

$\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 掺杂多晶相微晶玻璃的设计及多模自校准测温

胡芳芳, 马昱昊, 张发林, 郭 海

(浙江师范大学物理与电子信息工程学院, 浙江 金华 321004)

摘 要: 采用熔融淬冷法合成了 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) 掺杂的含 $\beta\text{-YF}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶的多相微晶玻璃 ($40\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{LiF}\text{-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{TmF}_3\text{-}0.1\text{ErF}_3\text{-}0.05\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}1\text{YbF}_3\text{-}0.5\text{SnO}$)。利用 Ln^{3+} 在 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶和 Cr^{3+} 在 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶中的富集, 有效抑制了 Ln^{3+} 与 Cr^{3+} 之间的能量传递, 从而实现多色、多模式的高效发光。分别利用 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 的发光强度比 I_{522}/I_{543} 和 I_{694}/I_{474} 进行温度监测, 得到的最大相对灵敏度分别为 $1.03\%\cdot\text{K}^{-1}$ (313 K)、 $1.45\%\cdot\text{K}^{-1}$ (473 K)。此外, 基于 Cr^{3+} 的 ${}^2\text{E}$ 和 ${}^4\text{T}_2$ 的发光强度比 I_{615}/I_{720} 和寿命进行温度探测, 得到最大相对灵敏度分别为 $1.74\%\cdot\text{K}^{-1}$ (303 K)、 $0.51\%\cdot\text{K}^{-1}$ (496 K)。 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺的多相微晶玻璃是一种极富竞争力的四模自校准测温材料。

关键词: 微晶玻璃; 氟化钇; 氧化镱; 荧光温度探测

中图分类号: TQ171.733 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2463-11

网络出版时间: 2024-04-25



温度是物理学中最基本的物理量之一, 在日常生活、工业生产、医疗、学术研究等领域都至关重要^[1-2]。非接触荧光温度计因其不与待测物体接触而不影响待测物体的温度, 且具有不受电磁场干扰的特点, 所以受到了广泛的关注和研究。可通过荧光强度、峰值波长、发射带宽、荧光强度比(FIR)、荧光寿命等光学参数来表征温度^[3]。其中, 基于发射峰强度比进行温度探测的 FIR 测温技术, 可以有效避免因激光涨落和环境影响而导致的误差。此外, 荧光寿命测温技术具有不受重叠光谱干扰以及免校准测温等优点, 是非常有优势的测温技术^[4]。

多模温度探测是指将多种测温模式结合实现自校准测温, 从而提高温度测量的准确性。由于各种测温模式的相对灵敏度随温度的变化趋势不同, 因而可以灵活地选取测温模式, 从而增大了高灵敏度测温范围并拓宽了测温场合^[5-6]。近年来, 稀土离子上转换发光和过渡金属离子下转换发光的温度依赖在非接触式荧光测温技术中具有广阔的应用前景^[5-6]。稀土离子 Er^{3+} 的热耦合能级(${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$)

具有合适的能级差($\sim 800\text{ cm}^{-1}$)和强的绿色上转换发光。并且, Er^{3+} 的非热耦合能级(${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$)的 FIR 也可用于荧光测温, 因而 Er^{3+} 是被研究最多的上转换荧光温度探针^[7]。 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{F}_{2,3}$ 和 ${}^3\text{H}_4$ 之间的能隙($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$)比其它稀土离子的能隙都大, 因而可以获得较大的相对测温灵敏度。由于 Tm^{3+} 的 ${}^1\text{G}_4$ 是通过 ${}^3\text{H}_4$ 跃迁来填充, 因而基于 ${}^3\text{F}_{2,3}$ 和 ${}^1\text{G}_4/{}^3\text{H}_4$ 发射的 FIR 可用于温度探测^[3]。过渡族金属离子 Cr^{3+} 的热耦合能级 ${}^2\text{E}$ 和 ${}^4\text{T}_2$, 处于高强度晶体场时, 发光以 ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 跃迁为主; 处于低强度晶体场时, 发光以 ${}^4\text{T}_2\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 跃迁为主^[8]。此外, Cr^{3+} 的荧光寿命对温度具有较强的依赖。因此, 将 3 种离子 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Cr^{3+} 的测温模式结合, 可实现 FIR 和寿命测温技术的多模测温。

稀土离子和过渡族金属离子之间能级匹配, 通常会产生能量传递, 从而导致发光衰减, 影响它们在测温领域的应用^[9-10]。为了抑制稀土离子和过渡族金属离子之间的能量传递, 需要对它们进行空间隔离。通过合成多相微晶玻璃, 使 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 分别

收稿日期: 2023-11-29。 修订日期: 2024-01-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目(LY21A040005), 浙江省自然科学基金项目(11804303, 11974315, 51802285)。

第一作者: 胡芳芳(1989—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 郭 海(1980—), 男, 博士, 教授;

胡芳芳(1989—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-11-29. Revised date: 2024-01-01.

First author: HU Fangfang (1989—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: fihu@zjnu.edu.cn

Correspondent author: GUO Hai (1980—), male, Ph.D., Professor.

HU Fangfang (1989—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: gh@zjnu.cn; fihu@zjnu.edu.cn

处于不同的纳米晶体中,可以有效抑制 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 之间的能量传递^[11]。多相微晶玻璃能实现多色、多模高效发光,同时具备优越的物理、化学稳定性,因而在多模温度传感领域具有潜在的应用^[12]。例如,在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 掺杂的双晶相 $\text{LiYF}_4/\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微晶玻璃中, Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 分别在 LiYF_4 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶中富集,阻断 Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 之间能量传递,同时实现 Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 高效发光和多种模式测温^[13]。

本工作设计了 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) 掺杂的多相微晶玻璃, Ln^{3+} 、 Cr^{3+} 分别进入 $\beta\text{-YF}_3$ 、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶体中,有效地抑制了 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 之间能量传递。系统研究了 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 在 313~573 K 温度范围内的变温上转换光谱,以及 Cr^{3+} 的 ${}^2\text{E}$ 和 ${}^4\text{T}_2$ 发射光强度比和荧光寿命衰减对温度的依赖特性。研究表明 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 掺杂的双相微晶玻璃是一种极富竞争力的四模荧光测温材料。

1 实验

1.1 样品制备

通过熔融淬火技术制备了 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 掺杂的玻璃样品,其组分为 $40\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{LiF}\text{-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{TmF}_3\text{-}0.1\text{ErF}_3\text{-}0.05\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}1\text{YbF}_3\text{-}0.5\text{SnO}$ 。以 SiO_2 (分析纯)、 Al_2O_3 (分析纯)、 LiF (分析纯)、 YF_3 (99.99%)、 Ga_2O_3 (99.99%)、 TmF_3 (99.99%)、 ErF_3 (99.99%)、 Cr_2O_3 (99.99%)、 YbF_3 (99.99%)、 SnO (分析纯) 为原料。其中, SnO 可以有效降低熔融温度。将原料按比例称量并放入研钵中研磨 1 h, 随后将样品放入 1 500 °C 的升降炉中熔融 1 h。取出样品并将其倾倒入预热至 300 °C 的铜板上,再用另一块铜板将其压制成型。待玻璃样品冷却至室温后,将其置于 450 °C 的马弗炉中退火 6 h,再对样品进行切割,得到前驱玻璃(PG)。随后,将 PG 样品在 780 °C 热处理 2 h,得到微晶玻璃(GC780)。最后,将 PG 与 GC780 抛光至尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的块状。

1.2 表征

通过 X 射线衍射(XRD)仪(MiniFlex300/600 型,日本 Rigaku 公司,其辐射源是 Cu K_α , 波长为 0.154 056 nm,管电压为 45 kV,管电流为 15 mA,测试步长为 0.02°)测试样品的 XRD 谱。用 FS-5 荧光光谱仪(Edinburgh Instruments 公司生产)测试室温下的上转换和下转换光谱、功率依赖上转换光谱,温度依赖的上转换和下转换光谱、温度依赖的荧光寿命衰减曲线。通过透射电子显微镜(talos F200s)

测试了 GC780 样品的透射电子显微镜(TEM)照片、选区电子衍射(SAED)照片和高倍透射电子显微镜(HRTEM)照片。

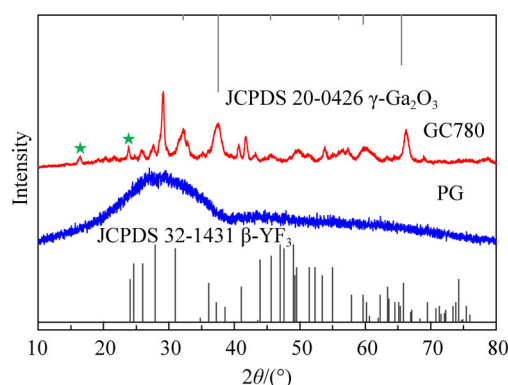
2 结果与讨论

2.1 结构和形貌分析

为了验证是否成功合成了含 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶的微晶玻璃,对合成的样品进行了 XRD 谱表征。图 1 为 PG 和 GC780 的 XRD 谱以及 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 的标准卡片图。由图 1 可见,PG 的 XRD 衍射峰中只能观察到驼峰,说明玻璃前驱为纯玻璃相,没有纳米晶形成^[14]。780 °C 热处理 2 h 后,XRD 谱中出现了明显的衍射峰,分别与 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 的标准卡片匹配良好,说明成功合成了含 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 晶粒的多相微晶玻璃。GC780 的 XRD 衍射峰中出现 2 个较小杂峰,其属于 Al_2O_3 晶体(JCPDS 10-0414)的衍射峰,通过计算衍射峰面积的方法,得出杂相占整体晶相的 2.11%,因而对样品的发光性能影响较小。通过 XRD 中 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶中的衍射峰,利用 Scherrer 公式^[15]可以估算纳米晶的尺寸 D :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中: λ 为 X 射线波长($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$); β 为半高宽; θ 为衍射角。经估算, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶的尺寸分别为 2.7 nm 和 17.6 nm。



PG is precursor glass. GC780 is glass ceramic sintered at 780 °C.

图 1 PG 和 GC780 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of PG and GC780

图 2a 为 GC780 的 TEM 照片。由图 2a 可见,在玻璃基体中有纳米晶体形成。图 2a 中的插图为其 SAED 照片,表明在玻璃基质中形成的纳米晶为多晶结构^[16]。图 2b 为单个 $\beta\text{-YF}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的 HRTEM 照片。由图 2b 可见, $\beta\text{-YF}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$

纳米晶体的晶格间距分别为 0.241 nm 和 0.201 nm, 与 $\beta\text{-YF}_3$ 的(221)晶面和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的(311)晶面相对应^[17-18]。此外,通过 TEM 照片估算 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶尺寸分布范围分别为 2~5 nm 和 15~20 nm, 这与 Scherrer 公式计算的粒径大小一致。

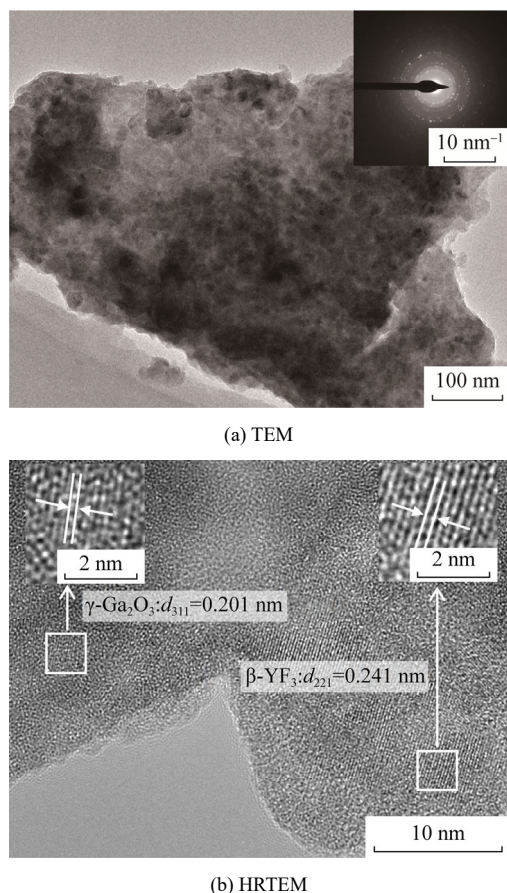


图 2 GC780 的 TEM 照片及 HRTEM 照片

Fig. 2 Transmission electron microscope (TEM) image and High resolution transmission electron microscope (HRTEM) image of sample GC780

2.2 光谱分析

图 3a 为 $\text{Cr}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ 共掺的 PG 和 GC780 中 Cr^{3+} 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=720\text{ nm}$)。由图 3a 可见, PG 的激发谱中没有出现激发峰, GC780 的激发峰中出现了 3 个 Cr^{3+} 的特征激发峰, 分别位于 282、397 nm 和 548 nm 处, 热处理后 Cr^{3+} 的特征激发峰强度显著增强, 表明 Cr^{3+} 在热处理之后进入到 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶中。 Cr^{3+} 最强的特征激发峰位于 397 nm 处, 其来源于 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$ 跃迁^[19]。282 nm 和 548 nm 处的激发峰分别来源于 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{F})$ 。在 Cr^{3+} 的激发光谱中没有出现 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 的特征激发峰, 说明没有 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 到 Cr^{3+} 的能量传递。

图 3b 为在 397 nm 激发下, PG 和 GC780 中 Cr^{3+} 的发射光谱。由图 3b 可见, PG 发射谱中没有出现 Cr^{3+} 的发射峰, 而 GC780 发射光谱中出现 Cr^{3+} 的特征发射, 包括 720 nm 处的尖锐发射峰以及 550~850 nm 范围内的宽的声子边带。720 nm 处的尖锐发射峰来自于 Cr^{3+} 的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 的自旋禁戒跃迁, 而宽的声子边带来自于 Cr^{3+} 的 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 的自旋允许跃迁^[20-21]。在 Cr^{3+} 的发射光谱中的没有出现 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 的特征发射峰, 说明 Cr^{3+} 与 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 不存在能量传递。以上结果说明通过设计多相微晶玻璃, 利用 Cr^{3+} 和 Ln^{3+} 在不同纳米晶中的富集, 有效调控 Cr^{3+} 和 Ln^{3+} 之间的距离, 从而阻断了 Cr^{3+} 和 Ln^{3+} 之间的能量传递, 从而实现高效发光。

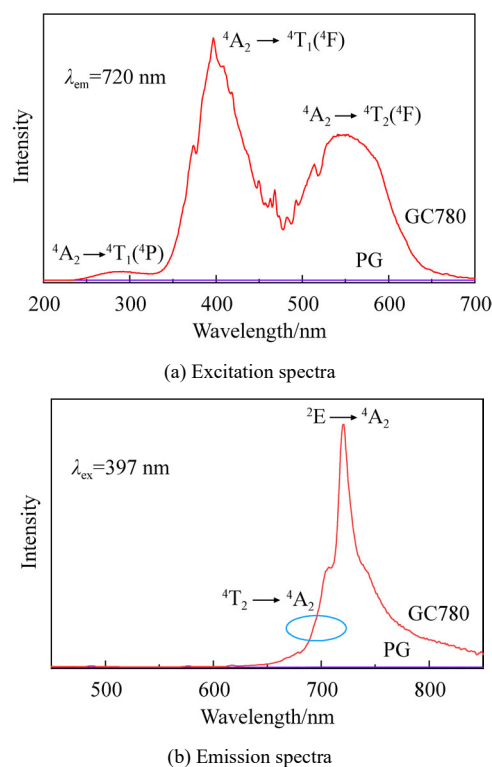


图 3 PG 和 GC780 中 Cr^{3+} 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=720\text{ nm}$)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=397\text{ nm}$)

Fig. 3 Excitation spectra ($\lambda_{\text{em}}=720\text{ nm}$) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=397\text{ nm}$) of Cr^{3+} in PG and GC780

根据图 3a 中 Cr^{3+} 的激发光谱, 可以通过下式计算 Cr^{3+} 周围环境的晶体场强度 D_q 以及 Racah 参数 $B^{[22]}$:

$$D_q = \frac{E(^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2)}{10} \quad (2)$$

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2-10x} \quad (3)$$

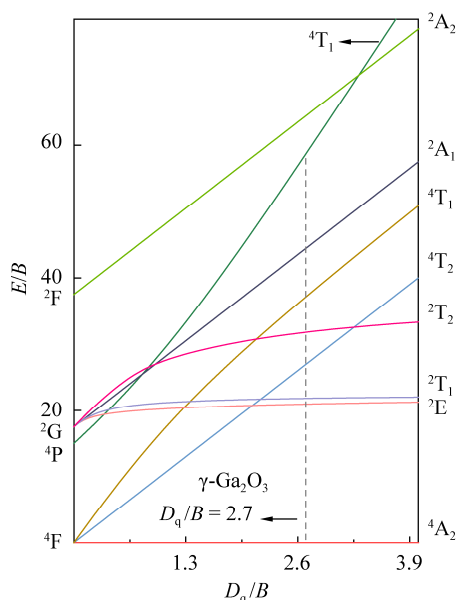
其中: E 为 $^4\text{A}_2$ 和 $^4\text{T}_2$ 能级间的能级差; x 的值由 Cr^{3+}

的 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 跃迁峰的平均能量决定。

$$x = \frac{E(^4A_2 \rightarrow ^4T_1) - E(^4A_2 \rightarrow ^4T_2)}{D_q} \quad (4)$$

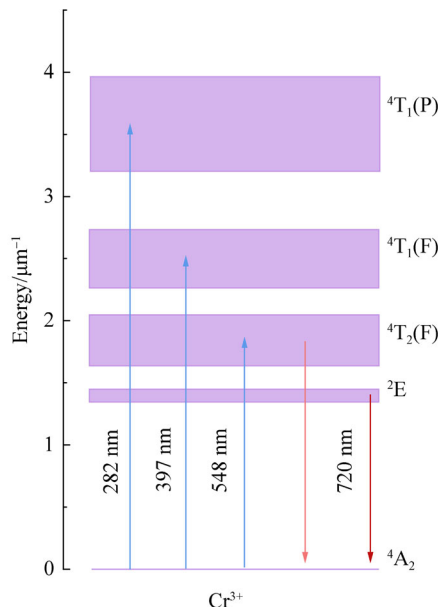
通过计算可以得到, 局部晶体场强度 D_q 为 1825 cm^{-1} , $\frac{D_q}{B}$ 参数的值为 2.7。 $\frac{D_q}{B}$ 的值等于 2.3

时为中等晶体场环境, 此时 Cr^{3+} 的 $^4T_2$ 的能级高于 ^2E , 以 ^2E 能级的跃迁为主, 这与发射谱以 $720 \text{ nm} (^2E \rightarrow ^4A_2)$ 尖锐峰为主峰是一致的^[23]。图 4a 为 GC780 中 Cr^{3+} 的 Tanabe-Sugano 能级图。结合 GC780 中 Cr^{3+} 的激发和发射光谱, 分析出 Cr^{3+} 在 397 nm 激发的发光过程, 如图 4b 所示。



E is energy gap. B is crystal field parameters. D_q is crystal field strength.

(a) Tanabe-Sugano energy level diagram



(b) Energy level diagram

图 4 GC780 中 Cr^{3+} 的 Tanabe-Sugano 能级图及 Cr^{3+} 的发光过程

Fig. 4 Tanabe-Sugano energy level diagram of Cr^{3+} in GC780 and corresponding luminescence process of Cr^{3+}

图 5 为 980 nm 激发下, PG 和 GC780 的上转换光谱。GC780 的上转换光谱中出现了一些尖锐的谱线, 分别位于 474 、 522 、 543 、 653 、 667 、 694 nm 处, 其中 474 、 653 、 694 nm 处的发射峰来自于 Tm^{3+} 的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 、 $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ 跃迁^[24]。 522 、 543 、 667 nm 分别来自于 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁^[21, 24–25]。热处理后, GC780 相对于

PG 的上转换发光强度显著增强。由此说明, 热处理后 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 进入到具有更低声子能量的 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶中, 导致上转换发光显著增强^[20–21]。在上转换光谱中没有出现 Cr^{3+} 的特征发射峰, 说明不存在 Ln^{3+} 到 Cr^{3+} 的能量传递, 进一步说明了通过设计多晶相微晶玻璃, 可以有效调控 Ln^{3+} 和 Cr^{3+} 之间的距离, 从而实现高效发光。

为了研究 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光过程, 测试了 GC780 的变功率上转换光谱(见图 6a)。在 $450 \sim 575 \text{ nm}$ 的波长范围有 3 个发射峰: $474(\text{Tm}^{3+}: ^1G_4 \rightarrow ^3H_6)$ 、 $522(\text{Er}^{3+}: ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$ 、 $543 \text{ nm} (\text{Er}^{3+}: ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$ 。上转换发射强度(I)与激发功率(P)满足以下关系^[26]:

$$I \propto P^n \quad (5)$$

其中: I 为荧光强度; P 为激光功率; n 为上转换发光所需的光子数。根据该关系式, 图 6b 拟合了 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 发射强度 I 与功率 P 的依赖的关系, 474 、 522 、 543 nm 对应的斜率分别为 2.04 、 1.80 、 1.74 , 说明 Tm^{3+} 的 $^1G_4$ 能级发光为三光子过程, Er^{3+} 的 $^2H_{11/2}$ 和

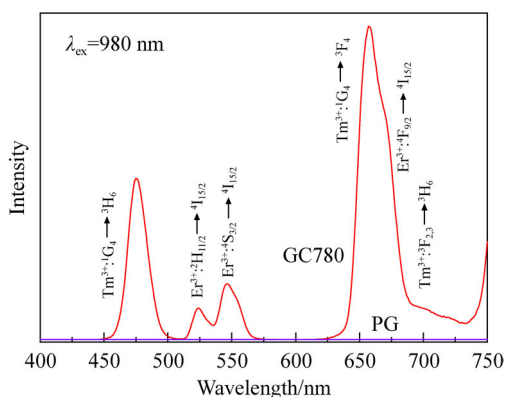
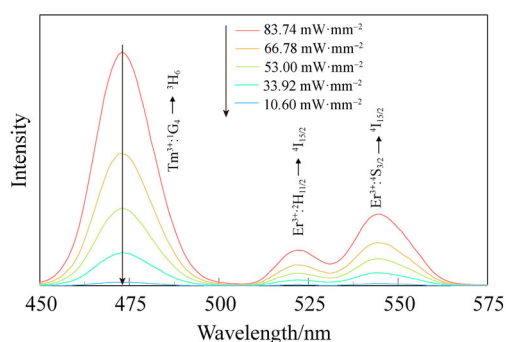


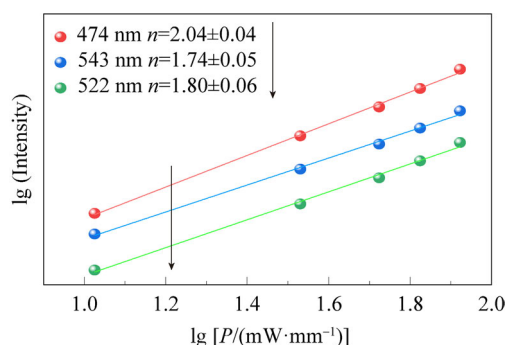
图 5 PG 和 GC780 中 Er^{3+} 的上转换光谱

Fig. 5 Up-conversion spectra of Er^{3+} in PG and GC780

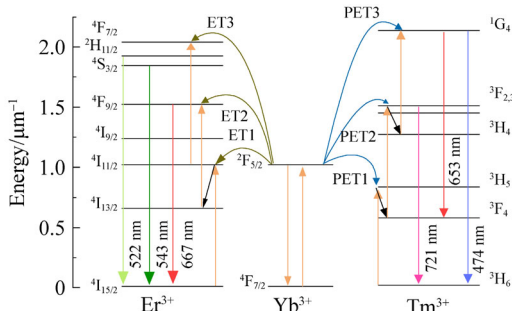
$^4\text{S}_{3/2}$ 能级发光为双光子过程^[27]。



(a) Power-dependent spectra of up-conversion luminescence



(b) Power dependent fitting curves



(c) Energy level diagram and up-conversion luminescence process

图 6 GC780 的上转换功率依赖光谱、依赖关系及上转换发光过程

Fig. 6 Power-dependent spectra of up-conversion luminescence, dependence, and up-conversion luminescence process in GC780

根据上转换发射光谱和功率依赖关系, 得到 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 的上转换发光机理图, 如图 6c 所示。其中, Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 的上转换发光过程为: 在 980 nm 激发下, 处于基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 的 Yb^{3+} 吸收光子, 被激发到 $^2\text{F}_{5/2}$ 态。随后, 处于 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 将能量传递给 Tm^{3+} , 无辐射跃迁到 $^2\text{F}_{7/2}$ 。同时, Tm^{3+} 从基态 $^3\text{H}_6$ 跃迁到激发态 $^3\text{H}_5$, 此过程为 PET1 过程: $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_6) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_5)$ 。处于 $^3\text{H}_5$ 能级的 Tm^{3+} 通过多声子无辐射弛豫到 $^3\text{F}_4$ 能级。随后, 处于 $^3\text{F}_4$ 态上的 Tm^{3+} 通过 PET2 过程被激发

到 $^3\text{F}_{2,3}$, PET2 过程为: $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3})$ 。处于 $^3\text{F}_{2,3}$ 能级上的 Tm^{3+} 通过多声子无辐射弛豫到 $^3\text{H}_4$ 能级。处于 $^3\text{H}_4$ 能级的 Tm^{3+} 通过 PET3 过程被激发到 $^3\text{H}_4$, PET3 过程为: $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4)$ 。从而观察到 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (694 nm), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (474 nm) 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (653 nm) 的跃迁^[27-28]。 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 的上转换发光过程为: 在 980 nm 激发下, 处于基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 的 Yb^{3+} 吸收光子, 被激发到 $^2\text{F}_{5/2}$ 态。处于激发态的 Yb^{3+} 将能量传递给周围的 Er^{3+} , 使 Er^{3+} 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁到激发态 $^4\text{I}_{11/2}$, 此为 ET1 过程: $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2})$ 。接下来, 处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 经过 ET2 过程被激发到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级, 或者无辐射弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级, ET2 过程为: $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{7/2})$ 。处于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 通过 ET3 过程跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$, ET3 过程为: $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{7/2})$ 。处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 态的 Er^{3+} , 通过无辐射弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 。从而获得了 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (522 nm)、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (543 nm) 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (667 nm) 的光发射^[29-30]。

2.3 荧光温度特性分析

较大功率的 980 nm 激光激发样品时, 会有明显的加热效应。而低功率的 980 nm 激光激发样品时, 上转换发光强度弱, 导致信噪比较差。以上 2 种情况都会不利于获得高精度的光学测温材料^[31]。为了得到用于光学测温的最佳 980 nm 激光激发功率, 研究了 GC780 在 106.00, 120.50, 190.39, 241.00, 307.31 $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 功率下 Er^{3+} 的热耦合能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的上转换光谱。由图 7a 可见, Er^{3+} 的上转换发光强度随着功率增加显著增强, 522、543 nm 分别来自于 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 。图 7b 是对图 7a 中 543 nm 的发射峰进行归一化处理后的光谱。可以发现, 功率为 106.00 $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 和 120.50 $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时, I_{522}/I_{543} 强度比几乎没有任何变化^[32]。功率在大于 120.50 $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时, I_{522}/I_{543} 强度比随功率的增强而变大, 说明功率在大于 120.50 $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时样品存在明显的加热效应。以上结果表明功率低于 120.50 $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时, 980 nm 激光不会影响样品发射峰的温度。由此, 确定最适合用于荧光测温的 980 nm 激光功率为 106.00 $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。

图 8 为 GC780 在 313~573 K 温度范围内的变温上转换发射光谱。很明显, 上转换光谱中各峰值位置不随温度发生改变。此外, Er^{3+} 在 522 nm (Er^{3+} :

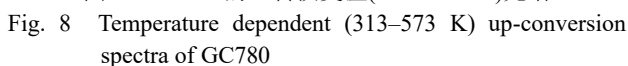
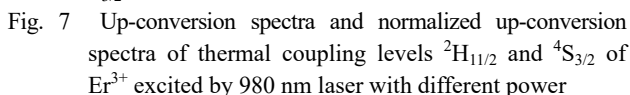


图 9 为发射峰积分强度比 $\text{FIR}(I_{522}/I_{543})$ 、 I_{694}/I_{474} 对温度的依赖图谱。 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (522 nm) 与 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (543 nm) 的 $\text{FIR}(I_{522}/I_{543})$ 可用以下公式进行拟合^[34]:

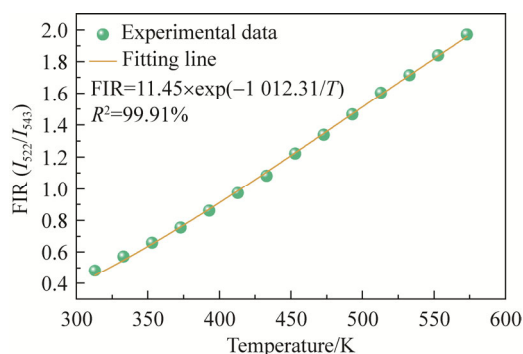
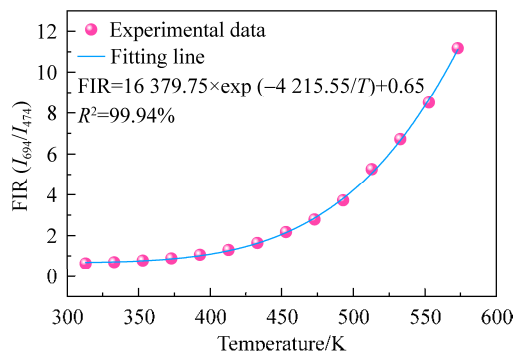
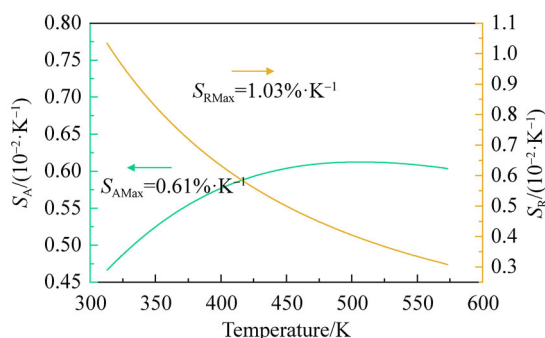
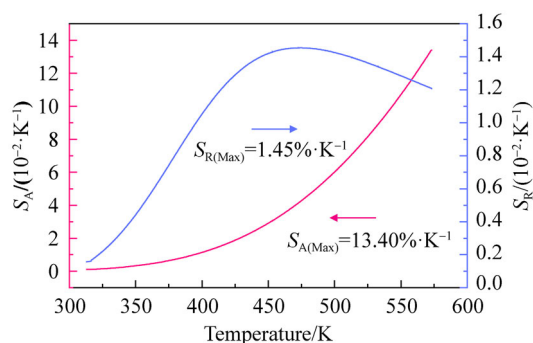
其中： k_B 是 Boltzmann 常数； B 为拟合常数； ΔE 是有效能差，为 703.56 cm^{-1} 。拟合度为 99.91%，拟合程度良好。

Tm³⁺的³F_{2,3}→³H₆(694 nm)和¹G₄→³H₆(474 nm)跃迁的荧光强度比 FIR(I_{694}/I_{474})可用以下公式进行拟合^[33]:

其中： A 为拟合常数； C 是偏移参量； ΔE 是有效能差，为 2929.81 cm^{-1} 。拟合度为 99.94%，拟合程度良好。

绝对灵敏度(S_A)和相对灵敏度(S_R)是评估光学测温特性的关键参数, S_A 和 S_R 由下列公式给出^[36]:

根据图 9a 中 FIR 对温度的依赖谱, 将 I_{522}/I_{543} , I_{694}/I_{474} 用式(8)和(9)对 S_A 和 S_R 进行拟合, 如图 9c 和图 9d 所示。由图 9c 可见, 当温度从 313 K 增加到 573 K 时, I_{522}/I_{543} 的 S_A 逐渐增大, 在 491 K 时出现最大值, 为 $0.61\% \cdot K^{-1}$; 而 S_R 随温度升高而减小, 最大值在 313 K 处, 为 $1.03\% \cdot K^{-1}$ 。由图 9d 可见, I_{694}/I_{474} 的 S_A 随着温度的升高一直增加, 在 573 K 达到最大, 其值为 $13.40\% \cdot K^{-1}$; 其 S_R 随着温度的升高先增大后减小, 最大值在 473 K 处, 其值为 $1.45\% \cdot K^{-1}$ 。

(a) Temperature dependent of I_{522}/I_{543} (b) Temperature dependent of I_{694}/I_{474} (c) S_A and S_R corresponding to I_{522}/I_{543} (d) S_A and S_R corresponding to I_{694}/I_{474}

FIR is fluorescence intensity ratio. S_A is absolute sensitivity. S_R is relative sensitivity.

图 9 不同强度比对应温度的变化图以及 S_A 和 S_R 对温度的依赖谱

Fig. 9 Temperature dependent of different intensity ratios and temperature dependence maps of S_A and S_R

测温材料的重复性(R)是温度探测中的重要参

数, 可通过下式计算得到^[34, 37-38]:

$$R = 1 - \frac{\text{Max}(\Delta_m - \Delta_i)}{\Delta_m} \quad (10)$$

其中: Δ_m 为 FIR 在温度为 333 K 或 573 K 时多次测量的平均值; Δ_i 为 FIR 在温度为 333 K 或 573 K 时的一次测量值。图 10 为 GC780 在 333 K 和 573 K 温度下的循环测量结果。利用公式(10)计算得出 R 值为 98.9%, 证明了 GC780 样品的 FIR 具有良好的重复性和可逆性^[39-40]。

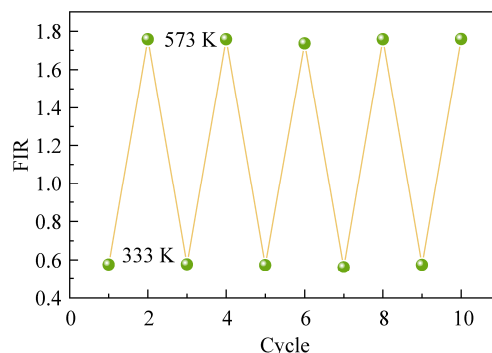


图 10 GC780 在 333 K 和 573 K 时上转换光谱的 FIR(I_{522}/I_{543}) 的循环测量

Fig. 10 Cyclic measurements of FIR (I_{522}/I_{543}) for up-conversion spectra of GC780 at temperatures of 333 K and 573 K

图 11 为 GC780 在 397 nm 激发下 Cr^{3+} 的下转换变温光谱(303~543 K)。由图 11 可见, Cr^{3+} 在 550~680 nm 内发射峰(发射谱中心位于 615 nm)的发光强度随着温度的升高而增强, 在 680~850 nm 范围内发射峰(发射谱中心位于 720 nm)的发光强度随着温度的升高而减弱。因而利用 615 nm 和 720 nm 处发光峰的强度比 $\text{FIR}(I_{615}/I_{720})$ 对温度的依赖关系进行温度探测^[19, 34-35]。

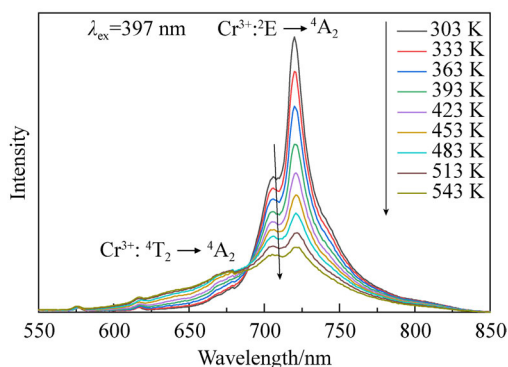


图 11 GC780 在 397 nm 激发下 Cr^{3+} 的变温光谱(303~543 K)

Fig. 11 Variable temperature spectra (303-543 K) of Cr^{3+} in GC780 excited at 397 nm

图 12a 是 $\text{FIR}(I_{615}/I_{720})$ 对温度的依赖图, 通过以下公式对其进行拟合^[19]:

$$\text{FIR} = \frac{I_{615}}{I_{720}} = D \times \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (11)$$

其中： D 为拟合常数； ΔE 是有效能差，为 1107.03 cm^{-1} 。拟合度为 99.56%，拟合程度良好。

图 12b 是 S_A 和 S_R 对温度的依赖谱。由图 12b 可见，当温度从 303 K 到 543 K 时， S_A 逐渐增大，到 543 K 时出现最大值为 $0.37\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。而 S_R 随温度增加逐渐减小，在 303 K 出现最大值为 $1.74\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。

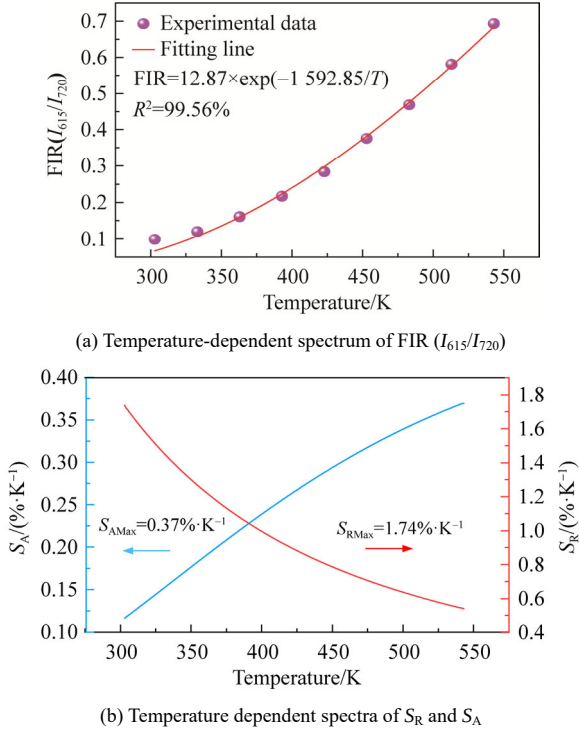


图 12 $\text{FIR}(I_{615}/I_{720})$ 与 S_R 和 S_A 对温度的依赖谱

Fig. 12 Temperature-dependent spectra of FIR (I_{615}/I_{720}) and S_R and S_A

图 13a 为 303~543 K 温度范围内 Cr^{3+} 的寿命衰减曲线。由图 13a 可见，随着温度从 303 K 到 543 K， Cr^{3+} 的寿命从 3.69 ms 下降到 1.43 ms。 Cr^{3+} 的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 为宇称/自旋禁戒跃迁，所以 ${}^2\text{E}$ 能级的寿命较长； ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 为自旋允许跃迁，所以 ${}^4\text{T}_2$ 的寿命较短。随着温度升高， ${}^2\text{E}$ 能级的电子被热激发到 ${}^4\text{T}_2$ 能级， ${}^2\text{E}$ 能级的电子数变少， ${}^4\text{T}_2$ 能级的电子数变多，导致 Cr^{3+} 的寿命降低。在中等晶体场环境下， Cr^{3+} 的寿命对温度依赖遵循两能级(${}^2\text{E}$, ${}^4\text{T}_2$)模型，由此推导出以下发射寿命方程^[34–35]：

$$\tau = \frac{1 + 3 \exp[-\Delta E_{\text{Cr}} / (k_B T)]}{1 + 3 \frac{\tau_s}{\tau_i} \exp[-\Delta E_{\text{Cr}} / (k_B T)]} \quad (12)$$

其中： τ 为荧光寿命，ms； τ_s 和 τ_i 分别为 ${}^2\text{E}$ 和 ${}^4\text{T}_2$ 能级寿命，ms； ΔE 为 ${}^4\text{T}_2$ 和 ${}^2\text{E}$ 能级之间的能量差，

cm^{-1} ；3 为 ${}^4\text{T}_2$ 能级与 ${}^2\text{E}$ 能级的简并度之比。如图 13b 所示，实线是利用式(12)对 303~543 K 的寿命数据的拟合曲线，拟合度为 99.98%，拟合程度较好。

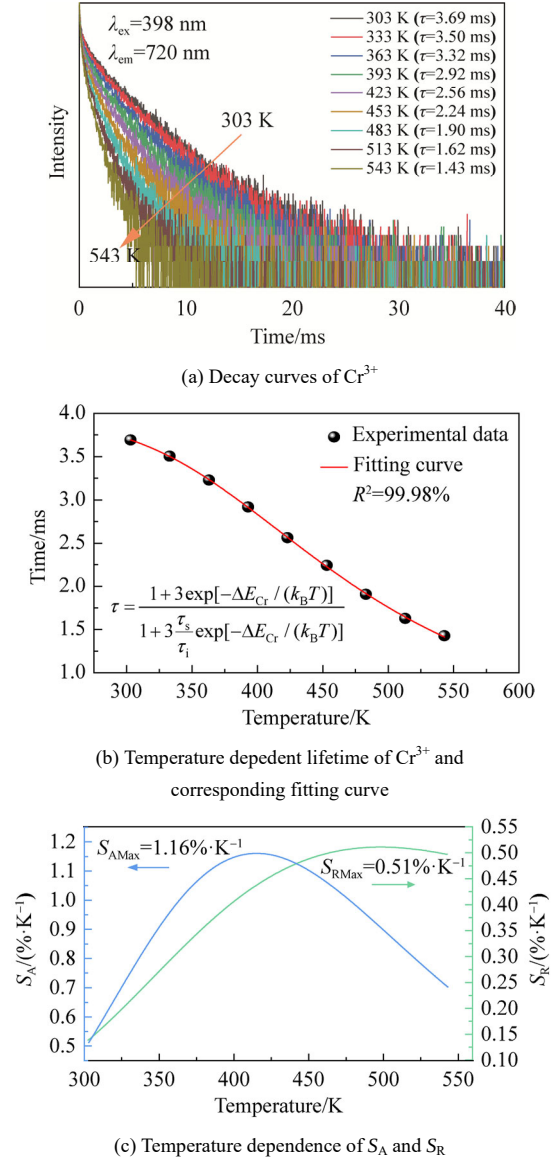


图 13 Cr^{3+} 的寿命衰减曲线、 Cr^{3+} 下转换寿命值随温度的依赖关系和相应的拟合曲线以及 S_A 和 S_R 对温度的依赖关系

Fig. 13 Decay curve of Cr^{3+} , temperature dependence of Cr^{3+} down-conversion life value and corresponding fitting curve and temperature dependence of S_A and S_R

Cr^{3+} 荧光寿命的 S_A 和 S_R 计算公式推导如下：

$$S_A = \left| \frac{d\tau}{dT} \right| = 3\tau \exp[-\Delta E_{\text{Cr}} / (k_B T)] \times \frac{\Delta E_{\text{Cr}}}{k_B T^2} \times \left(\frac{1}{1 + 3 \exp[-\Delta E_{\text{Cr}} / (k_B T)]} - \frac{\tau_i}{\tau_i + 3\tau_s \exp[-\Delta E_{\text{Cr}} / (k_B T)]} \right) \quad (13)$$

$$S_R = \left| \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dT} \right| = 3 \exp[-\Delta E_{\text{Cr}} / (k_B T)] \times \frac{\Delta E_{\text{Cr}}}{k_B T^2} \times \left(\frac{1}{1 + 3 \exp[-\Delta E_{\text{Cr}} / (k_B T)]} - \frac{\tau_i}{\tau_i + 3\tau_s \exp[-\Delta E_{\text{Cr}} / (k_B T)]} \right) \quad (14)$$

式(13)、(14)表示 S_A 和 S_R 与温度 T 的关系。由图 13c 可见, S_A 随温度升高先增大后减小, 在 415 K 时达到最大值为 $1.16\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。 S_R 随着温度先增大后减小, 在 496 K 时达到最大值为 $0.51\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。

图 14 为 GC780 中 Cr^{3+} 在 333 K 和 543 K 的下转换光谱的 FIR(I_{615}/I_{720}) 和荧光寿命的循环, 利用式(10)计算得出 R 值分别为 99.50% 和 99.43%, 结果表明 Cr^{3+} 的荧光强度比和寿命在实验温度范围内具有良好的重复性。

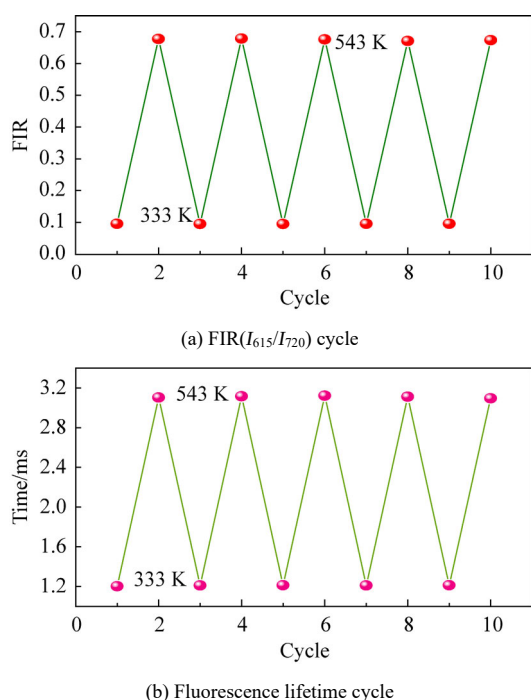


图 14 GC780 下转换光谱的 FIR(I_{615}/I_{720}) 循环测量以及 Cr^{3+} 的荧光寿命循环测量

Fig. 14 GC780 was measured in a FIR(I_{615}/I_{720}) cycle and fluorescence lifetime cycle measurements of Cr^{3+}

3 结论

采用熔融淬冷法成功地合成了 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) 掺杂含 $\beta\text{-YF}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶的多相微晶玻璃。利用 Ln^{3+} 、 Cr^{3+} 分别在 $\beta\text{-YF}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶中的富集, 有效抑制了 Ln^{3+} 与 Cr^{3+} 之间的能量传递, 从而实现多色、多模式的高效发光。980 nm 激发下, 观察到位于 474、522、543、653、667、

694 nm 的发射峰, 其中 474、653、694 nm 处的发射峰来自于 Tm^{3+} 的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, 522、543、667 nm 分别来自于 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 。根据变功率上转换光谱, 分析了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换机理。测出了 GC780 样品在 313~573 K 温度范围内的变温上转换光谱, 发现 694、522 nm 处发射峰随着温度的升高而增大, 474、543、653、667 nm 处的发射峰强度随温度升高而降低, 因而选择 I_{522}/I_{543} 、 I_{694}/I_{474} 强度比进行温度探测, 它们最大相对灵敏度值为 $1.03\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $1.45\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。397 nm 激发下, 同时观察到位于 720 nm 的尖锐发射峰($\text{Cr}^{3+}: ^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$)和宽的声子边带($\text{Cr}^{3+}: ^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$)。利用 Cr^{3+} 的激发光计算得到它的局部晶体场强度 D_q 为 1825 cm^{-1} , $\frac{D_q}{B}$ 参数的值为 2.7。

利用 Cr^{3+} 的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 和 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 发射峰对温度的不同依赖关系进行温度探测, 得到相对灵敏度在 303 K 时取到最大值为 $1.74\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外, 利用 Cr^{3+} 下转换衰减曲线对温度的依赖特性进行测温, 相对灵敏度在 496 K 取到最大为 $0.51\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。 $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) 共掺的含 $\beta\text{-YF}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶多相微晶玻璃是一种极富竞争力的四模自校准测温材料。

参考文献:

- [1] PAVANI K, NEVES A J, PINTO R J B, et al. BiLaWO₆: Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ phosphor: Study of multiple fluorescence intensity ratiometric thermometry at cryogenic temperatures[J]. Ceram Int, 2022, 48(21): 31344–31353.
- [2] YUAN X Y, CUI E D, LIU K, et al. Lanthanide-doped NaYF₄ near-infrared-II nanothermometers for deep tissue temperature sensing[J]. Ceram Int, 2022, 48(23): 35141–35149.
- [3] LIU H, LIU M T, WANG K L, et al. Efficient upconversion emission and high-sensitivity thermometry of BaIn₂O₄: Yb³⁺/Tm³⁺/RE³⁺ (RE = Er³⁺, Ho³⁺) phosphor[J]. Dalton Trans, 2021, 50(35): 12107–12117.
- [4] YIN X M, XIAO Q, LV L, et al. Synthesis of core-shell nanoparticles based on interfacial energy transfer for red emission and highly sensitive temperature sensing[J]. Dalton Trans, 2022, 51(42): 16274–16281.
- [5] MACIEJEWSKA K, MARCINIAK L. Multimodal Stokes and Anti-Stokes luminescent thermometers based on GdP₅O₁₄ co-doped with Cr³⁺ and Nd³⁺ ions[J]. Chem Eng J, 2020, 402: 126197.
- [6] WANG Z Y, JIA M C, ZHANG M X, et al. Trimodal ratiometric luminescent thermometer covering three near-infrared transparency windows[J]. Inorg Chem, 2021, 60(19): 14944–14951.
- [7] GRZYB T, PRZYBYLSKA D, SZCZESZAK A, et al. Multifunctional cellulose fibers: Intense red upconversion under 1532 nm excitation and temperature-sensing properties[J]. Carbohydr Polym, 2022, 294: 119782.
- [8] MA L G, LU F M, YU Q Q, et al. Widened and enhanced near-infrared

- luminescence of $\text{Y}_2\text{-Sc GaSbO}_7$: Cr^{3+} phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 956: 170377.
- [9] QIU L T, WANG P, WEI X T, et al. Investigation of a phosphor mixture of LiAl_5O_8 : Cr^{3+} and LuPO_4 : Tb^{3+} as a dual-mode temperature sensor with high sensitivity[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 879: 160461.
- [10] CHENG C M, ZENG N, JIAO Q, et al. Tunable upconversion white photoemission in $\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Tm}^{3+}$ tri-doped transparent glass ceramics[J]. *Opt Mater*, 2020, 100: 109718.
- [11] 黄兴勇, 陈大钦, 冯卓宏, 等. 纳米晶对 Er^{3+} : NaYF_4 微晶玻璃发光特性的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(12): 1997–2001.
HUANG Xingyong, CHEN Daqin, FENG Zhuohong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(12): 1997–2001.
- [12] 魏荣妃, 陈尾平, 彭秀莎, 等. Tb^{3+} 掺杂含 $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 纳米晶微晶玻璃的闪烁性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(2): 265–269.
WEI Rongfei, CHEN Weiping, PENG Xiusha, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(2): 265–269.
- [13] 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.
- [14] CHEN D Q, WAN Z Y, ZHOU Y, et al. Tuning into blue and red luminescence in dual-phase nano-glass-ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 645: 38–44.
- [15] LI P C, XU X X, ZHAO J J, et al. Lanthanide doped fluorosilicate glass-ceramics: A review on experimental and theoretical progresses[J]. *J Rare Earths*, 2022, 40(2): 169–192.
- [16] LIN H, ZHANG R, CHEN D Q, et al. Tuning of multicolor emissions in glass ceramics containing $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-YF}_3$ nanocrystals[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(9): 1804–1811.
- [17] LIU X Y, CHENG C M, ZENG N, et al. Tunable broadband upconversion luminescence from $\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped dual-phase glass ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(4): 5271–5277.
- [18] ZHANG R, LIN H, CHEN D Q, et al. Integrated broadband near-infrared luminescence in transparent glass ceramics containing $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Ni^{2+} and $\beta\text{-YF}_3$: Er^{3+} nanocrystals[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 552: 398–404.
- [19] MENG W, CAI P B, FU X Y, et al. An optical thermometry based on near-infrared luminescence of LiGaSiO_4 : Cr^{3+} phosphors excited by red light[J]. *J Lumin*, 2022, 252: 119283.
- [20] XIE J S, ZHANG M H, WANG Y Z, et al. Optical, thermal and luminescence properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ glasses co-doped with $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ prepared by containerless technique[J]. *J Rare Earths*, 2022, 40(11): 1706–1714.
- [21] XU W, BAI F Z, ZHENG L J, et al. Thermally enhanced upconversion luminescence of Cr^{3+} in $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ tri-doped garnet phosphors for sensitive optical thermometry[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(14): 22979–22988.
- [22] CHEN D Q, LIU S, XU W, et al. $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$) doped transparent glass ceramics: Crystallization, Ln^{3+} sensitized Cr^{3+} upconversion emission and multi-modal temperature sensing[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(45): 11769–11780.
- [23] CHEN D Q, WAN Z Y, ZHOU Y, et al. Dual-phase glass ceramic: Structure, dual-modal luminescence, and temperature sensing behaviors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(34): 19484–19493.
- [24] ERYUREK G, TABANLI S, BUHARI T, et al. Color tuning and optical temperature sensing properties of upconversion emission in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Doped boro-zinc tellurite glasses[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2023, 12(7): 076005.
- [25] QIN J, XIANG J M, SUO H, et al. NIR persistent luminescence phosphor $\text{Zn}_{1.3}\text{Ga}_{1.4}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_4$: Yb^{3+} , Er^{3+} , Cr^{3+} with 980 nm laser excitation[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(38): 11903–11910.
- [26] FU Y T, ZHAO L J, GUO Y A, et al. A transparent and dual-functional oxyfluoride glass ceramics with color-tunable up-conversion luminescence and high thermosensitivity[J]. *J Lumin*, 2020, 217: 116790.
- [27] XIAO Q, DONG X Y, YIN X M, et al. Promising Yb^{3+} -sensitized $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ phosphors for multi-color up-conversion luminescence and optical temperature sensing[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 895: 162686.
- [28] ZHENG T, RUNOWSKI M, STOPIKOWSKA N, et al. Dual-center thermochromic Bi_2MoO_6 : Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} phosphors for ultrasensitive luminescence thermometry[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 890: 161830.
- [29] GUO Y A, ZHAO L J, FU Y T, et al. Tailoring up-conversion luminescence for single band located in first biological windows and optical thermometry of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$) doped oxyfluoride ceramics via Cr^{3+} doping[J]. *J Lumin*, 2019, 215: 116629.
- [30] ZHUO C Y, LYU Z Y, SUN D S, et al. Lanthanide-doped $\text{Na}_2\text{MgScF}_7$ exhibiting downshifting and upconversion emissions for multicolor anti-counterfeiting[J]. *Dalton Trans*, 2023, 52(21): 7322–7329.
- [31] LI J, LIU L, CHEN X Q, et al. Dual-functional nonmetallic plasmonic hybrids with three-order enhanced upconversion emission and photothermal bio-therapy[J]. *Laser Photon Rev*, 2022, 16(11): 2200197.
- [32] 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.
- [33] FU Y T, ZHAO L J, GUO Y A, et al. Highly sensitive optical thermometers based on unconventional thermometric coupled levels of Tm^{3+} following a Boltzmann-type distribution in oxyfluoride glass ceramics[J]. *New J Chem*, 2019, 43(42): 16664–16669.
- [34] AN S S, ZHANG J, HUA Z H, et al. Optical temperature-sensing phosphors with high sensitivities in a wide temperature range based on different strategies[J]. *Dalton Trans*, 2023, 52(28): 9840–9850.
- [35] HERNÁNDEZ-ÁLVAREZ C, BRITO-SANTOS G, MARTÍN I R, et al. Multifunctional optical sensing platform of temperature, pressure (vacuum) and laser power density: NaYF_4 : Gd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} nanomaterial as luminescent thermometer, manometer and power meter[J]. *J Mater Chem C*, 2023, 11(30): 10221–10229.
- [36] GONG H L, PENG X S, ASHRAF G A, et al. Dual-mode optical thermometry based on transparent NaY_2F_7 : Er^{3+} , Yb^{3+} glass-ceramics[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(3): 4023–4030.
- [37] LI L J, TONG Y, CHEN J, et al. Up-conversion and temperature sensing properties of $\text{Na}_2\text{GdMg}_2(\text{VO}_4)_3$: Yb^{3+} , Er^{3+} phosphors[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(1): 384–391.
- [38] SONG R X, XU S, LI Y, et al. Designing multi-mode optical thermometers via $\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-doped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ lead-free double perovskite microcrystals[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 961: 171126.
- [39] XU S J, CHEN Y H, JIANG Y, et al. Up-conversion La_4GeO_8 : Er^{3+} , Yb^{3+} optical thermometer based on fluorescence intensity ratio technique[J]. *J Lumin*, 2022, 251: 119193.
- [40] YANG K, SHEN Y, HE K, et al. An optical fiber temperature sensor based on fluorescence intensity ratio used for real-time monitoring of chemical reactions[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(23): 33537–33543.

Design of $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ Doped Polyphase Glass–Ceramics and Multi-mode Self-calibration Temperature Measurement

HU Fangfang, MA Yuhao, ZHANG Falin, GUO Hai

(College of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Introduction The energy transfer between lanthanide ions (Ln^{3+}) and transition metal ions (Cr^{3+}) typically leads to luminescence attenuation, which hinders their application in temperature measurement. However, this issue can be effectively addressed by synthesizing polyphase glass-ceramics that separate the Ln^{3+} and Cr^{3+} into different nano-crystals.

In this study, we designed polyhedral glass-ceramics ($40\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{LiF-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{TmF}_3\text{-}0.1\text{ErF}_3\text{-}0.05\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}1\text{YbF}_3\text{-}0.5\text{SnO}$) doped with $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$). The up-conversion spectra of Tm^{3+} and Er^{3+} in the temperature range of 313–573 K, as well as the temperature-dependent properties of the emission intensity ratio of ^2E and $^4\text{T}_2$ and fluorescence lifetime decay of Cr^{3+} were systematically investigated. The results demonstrate that $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ -doped polyphase glass-ceramics exhibit excellent performance as a four-mode fluorescence temperature measurement material.

Methods $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ -doped glass samples were prepared using melt quenching technology, where the raw materials were melted in a lifting furnace at 1500 °C for 1 h. The sample was then poured onto a preheated copper plate to 300 °C and shaped by pressing it with another copper plate. Subsequently, the sample was annealed in a Muffle furnace at 450 °C for 6 h to obtain precursor glass (PG). Finally, the PG sample underwent heat treatment at 780 °C for 2 h to produce glass-ceramics (GC780).

X-ray diffraction apparatus was employed to measure the XRD spectra of these samples. FS-5 fluorescence spectrometer was used to measure various spectra including up-conversion and down-conversion spectra at room temperature, power-dependent up-conversion spectra, temperature-dependent up-conversion and down-conversion spectra, as well as temperature-dependent fluorescence lifetime decay curves. Transmission electron microscopy techniques such as selective electron diffraction and high-power transmission electron microscopy were utilized to examine GC780 samples.

Results and discussion The diffraction peaks observed in the XRD pattern of GC780 exhibit excellent agreement with the standard cards of $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-YF}_3$ respectively, indicating the successful synthesis of polyphase glass-ceramics containing $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-YF}_3$ grains. The excitation and emission spectra of Cr^{3+} as well as the up-conversion spectra of Er^{3+} and Tm^{3+} indicate no energy transfer between Cr^{3+} and Er^{3+} or Tm^{3+} .

In the variable temperature up-conversion emission spectra of GC780 sample within a temperature range of 313 to 573 K, the emission peak intensity ratio (FIR) I_{522}/I_{543} and I_{694}/I_{474} , which change with temperature, were selected for temperature detection. As the temperature increases from 313 K to 573 K, there is a decrease in relative sensitive (S_R) for I_{522}/I_{543} with increasing temperature, reaching a maximum value of $1.03\%\cdot\text{K}^{-1}$ at 313 K. On the other hand, S_R for I_{694}/I_{474} initially increases and then decreases with rising temperature, peaking at a maximum value of $1.45\%\cdot\text{K}^{-1}$ at 473 K. In the down-conversion temperature-changing spectra (303–543 K) of Cr^{3+} excited at 397 nm, the intensity of the luminescence peaks at 615 nm and 720 nm is used to detect the temperature dependence of FIR (I_{615}/I_{720}). When the temperature is from 303 K to 543 K, S_R gradually decreases with increasing temperature, and the maximum value of $1.74\%\cdot\text{K}^{-1}$ appears at 303 K. The relative sensitivity is $0.51\%\cdot\text{K}^{-1}$ at 496 K when Cr^{3+} down-conversion attenuation curve is used to measure temperature dependence.

Conclusions Polyphase glass-ceramics doped with $\beta\text{-YF}_3$ and $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nano-crystals in $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) have been successfully synthesized by melt quenching method in this work. The up-conversion spectra of GC780 were measured in the temperature range of 313–573 K. The maximum relative sensitivities were $1.03\%\cdot\text{K}^{-1}$ and $1.45\%\cdot\text{K}^{-1}$, respectively, by selecting I_{522}/I_{543} and I_{694}/I_{474} intensity ratios. The $^2\text{E}\rightarrow^4\text{A}_2$ and $^4\text{T}_2\rightarrow^4\text{A}_2$ emission₂ peaks of Cr^{3+} were used for temperature detection, and the maximum relative sensitivity was $1.74\%\cdot\text{K}^{-1}$ at 303 K. In addition, the Cr^{3+} down-conversion attenuation curve is used to measure the temperature dependence, and the maximum relative sensitivity is $0.51\%\cdot\text{K}^{-1}$ at 496 K. The $\text{Ln}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) co-doped $\beta\text{-YF}_3$ and $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nano-crystals polyphase glass-ceramic is thus indicated to be a highly promising competitive four-mode self-calibration temperature measurement material.

Keywords glass-ceramics; yttrium fluoride; gallium oxide; fluorescence temperature detection