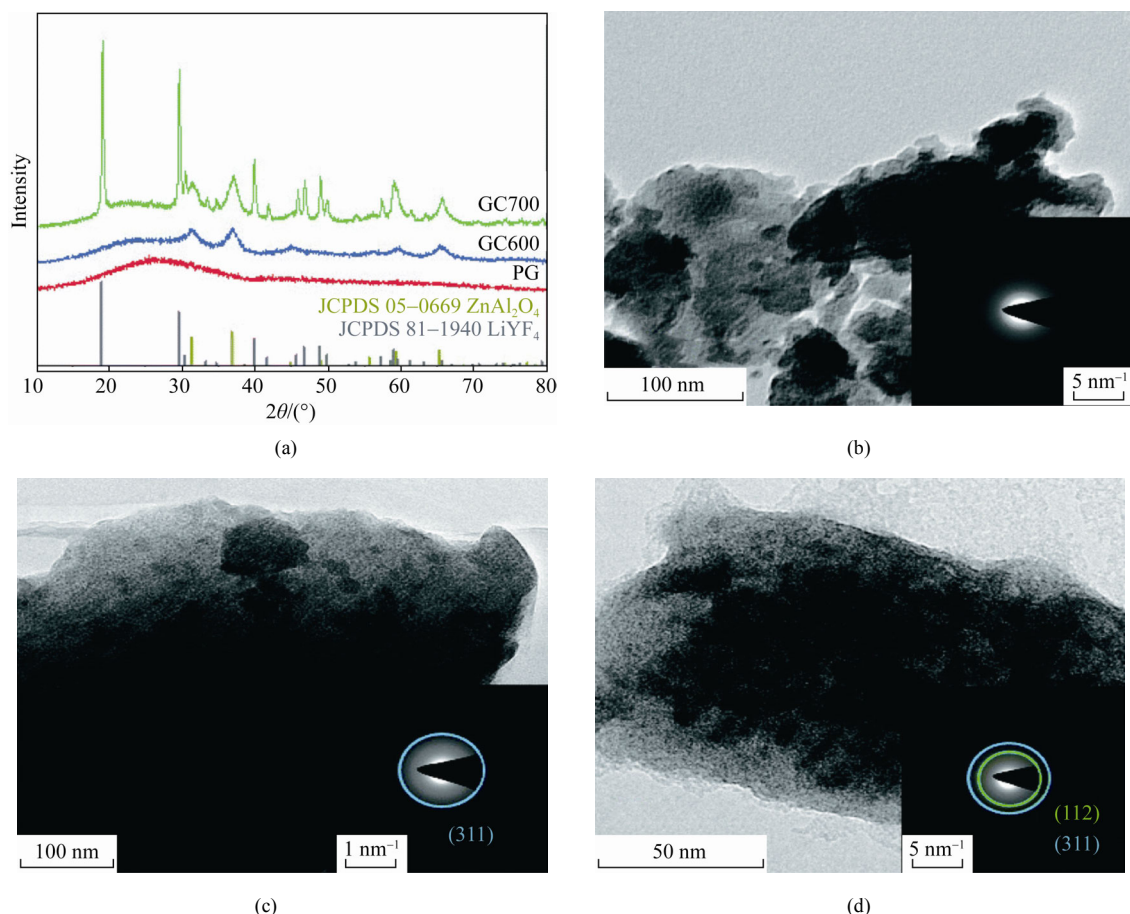


图 5 成核/生长型微晶玻璃的表征(a) PG 和 GC 样品的 XRD 谱, 以及 ZnAl_2O_4 和 LiYF_4 的标准粉末衍射卡, (b) PG、(c) GC600 和(d) GC700 的 TEM 照片^[38]

Fig. 5 Characterizations of nucleation/growth-type GC (a) XRD patterns of PG and GC samples, and standard powder diffraction file cards of ZnAl_2O_4 and LiYF_4 (JCPDS 05-0669 and 81-1940). TEM images and insets showing SAED patterns of (b) PG, (c) GC600 and (d) GC700^[38]

表明 $\text{K}_3\text{LuF}_6:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微晶玻璃是光学温度计的理想选择。2021 年, Li 等^[47]采用传统的熔融淬火法和玻璃结晶法制备了含有 $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的纳米晶玻璃, 并通过荧光强度比方法研究了其在 303~543 K 范围内的光温依赖性, 在 300 K 时的最大相对灵敏度为 $1.27\% \text{ K}^{-1}$ 。此外, 众多的科研工作者们研究了多种 Er^{3+} 掺杂的上转换微晶玻璃, 以寻找其作为温度测定的光学测温介质的可能应用(如表 2 所示)。值得注意的是, 虽然玻璃基体中氟化物的晶相不同, 但是由于 $5p$ 和 $5s$ 对 $4f$ 电子轨道的保护, Er^{3+} 的 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 热耦合发射能级之间的能隙变化不大, 因此, 不同类型微晶玻璃的相对温度灵敏度数值差异不大。因此, 最近几年来研究人员在如何提高上转换微晶玻璃的光温传感灵敏度方面做出了很多努力, 尝试使用 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 掺杂的微晶玻璃作为光学探头, 并借助它们的非热耦合能级和相关的荧光强度比来确定温度, 并提供较高的温度灵敏度。Chen

Daqin 团队^[58]成功制备了包埋 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{YF}_3$ 纳米颗粒的透明块状玻璃陶瓷, 探讨了其在光学温度传感器中的应用前景。研究发现, 在 293~563 K 范围内, Tm^{3+} 对应的 2 个上转换发射带(对应 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ 和 ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁)的表现出相反的温度依赖行为, 导致相应的荧光强度比随温度的升高而单调增强。结果表明, YF_3 微晶玻璃中 Tm^{3+} 激活剂具有较高的灵敏度, 其值最大为 0.0184 K^{-1} (435 K 时), 可以实现精确的温度检测。Chen Yong 等^[59]合成了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 三掺杂透明磷酸盐微晶玻璃, 并基于 Tb^{3+} 的 ${}^5D_4$ 和 Ho^{3+} 的 ${}^5F_5$ 能级的荧光强度比, 深入研究了其上转换发光的温度依赖性和温度传感性能。研究发现在 298~648 K 温度范围内, 该 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 三掺微晶玻璃的最大相对灵敏度为 $0.75\% \text{ K}^{-1}$, 最大绝对灵敏度为 0.022 K^{-1} 。2020 年, Abhishek Wadhwa 等^[60]将氧氟化物前驱玻璃转变为半透明玻璃陶瓷, 同时析出 $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 和

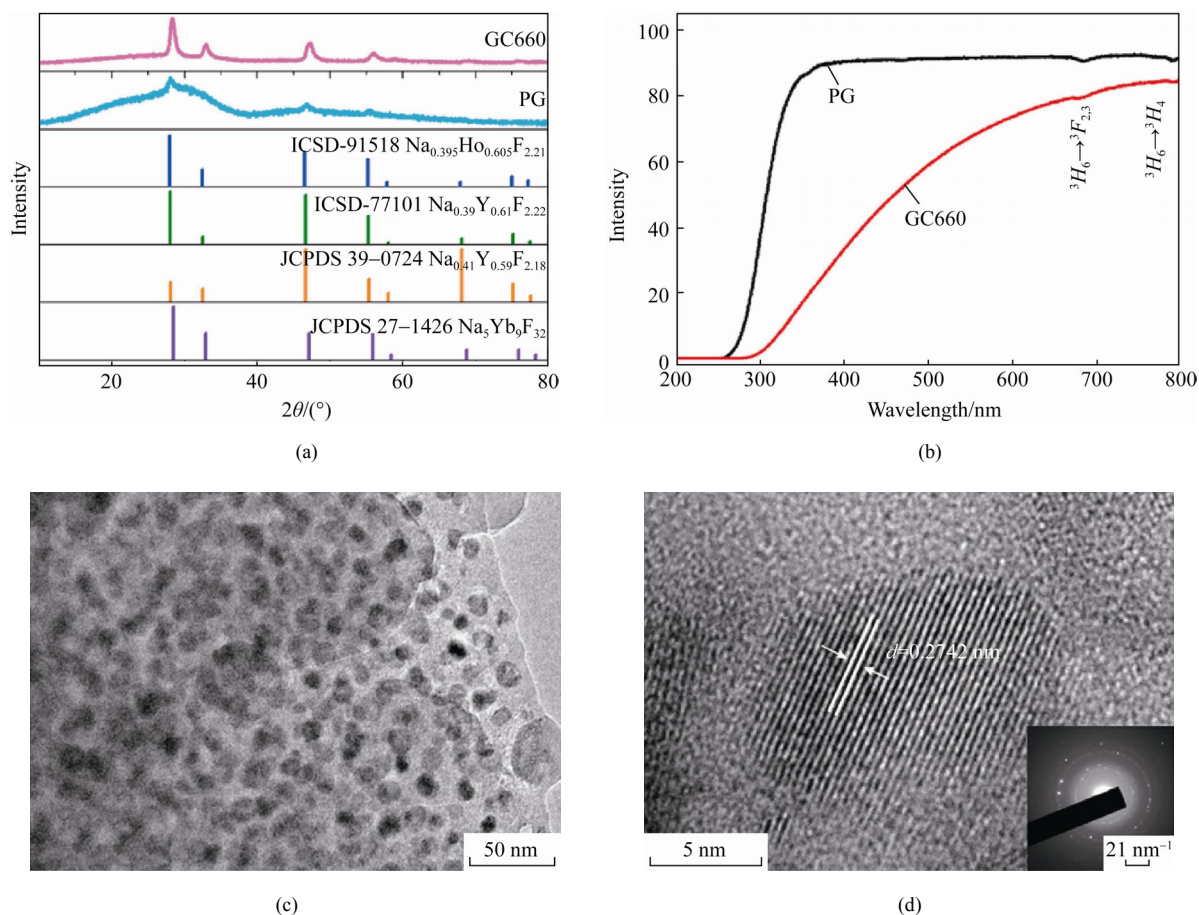


图 6 自结晶型微晶玻璃的表征(a) PG 和 GC660 样品以及 JCPDS 27-1426 ($\text{Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$), JCPDS 39-0724 ($\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$), ICSD-77101 ($\text{Na}_{0.39}\text{Y}_{0.61}\text{F}_{2.22}$)和 ICSD-91518 ($\text{Na}_{0.395}\text{Ho}_{0.605}\text{F}_{2.21}$)标准卡的 XRD (b) PG 和 GC660 样品的透射光谱 (c) GC660 样品 TEM 照片(d) GC660 样品的 HRTEM 照片, 插图为对应的 SAED 图^[39]

Fig. 6 Characterizations of self-crystallization type GC (a) XRD of PG and GC660 samples as well as standard cards of JCPDS 27-1426 ($\text{Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$), JCPDS 39-0724 ($\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$), ICSD-77101 ($\text{Na}_{0.39}\text{Y}_{0.61}\text{F}_{2.22}$) and ICSD-91518 ($\text{Na}_{0.395}\text{Ho}_{0.605}\text{F}_{2.21}$) (b) Transmittance spectra of PG and GC660 samples (c) TEM image of GC660 sample (d) HRTEM image of GC660 sample, the inset is corresponding SAED patterns^[39]

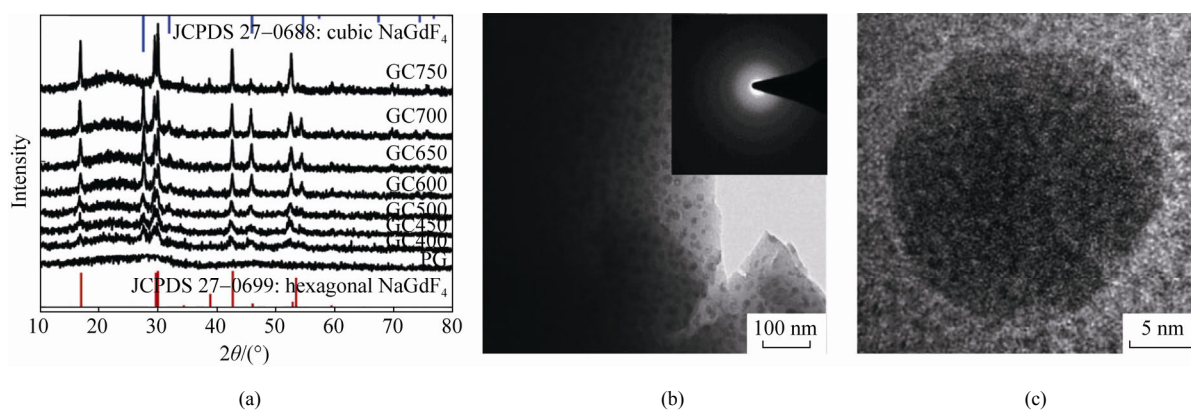


图 7 相分离型微晶玻璃的表征(a)不同温度(400~750 °C, 对应于 GC400~GC750)热处理的前驱体玻璃和微晶玻璃的 XRD 谱。(b)前驱体玻璃的透射电镜和(c)高分辨透射电镜照片^[43]

Fig. 7 Characterizations of phase-separation-type GC (a) XRD patterns of PG and GCs obtained by heat-treatment at different temperature (400–750 °C, corresponding to GC400–GC750). (b)TEM and (c) HRTEM images of PG^[43]

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 相, 并利用其上转换和下转换的双重发光特性, 开发了一种新型的双模光学温度传感策略。

通过 Er^{3+} 的热耦合能级的荧光强度比技术发现其在 334 K 时绝对温度敏感值最大, 为 $1.11\% \text{ K}^{-1}$; 在 275 K

时相对温度灵敏度达到最大值, 为 $0.66\% \text{ K}^{-1}$ 。同样地, 基于 Cr^{3+} 的发光寿命进行的温度传感研究发现, 其相对温度灵敏度在 435 K 可达到 $0.19\% \text{ K}^{-1}$ 。同时, 在 125~275 K 的低温范围内, 基于 Er^{3+} 热耦合能级的荧光强度比的温度灵敏度不断增加, 在 275 K 时达到最大值 $0.66\% \text{ K}^{-1}$ 。

表 2 Er^{3+} 掺杂上转换微晶玻璃的光温传感灵敏度
Table 2 Temperature sensitivity of Er^{3+} doped upconversion glass ceramics

Fluorescence centers	GC host	T/K	Max S_r ($\% \text{ K}^{-1}$)	Reference
Er^{3+}	Sr_2YbF_7	300–500	0.62	[48]
Er^{3+}	Ba_2LaF_7	298–573	0.43	[49]
Er^{3+}	CaF_2	295–723	1.40	[50]
Er^{3+}	K_3YF_6	300–510	1.27	[51]
Er^{3+}	KYb_2F_7	300–480	0.45	[52]
Er^{3+}	$\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$	300–510	1.11	[53]
Er^{3+}	$\text{Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$	300–773	1.33	[54]
Er^{3+}	BaGdF_5	298–681	1.28	[55]
Er^{3+}	YF_3	293–563	1.01	[56]
Er^{3+}	GdF_3	303–563	1.18	[57]

4 其他功能化应用

稀土上转换材料优异的光温传感特性和较高的温度灵敏度, 不仅可以广泛的应用于非接触式温度传感领域, 而且也为实现其他功能应用提供了可能性, 例如肿瘤治疗和防伪加密。2016 年, Li Fuyou 课题组^[61]研究了一种光热材料与温敏上转换发光材料相结合的复合纳米探针, 利用该探针可以监控光热治疗中材料的微观温度变化, 通过微观温度的反馈, 有效控制光热效应的杀伤范围, 从而实现了细胞大小量级分辨率的精确治疗。该项研究提出并验证了一种结合光热材料进行实时监测微观温度的光热治疗方案。此方案不仅降低了治疗温度, 并且显著提高了定位肿瘤的空间分辨率, 率先将微观温度监控的概念运用在活体肿瘤治疗上, 有望改变传统意义上对肿瘤光热治疗的理解和操作方式。稀土上转换发光材料在温度调控下通常表现出独特的热致变色的现象, 这种多色调控的特性也为设计面向高级防伪应用的智能设备提供了机会。2021 年, Nie 等利用 Er^{3+} 掺杂的 NaYF_4 和 Ho^{3+} 掺杂的 $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ 上转换发光材料在低温区显著的热致变色上转换发光特性以及两种材料对低温的高灵敏度, 设计了一种双模式防伪策略^[21–23]。这些研究也为高灵敏度光温传感材料的多功能性开发提供了很多启发。

5 结论与展望

经过科研人员多年的不懈努力, 稀土上转换发光材料在光温传感研究方面取得了巨大进步, 该类材料在不同温度区间以及不同环境的应用性研究得到了快速的拓展。在过去几十年的研究中, 积累了重要的基础科学和技术知识, 光学测温在新型温度传感器的发展中展示出了令人鼓舞的前景。然而, 我们也发现目前基于荧光强度比的温度传感研究集中于前期基础实验阶段, 主要是上转换材料的合成、设计以及发光的温度依赖性研究, 将上转换发光材料应用于实体温度传感器相关的研究仍然处于初步阶段。因此, 如何将前期基础实验研究转化为实体的光温传感器件, 并进一步提高其灵敏度仍然是未来的挑战之一, 也是今后光温传感领域发展的一个重要方向。另外, 不难发现, 目前大部分的文献都是基于上转换发光来研究温度依赖性, 较少关于温度探测的文章中既有上转换发光又有下转换发光。因此, 利用好双模式发光材料, 未来可能在温度探测方向有新的发现。目前, 基于荧光强度比的测温技术仍然是主流的研究方向, 将荧光强度比和荧光寿命等多重测温技术相结合的光温传感研究正在逐渐出现。多重测温技术的结合有利于提高光学测温的准确性, 因此在未来可向着该领域继续深入发掘与探索。双波长或多波长激发下的光温度传感研究相对较少, 因此在控制双波长激发源功耗的前提下, 继续挖掘新的光温现象, 提高温度传感灵敏度并扩大测温范围, 也不失为一个崭新的思路。

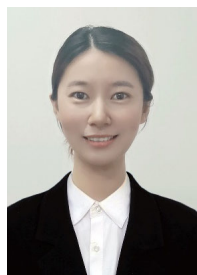
参考文献:

- [1] BERTHOU H, JORGENSEN C K. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence[J]. Opt Lett, 1990, 15(19): 1100–1102.
- [2] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(20): 2059–2062.
- [3] JOHN. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(23): 2486–2489.
- [4] NIE J, GAO H, LI X, et al. Upconversion luminescence properties of different fluoride matrix materials NaREF_4 (RE: Gd, Lu, Y) doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. J Lumin, 2018, 204: 333–340.
- [5] FAN X, HUANG W, YING W, et al. High efficient upconversion luminescence of $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticle: first-principles calculation, dual-wavelength stimuli and logic gate application[J]. Mater Technol, 2021, 9: 1995641.
- [6] WANG F, LIU X. Upconversion multicolor fine-tuning: Visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF_4 nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(17): 5642–5643.
- [7] CHEN Z, DONG G, GAO H, et al. Two-/multi-wavelength light excitation effects in optical materials: From fundamentals to

- applications[J]. Prog Mater Sci, 2019, 105(AUG): 100568.1–.57.
- [8] ZHOU J, DENG J, ZHU H, et al. Up-conversion luminescence in $\text{LaF}_3:\text{Ho}^{3+}$ via two-wavelength excitation for use in solar cells[J]. J Mater Chem C, 2013, 1(48): 8023–8027.
- [9] CHEN Z, WANG W, KANG S, et al. Tailorable upconversion white light emission from Pr^{3+} single-doped glass ceramics via simultaneous dual-lasers excitation[J]. Fluorine Compd, 2018, 6(4): 1700787.
- [10] SHANG X, CHEN P, CHENG W, et al. Fine tunable red-green upconversion luminescence from glass ceramic containing 5% $\text{Er}^{3+}:\text{NaYF}_4$ nanocrystals under excitation of two near infrared femtosecond lasers[J]. J Appl Phys, 2014, 116(6): 1185.
- [11] CHEN Z, WU U B, JIA H, et al. Improved up-conversion luminescence from $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ nanocrystals embedded in oxyfluoride glass ceramics via simultaneous triwavelength excitation[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(42): 24056–24061.
- [12] CHEN Zhi, ZHANG Xiaowen, ZENG Shengfeng, et al. Highly efficient up-conversion luminescence in $\text{BaCl}_2:\text{Er}^{3+}$ phosphors via simultaneous multiwavelength excitation[J]. Appl Phys Express, 2015, 8(3): 032301.
- [13] YING W, NIE J, FAN X, et al. Dual-wavelength responsive broad range multicolor upconversion luminescence for high-capacity photonic barcodes[J]. Adv Opt Mater, 2021.9(15): 2100197.
- [14] NIE J, YING W, GU J, et al. Upconversion logic gates based on dual-wavelength excitation[J]. J Phys D-Appl Phys, 2020, 53(28): 285103.
- [15] FAN X, YING W, XU S, et al. Multiple logic gates system based on dual-wavelength triggered enhancing upconversion luminescence of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [J]. J Am Ceram Soc, 2021, 105(1): 402–411.
- [16] CHEN B, LIU Y, XIAO Y, et al. Amplifying excitation-power sensitivity of photon upconversion in a $\text{NaYbF}_4:\text{Ho}$ nanostructure for direct visualization of electromagnetic hotspots[J]. J Phys Chem Lett, 2016, 7(23): 4916–4921.
- [17] NIE J, GU J, YING W, et al. Excitation-power responsive upconversion logic operations based on the multiphoton process of a praseodymium ion[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(9): 2970–2974.
- [18] MENG Z, WU S, ZHANG S. External current-controlled dynamic display by integrating upconversion micro-disks with power density-dependent color into NIR luminescent diodes[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(48): 13101–13107.
- [19] MUKHUTI K, ADUSUMALLI V N K B, KOPPISETTI H V S R M, et al. Highly sensitive upconverting nanoplatfor for luminescent thermometry from ambient to cryogenic temperature[J]. Chem Phys Chem, 2020, 21(15): 1731–1736.
- [20] SAIDI K, CHAABANI W, DAMMAK M. Highly sensitive optical temperature sensing based on pump-power-dependent upconversion luminescence in $\text{LiZnPO}_4:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphors[J]. Rsc Adv, 2021, 11(49): 30926–30936.
- [21] NIE J, YING W, FAN X, et al. Cryogenic dependent energy manipulation in nonthermally coupled levels for multicolor upconversion luminescence[J]. J Phys Chem C, 2021, 125(34): 19040–19047.
- [22] LI W, HU L, CHEN W, et al. The effect of temperature on green and red upconversion emissions of $\text{LiYF}_4:20\text{Yb}^{3+}, 1\text{Ho}^{3+}$ and its application for temperature sensing[J]. J Alloys Compd, 2021, 866: 158813.
- [23] FAN X, NIE J, YING W, et al. Cryogenic enabled multicolor upconversion luminescence of $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ for dual-mode anti-counterfeiting[J]. Dalton Transact, 2021, 50(35): 12234–12241.
- [24] DU P, LUO L, YU J S. Low-temperature thermometry based on upconversion emission of Ho/Yb -codoped $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. J Alloys Compd, 2015, 632: 73–77.
- [25] CHAI X, LI J, WANG X, et al. Upconversion luminescence and temperature-sensing properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped ZnWO_4 phosphors based on fluorescence intensity ratios[J]. RSC Adv, 2017, 7(64): 40046–40052.
- [26] YAO H, SHEN H, TANG Q, et al. Temperature-dependence of efficient up-conversion luminescence in $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ nanophosphor doped with Er^{3+} for cryogenic temperature sensor[J]. Mater Chem Phys, 2018, 219: 361–367.
- [27] SHANG Y, HAN Q, HAO S, et al. Dual-mode upconversion nanoprobes enables broad-range thermometry from cryogenic to room temperature[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(45): 42455–42461.
- [28] LIU Z, DENG H, CHEN D. Temperature dependent upconversion properties of $\text{Yb}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ co-doped Gd_2O_3 nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in water[J]. Ceram Int, 2019, 45(10): 13235–132341.
- [29] PANDEY A, RAI V K. Improved luminescence and temperature sensing performance of $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Zn}^{2+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ phosphor[J]. Dalton Transact, 2013, 42(30): 11005–110011.
- [30] ZHOU S, DENG K, WEI X, et al. Upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ for temperature sensing[J]. Opt Commun, 2013, 291: 138–142.
- [31] LUO Z, ZHANG L, ZENG R, et al. Near-infrared light-excited core-core-shell $\text{UCNP}@\text{Au}@\text{CdS}$ upconversion nanospheres for ultrasensitive photoelectrochemical enzyme immunoassay[J]. Anal Chem, 2018, 90(15): 9568–9575.
- [32] RANJAN S K, SONI A K, RAI V K. Frequency upconversion and fluorescence intensity ratio method in Yb^{3+} -ion-sensitized $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ phosphors for display and temperature sensing[J]. Methods Appl Fluores, 2017, 5(3): 035004.
- [33] CHEN D, XIANG W, LIANG X, et al. Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes-A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(3): 859–869.
- [34] ZHONG J, CHEN D, PENG Y, et al. A review on nanostructured glass ceramics for promising application in optical thermometry[J]. J Alloys Compd, 2018, 763: 34–48.
- [35] STOOKEY S D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice[J]. Ind Eng Chem, 1959, 51(7): 805–808.
- [36] ALI M A, REN J, LIU X, et al. Effect of ligand field symmetry on upconversion luminescence in heat-treated $\text{LaBGeO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ glass[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(9): 4387–4396.
- [37] LI L, WANG W, CHEN H, et al. Optical thermometry based on upconversion luminescence of $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{F}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals embedded in glass ceramics[J]. J Non-Cryst Solids, 2021, 573(38): 121142.
- [38] 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(44): 16223–16232.
- [39] HU F, CHEN W, JIANG Y, et al. Tm^{3+} -doped $\text{Na}_{0.5-x}\text{Yb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ self-crystallization glass ceramics: Microstructure and optical thermometry properties[J]. J Lumin, 2019, 214: 116558–116558.
- [40] PENG Y, CHEN D, ZHONG J, et al. Lanthanide-doped $\text{KGd}_3\text{F}_{10}$ nanocrystals embedded glass ceramics: Self-crystallization, optical properties and temperature sensing[J]. J Alloys Compd, 2018, 767: 682–689.
- [41] LI X, YUAN S, HU F, et al. Near-infrared to short-wavelength upconversion temperature sensing in transparent bulk glass ceramics

- containing hexagonal $\text{NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocrystals[J]. *Opt Mater Express*, 2017, 7(8): 3023–3033.
- [42] WAN Z, CHEN D, ZHOU Y, et al. Eu^{3+} and Er^{3+} doped $\text{NaLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4$ ($x=0$ similar to 1) solid-solution self-crystallization nano-glass-ceramics: Microstructure and optical spectroscopy[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(13): 3673–3679.
- [43] CHEN D, WAN Z, ZHOU Y, et al. Bulk glass ceramics containing $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$:beta- NaGdF_4 nanocrystals: Phase-separation-controlled crystallization, optical spectroscopy and upconverted temperature sensing behavior[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 638: 21–28.
- [44] CHEN D, ZHOU Y, WAN Z, et al. Enhanced upconversion luminescence in phase-separation-controlled crystallization glass ceramics containing $\text{Yb}/\text{Er}(\text{Tm})$: NaLuF_4 nanocrystals[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(7): 2129–2137.
- [45] HU F, CAO J, WEI X, 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.
- [46] CAO J, CHEN W, XU D, et al. Wide-range thermometry based on green up-conversion of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped KLu_2F_7 transparent bulk oxyfluoride glass ceramics[J]. *J Lumin*, 2017, 194: 219–224.
- [47] LI X, QIU L, CHEN Y, et al. LiYF_4 -nanocrystal-embedded glass ceramics for upconversion: glass crystallization, optical thermometry and spectral conversion[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(4): 2066–2073.
- [48] LI X M, CAO J K, WEI Y L, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior of Er^{3+} -doped transparent Sr_2YbF_7 glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 98(12): 3824–3830.
- [49] YU H, LI S, QI Y, et al. Optical thermometry based on up-conversion emission behavior of Ba_2LaF_7 nano-crystals embedded in glass matrix[J]. *J Lumin*, 2018, 194: 433–439.
- [50] CAI J, WEI X, HU F, et al. Up-conversion luminescence and optical thermometry properties of transparent glass ceramics containing $\text{CaF}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(12): 13990–13995.
- [51] 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]. *Sens. Actuator B-Chem*, 2016, 224: 507–513.
- [52] CAO Jiangkun, HU Fangfang, CHEN Liping, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior of Er^{3+} -doped KYb_2F_7 nano-crystals in bulk glass ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 693: 326–331.
- [53] LI X, CAO J, HU F, et al. Transparent $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}\text{:Er}^{3+}$ glass-ceramics: enhanced up-conversion luminescence and applications in optical temperature sensors[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(56): 35147–35153.
- [54] HU F, CAO J, WEI X, et al. Self-crystallized novel transparent $\text{Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}:\text{Er}^{3+}$ glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 722: 669–675.
- [55] WU T, ZHAO S, LEI R, et al. Optical thermometry based on green upconversion emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped BaGdF_5 glass ceramics[J]. *Mater Res Express*, 2018, 5(2): 025201.
- [56] CHEN D, LIU S, LI X, et al. Upconverting luminescence based dual-modal temperature sensing for $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}\text{:YF}_3$ nanocrystals embedded glass ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(15): 4939–4945.
- [57] CHEN D, SHEN L, LI X, et al. Gd-based oxyfluoride glass ceramics: Phase transformation, optical spectroscopy and upconverting temperature sensing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 4083–4094.
- [58] CHEN D, LIU S, WAN Z, et al. A highly sensitive upconverting nano-glass-ceramic-based optical thermometer[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 672: 380–385.
- [59] CHEN Y, LIU X, XU J, et al. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$: phosphate nanophase embedded glass ceramics: enhanced upconversion emission and temperature sensing behavior[J]. *J Mater Sci*, 2019, 30(1): 778–785.
- [60] WADHWA A, AWASTHI P, REN K, et al. Selective enrichment of Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Yb}; \text{Er}$) and Cr^{3+} into SrF_2 and ZnAl_2O_4 nanocrystals precipitated in fluorosilicate glass-ceramics: A dual mode optical temperature sensing study[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 552(1): 120395.
- [61] ZHU X, FENG W, CHANG J, et al. Temperature-feedback upconversion nanocomposite for accurate photothermal therapy at facile temperature[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 10437.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



范学美, 博士, 2009年毕业于湖南工业大学高分子材料与工程专业, 并于2012年、2022年获得燕山大学材料科学工学硕士学位和博士学位。2012–2018年先后在通用电气、艾尔姆等企业从事特殊工艺研发和生产项目管理等工作。硕博期间师从于刘世民教授从事高分子无机复合涂层用于玻璃增强研究和稀土掺杂发光钨酸盐上转换材料的光子调控及发光微晶玻璃方面的研究, 参与稀土掺杂微晶玻璃红外波段光子调控机制的基础研究(国家自然科学基金项目), 先后在美陶会刊(*J. Am. Ceram. Soc.*)、先进光学材料(*Adv. Opt. Mater.*)、道尔顿会刊(*Dalton T.*)等国际期刊上发表多篇相关文章。



刘世民, 博士, 燕山大学教授, 博士研究生导师, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室成员, 中国硅酸盐学会理事, 中国建筑材料联合会专家委员会委员。1982年毕业于吉林大学物理系, 1982年起在国家建材部秦皇岛玻璃研究设计院, 负责从事引进UV-IR光谱仪、SEM-EDS和XRF等大型精密仪器, 并应用现代分析技术在玻璃工业中开展研究与开发工作, 完成多项浮法玻璃品质与生产要素关系研究课题。2000年进入燕山大学后, 主要从事高温热态玻璃均化机理, 以及稀土掺杂发光材料的光子调控及发光微晶玻璃方面的研究。主持并完成了科技部“七五”、“八五”重点攻关项目、“十三五”重点研发计划项目、国家国防高技术研究发展计划(863)项目和国家基金等国家级课题十余项, 目前正在主持国家十三五重点研发计划项目“高世代电子玻璃基板和盖板核心技术开发及产业化示范”(2016YFB0303700)中“电子玻璃精密退火仿真与验证研究”子项工作以及国家自然科学基金面上项目“稀土掺杂微晶玻璃红外波段光子调控机制的基础研究”。担任硅酸盐学报、硅酸盐通报、美陶会刊(*J. Am. Ceram. Soc.*)、非晶态固体(*J. Non-cryst Solids*)、固态薄膜(*Thin Solid Films*)等国内外刊物的评阅人, 国家科学技术奖评审专家。